

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

На правах рукопису

Кухтин Сергій Михайлович

УДК 535.341 : 535.342: 535.343: 535.343.4

МОДУЛЯЦІЙНА ЛАЗЕРНА СПЕКТРОСКОПІЯ
МЕТАНУ В ПОВІТРІ І ВОДІ

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

Дисертація на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Мачехін Юрій Павлович
доктор технічних наук, професор

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Кухтін С. М. Модуляційна лазерна спектроскопія метану в повітрі і воді. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Харківський національний університет радіоелектроніки. Харків, 2019.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню методу модуляційної лазерної спектроскопії метану.

Запровадження ефективних методів реєстрації метану в широких діапазонах концентрацій у різноманітних середовищах принципово важливо для багатьох галузей. В атмосфері до таких слід віднести екологічні дослідження, забезпечення безпеки вугільних шахт, контроль витоків природного газу на газосховищах та газопроводах. Реєстрація розчиненого метану у воді – інший важливий напрямок, з огляду на біологічні та екологічні дослідження морів, пошук шельфових покладів природного газу, дослідження формування метангідратних сполук.

Абсорбційна спектроскопія і методи на її основі є одними з найбільш ефективних інструментів реєстрації газів, зокрема метану, що характеризуються високою чуттєвістю і безконтактністю. Тим не менш, обмеження властиві лазерним спектральним методам, суттєво звужують область їхнього використання. До них слід насамперед віднести вузький діапазон концентрацій, що вимірюються (зазвичай надмалі концентрації), неможливість дистанційних вимірів, тривалий час відгуку, складність технічної реалізації, обмеження стосовно *in-situ* вимірів. Вимірювання розчиненого у воді метану представляють значні складнощі, більшість спектральних методів потребують виділення метану з води та виміру у газовій фазі. Незважаючи на спроби адаптації лазерної спектроскопії, ефективних методів реєстрації розчиненого метану у водному середовищі на теперішній час не подано.

Перспективним у цьому відношенні є метод лазерної модуляційної лазерної спектроскопії. Його відмінність полягає у високій чутливості порівняно з прямою абсорбційною спектроскопією, простотою технічної реалізації, можливістю побудови дистанційних вимірювальних схем з використанням оптичних волоконних ліній. Суттєвим недоліком є те, що метод модуляційної спектроскопії вивчено при реєстрації поглинань $\alpha \leq 0,05$ для газів в атмосферних умовах.

Метою дисертаційної роботи було теоретично і експериментально дослідити метод модуляційної лазерної спектроскопії в умовах реєстрації газових сумішей з метаном широкого діапазону поглинань. Оцінити можливість використання методу модуляційної лазерної спектроскопії для реєстрації розчиненого у воді метану.

В дисертаційній роботі проведено аналіз методів абсорбційної спектроскопії метану в повітрі і воді. Виявлено їх обмеження і недоліки. Детально розглянуто метод лазерної модуляційної спектроскопії.

Розглянуто спектральні особливості метану. На основі аналізу обрано найбільш прийнятні лазерні джерела для застосування у методі модуляційної лазерної спектроскопії в повітрі і воді.

Розглянуто механізми розширення спектральних ліній.

Проведено математичне моделювання методу модуляційної лазерної спектроскопії для лазерного джерела з нерівномірністю частотно-амплітудної характеристики, що відповідає типовим лазерним діодам з розподіленим зворотнім зв'язком для лоренцових і гаусових контурів лінії поглинання. Визначено методичні похибки для лоренцових і гаусових форм лінії поглинання при визначенні концентрації по відношенню другої до нульової і другої до першої гармонік розкладання ряду Фур'є. Визначено оптимальні способи налаштування на максимум лінії поглинання в діапазоні поглинань $\alpha = 0,005 - 1,5$.

Детально розглянуто спектральні особливості водного середовища, включаючи поглинання, розсіювання і фактори, що впливають на ці параметри,

а також розчинність метану, вплив температури і тиску на його розчинність. Проведено розрахунок оптимальних оптичних довжин поглинання в водному середовищі для 1,31 мкм і 1,65 мкм. Запропоновано співвідношення для визначення концентрації розчиненого у воді метану. Проведено розрахунок амплітуд других гармонік при реєстрації розчиненого метану.

Експериментально досліджено спектр смуги $2\nu_3$ метану. Розроблено експериментальну установку для дослідження методу модуляційної лазерної спектроскопії. Проведено вимірювання лінії $R(6)$ смуги $2\nu_3$. Експериментально досліджено метод модуляційної лазерної спектроскопії у випадку великих поглинань.

Проведено вимірювання коефіцієнту поглинання води на довжині хвилі 1,65 мкм методом прямої лазерної спектроскопії.

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

ABSTRACT

Kukhtin S. M. *Modulation laser spectroscopy of methane in air and water*. – scientific qualification work on the rights of manuscript.

Dissertation degree in physics and mathematics on specialty 01.04.01 – physics of devices, elements and systems. – Kharkiv national university of radioelectronics. Kharkiv, 2019

This dissertation is devoted to research of method of modulation laser spectroscopy.

Introduction of effective methods for methane detection in wide range of concentrations and various media is essential for many applications. In the atmosphere these include ecological research, safety control for coal mines, natural gas leakage detection at natural gas sites and pipelines, etc. Detection of dissolved gas in water is another important direction, regarding biological and ecological research of seas, exploration of natural gas at shelf regions, research of methane hydrate formation.

Absorption spectroscopy and related methods are among the most effective instruments of gas detection, particularly methane. They characterized by high sensitivity and noninvasive measurements. Despite these advantages, limitations inherent to laser spectroscopy methods considerably limit their application. They include narrow range of detectable concentrations (usually very low concentrations), inability of remote *in-situ* measurements, long response time and technical complexity. Detection of dissolved methane in water is utterly challenging, as majority of spectral methods require methane separation from water and consequent measurement in the gas phase. Effective methods of dissolved methane detection haven't been yet provided, despite attempts of laser spectroscopy adaptation. The method of modulation laser spectroscopy is very promising in this regard. It provides high sensitivity in comparison to direct absorption spectroscopy, technical simplicity, able to provide remote detection utilizing an optical fibre. Considerable disadvantage

related to the method of modulation laser spectroscopy is that it has been only researched for detection of absorptions $\alpha \leq 0,05$ for gases in atmospheric conditions.

The aim of this dissertation is theoretical and experimental research of modulation spectroscopy method for detection methane in gas mixtures of wide concentration range, as well as evaluation of modulation laser spectroscopy utilization for dissolved methane detection.

This dissertation provides analysis for methods of absorption spectroscopy of methane in air and water, including limitations and disadvantages, detailed study of modulation spectroscopy method.

Spectral features of methane have been studied. Based on analysis, appropriate laser sources have been selected for modulation laser spectroscopy method in air and water.

Mechanisms of spectral lines broadening have been studied.

Mathematical modeling for modulation spectroscopy method has been provided for laser sources with uneven frequency-amplitude characteristic (DFB laser diodes) for Lorentzian and Gaussian line shapes. Values of methodical uncertainty for Lorentzian and Gaussian line profiles have been calculated, as well as optimal methods of laser frequency tuning on the absorption maximum in the range of absorptions $\alpha = 0,005 - 1,5$.

This work accesses detailed study of spectral features of water and basic factors affecting parameters of absorption and scattering for natural waters, methane solubility in water. Also, optimal optical path lengths in water for dissolved methane detection at $1,31\mu\text{m}$ and $1,65\mu\text{m}$ and relations for concentration calculation are provided.

Experimental research of MLS method was performed for the case of high absorptions using specially developed setup. Experimental research included measurements of $2\nu_3$ absorption band of methane, $R(6)$ absorption line of methane and attenuation coefficient for water at $1,65\mu\text{m}$.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ/ PUBLICATIONS

1. Мачехін Ю. П. Принцип глубоководной ИК спектроскопии метана и метаногидратов / Ю. П. Мачехин, С. М. Бащенко, А. М. Негрийко, С. М. Кухтин // 1-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития», 30 сентября–3 октября, Сборник научных трудов : –Харьков:ХНУРЭ. – 2008. – С. 227–229.
2. Кухтин С. М. Особенности трансформации пузырей метана в воде, влияющие на возможность регистрации метана в водных средах методами лазерной спектроскопии / С. М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А. Контарь // 2-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития». Сб. науч. тр. – Харьков-Кацивели. 2009. – С. 61–63.
3. Мачехін Ю. П. Принцип дистанційного контролю наявності розчинених газів у водному середовищі / Ю. П. Мачехін, С. М. Кухтін, С. М. Бащенко, А. М. Негрійко. // Морской гидро-физический журнал. – 2010. – №4. – С. 74–83. ISSN 0233–7584
4. Kukhtin S. M. Remote intelligent concentration measurements of gas dissolved in water / S. M. Kukhtin // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol.38. – №1 – P. 7. ISSN 1742–6596
5. Кухтин С. М. Особенности обнаружения метана в воде с использованием лазерной модуляционной спектроскопии / С.М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А Контарь // Прикладная радиоэлектроника – 2011. – Т.11. – №3.– С. 58–62 ISSN 1727-1290
6. Мачехін Ю. П. Взаємодія метану з водою при високих тисках та можливість його детектування методом абсорбційної спектроскопії / Ю. П. Мачехін, С. М. Кухтін // Функциональная база нанoeлектроники, 30 сент. – 3 окт., Т.1, Сб. науч. тр.: Харьков. – 2011. – С. 109–112.
7. Мачехин Ю. П. Определение коэффициента поглощения воды на длине волны 1,65 мкм. / Ю. П. Мачехин, А. А. Контарь, С. М. Кухтин //

Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке.: тезисы доклада. – Харьков: ХНУРЭ, Ч.1, 19–20 марта 2010. – С.439

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

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

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

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

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

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

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

15. Кухтин С. М. Лазерная абсорбционная спектроскопия метана с использованием 1,65 мкм РОС–лазерного диода / С. М. Кухтин, Ю. П. Мачехин. // 8-я международная научная конференция «Функциональная база

наноэлектроники», 28 сент. – 2 окт., Сб. науч. тр.: Харьков–Одесса – 2015. – С. 131–134

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

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

ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	15
1. ОГЛЯД МЕТОДІВ РЕЄСТРАЦІЇ МЕТАНУ	21
1.1. Переваги використання лазерних джерел в оптичних методах реєстрації газів	21
1.1.1. Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія з довгими оптичними трасами	23
1.1.2. Акустооптична спектроскопія.....	26
1.1.3. Лазерна спектроскопія з використанням частотної модуляції	27
1.2. Особливості реєстрації розчинених в рідинах газів	29
1.2.1. Абсорбційна спектроскопія розчиненого у воді метану в газоподібному стані	30
1.2.2. Спектроскопія комбінаційного розсіяння для підводних вимірів розчиненого метану	32
1.2.3. Інфрачервона волоконна спектроскопія згасаючого поля	35
1.3 Висновки по 1 розділу	37
2. СПЕКТРАЛЬНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕЄСТРАЦІЇ МЕТАНУ	40
2.1. Спектр поглинання метану	40
2.2. Лазерні джерела для завдань реєстрації метану.....	45
2.3 Дистанційні виміри із застосуванням оптичного волокна як засобу передачі оптичних сигналів.	49
2.4 Висновки по 2 розділу	50
3. МЕТОД МОДУЛЯЦІЙНОЇ ЛАЗЕРНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	52
3.1. Теоретичні положення абсорбційної спектроскопії	52
3.2. Форма лінії поглинання. Механізми розширення.....	54
3.4 Виміри концентрації метану методом модуляційної лазерної спектроскопії	58
3.5 Основні теоретичні передумови	59
3.6 Математичне моделювання методу МЛС	63

3.7	Висновки по 3 розділу	76
4.	ОСОБЛИВОСТІ РЕЄСТРАЦІЇ РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ МЕТАНУ	82
4.1	Спектр поглинання води	82
4.2	Коефіцієнт розсіяння	90
4.3	Розчинність метану у воді	92
4.4	Застосування методу лазерної модуляційної спектроскопії у воді	95
4.5	Висновки по 4 розділу	100
5.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОГЛИНАННЯ МЕТАНУ	102
5.1.	Особливості реалізації експериментального вимірювального устаткування для спектральних досліджень метану	102
5.2.	Джерело випромінювання	103
5.3.	Електронні і оптичні вузли вимірювальної системи	104
5.4.	Вимірювання характеристик лазерного джерела	109
5.5.	Дослідження спектру поглинання метану на смузі 1,65 мкм на спектрофотометрі $C\Phi - 8$	111
5.6.	Дослідження лінії $R(6)$ гілки $2\nu_3$ метану методом прямої лазерної спектроскопії.	112
6.7	Експериментальне дослідження методу МЛС	115
6.8	Вимірювання коефіцієнта згасання води на 1,65 мкм	116
5.8.1	Порядок проведення експерименту, результати вимірів :	118
5.9	Висновки по розділу 5	120
6.	ВИСНОВКИ.....	122
7.	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	124
	ДОДАТОК А (Список публікацій)	143
	ДОДАТОК Б (Характеристики лазерного джерела).....	146
	ДОДАТОК В (Характеристики драйвера лазера <i>Thorlabs IP500</i>).....	147
	ДОДАТОК Г (Характеристики фотодетектора).....	148

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- АЧТ – абсолютно чорне тіло;
- АЧХ – амплітудно-частотна характеристика;
- ГКР – гігантське комбінаційне розсіяння;
- ІЧ – інфрачервоний;
- КР – комбінаційне розсіяння;
- ЛД – лазерний діод;
- МВК – мінімальна вимірювальна концентрація;
- МЛС – метод модуляційної лазерної спектроскопії;
- НВЧ – надвисокі частоти;
- ПЗЗ – прилад с зарядовим зв'язком;
- ПК – персональний комп'ютер;
- РБР – розподілений брегівський резонатор;
- РЗС – розподілений зворотний зв'язок;
- СКР – спектроскопія комбінаційного розсіяння;
- УФ – ультрафіолетовий;
- δ – амплітуда свіпування;
- ξ – відносна зміна потужності лазера на напівширині лінії поглинання;
- ν_1 – незбуджена частота випромінювання лазера;
- $R(T)$ – опір терморезистора;
- σ_v – поперечний переріз поглинання;
- ν_m – амплітуда девіації частоти випромінювання лазера;
- m – коефіцієнт модуляції;
- $\alpha_{рез}$ – коефіцієнт поглинання на центральній частоті;
- W – потужність випромінювання на виході з поглинаючого середовища;
- $W_{0лазер}$ – потужність випромінювання на вході в поглинаюче середовище;
- $g(\nu)$ – функція розподілу інтенсивності поглинання;
- Ω – частота модуляції;

ζ – похибка розрахунку;

$a_{0,1,2,3}$ – гармоніки розкладання ряду Фур'є;

C – концентрація речовини;

I – струм;

in-situ – (лат.) на місці;

k – постійна Больцмана;

L – довжина поглинаючого середовища;

M – молярна маса;

P – тиск;

P_N – шум фотодетектору;

T – температура;

U – напруга;

α – коефіцієнт поглинання;

α_0 – поглинання на центральній частоті;

$\alpha_{води}$ – коефіцієнт поглинання води;

$\alpha_{розра}$ – розрахунковий коефіцієнт поглинання;

$\alpha_{серед}$ – середнє значення по трьох вимірах;

β – розлаштування частоти лазера відносно центру лінії поглинання (в напівширинах лінії поглинання);

$\beta_{води}$ – коефіцієнт розсіяння води;

γ – напівширина лінії поглинання;

δ – відношення амплітуди девіації частоти до напівширини лінії поглинання;

λ – довжина хвилі;

ν – частота;

ν_0 – центральна частота лінії поглинання;

$\nu_{1,2,3...}$ – тип коливань молекули метану (у другому розділі);

ξ – показник нелінійності амплітудно-частотної характеристики лазерного джерела;

ψ_T – коефіцієнт температурної поправки для води;

$f_{погл}(\lambda)$ – функція поглинання;

$f_{\text{потужн}}(\lambda)$ – функція потужності лазера.

$k(\lambda)$ – спектральна залежність чутливості фотоприймача;

k_I – коефіцієнт перебудови по струму;

k_T – коефіцієнт температурної перебудови довжини хвилі;

ВСТУП

Сучасний розвиток екологічного моніторингу, галузей енергетики, пов'язаних з розвідкою, видобутком, транспортуванням природного газу, а також забезпечення безпеки вугільних шахт, промислових підприємств вимагають ефективних методів виявлення метану і точного контролю його концентрації в атмосфері і воді. Це продиктовано наступними положеннями. Метан істотний компонент парникових газів, разом з NO_2 , O_3 , CO_2 , CFC [1–3], важливий індикатор біологічних процесів, ключовий компонент радіаційного балансу землі і один з найважливіших газів, що впливає на глобальне потепління з вкладом більше 20% [4]. Важливе значення має контроль метану в акваторіях, на шельфові райони яких доводиться близько 75% розчиненого метану і до 2% атмосферних викидів [5]. У сфері енергетики і геології важливим напрямом є пошук і дослідження шельфових родовищ газу і нафти, що характеризуються підвищеною концентрацією розчиненого метану, а також до метангідратних з'єднань, що розглядаються, як перспективне паливо [6]. Атмосферні і підводні виміри метану принципові для контролю витоків магістральних газопроводів.

Актуальність роботи

Реєстрація більшості поширених молекулярних газів в атмосфері включаючи метан може бути вирішена із застосуванням хімічних, електрохімічних, методів емісійної спектроскопії. Обмеженням в зв'язку з цим стає низька чутливість з МВК на рівні десятих доль відсотка. Тривалий час відгуку і висока похибка вимірів разом з низькою чутливістю не дозволяє застосовувати їх для завдань, що потребують високої точності вимірів в реальному часі. Важливою особливістю, є те, що використання значної частини цих методів поза лабораторними умовами неможливо. Методи спектроскопії флуоресценції і рамановської спектроскопії для газових середовищ неефективні.

Альтернативою перерахованим методам можуть служити оптичні спектральні методи реєстрації, серед яких слід виділити абсорбційну спектроскопію і методи на її основі. Їх перевагою є висока чутливість, безконтактність, можливість дистанційних вимірів. До найбільш поширених можна віднести методи, що використовують наддовгі оптичні траси, акустооптичну спектроскопію, метод модуляційної лазерної спектроскопії. Незважаючи на високу чутливість, методи з довгими оптичними трасами застосовні тільки при реєстрації малих поглинань, а методи акустооптичної спектроскопії не дозволяють проводити дистанційні виміри в реальному часі.

Реєстрація метану у воді зв'язана з істотними складнощами і переважно ведеться в лабораторних умовах. В цьому відношенні великий інтерес представляють чутливі методи абсорбційної спектроскопії, спроби адаптації яких для реєстрації розчиненого метану ведуться в теперішній час. Враховуючи обмеження, пов'язані з особливостями підводних вимірів, ефективного впровадження ці методи на сьогодні не знайшли.

В цьому відношенні перспективним є метод модуляційної лазерної спектроскопії. Він має високу чутливість, простий з точки зору технічної реалізації, дозволяє створювати на його основі дистанційні вимірювальні системи з використанням волоконних оптичних ліній. Перспектива його застосування в підводних умовах вигідно виділяє його відносно інших методів абсорбційної спектроскопії, що вимагають виділення метану з води.

Вищесказане вказує на важливість і необхідність вивчення методу модуляційної лазерної спектроскопії в контексті його застосування для реєстрації метану в газових сумішах за різних умов, а також розчиненого у воді.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в рамках досліджень кафедри фізичних основ електронної техніки Харківського національного університету радіоелектроніки в межах виконання держбюджетних робіт Ф25.4/035

«Дослідження спектрів поглинання метан гідратів при високому тиску методом модуляційної лазерної спектроскопії». Частина робіт із застосуванням експериментального обладнання виконувалась згідно договору №114 про науково-технічну співпрацю між інститутом сцинтиляційних матеріалів НАНУ та Харківським національним університетом радіоелектроніки в рамках проекту «дослідження умов формування та оптимізації спектра випромінювання твердотілих чіп лазерів для практичного використання»

Мета і задачі досліджень

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

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

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

вимірювання прямого поглинання і методом модуляційної лазерної спектроскопії у випадку великих поглинань.

- Встановити оптимальні умови застосування методу при реєстрації розчиненого метану в воді.

Об'єкт дослідження – процес вимірювання метану.

Предмет дослідження – методи та засоби лазерної спектроскопії.

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

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше:

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

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

3. Обґрунтовано методичні похибки методу модуляційної лазерної спектроскопії.

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

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

- розроблено методику виміру концентрації метану в широких діапазонах поглинань з мінімізованими методичними похибками.
- розроблено вимірювальну систему на основі методу МЛС з використанням РЗЗ лазерного діоду та оптоволоконних оптичних ліній для дистанційних вимірів концентрації метану.
- розроблено конструкції газового фільтра для виділення метану з води, кювету для дослідження метангідратних сполук, а також методику розробки газогідратних родовищ за допомогою лазерного випромінювання.
- результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри фізичних основ електронної техніки для спецкурсів «Проектування та технологія виробництва оптоелектронного і лазерного обладнання», «Лазерна прикладна спектроскопія», «Оптоелектроніка».

Особистий внесок здобувача

Основні положення і результати, наведені в дисертації отримані автором самостійно. У роботах опублікованих у співавторстві, частина здобувача є основною. У роботах [75,161,162,163,164] вивчені особливості реєстрації метану і метангідратів і спосіб реалізації оптичних вимірювань концентрації розчиненого метану у підводних умовах; [165] – вивчено особливості взаємодії метану з водою при високих тисках та можливість застосування абсорбційної спектроскопії для його детектування; [171] – розроблено експериментальний стенд для дослідження поглинання оптичного випромінювання водою в ближньому інфрачервоному діапазоні; [9] – запропоновано методику виміру спектрів за допомогою ПЗЗ лінійки; [169] – запропонована кювету для дослідження розчиненого метану; [167,168] – запропоновано спосіб розробки і виділення метану з метангідратних сполук за допомогою лазерного випромінювання; [166] – запропоновано спосіб виділення метану з суміші газів і пристрій для його реалізації; [138] – запропонована методика оцінки втрат інфрачервоного випромінювання в газах; [170] – вивчені особливості

застосування лазерних діодів з розподіленим зворотнім зв'язком 1,65 мкм для реєстрації метану методом модуляційної лазерної спектроскопії; [138] – проведено оцінку методу модуляційної лазерної спектроскопії при реєстрації метану в газових сумішах; [134] – проведено теоретичне і експериментальне дослідження методу модуляційної лазерної спектроскопії при реєстрації високих концентрацій метану в газових сумішах. Розроблено експериментальну вимірювальну установку з використанням волоконної лінії передачі оптичних сигналів.

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорювалися на 6 наукових міжнародних конференціях. У рамках представлення роботи на міжнародному симпозіумі Winter College on Optics and Spectroscopy в інституті теоретичної фізики м. Трієст, Італія, робота відзначена нагородою в номінації "Innovation and Enterprise".

Публікації

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

Обсяг і структура дисертації.

Дисертація складається з переліку умовних позначень та скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 149 сторінки, із яких 124 – сторінки основного тексту. Перелік літератури включає 171 найменувань. Всього в дисертації 35 рисунків і 17 таблиць.

1. ОГЛЯД МЕТОДІВ РЕЄСТРАЦІЇ МЕТАНУ

У розділі розглянуто найбільш ефективні методи лазерної спектроскопії метану в атмосферних умовах, їх переваги і недоліки. Проаналізовані особливості застосування методів оптичної спектроскопії в підводних умовах, включаючи методи абсорбційної спектроскопії і метод рамановської спектроскопії. Визначено їхні обмеження і недоліки. Детально розглянуто метод модуляційної лазерної спектроскопії для виміру малих концентрацій метану в атмосферних умовах, а також можливості його адаптації для підводних вимірів розчиненого метану.

1.1. Переваги використання лазерних джерел в оптичних методах реєстрації газів

Історично, в спектральних дослідженнях широко застосовувалися спектрометри з джерелами, близькими до АЧТ. Незважаючи на широкий робочий діапазон (0,35–50 мкм) властиві їм обмеження не дозволяють розділити окремі піки поглинань (тонку структуру спектру) і ефективно використати ці прилади для реєстрації малих поглинань. До їх основних недоліків, передусім, слід віднести обмежену спектральну роздільну здатність монохроматорів $\lambda/\delta\lambda < 4 \cdot 10^5$, залежність потужності випромінювання від спектральної смуги, що виділяється, малу чутливість вимірів [7,8]. Використання ПЗЗ лінійок замість монохроматорів дозволяє усунути деякі недоліки, пов'язані насамперед з виділенням спектральної полоси, але чутливість та роздільна здатність таких пристроїв обмежена [9].

У спектральних системах реєстрації газів обмеження спектрометрів з джерелами АЧТ частково вирішуються застосуванням вузькосмугових світлодіодів. При цьому необхідність в монохроматорі відсутня, а кількісні виміри ведуться по інтегральному поглинанню на широких смугах поглинання газів. Серед таких систем варто відмітити системи реєстрації метану ІЧ діодами

на сильній смузі поглинання 3,3 мкм [10–12]. Незважаючи на конструктивну простоту, МВК таких систем досить високі (дозволяють визначати тільки процентне співвідношення метану), а на точність вимірів істотно впливає присутність інших поглинаючих речовин на смузі випромінювання діода. Також обмежене застосування знайшли методики виміру концентрації метану з використанням широкосмугових ІЧ діодів і інтерферометрів Фабрі-Перо з чутливістю на рівні $\sim 10^{-3}$.

Поява лазерних джерел відкрила нові перспективи розвитку надчутливих методів виявлення малих концентрацій газів. Такий важливий параметр, як роздільна здатність для лазерних вимірювальних систем істотно перевищує класичні спектрометри. Цей параметр визначається шириною випромінювання лазерів і не перевищує декількох сотень МГц для найбільш широкосмугових лазерних діодів [13]. Вузька діаграма спрямованості і висока спектральна щільність потужності дозволяє реалізувати оптичні схеми з довжинами поглинання в сотні метрів, як для прямих трас, так і з використанням багатопрохідних кювет. У цьому контексті варто відмітити широке поширення компактних вимірювальних систем *in situ*, велике число з яких побудовано з використанням перелаштовуваних по довжині хвилі лазерних діодів [14,15]. Можливість швидкої перебудови довжини (декілька см⁻¹ за мілісекунди), імпульсний режим роботи з надмалою тривалістю імпульсів дозволили проводити дослідження швидкоплинних і нелінійних процесів [16].

Очевидно, що вузький діапазон перебудови лазерних джерел не дає тієї ж універсальності застосування при реєстрації широких ділянок спектру. Проте, широка номенклатура лазерів, випромінюючих в інтервалі від ближньої УФ до далекої ІЧ області дозволяє проводити спектральні виміри більшості газів, у тому числі метану.

З метою подолання проблем, пов'язаних з обмеженою перебудовою по довжині хвилі випромінювання, знайшли застосування методики віднімання частот з використанням декількох лазерних джерел [17,18]. Присутні роботи по застосуванню оптичних параметричних осциляторів з фемтосекундними

лазерами с заявленою чутливістю реєстрації метану і інших легких вуглеводнів на рівні 10^{-9} [19]. Ці методики зважаючи на складність і специфічність устаткування не представляють практичного інтересу для завдань кількісного виміру малих концентрацій газів в довкіллі.

Нижче розглянуті найбільш ефективні методи реєстрації малих концентрацій метану з використанням методів оптичної лазерної спектроскопії.

1.1.1. Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія з довгими оптичними трасами

Найбільш поширений метод лазерної реєстрації газів – вимір прямого поглинання при проходженні випромінювання через дослідне середовище (пряма лазерна спектроскопія). У вимірювальних системах прямого поглинання часто використовується поширена в класичній спектроскопії двоканальна схема вимірювань з еталонним осередком поглинання і перестроюваним за частотою лазерним джерелом. Мінімально виявлювана концентрація C_i для прямої абсорбційної спектроскопії може бути визначена виходячи з співвідношення:

$$C_i > \frac{P_N}{P_0 L \sigma_{ik}} \quad (1.1)$$

Вона залежить від рівня шуму фотодетектора P_N , довжини оптичного шляху поглинання L , перерізу поглинання σ_{ik} і потужності P_0 , що падає на фотоприймач. Для досягнення найбільшої чутливості L , σ_{ik} , P_0 мають бути максимально великими, а P_N максимально малим. Очевидно, що один з найпростіших і ефективніших способів підвищення чутливості вимірів – збільшення довжини оптичного шляху L . При реєстрації слабких піків поглинання, великі шляхи взаємодії в обмеженому просторі можуть бути забезпечені за допомогою багатопрохідних кювет, в яких лазерний промінь проходить великий оптичний шлях, багаторазово відбиваючись від дзеркал, перед падінням на фотодетектор. У спектроскопії газів найбільше поширення

отримали багатопрохідні кювети Уайта і Еріота, і їх модифікації. Типові кювети Уайта і Еріота здатні забезпечувати оптичні траси більше 100 м [20–22]. Детальніше ознайомитися з різними типами багатопрохідних кювет і принципом їх роботи можна в огляді [23]. Нині для чутливих вимірів концентрації метану і інших атмосферних газів розроблені багатопрохідні кювети з ефективною довжиною поглинання порядку 300 м, що забезпечують межу виявлення метану на рівні $2 \cdot 10^{-8}$, [24]. Слід зазначити роботи по дослідженню вимірювальних систем лазерної абсорбційної спектроскопії метану із застосуванням компактних інтегруючих сфер [25]. Такі системи хоч і забезпечують відносно невеликі ефективні довжини поглинання в декілька метрів, але мають перспективи розвитку, враховуючи їх компактність і простоту юстирування оптичних елементів. Широке застосування знайшли системи з відкритими оптичними трасами для реєстрації фонових атмосферних забруднень, серед яких окремо варто відмітити лідари.

На сьогоднішній момент надчутливі системи реєстрації метану створені на базі різних джерел лазерного випромінювання, включаючи квантово-каскадні лазери з МВК в межах 10^{-6} – 10^{-8} [26–28].

Альтернативою відкритим оптичним трасам і багатопрохідним кюветам може служити метод внутрішньо-резонаторного поглинання, що дозволяє реалізувати багатокілометрові еквівалентні оптичні шляхи поглинання [29]. Для його реалізації ємність (кювета) з досліджуванним газом розміщується у резонаторі лазера, а величина поглинання вимірюється по інтегрованій за часом вихідній потужності, зриву генерації або зміні об'єму нагрітого газу (акустооптичний метод, далі розглянутий більш детально).

У ІЧ області спектру реалізовані вимірювальні схеми що дозволяють виявляти концентрації метану аж до 10^{-9} [30,31]. Так, в роботі [32] при використанні квантово-каскадного лазера на лінії поглинання метану $R(3)$ 1327.074 см^{-1} вдалося добитися чутливості $6 \cdot 10^{-9}$, в роботі [33] чутливості 10^{-8} з мінімально виявленим поглинанням на рівні $\alpha = 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

Досить широке поширення метод внутрішньо-резонаторного поглинання знайшов при вимірі слабких піків обертонів метану у видимій області спектру, де інші методи стають малоефективними [34–39].

Переваги спектроскопії внутрішньо-резонаторного поглинання знайшли подальший розвиток у високочутливому методі спектроскопії спаду сигналу в часі, відмінна особливість якого пов'язана з величиною, що реєструється - тривалістю загасання імпульсу в оптичному резонаторі з поглинаючим середовищем [40,41].

Стосовно реєстрації метану цим методом, можна відмітити широке застосування телекомунікаційних РЗЗ лазерних діодів на смузі 1,65 мкм з порогом реєстрації $\alpha \sim 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ (концентрація метану близько 10^{-8}) [42–46]. Більш високі результати можливі при переході в середню ІЧ область, де сила ліній поглинання метану на порядок вища. Зокрема використання оптичного параметричного осцилятора на основі необату літію ($\lambda = 3,2 \text{ мкм}$) в роботі [47] дозволило добитися МВК $1,6 \cdot 10^{-10}$, а квантово-каскадного лазера на менш інтенсивній смузі 7,5 мкм чутливості $1,86 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ [48].

Слід зазначити, що методи з використанням довгих оптичних трас мають істотні недоліки і обмежені в застосуванні. Їх ефективне використання можливо тільки для середовищ з малим коефіцієнтом поглинання. Великі вимоги пред'являються до оптичних елементів, зокрема до геометрії і чистоти дзеркал багатопрохідних кювет. У разі використання відкритих оптичних трас неможливо локалізувати область вимірів, що проводяться по усій довжині оптичної траси.

Методи з використанням оптичних резонаторів вимагають прецизійного юстування, виміри вкрай чутливі до зовнішніх механічних впливів. При використанні зовнішнього резонатора потрібно застосовувати синхронізацію з резонатором лазера, а також усунення зворотної хвилі. Суттєвими обмеженнями є труднощі пов'язані із застосуванням мал шумлячих охолоджуваних детекторів випромінювання, підвищені вимоги до електронної апаратури.

1.1.2. Акустооптична спектроскопія

При реєстрації малих концентрацій метану широке застосування знайшов метод акустооптичної спектроскопії. Він ефективний при відносно високих тисках газових сумішей і заснований на реєстрації акустичних хвиль, що виникають при селективному поглинанні оптичного випромінювання. Висока квантова ефективність з практично повною відсутністю флуоресценції при тисках більше 1 мБар, наявність методик посилення акустичного сигналу і високочутливих ємнісних мікрофонів дозволили добитися вражаючих результатів з точки зору МВК. У акустооптиці газів переважно використовуються відносно потужні лазери в середньому ІЧ діапазоні. Рідше зустрічаються роботи по застосуванню джерел у видимому діапазоні [49–51]. Реєстрація метану методом акустооптичної спектроскопії найбільш ефективна на сильних смугах поглинання з центрами на 3,31 мкм і 7,79 мкм. Використання CO лазера на переході ν_2 з довжиною хвилі 5 – 8 мкм і дозволяє добитися порогу реєстрації метану в 10^{-9} , а також реєструвати такі поширені гази як етан, діоксид вуглецю, ацетилен, діоксид сірки [52]. Менш зручний у застосуванні $He-Ne$ лазер на $\lambda = 3,39$ мкм дозволяє реєструвати метан з порогом в 10^{-8} , DF лазер $\lambda = 3,87$ мкм з порогом реєстрації $1,6 \cdot 10^{-6}$ [53,54].

Останніми роками активне застосування в акустооптичній спектроскопії знайшли напівпровідникові лазерні діоди. У роботах [55,56] описані вимірювальні системи на основі РЗЗ лазерних діодів на смузі $2\nu_3$ поглинання метану з МВК на рівні $\sim 10^{-6}$. У роботі [57] вимірювальна система з РЗЗ лазерним діодом і волоконним вимірювальним осередком дозволила добитися чутливості в $6,9 \cdot 10^{-9}$. Особливо слід зазначити роботи по застосуванню лазерних джерел в середній ІЧ області на смузі поглинання метану ν_2 . В першу чергу це системи з РЗЗ лазерними діодами на 3,3 мкм що забезпечують МВК менше 10^{-6} [58], міжкаскадними діодами на 3,2 мкм з межею реєстрації $3,6 \cdot 10^{-6}$ [59], квантово-каскадними лазерними діодами на 2,6 мкм і 3,2 мкм $1,5 \cdot 10^{-5}$ [60].

Нині популярністю користуються оптичні параметричні осцилятори що дозволяють реєструвати метан з МВК на рівні 10^{-9} [61,62]. Висока чутливість таких систем, насамперед забезпечується використанням потужних джерел.

Незважаючи на високу чутливість, широке застосування методу проблематичне з ряду причин. Істотний вплив на чутливість акустооптичних систем, як і достовірність вимірів, чинить присутність інших поглинаючих речовин. Наявність аерозолів, а також води, що має сильне поглинання в усій ІЧ області може вносити додаткове поглинання в досліджуваному об'ємі. Важливий вплив зовнішніх чинників на поширення акустичних хвиль у вимірювальному осередку. Облік вищезазначених чинників має принципове значення для ефективного застосування цього методу. Цей метод не дозволяє проводити спектральні дослідження при низьких тисках, що є його істотним обмеженням. Оскільки кювета герметична, неможливо проводити оцінку динаміки зміни концентрації поглинаючих речовин і проводити виміри у реальному часі.

1.1.3. Лазерна спектроскопія з використанням частотної модуляції

Метод модуляційної лазерної спектроскопії знайшов широке застосування в техніці НВЧ, звідки він був перенесений в оптичний діапазон.

Суть методу полягає в модуляції частоти безперервно випромінюючого лазерного джерела. При проходженні частотно-модульованого випромінювання з центральною частотою ω_0 через поглинаюче середовище, частотна модуляція призводить до амплітудної модуляції сигналу, що реєструється фотодетектором. Іншими словами сам контур вимірюваної лінії поглинання модулює амплітуду реєстрованого оптичного сигналу [63].

Складний електричний сигнал фотодетектора можна розкласти за частотними складовими (гармоніками), що кратні частоті модуляції Ω . Інформація про величину поглинання може бути визначена за другою, або однією з подальших парних гармонік. Для цих цілей зазвичай використовуються селективні підсилювачі, на кратних Ω частотах. Важливою особливістю є

характер сигналу, що реєструється, оскільки за відсутністю кривої поглинання, амплітуда парних гармонік сигналу дорівнює нулю, а сам сигнал пропорційний величині поглинання. Незалежно від частоти поглинання на стінках кювети і шум лазерного джерела при цьому значно знижені. Використання частотної модуляції дозволяє здолати обмеження властиві прямій лазерній спектроскопії, а саме $1/f$ шуму, який має максимальну величину при постійному сигналі і падає при збільшенні частоти. Виходячи з цього, ефективна робота на більш високих частотах [64].

Модуляція випромінювання реалізується різними способами залежно від типу лазера. Для лазерів з оптичним резонатором, п'єзокерамічні елементи на одному з дзеркал можуть забезпечувати частоти модуляції до 3,5 кГц. У разі використання напівпровідникових лазерів без зовнішнього резонатора, модуляція частоти проводиться за струмом накачування і може досягати декількох ГГц для сучасних лазерних діодів. Надвисокі частоти в декілька десятків ГГц можуть забезпечуватись за допомогою зовнішніх фазових модуляторів, що дозволяють реалізувати метод фазової модуляції. Це дає можливість підвищити рівень сигнал/шум на декілька порядків у порівнянні з частотною модуляцією. Детальніше з цим методом можна ознайомитися в роботі [65].

При застосуванні високочастотного методу вимірів, частота сигналу модуляції, як правило, обирається рівній за величиною напівширині лінії, що реєструється (більше 1 ГГц). При таких частотах рівень технічного шуму може виявитися нижче квантового, що обумовлений статистичними флуктуаціями реєстрованих фотонів. Межа вимірювання в цьому випадку обмежена квантовою межею [64]. Істотним недоліком високочастотної модуляції є той факт, що селективні підсилювачі не можуть працювати на таких високих частотах, а подібного роду методи вимагають складних електричних схем з перетворювачами частоти (виділення різниці частоти генератора і реєстрованого сигналу).

Відмінності методів частотної модуляції детально розглянуті в роботах [66–68].

Стосовно чутливості методу частотної модуляції для практичних цілей оцінки концентрації газів, можна відмітити роботи присвячені вимірюванню метану в атмосфері з порогом концентрації 10^{-8} [69], а також сульфїду водню 10^{-6} [70]. Також, особливу цінність цей метод представляє при виявленні центру лінії поглинання з високою точністю, або стабілізації частоти по лініях поглинання.

Простота реалізації цього методу, а також простота реалізації систем з використанням напівпровідникових лазерів для реєстрації легких вуглеводнів привели до появи великого числа робіт присвячених *in-situ* сенсорам. До безперечних переваг властивих методу частотної модуляції слід віднести його сумісність з іншими високочутливими методами абсорбційної спектроскопії. Нині широке застосування в методі лазерної модуляційної спектроскопії знайшли лазерні діоди. Цей метод також активно використовується у поєднанні з багатопрохідними кюветами, лідарами, волоконними вимірювальними системами [71–73]. Присутні роботи по застосуванню методу з фотоннокристалічними волокнами [74]. Стосовно чутливості, метод модуляційної лазерної спектроскопії дозволяє реєструвати концентрації метану аж до 10^{-7} – 10^{-8} . Висока чутливість та можливість застосування волоконних ліній для передачі сигналу в середовищах з високим коефіцієнтом згасання робить цей метод перспективним для застосування в підводних умовах [75]

1.2. Особливості реєстрації розчинених в рідинах газів

Методи абсорбційної лазерної спектроскопії для виміру слабких поглинань газів є найбільш ефективними і добре відпрацьованими, враховуючи велику кількість опублікованих робіт і присутність комерційно доступного устаткування. Проте кількісне визначення концентрацій газів не зводиться лише до вимірів у газоподібних середовищах. Існує широке коло завдань по

виміру газів розчинених в рідинах. До таких, передусім, варто віднести дослідження розчиненого у воді метану, процесів формування метангідратів.

Часто вимір концентрації розчиненого метану проводиться шляхом забору проб з подальшим виділенням метану в лабораторних умовах (концентратора летких органічних сполук на колонці і газової фази над рідиною) і використання тривіальних методик оцінки концентрації [76]. Для *in-situ* вимірів розчиненого метану застосовуються *METS* сенсори з використанням газопрускаючих мембран і SnO_2 напівпровідникових елементів [77,78], мас-спектрометри із спеціальними вакуумними мембранами [79], біосенсори [80,81]. Ці методики мають ряд недоліків і не знайшли широкого практичного застосування.

Незважаючи на істотні складнощі, ведуться роботи по адаптації оптичних методів для застосування у водних середовищах. Великий інтерес в цьому контексті представляють методики *in-situ* вимірів розчиненого метану з використанням оптичної спектроскопії.

1.2.1. Абсорбційна спектроскопія розчиненого у воді метану в газоподібному стані

Оскільки методи абсорбційної спектроскопії газів є найбільш чутливими серед усіх доступних методів виявлення (дозволяють реєструвати концентрації до 10^{-10}), були здійснені спроби їх адаптації для вимірювань у водному середовищі. Присутні роботи присвячені прямій поглинальній спектроскопії з використанням газопрускаючих мембран для підводних вимірів, що мають схожість схожі з *METS* сенсорами, за винятком застосування інфрачервоних спектрометрів (переважно на основній смузі поглинання метану 3,3 мкм) для кількісного визначення метану, що виділяється з води в газоподібному стані.

Компанією *Contros GmbH* був розроблений оптичний абсорбційний сенсор, що реєструє метан на сильних смугах поглинання в районі 3,4 мкм. Аналогічно *METS* сенсорам він обладнався газопрускаючими мембранами

завтовшки 2 – 10 мкм для роботи на глибинах 1000 – 6000 м, а також включав немонохроматичне ІЧ джерело випромінювання, вимірювальний об'єм і фотодетектор. Межі виміру цього детектора складали від 30 нмоль до 500 мкмоль з роздільною здатністю 3 і 30 нмоль. Аналогічний спектрометр представлений в роботі [82], але з використанням газопротискаючих мембранних трубок. Досягнута межа виявлення для цього приладу за заявою виробника склала 40 нмоль.

Варто відмітити застосування методик високочутливої абсорбційної спектроскопії для підводних вимірів. Компанією *LGRINC* був створений глибоководний аналізатор газу з використанням *off-axis integrated cavity absorption spectroscopy*, методу схожого із спектроскопією спадаючого сигналу в часі, але менш вибагливого до юстування резонатора зі значно меншою залежністю чутливості від перебудови довжини хвилі. У цьому пристрої також застосовувалася газопротискаюча мембрана аналогічна попереднім роботам. Пристрій був протестований на глибинах до 2000 м із часом відгуку менше 1 хв. Стосовно чутливості приладу дані не наводилися.

Високочутливий метод акустооптичної спектроскопії також знайшов застосування в системах *in-situ* вимірів розчинених газів. Уперше цей метод був застосований в роботі [83] для виміру концентрації розчиненого у воді CO_2 , але з використанням еквілібратора, пристрою по виділенню газу, що складається з трубок заповнених газорозділяючим матеріалом, і потоками газу і рідини, що рухаються у різних напрямках. Детальніший опис еквілібраторів можна знайти в роботі [84]. У подальшому, акустооптичний метод з використанням подібного устаткування був застосований для реєстрації розчиненого метану [85].

Слід відзначити суттєві обмеження перерахованих методів. По-перше, виміри забезпечуються тільки для газоподібних середовищ з використанням герметичних оптичних осередків. По-друге, для проведення вимірів необхідно забезпечити виділення газу з розчину води із застосуванням газовідокремлюючих мембран, або еквілібраторів. Використання цих пристроїв в реальних природних умовах дуже проблематичне. Виділення (дифузія)

метану займає значний час (від одиниць до десятків хвилин), що відбивається на тривалому часі відгуку і не дозволяє відслідковувати динаміку зміни концентрації. Достовірність вимірів безпосередньо залежить від ефективності процесу виділення газу. Для газовідокремлюючих мембран, кількість газу, що виділяється, визначається рядом чинників, таких як температура води, тиск, знос мембрани, тощо. Використання еквілібраторів представляє ще більші труднощі. Ці пристрої складні, вимагають забезпечення циркуляції потоку рідини і газу, застосування їх в реальних підводних умовах вкрай складне. Більше того, еквілібратори здатні працювати на великих глибинах тривалий час представлені лише нещодавно. Ще одним істотним недоліком цих пристроїв є проблеми в роботі при великих перепадах концентрацій розчинених газів.

Враховуючи вищезазначені недоліки методики газовідокремлення, а також складнощі виготовлення апаратури і проведення вимірів, спектральні методи для вивчення газових середовищ не отримали широкого розвитку в системах моніторингу розчиненого метану.

1.2.2. Спектроскопія комбінаційного розсіяння для підводних вимірів розчиненого метану

Спектроскопія комбінаційного розсіяння застосовується для вивчення середовищ в різних агрегатних станах. Вона заснована на реєстрації розсіяного випромінювання при непружній взаємодії фотонів з молекулами речовини. Розсіяне випромінювання зміщене за частотою (раманівський зсув) відносно збуджуючого, а сам зсув визначається тим або іншим енергетичним переходом, унікальним для кожної молекули або з'єднання.

Комбінаційне розсіяння – ефект дуже слабкий. На один фотон доводиться приблизно 10^8 релеєвських, а поперечний переріз раманівського переходу в середньому складає близько 10^{-30} см²/моль. Таким чином, СКР характеризується низькою чутливістю, а реєстрація надмалих концентрацій

вимагає використання потужних лазерних джерел, малошумливих детекторів, ефективних нетривіальних методик збору розсіяного випромінювання.

Незважаючи на складність реалізації СКР для підводних вимірів, роботи в цьому напрямі ведуться. Розвитку СКР також послужила можливість проводити дослідження речовин в різних агрегатних станах, у тому числі твердих непрозорих об'єктів за зворотним розсіянням. Це особливо важливо враховуючи великий інтерес до спектральних досліджень газогідратних покладів. Більше того, лише спектроскопія комбінаційного розсіяння дозволяє проводити спектральні дослідження і кількісну оцінку змісту метану в цих з'єднаннях *in-situ*.

Інтенсивність комбінаційного розсіяння зростає із ростом частоти збуджуючого випромінювання. З цієї причини робота в короткохвильовому діапазоні має переваги. Ще однією перевагою роботи в короткохвильовому діапазоні є низька інтенсивність комбінаційного розсіяння води у видимому діапазоні, а також найбільша прозорість води, що критично важливо при зборі комбінаційного розсіяння. Враховуючи викладені вище особливості, велике поширення в спектроскопії метану і метангідратних з'єднань знайшли імпульсні *Nd:Yag* лазери у видимій частині спектру на довжині хвилі $\lambda = 530$ нм.

Так, у роботі [86] проводилися глибоководні дослідження (до 4000 м) метангідратних з'єднань за допомогою адоптованого спектрометра *DORISS*, оснащеного ПЗЗ лінійкою ($100 - 4400 \text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 1 см^{-1} на піксель), комбінаційне розсіяння збуджувалося імпульсним *Nd:Yag* лазером $\lambda = 532$ нм з потужністю 34 мВт. Враховуючи надмалі природні фонові концентрації розчиненого у воді метану, дослідження обмежувалися газогідратами.

Окрім низьких концентрацій метану в природній воді (нмоль), істотним обмеженням розвитку СКР у воді є присутність флуоресценції від хлорофілу і інших пігментів, що перебиває слабкіший сигнал КР [87]. Використання методу СКР у водному середовищі на сьогодні забезпечує досить високі МВК

на рівні 10^{-3} мкМоль [88–90], що не дозволяє проводити виміри фонових концентрацій.

Варто відмітити роботи, спрямовані на підвищення чутливості методу СКР для підводного використання. У роботі [91], вивчалася можливість дистанційного *in-situ* застосування методу СКР з використанням багатомодового оптичного волокна (600 мкм – збуджуючого і 400 мкм – приймального) для передачі оптичних сигналів, а також вимірювальних комірок на основі кварцових трубок, що істотно підвищують ефективність збору випромінювання КР. Внаслідок низької розчинності метану у воді при атмосферному тиску і відсутності високочутливого детектора проводилися виміри розчиненого ацетону в якості замітника метану. Для розчиненого метану при 10 сек. витримці і використанні 100 мВт лазерного джерела, розрахунковий поріг виявлення склав $1,9 \cdot 10^{-3}$, а межа кількісної оцінки $6,2 \cdot 10^{-2}$.

Один з шляхів кардинального підвищення чутливості методу СКР – ефект гігантського КР, відкритий в 1974 році [92]. Метод заснований на використанні шорстких металевих пластинок, що служать для абсорбції молекул метану [93]. Використання методу гігантського КР дозволяє добитися збільшення сигналу в 10^{14} – 10^{15} разів [94,95], а також істотно знизити вплив флуоресценції [96]. Суть ефекту полягає в резонансі поверхневих плазмонів з появою електромагнітного поля навколо дослідного зразка і подальшим посиленням КР, а також хімічною взаємодією між металевою пластиною і зразком [94].

Незважаючи на активне застосування для медичних цілей, використання методу ГКР у водному середовищі представляє складності з ряду причин. Виробництво металевих пластин з однаковими показниками складне. Це кардинально позначається на ефекті посилення КР, і як наслідок достовірності величин, що реєструються [97]. Необхідність використання потужних лазерних джерел призводить до фотодеградації пластини [93]. Адсорбція молекул істотно різниться при різних концентраціях, причому ефект ГКР істотно знижується при малій адсорбції [94].

Зараз метод ГКР знаходиться у стадії початкового розвитку, оскільки тільки нещодавно були представлені поліпшені пластини для підводного використання [98] і не існує функціонуючих спектрометрів ГКР для підводних *in-situ* вимірів розчиненого метану.

Варто відмітити неоднозначність перспектив впровадження спектроскопії комбінаційного розсіяння для реєстрації розчиненого метану. Вимоги до апаратури при використанні цього методу вкрай високі. Присутність спектрометра, потужного лазерного джерела, а також відкритих оптичних елементів здатних витримувати високі тиски робить застосування цього методу скрутним з технічної точки зору. З іншого боку низька чутливість, не дозволяє виявляти природні фонові рівні, присутні суттєві складнощі фокусування і збору випромінювання у воді.

Роботи, спрямовані на усунення приведених недоліків ведуться (волоконна СКР із застосуванням кварцових комірок, спектроскопія ГКР), але на даний момент вони практичних результатів не дали.

1.2.3. Інфрачервона волоконна спектроскопія згасаючого поля

Метод є адаптацією прямої поглинальної спектроскопії для використання у водному середовищі і подібний до методів, що використовують газовідділяючі мембрани. Відмінна особливість методу – використання гідрофобних полімерів, що служать для адсорбції метану з води. Вимір загасання оптичного сигналу проводиться не у водному середовищі, а в самому полімері з низьким коефіцієнтом поглинання у ближньому і середньому ІЧ діапазоні. Оскільки для забезпечення ефективної дифузії метану товщина цих полімерів має бути мала, використання їх, як незалежних оптичних елементів неможливе. Ефективне рішення було знайдене з використанням хвилеводів, що мають прозору серцевину з високим показником заломлення і оболонки з адсорбційного полімеру з малим коефіцієнтом заломлення [99–101].

Принцип роботи цих вимірювальних систем заснований на ефекті повного внутрішнього відбиття зі загасанням в середовищі. Випромінювання поширюється по хвилеводу шляхом повного відбиття від оболонки, причому хвиля проникає в саму полімерну оболонку на декілька мкм і взаємодіє з адсорбованими молекулами метану.

Можливість застосування інфрачервоної волоконної спектроскопії згасаючого поля для завдань виявлення газоподібного і розчиненого у воді метану у ближньому і середньому ІЧ діапазонах вивчалася в роботах [99–101].

З точки зору практичного застосування можна відзначити сенсор для виявлення хлорованих вуглеводнів, що показав прийнятність з точки зору часу відгуку і чутливості на рівні $\sim 0,5$ нмоль [102]. У роботі [103] описаний аналогічний сенсор вуглеводнів з використанням звичайного телекомунікаційного волокна. Незважаючи на можливість реєстрації вуглеводнів з концентраціями в мкмоль, реєстрація метану була неможлива зважаючи на низьку чутливість, що імовірно викликана слабкою дифузією метану в оболонку волокна. Зареєструвати розчинений метан з 2% об. вдалося лише за допомогою сенсора на основі оптичного волокна із застосуванням полімеру Криптофан-А в якості газодифузійної оболонки [104].

Метод інфрачервоної волоконної спектроскопії згасаючого поля страждає від більшості недоліків, властивих методам абсорбційної спектроскопії з використанням газовідокремлюючих мембран, а саме: тривалим часом відгуку, що досягає десятків хвилин, впливу, хоч і у меншій мірі, стану довкілля на ефективність (швидкість дифузії).

Розвиток цього методу для реєстрації розчиненого метану вимагає додаткових досліджень в області полімерів, оскільки успішне виділення метану було здійснене тільки в роботі [104] при високих концентраціях метану і за відсутності інших розчинених вуглеводнів.

1.3 Висновки по 1 розділу

1. Сформульовані переваги використання лазерних джерел у порівнянні з немонохроматичними джерелами в системах реєстрації газів. Проведено аналіз методів оптичної спектроскопії для реєстрації метану в повітрі і у водному середовищі. Розглянуті найбільш ефективні методи реєстрації метану, їх переваги і недоліки. Розглянуті основні чинники, що обмежують застосування спектральних методів у водному середовищі.

2. Показано, що абсорбційна спектроскопія із застосуванням прямих оптичних трас має істотні недоліки, до яких можна віднести: відносно невеликі ефективні довжини поглинання в десятки метрів, виміри по усій довжині траси. Певні складнощі пов'язані з реєстрацією інформаційного сигналу, для чого часто застосовуються об'єктиви широкого діаметру і наявність відбивної поверхні для лідарів. Використання багатопрхідних кювет пред'являє підвищені вимоги до точності і юстування дзеркал. Датчики з ефективною довжиною поглинання 100 м і більше мають значні габарити з довжиною комірки ≥ 1 м, потребують прицевийного юстирування і залежні від температурного впливу.

3. Використання оптичних резонаторів в таких методах, як внутрішньо-резонаторне поглинання і спектроскопія спаду сигналу в часі, а також їх модифікацій вимагає наявність дзеркал с високим коефіцієнтом відбиття $R > 99\%$, детекторів з малим шумом, складної електронної апаратури, реєстрації слабких сигналів. Незважаючи на високу чутливість при реєстрації метану до 10^{-9} , застосування методів з використанням оптичних резонаторів обмежене середовищами з вкрай малим коефіцієнтом загасання α .

4. Акустооптична спектроскопія знайшла обмежене застосування, оскільки на чутливість і достовірність вимірів істотно впливає наявність інших поглинаючих речовин та вплив зовнішніх чинників на поширення акустичного сигналу у вимірювальному осередку. Ефективна робота методу можлива тільки в ІЧ діапазоні для тисків > 100 мбар за відсутності флуоресценції. Реєстрація

метану доцільна на сильних смугах поглинання 3,31 мкм і 7,79 мкм при використанні резонансних вимірювальних комірок, чутливих ємнісних мікрофонів, і дозволяє добитися чутливості 10^{-8} – 10^{-9} при використанні відносно потужних газових лазерів (*CO*, *DF*, *He-Ne*) і оптичних параметричних осциляторів. Чутливість методу при використанні лазерних діодів на 3,3 мкм обмежена рівнем 10^{-5} – 10^{-6} . Застосування лазерних джерел у ближньому ІЧ діапазоні неефективно. Реєстрація концентрації в реальному часі неможлива, а час відгуку вимірювальних систем на основі цього методу складає тривалий час.

5. Незважаючи на активні дослідження в області підводних вимірів концентрацій метану, на сьогоднішній день не існує ефективних, практично впроваджених методів. В першу чергу це обумовлено наявністю сильного поглинання у воді в усій ІЧ області, що ускладнює використання оптичних методів безпосередньо у водному середовищі. Використання оптичних методів потребує виділення метану з води газовідділяючими мембранами, або еквілібраторами з подальшим виміром метану у газовій фазі методами описаними в пп. 1.1.1–1.1.2 в герметичних камерах. Процес газовідділення має суттєві складнощі, оскільки ефективні газовідділяючі мембрани здатні функціонувати при високих тисках недоступні, а на характеристики газовідділення істотно впливають параметри водного середовища, що безпосередньо відбивається на достовірності вимірів. Використання спектроскопії згасаючого поля дозволяє обійти деякі обмеження, властиві системам з еквілібраторами і газовідокремлюючими мембранами, але не є ефективним з точки зору чутливості. Роботи з пошуку полімерів здатних до ефективної адсорбції метану ведуться, але на сьогодні були реалізовані тільки в роботі [104], де використовувались за високої концентрації розчиненого метану за відсутністю інших вуглеводнів. Спектроскопія КР має занадто низьку чутливість для виміру розчиненого метану (на рівні 10^{-3} моль/літр), що не дозволяє вимірювати фонові концентрації. Слід також відмітити, що практичне застосування методу КР було реалізоване лише в декількох роботах при

вивчені метангідратних сполук з високою концентрацією метану. Використання методу пов'язане з високою вартістю апаратури і складностями її експлуатації, труднощами роботи при малих комбінаційних зміщеннях частоти. Роботи по підвищенню чутливості методу, зокрема застосування спектроскопії ГКР для завдань реєстрації розчиненого у воді газу, знаходяться лише на початкових етапах дослідження.

6. Метод модуляційної лазерної спектроскопії є ефективним, як для атмосферних вимірів, так і підводних. Застосування цього методу в атмосферних умовах має ряд переваг порівняно з іншими методами абсорбційної спектроскопії. По-перше, чутливість методу перевищує на декілька порядків пряму абсорбційну спектроскопію. По-друге, робота методу пов'язана з обробкою електричного сигналу фотодетектора, що значно спрощує вимірювальну установку. По-третє реєстрація метану можлива в більш широкому діапазоні концентрацій порівняно з методами, що використовують оптичні резонатори. Переваги методу позначились на його широкій адаптації в системах вимірів, що використовують відкриті траси, багатопрхідні кювети. Так при атмосферних вимірах метану, використання методу модуляційної лазерної спектроскопії дозволяє досягти МВК $\sim 10^{-7}$ – 10^{-8} за відносно невеликих довжинах поглинання 10 – 20 м.

Впровадження методу для підводних вимірів також має великі перспективи. Висока чутливість методу дозволяє застосовувати його у воді за обмежених довжинах взаємодії, тоді як для прямої абсорбційної спектроскопії високий коефіцієнт поглинання води робить це неможливим.

2. СПЕКТРАЛЬНІ ОСОБЛИВОСТІ РЕЄСТРАЦІЇ МЕТАНУ

У розділі розглянуто особливості спектру поглинання метану. Проведено аналіз спектру поглинання, а також відомих лазерних джерел для задач реєстрації метану методом модуляційної лазерної спектроскопії. Проведено обґрунтування вибору лазерного джерела для задач реєстрації метану в атмосферних умовах і розчиненого у воді. Розглянуто можливість використання оптичного волокна для дистанційного вимірювання метану.

2.1. Спектр поглинання метану

Метан має просту молекулярну форму тетраедра. Незважаючи на це, його спектр надзвичайно складний і не піддається повному опису на основі теорії сферичної дзиги [105].

Молекула метану має $3N-6$ ступенів свободи, що дає 9 фундаментальних частот осцилятора. З урахуванням відбору по симетрії, можливі тільки чотири коливання що відповідають квантовим числам: ν_1, ν_3 – валентні вібраційні коливання зі зміною довгі $C-H$ зв'язку, ν_2, ν_4 – деформаційні коливання зі зміною кута $H-C-H$. Для метану частоти фундаментальних коливань набувають наступних значень $\nu_1(A1) = 3025,5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E) = 1582 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F2) = 3156,8 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(F2) = 1367,4 \text{ см}^{-1}$ приблизно підкоряючись співвідношенню $\nu_1 \approx 2\nu_2 \approx \nu_3 \approx 2\nu_4$. За характером дії $\nu_1(A1)$ – невироджене коливання, в той час, як $\nu_2(E)$ – двічі вироджене, а $\nu_3(F2)$ і $\nu_4(F2)$ – тричі вироджені коливання. Графічне відображення коливань молекули метану представлені на рис. 2.1.

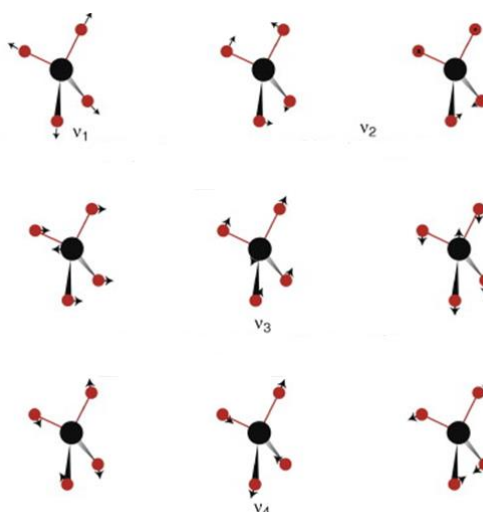


Рисунок 2.1 – Типи вібраційних коливань метану

Такий розподіл фундаментальних частот призводить до появи так званих поліад – взаємодіючих вібраційних станів, що повторюються через інтервали $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$. Із зростанням номера поліади кількість дозволених вібраційних рівнів швидко зростає. Перша діад–поліада має тільки два вібраційні рівні ν_2 і ν_4 , тоді як друга пентад–поліада має вже п'ять, включаючи обертони і складові коливання: $\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, 2\nu_4$ і $\nu_2+\nu_4$. Октад поліада і наступні поліади складаються з великого набору обертонів і різноманітних складених коливань. Дегенерація фундаментальних коливань призводить до появи підрівнів, істотно ускладнюючи загальний спектр поглинання. У таблиці 2.1 приведені вібраційні поліади метану у ближній ІЧ області.

Таблиця 2.1 – Вібраційні поліади метану

№	Поліада	Енергія, см^{-1}	К-ть вібраційних рівнів	К-ть підрівнів
0	Основний стан	0	1	1
1	Діад	~ 1500	2	2
2	Пентад	~ 3000	5	9
3	Октад	~ 4400	8	24
4	Тетрадекад	~ 5900	14	60
5	Изокад	~ 7300	20	134
6	Триаконтад	~ 8800	30	280
7	Тетраконтад	~ 10200	40	538

Спектр метану значно ускладнюється з урахуванням можливих вібраційно-ротаційних коливань залежних від квантового числа J . Нижче на рис. 2.2. приведено розрахунковий спектр метану тетрадекад поліади [106].

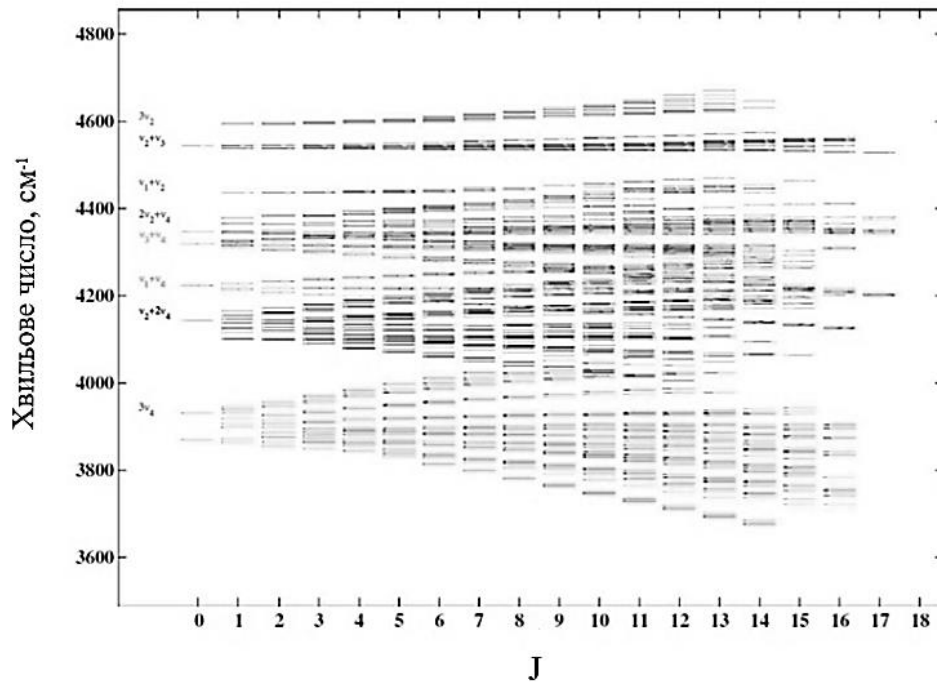


Рисунок 2.2 – Вібраційно-обертальний спектр молекули метану тетрадекад поліади.

Для метану складені бази спектроскопічних даних. На сьогодні основна база даних для метану – *HITRAN* [107] включає інформацію по більш ніж 468 тисячам ліній в 334 смугах в діапазоні хвильових чисел $1,063 \cdot 10^{-3} - 11501,87 \text{ cm}^{-1}$. Незважаючи на велике число даних по лініях метану і його основних ізотопів $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, $^{13}\text{CH}_3\text{D}$, база спектроскопічних даних *HITRAN* має істотні пропуски.

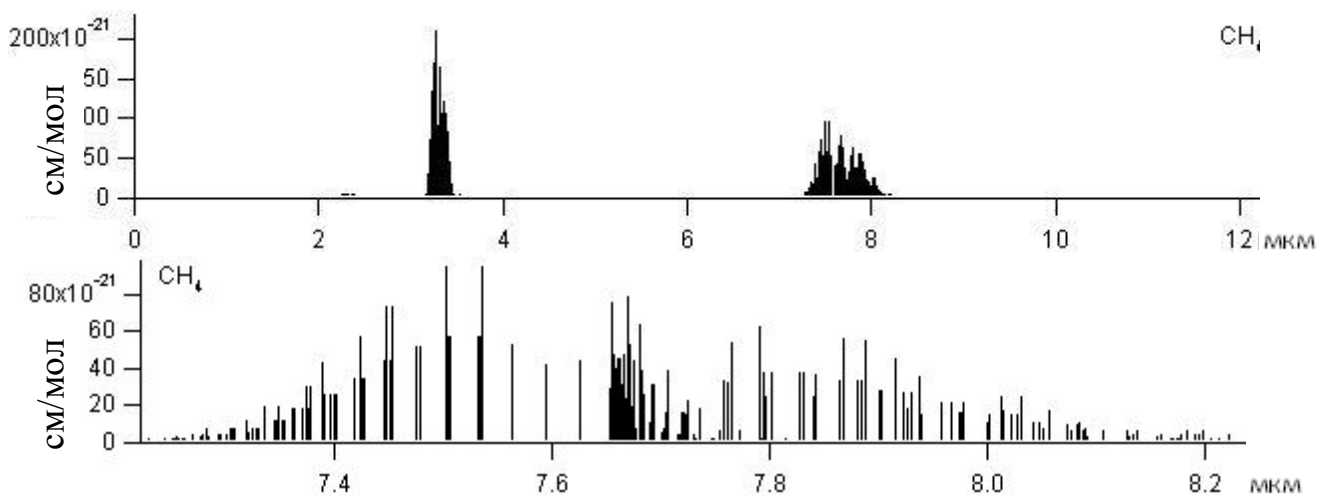
Дані про лінії поглинання в діапазоні $0 - 4800 \text{ cm}^{-1}$ представлені дуже добре, включно з параметрами розширення і контурами ліній поглинання. Цей діапазон, що включає Октад поліаду піддається досить точному моделюванню [106]. Проте, спектроскопічні дані для метану для хвильових чисел вище 4800 cm^{-1} включають емпіричні параметри ліній, переважно з [108]. Добрий

опис по перших чотирьох поліадах, включаючи типи коливань та інші спектроскопічні дані можна знайти в роботі [109], згідно з опублікованими даними спектр метану в цій області має наступну структуру:

Діад поліада розташована від 855 до 2078 см^{-1} , вона має 27 груп і 65500 ліній із загальною інтенсивністю $5,25 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/\text{мол} \cdot \text{см}^{-2}$. Пентад поліада розташована в діапазоні від 1929 до 3476 см^{-1} , має структуру з 34 смуг і близько 77400 ліній. Загальна інтенсивність поглинання смуг Пентад поліади складає $1,14 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-1} / \text{мол} \cdot \text{см}^{-2}$. Октад поліада розташована в інтервалі 3370–4810 см^{-1} , має структуру з 9 смуг і 57332 ліній із загальною інтенсивністю $9,09 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-1}/\text{мол} \cdot \text{см}^{-2}$. Тетрадекад поліада розташована в діапазоні 4800–6185 см^{-1} , має структуру з 4 смуг і 2632 ліній із загальною інтенсивністю близько $1,22 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-1} / \text{мол} \cdot \text{см}^{-2}$.

Останні спектроскопічні дані по ізокад поліаді метану 6717–7589 см^{-1} детально представлені в роботі [110] набором емпіричних даних по більш ніж 24,000 ліній. Загальні відомості по спектральним характеристикам метану в ІЧ області можна знайти в роботах [111–118].

Нижче на рис. 2.3 представлений спектр метану по базі *HITRAN 2018*, що включає силу ліній поглинання і їх розташування за нормальних умов.



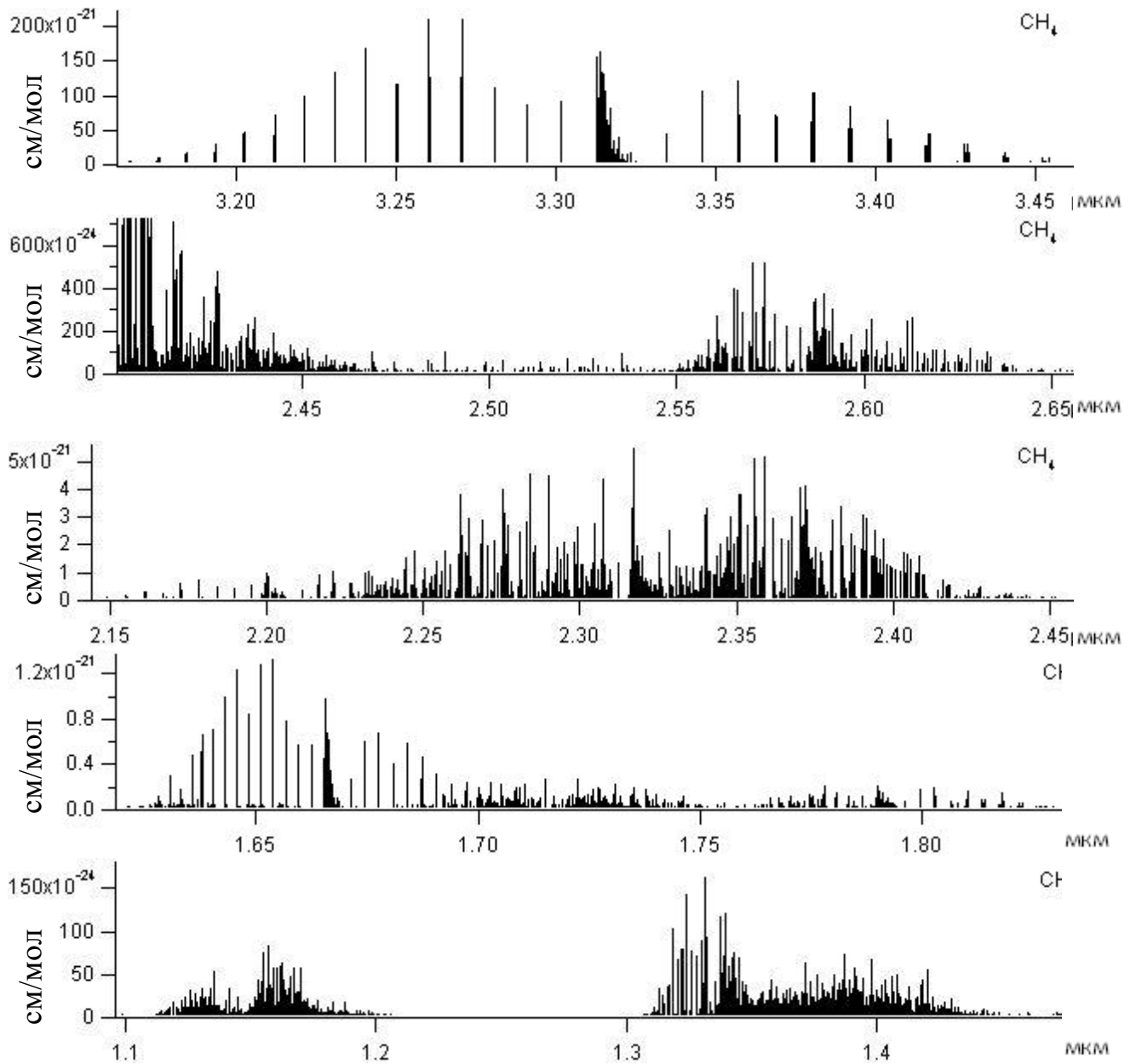


Рисунок 2.3 – Спектр метану в ІЧ області

Стосовно реєстрації метану абсорбційною спектроскопією найбільш придатні наступні спектральні області:

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

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

2,55–2,62 мкм з найбільш сильними лініями з поглинанням близько $5 \cdot 10^{-22}$ см/мол;

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

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

1,33–1,43 мкм з найбільш сильними лініями з поглинанням $>150 \cdot 10^{-24}$ см/мол.

Вибір найбільш відповідного робочого регіону визначається виходячи з наявності відповідного лазерного джерела і детектора випромінювання.

2.2. Лазерні джерела для завдань реєстрації метану

Як вже було показано в попередньому розділі, реєстрація метану методами лазерної спектроскопії можлива в частинах спектру з найбільшим поглинанням, а саме смугах 3,3 мкм (ν_3), 7,5 мкм (ν_4), 2,3 мкм, 1,6 мкм, 1,3 мкм.

Вибір відповідного спектрального регіону для завдань виявлення метану залежить від характеру досліджень і включає різні параметри, такі як: відповідність спектрального діапазону випромінювання сильним смугам поглинання метану, вихідна потужність, одномодовий режим генерації, вартість, простота реалізації вимірювальних схем на його основі, можливість застосування джерела у складі схем для дистанційних вимірів.

Перевага надається лазерним джерелам з безперервним режимом роботи, оскільки більшість високоточних спектральних методів з низьким порогом реєстрації потребують використання саме таких джерел випромінювання.

Найбільш сильна смуга поглинання на 3,31 мкм відповідає вібраційно-обертальним переходам ν_3 і доступна для спектральних вимірів за допомогою ряду лазерних джерел, до яких слід віднести газові лазери, напівпровідникові діоди, оптично-параметричні осцилятори, а також різницево-частотні схеми. Серед газових лазерів підходять *He-Ne* і *DF*. Гелій-неоновий лазер генерує у ближній ІЧ області на довжинах хвиль 1,15 мкм і 3,39 мкм. Типова потужність на смузі поглинання метану 3,39 складає 1–2 мВт. Особливістю цього типу лазерів є висока стабільність і вузька напівширина лінії випромінювання, що

досягає десятків герц для стабілізованих лазерів, що важливо при вимірах з високою роздільною здатністю. Зокрема *He-Ne* лазери знайшли застосування при спектральних дослідженнях тонкої структури ліній поглинання метану і малих концентрацій до 10^{-8} [119–121].

DF – потужний хімічний лазер з довжиною хвилі $\lambda \sim 3.8$ мкм. Його застосування в основному обмежене військовими цілями, хоча присутні роботи по спектральних дослідженнях метану [122,123]. До недоліків цього джерела слід віднести: переважно імпульсний режим роботи, генерацію на основі хімічної реакції, безпеку пов'язану із застосуванням фтору [124].

На смузі 3,3 мкм можливе застосування діодів на основі солей свинцю із структурами $Pb_xSn_{1-x}Te$, або $Pb_xEu_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ [125]. Діапазон довжин хвиль для цих джерел лежить в широких межах $\lambda \sim 3 - 20$ мкм, але низька ефективність, необхідність забезпечення криогенних температур (зазвичай $T < 200K$), мала вихідна потужність близько ~ 1 мВт, істотно ускладнює їх застосування в системах контролю газу, особливо в системах з довгими оптичними трасами.

Сильна смуга поглинання метану ν_4 з центром 7,79 мкм досяжна газовим *CO* лазерам і квантово-каскадними лазерами. Лазер *CO* має робочий діапазон $\lambda = 5 - 8$ мкм і високу вихідну потужність $P > 1$ кВт [126], але його використання в спектральних цілях неефективно зважаючи на технічні обмеження. Альтернативою *CO* лазерам для завдань спектроскопії метану можуть служити добре зарекомендовані квантово-каскадні напівпровідникові лазери, що були представлені в 1994 році [127]. Особливість цих джерел – широкий спектральний діапазон 3 – 20 мкм, хоча найширше вони представлені саме в діапазоні 3 – 8 мкм. Вихідна потужність квантово-каскадних лазерів може досягати декількох ватів у безперервному режимі.

У діапазоні $\sim 2,3$ мкм робота ускладнена, і переважно доступна міжзонно-каскадним діодам [128]. Як і квантово-каскадним лазерам, їм характерний широкий діапазон робочих довжин хвиль, але вихідна потужність дещо нижче і складає сотні міліват.

Слід зазначити, що для квантово-каскадних лазерів і міжзонно-каскадних лазерів можливий одномодовий режим. Частота модуляції істотно перевершує лазери з відкритими резонаторами – до одиниць ГГц. В системах контролю метану їх ефективне застосування обмежене високою вартістю і складністю побудови дистанційних вимірювальних систем з використанням оптичного волокна.

Робота на смугах 3,3 мкм, 7,79 мкм, 2,3 мкм також можлива з використанням частотно-різницевих схем та оптичних параметричних осциляторів. Побудова вимірювальних систем на їх основі недоцільна, зважаючи на високу вартість і складність устаткування. З цієї причини їх використання не розглядається.

У ближньому ІЧ діапазоні в інтервалі довжин хвиль 1–2 мкм високу ефективність демонструють напівпровідникові одномодові лазери з розподіленим зворотним зв'язком (РЗЗ). Ці лазери розроблялися для індустрії телекомунікацій. Вони доступні на довжинах хвиль 1,31 мкм, 1,55 мкм, 1,65 мкм, можуть бути сполучені з оптичним волокном, що важливо при побудові компактних дистанційних вимірювальних систем. Вихідна потужність цих джерел може досягати десятків міліват.

Перевагою, цих джерел є висока стабільність і можливість плавної перебудови за довжиною хвилі. Так, для типових РЗЗ лазерів, ефективна перебудова за довжиною хвилі обмежена діапазоном робочих температур і лежить в межах декількох нм, чого більш ніж достатньо для налаштування на одну з ліній поглинання метану в межах смуг поглинання 1,65 мкм та 1,31 мкм. Альтернативою РЗЗ лазерам, можуть розглядатися лазери з розподіленими брегівськими дзеркалами (РБД), що також доступні в ближньому інфрачервоному діапазоні (1 – 2 мкм), але плавна перебудова довжини хвилі для цих джерел лежить в менших межах порівняно з РЗЗ лазерами (рис 2.4). Загальний опис РБД і РЗЗ лазерних діодів можна знайти в роботі [129].

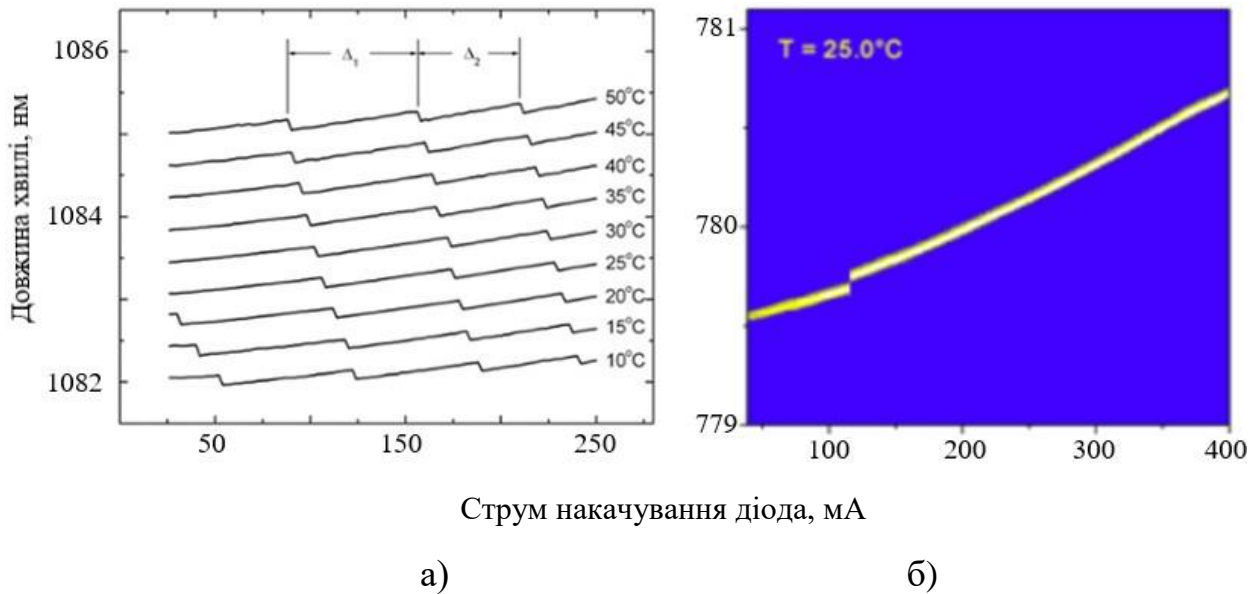


Рисунок 2.4 – Перебудова довжини хвилі в РБД (а) і РЗЗ (б) лазерних діодах

Оскільки виміри планується проводити як в атмосферних, так і підводних умовах, принципово врахування втрат що вносяться водою. Як відомо вода має найменше ослаблення в синьо-зеленій області видимого діапазону і істотно зростає із зростанням довжини хвилі. Інший важливий критерій – можливість реалізації дистанційних вимірів. В цьому відношенні єдиним можливим шляхом реалізації дистанційних вимірів є передача оптичних інформаційних сигналів по оптичному волокну. Враховуючи перераховані чинники, найбільш ефективним буде використання напівпровідникових лазерів в з розподіленим зв'язком на 1,65 мкм. Діапазон випромінювання співпадає з відносно сильними лініями поглинання метану на смузі $2\nu_3$, поглинання у воді значно нижче чим на 2,3 мкм і 3,3 мкм смугах, можлива передача оптичних сигналів по оптоволоконних лініях з малими втратами. Також перевагою напівпровідникових РЗЗ лазерів є низька вартість і широка доступність.

2.3 Дистанційні виміри із застосуванням оптичного волокна як засобу передачі оптичних сигналів.

Можливість проведення дистанційних вимірів є дуже важливою характеристикою сучасних вимірювальних систем. До особливостей дистанційних спектроскопічних вимірів слід віднести наступні аспекти:

- приймально-передаюче обладнання не знаходиться в місці проведення вимірів;
- можливість побудови вимірювальних систем з декількома розділеними датчиками;
- можливість проведення вимірів у важкодоступних місцях за відсутності підведення електричних і комунікаційних кабелів.

Реалізація дистанційних вимірів для оптичної спектроскопії зводиться до завдання передачі оптичного випромінювання до місця проведення вимірів і його збору для подальшого аналізу. Для абсорбційної спектроскопії дистанційні атмосферні виміри можуть забезпечуватись шляхом спектральних вимірів природних джерел, таких як сонце. Цей напрям зокрема використовується для вивчення земної атмосфери і атмосфери планет в астрофізиці і не представляє значимого інтересу з точки зору точних кількісних вимірів.

Завдання дистанційного виміру малих концентрацій газів в атмосфері вирішуються за допомогою систем з відкритими оптичними трасами (лідари, системи з рознесеними приймачем і джерелом випромінювання). Для таких систем вимір поглинання проводиться за усією довжиною оптичної траси, причому локалізація місця вимірів принципово неможлива. Виміри істотно ускладнюються високими вимогами до юстування приймально-передавального обладнання. Для таких систем неможлива передача оптичного сигналу в середовищах з високим коефіцієнтом послаблення (водне середовище, аерозолі). Рішенням в цьому випадку може стати використання оптичного волокна. Як відомо оптичне волокно знайшло широке застосування у сфері телекомунікацій і дозволяє передавати оптичні сигнали на великі відстані.

Кварцове оптичне волокно має складну залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі (рис. 2.5). Найбільша прозорість характерна у ближній ІЧ області з локальними вікнами прозорості на 0,85 мкм із загасанням 2 – 3,2 Дб/км, 1,3 мкм із загасанням 0,3 – 0,9 мкм і 1,5 мкм із загасанням 0,15 – 0,6 Дб/км [130].

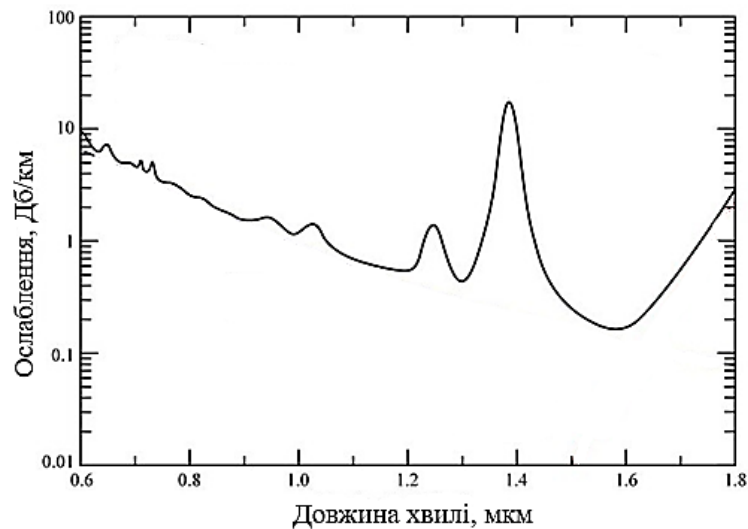


Рисунок 2.5 – Залежність коефіцієнту ослаблення для кварцового волокна

Метан має сильні смуги поглинання у другому (1310 нм) і третьому (1650 нм) вікнах прозорості оптичного волокна. Обидві спектральних області мають малий коефіцієнт ослаблення < 1 дБ/км і підходять для побудови дистанційних вимірювальних систем метану. Вибір конкретного діапазону залежить від сили лінії поглинання метану, а також від параметрів середовища, в якій безпосередньо будуть проводитися виміри.

2.4 Висновки по 2 розділу

Ефективна реєстрація метану можлива на сильних смугах поглинання метану у ближній і середній ІЧ області на 3,3 мкм (ν_3), 7,5 мкм (ν_4), 2,3 мкм, 1,6 мкм, 1,3 мкм.

Кожна із смуг досяжна лазерними джерелами, але існує ряд обмежень з точки зору технічних параметрів, доступності і вартості. Газові лазери *He-Ne*

на 3,39 мкм і CO 7,79 мкм складні в експлуатації і мають обмежений діапазон перебудови довжини хвилі і модуляції на рівні декількох кГц.

Застосування оптичних параметричних осциляторів і частотно-різницевих схем недоцільно враховуючи високу вартість і складність побудови вимірювальних схем на їх основі. Використання цих джерел зазвичай обмежене лабораторними умовами.

Лазерні діоди в середній ІЧ області (квантово-каскадні, міжзонно-каскадні) хоч і мають переваги в одномодовому режимі генерації, прийнятною потужністю, але мають високу вартість. Істотним недоліком лазерних діодів у ближній ІЧ області є несумісність з волоконно-оптичними лініями зв'язку.

Найбільш прийнятним рішенням для застосування у модуляційній лазерній спектроскопії є лазерні діоди у ближній ІЧ області на довжинах хвиль 1,31 мкм і 1,65 мкм, а саме одномодові РЗЗ і РБЗ лазерні діоди потужністю 1–10 мВт. Використання перших краще, оскільки діапазон плавної перебудови складає до 2 нм.

Найбільш прийнятною для реєстрації методом модуляційної лазерної спектроскопії є смуга $2\nu_3$ з силою окремих ліній більше $1,2 \cdot 10^{-21}$ см/мол. Вибір цієї смуги продиктований наступними чинниками:

1) присутність на порядок сильніших ліній поглинання метану порівняно із смугою поглинання метану 1,31 мкм;

2) довжина хвилі випромінювання співпадає з третім вікном прозорості оптичного волокна (0,2 дБ/км).

3. МЕТОД МОДУЛЯЦІЙНОЇ ЛАЗЕРНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

У розділі розглянуті загальні теоретичні основи абсорбційної спектроскопії, особливості спектру поглинання і чинники, що впливають на розширення спектральної лінії для газових середовищ. Розглянуто теоретичні основи методу модуляційної лазерної спектроскопії. Проведено математичне моделювання методу модуляційної лазерної спектроскопії.

3.1. Теоретичні положення абсорбційної спектроскопії

Здатність речовин до селективного поглинання є фундаментальною властивістю, що пов'язана з молекулярними енергетичними переходами. Безпосередньо абсорбційна спектроскопія заснована на інтерпретації і вимірі спектрів поглинання. Інтенсивність поглинання α , отже, і концентрація речовини може бути описана законом Бугера-Ламберта, що відображає експоненціальну залежність послаблення інтенсивності випромінювання в поглинаючому середовищі від шляху взаємодії.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\nu)LC} \quad (3.1)$$

де α – коефіцієнт поглинання на частоті ν , L – довжина поглинаючого середовища, C – концентрація речовини.

Характер поглинання і пов'язані з ним енергетичні переходи не носять дискретний характер. Навпаки, коефіцієнт поглинання α є функцією частоти і залежить від стану поглинаючого середовища. У спектроскопії газів ключовими чинниками, що впливають на функцію поглинання $\alpha(\nu)$ є температура T і тиск P [131]. Ці чинники істотним чином впливають на форму лінії поглинання, інтенсивність, зміщення піку поглинання за частотою.

Враховуючи вплив температури і тиску, функцію поглинання $\alpha(\nu)$ можна представити у вигляді:

$$\alpha(\nu) = \frac{PL}{kT} \sigma_\nu \quad (3.2)$$

де P – тиск, L – довжина оптичного шляху, k – постійна Больцмана, T – температура σ_ν – поперечний переріз поглинання ($\text{см}^2/\text{мол}$).

Показник σ_ν у свою чергу залежить від сили лінії поглинання S (дискретні значення енергії переходів) і функції розподілу інтенсивності $g(\nu)$

$$\delta_\nu = Sg(\nu) \quad (3.3)$$

Таким чином, в загальному вигляді, поглинання на частоті ν можна записати наступним чином:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp\left[-\frac{PLC}{kT} Sg(\nu)\right] \quad (3.4)$$

Сила лінії поглинання S – параметр, що має принципове значення при кількісних вимірах. Референтні значення сили лінії S_0 для температури $T_0=296\text{К}$ містяться спектроскопічних базах даних, таких, як *HITRAN* [107]. Проте, параметр S , як і функція розподілу інтенсивності $g(\nu)$ залежить від температури. Для розрахунку сили лінії поглинання в цьому випадку необхідно враховувати чинник Больцмана, вимушені емісійні ефекти і вібраційні, ротаційні часткові функції Q_V і Q_R [132].

$$S(T, P) = S_0 \frac{Q_V(T_0)Q_R(T_0)\exp(hcE_L/kT)}{Q_V(T)Q_R(T)\exp(hcE_L/kT_0)} \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu_c/kT)}{1 - \exp(-h\nu_c/kT_0)}, \quad (3.5)$$

де E_L – нижній енергетичний рівень переходу (разом з Q_V і Q_R представлений у базах даних HITRAN).

3.2. Форма лінії поглинання. Механізми розширення

Спектральні виміри вимагають врахування функції розподілу інтенсивності $g(\nu)$ спектральної лінії поглинання, що викликане розширенням. Механізми розширення різноманітні від природного розширення пов'язаного з невизначеністю Гейзенберга до ефекту Доплера і «розмивання» енергії переходу при зіткненнях молекул між собою [131]. Характер розширення, його величина представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Основні механізми розширення спектральних ліній

Розширення	Порядок, ГГц	Опис
Природне	атоми: 10^5-10^7	Спонтанне згасання збудженого стану
	Молекули: $10-10^3$	
Доплерівське	10^8-10^{10}	Неоднорідне розширення, викликане ефектом Доплера
Лоренцове	$3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$ при малих тисках, близько 1 мТор (істотно зростає із зростанням тиску)	Викликано зіткненням часток
Зіткнення із стінками	10^3-10^4	Викликано зіткненням часток із стінками кювети
Пролітне	10^3-10^4	Кінцевий час прольоту частки через промінь

Для коректного розрахунку контуру поглинання необхідно також встановити центр лінії поглинання ν_0 . Центральна частота лінії поглинання ν_0 лінійно зростає із зростанням тиску відносно свого положення ν'_0 , що відповідає нульовому тиску:

$$\nu_0 = \nu'_0 + \delta \frac{P}{P_0} \theta \quad (3.6)$$

Параметри ν'_0 і δ також містяться у базах спектроскопічних даних.

Як вже було сказано, поглинання, пов'язане з конкретним енергетичним переходом не носить дискретний характер, а має деякий розподіл в інтервалі довжин хвиль і викликане розширенням. Розширення спектральної лінії обумовлене трьома основними механізмами. По-перше, будь-яка спектральна лінія має природну ширину внаслідок невизначеності Гейзенберга. Величина цього розширення зневажливо мала порівняно з іншими ефектами розширення. Другим важливим ефектом є доплерівський зсув частоти за хаотичного теплового руху молекул, причому ансамбль молекул з різними векторами швидкості розмиватиме лінію поглинання в певному діапазоні довжин хвиль. Окрім того, зіткнення між молекулами призводить до зміни їх енергетичних рівнів, призводячи до так званого «зівштовхувальне» розширення.

Для атмосферних вимірів доміантними чинниками є доплерівське теплове розширення і лоренцове розширення. Переважання того або іншого типу розширення визначається передусім тиском.

Для відносно низьких тисків, менше 10^{-2} атм переважаючий вплив робить доплерівське розширення, що добре описується функцією Гауса:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \frac{2}{\gamma} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

де: α_0 – поглинання на центральній частоті, ν – частота, ν_0 – центральна частота лінії поглинання, γ – напівширина лінії поглинання.

Напівширина доплерівського контуру лінії γ визначається емпіричним виразом для газів:

$$\gamma = 7,1623 \cdot 10^{-7} \nu_0 \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

де: T – температура, M – молярна маса

При тисках вище 0,1 атм. переважаючий вплив робить лоренцове розширення. Форма контуру лінії поглинання при цьому досить точно описується функцією Лоренца :

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0 \gamma^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} \quad (3.9)$$

Значний вплив на величину розширення при зіткненні залежить від типу молекул. Зіткнення молекул одного типу (саморозширення) і зіткнення між різними молекулами може призводити до істотної відмінності величини розширення. Для спектроскопії в атмосферних умовах враховується, передусім, зіткнення молекул досліджуваного газу з молекулами N_2 , зважаючи на газовий склад повітря з переважанням азоту більше 78% об.. У загальному випадку напівширина лоренцевої функції поглинання розраховується з урахуванням обох типів зіткнень і їх пропорційного вкладу у визначення напівщини $\alpha_{L_a}^0$ і $\alpha_{L_s}^0$ з урахуванням тиску і температури :

$$\gamma = \left[(1 - C) \alpha_{L_a}^0 + C \alpha_{L_s}^0 \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \quad (3.10)$$

де $T_0=296K$, $\alpha_{L_a}^0$ и $\alpha_{L_s}^0$ а, також температурний коефіцієнт γ приведені в спектроскопічних базах даних, як *HITRAN*.

Поширеною функцією при описі розширення спектральної лінії поглинання є Функція Войгта. Ця функція є звертанням функцій Лоренца і Гауса і застосовується для узагальненого опису з присутністю доплерівського і лоренцового розширення.

$$f_\nu = \frac{1}{\sqrt{\pi}\gamma_D} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left[\frac{(\nu - \nu_0)}{\gamma_D - t} \right]^2 + \left(\frac{\gamma_L}{\gamma_D} \right)^2} dt \quad (3.11)$$

Функція Войгта набирає вигляду лоренцової функції при високому тиску і Гауса – при низькому. Також при описі форми лінії поглинання функцією Войгта враховується поправка для крил функції :

$$g_\nu = \frac{\nu \tanh(hc\nu/2kT)}{\nu_0 \tanh(hc\nu_0/2kT)} f_\nu \quad (3.12)$$

Вищеперераховані функції Гауса, Лоренца і Войта є основними при описі для поглинання від частоти $\Delta\alpha(\nu)$ для газів.

Слід зазначити, що в деяких випадках застосовуються інші функції, що дають точніший опис поглинання від частоти. Так для хвилевих чисел $<200 \text{ см}^{-1}$ хороший опис дає функція Ван Влек Вейскопфа у інших випадках досить точний узагальнений опис дає функція Войгта.

Часто спектр молекули має складний вигляд з великою кількістю ліній поглинання, розташованих близько один до одного. При розширенні окремо взятих ліній поглинання лінії можуть накладатися, призводячи до появи спектру складної форми. Окрім цього, в досліджуваному спектральному діапазоні можуть бути присутніми лінії інших газів. Таким чином, спектр i -тої лінії поглинання j -газу може бути розрахований за формулою:

$$\tau_v^{i,j} = \exp(-u^j \sigma_v^{i,j}) \quad (3.13)$$

Повне поглинання суміші можна представити як:

$$\tau_v = \prod_j \prod_i \tau_v^{i,j} = \exp(-\sum_j u^j \sum_i \sigma_v^{i,j}) \quad (3.14)$$

Таким чином, використовую формулу (3.14) можна моделювати реальне поглинання з урахуванням зовнішніх чинників, а також інших газових компонентів тих, що вносять вклад в загальний реєстрований спектр.

3.4 Виміри концентрації метану методом модуляційної лазерної спектроскопії

Для вирішення проблеми поліпшення екологічного стану довкілля, підвищення достовірності, надійності і оперативності моніторингу стану атмосфери і водних басейнів контрольованих територій найбільш прийнятним є метод модуляційної лазерної спектроскопії (МЛС). Суть методу полягає в модуляції довжини хвилі скануючого випромінювання, з подальшою реєстрацією амплітуди гармонік модуляції. Окрім зниження рівня $1/f$ шуму джерела із зростанням частоти, великою перевагою є характер реєстрованих величин.

Незважаючи на значний прогрес в розвитку техніки оптичної частотно-модульованої спектроскопії, теоретичні моделі розроблені і частково вивчені тільки для дворівневих систем. До таких систем відносяться і досліджувані в роботі атмосферні суміші на основі метану. У роботах [133,63] проаналізовано окремий випадок використання методу МЛС для виміру малих втрат в газі. Наближені співвідношення, що зв'язують коефіцієнт загасання $\alpha_0(\nu)$ концентрацію газу C і оптичну довжину вимірювального осередку L з

амплітудами перших трьох гармонік спектральної характеристики сигналу були отримані для випадку $\alpha = \alpha_0(\nu)CL \ll 1$. У цій роботі запропоновано і проаналізовано математичну модель методу модуляційної лазерної спектроскопії (МЛС), що враховує, лоренцову і гаусову форми кривих розподілу коефіцієнта поглинання в газовій суміші по частоті, а також вплив амплітудно-частотної характеристики випромінювання лазера $W_{0\text{лазер}}(\nu)$ на точність обрахування, як малих, так і великих сумарних втрат ($0.005 \leq \alpha = \alpha_0(\nu)CL \leq 1.5$) і концентрації газу C . Проаналізований вплив різних способів налаштування немодульованої частоти лазера в резонанс поглинання на точність обчислення втрат $\alpha = \alpha_{\text{розр}}$.

3.5 Основні теоретичні передумови

Інтенсивність ІЧ випромінювання на частоті ν при проходженні через поглинаюче середовище з коефіцієнтом поглинання $\alpha_0(\nu)$, концентрацією C , товщиною L описується законом Бугера-Ламберта-Бера :

$$W = W_{0\text{лазер}} \exp(-\alpha) = W_{0\text{лазер}} \exp[-\alpha_0(\nu)CL], \quad (3.15)$$

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

Даний варіант пов'язаний з поширенням лазерного випромінювання в середовищі, що має селективну поглинаючу складову. Практичний інтерес представляє випадок, коли частота лазерного випромінювання близька до частоти лінії поглинання. У таких умовах необхідно враховувати форму лінії поглинання. Функції, що описують розподіл коефіцієнта поглинання за

частотою в межах однієї спектральної лінії в газах, зокрема в метані, визначаються так званими процесами розширення спектральних ліній. Вид ліній поглинання залежить від температури, тиску і складу багатокомпонентної газової суміші. За відносно низьких тисках, менше 10^{-2} атм., основний вклад в спектральну ширину дає доплерівське розширення, що обумовлене тепловим рухом поглинаючих молекул, а лінія поглинання може бути описана кривою Гауса

$$\alpha_0(\nu) = \alpha_{рез} \cdot \exp\left[-\log_e 2((\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2)\right], \quad (3.16)$$

де: ν – частота лазерного випромінювання; ν_0 – частота лінії поглинання, що відповідає максимуму поглинання; $\alpha_{рез}$ – коефіцієнт поглинання на центральній частоті; γ – напівширина лінії поглинання на половинному рівні потужності.

Для більшості практичних випадків, пов'язаних з атмосферними вимірами, форма кривої лінії поглинання описується функцією Лоренца [105,131]:

$$\alpha_0(\nu) = \alpha_{рез} \gamma^2 / [(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2], \quad (3.17)$$

Ефект селективного поглинання лазерного оптичного випромінювання можна зареєструвати методом частотної модуляції. В цьому випадку частота лазерного випромінювання описується виразом:

$$\nu = \nu_1 + \nu_m \cos(\Omega t), \quad (3.18)$$

де: ν_1 – незбуджена частота випромінювання лазера; ν_m – амплітуда девіації частоти випромінювання лазера; Ω – частота модуляції.

Якщо модульоване лазерне випромінювання взаємодіє з поглинаючим середовищем, то з урахуванням співвідношення (3.18) коефіцієнт поглинання для профілів Гауса (3.16) і Лоренца (3.17) можна привести, відповідно, до виду (3.19) і (3.20):

$$\alpha_0(\beta, \delta, \nu) = \alpha_{рез} \cdot \exp\left[-\log_e 2(\beta + \delta \cos(x)^2)\right] \quad (3.19)$$

$$\alpha_0(\beta, \delta, \nu) = \alpha_{рез} / [(\beta + \delta \cos(\Omega t))^2 + 1] = \alpha_{рез} / [(\beta + \delta \cos x)^2 + 1], \quad (3.20)$$

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

У разі, коли нерівномірність амплітудно-частотної характеристики лазера носить лінійний характер (рис.3.1), потужність випромінювання, що фіксується фотоприймачем, може бути записана у виді [134].

$$W = W_{0,лазер} \alpha_{11}(\xi, x) \exp(-\alpha(\beta, \delta, \nu)) = W_{0,лазер} \alpha_{11}(\xi, x) \exp[-\alpha_0(\nu)CL], \quad (3.21)$$

де

$$a_{11}(\xi, x) = 1 - \delta \cdot \xi \cdot \cos(x) \quad (3.22)$$

або

$$a_{11}(\xi, x) = (1 - \delta \cdot \xi) + \frac{2 \cdot \delta \cdot \xi \cdot x \cdot x}{\pi \cdot |x|} \quad (3.23)$$

де ξ – відносна (при $W_{0,лазер} = 1$) зміна потужності лазера на напівширині лінії поглинання.

Добуток $\xi\delta = m$ чисельно дорівнює коефіцієнту модуляції лазерного випромінювання m на інтервалі свіпування $\pm \nu_m \xi$.

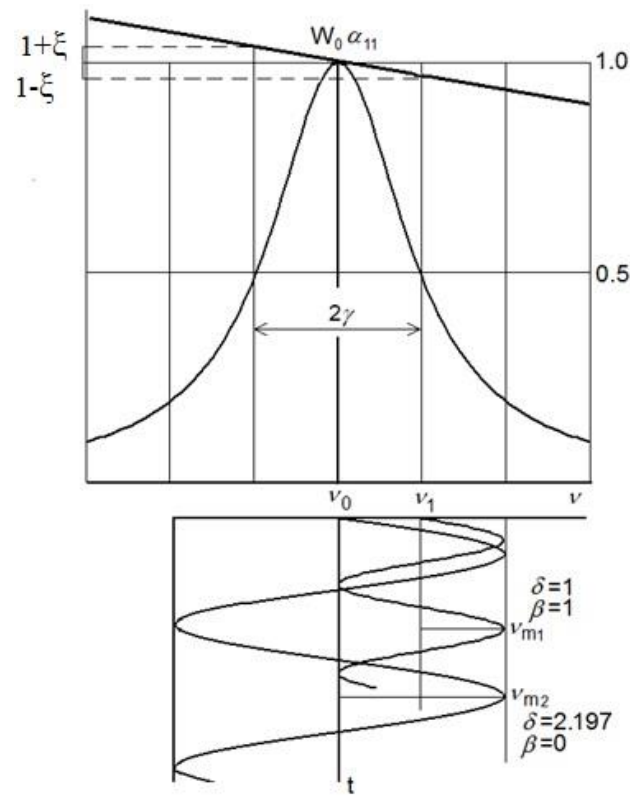


Рисунок 3.1 – Метод подвійної частотної модуляції

Вираз для потужності лазерного випромінювання (3.21) можна представити у вигляді розкладання в ряд Фур'є:

$$W(\beta, \delta, \nu) = W_{0\text{лазер}} \alpha_{11}(\zeta, x) \exp(-\alpha) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\Omega t), \quad (3.24)$$

а коефіцієнти a_n ряду Фур'є можуть бути вчислені по формулах Ейлера - Фур'є:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} W_{0\text{лазер}} \alpha_{11}(\zeta, x) \exp[-\alpha(\beta, \delta, \nu)] \cos(nx) dx, \quad (3.25)$$

Для визначення втрат в газі досить знати амплітуди нульової і перших трьох гармонік частотної модуляції [135].

У разі малих втрат $\alpha \ll 1$ і постійність потужності лазерного випромінювання $W_{0\text{лазер}} = \text{const}$ ($\zeta = 0$) визначення коефіцієнта поглинання газу $\alpha_{\text{розр}}$ (а в нашому випадку і концентрації газу C) зводиться до виміру нульової і другої гармоніки і обчислення $\alpha_{\text{розр}}$ по наближеній формулі (3.26), яка не залежить від вхідної потужності [136,137]:

$$\alpha_{\text{розр}} = \frac{1}{K(\delta)} \frac{a_2}{a_0} = \frac{\delta^2 \sqrt{1+\delta^2}}{2(2+\delta^2 - \sqrt{1+\delta^2})} \frac{a_2}{a_0}, \quad (3.26)$$

де a_2 і a_0 – друга і нульова гармоніки розкладання(3.26).

Якщо залежність потужності оптичного випромінювання від частоти не є величиною постійною ($\zeta \neq 0$) і описуються, наприклад, виразами (3.22) або (3.23), то величина втрат може бути розрахована за допомогою співвідношення (3.27):

$$\alpha_{\text{розр}} = \left[\frac{\delta^2 \sqrt{1+\delta^2}}{2(2+\delta^2 - 2\sqrt{1+\delta^2})} \right] \frac{\delta\zeta a_2(\beta)}{a_1(\beta)} \quad (2.37)$$

Необхідно відмітити, що значення непарних першої, або третьої гармонік при налаштуванні в резонанс ($\beta=0$) не дорівнює нулю. Ці вирази коректні у випадку, коли частота незбуреного лазерного випромінювання співпадає з центральною частотою (максимумом) лінії поглинання середовища ($\beta=0$).

3.6 Математичне моделювання методу МЛС

При використанні співвідношень (3.26–3.27) принципово важливим є забезпечення точного збігу частоти лінії максимального поглинання газу з немодульованою частотою генерації лазера. При перебудові частоти лазера

критерієм оцінки такого збігу може бути: рівність нулю амплітуд непарних першою або третьою гармонік ($a_1(\beta) = 0$, $a_3(\beta) = 0$) [138], налаштування за максимумом потужності (3.21) немодульованого сигналу на виході поглинаючої середи, або налаштування по максимуму другої гармоніки [134,139].

За формулами (3.24–3.25) для випадку постійності потужності лазерного випромінювання $W_{0,лазер} = \text{const}$ ($\xi = 0$) були обчислені залежності амплітуд непарних першої a_1 і третьої a_3 гармонік для гаусових і лоренцових профілів лінії поглинання від розлаштування β при відносних амплітудах девіації частоти ($\delta = 1, 2$) і значеннях коефіцієнта втрат $\alpha = 0,005, \alpha = 0,5, \alpha = 1,5$. Результати розрахунків для лоренцових профілів лінії поглинання приведені на рис. 3.2.

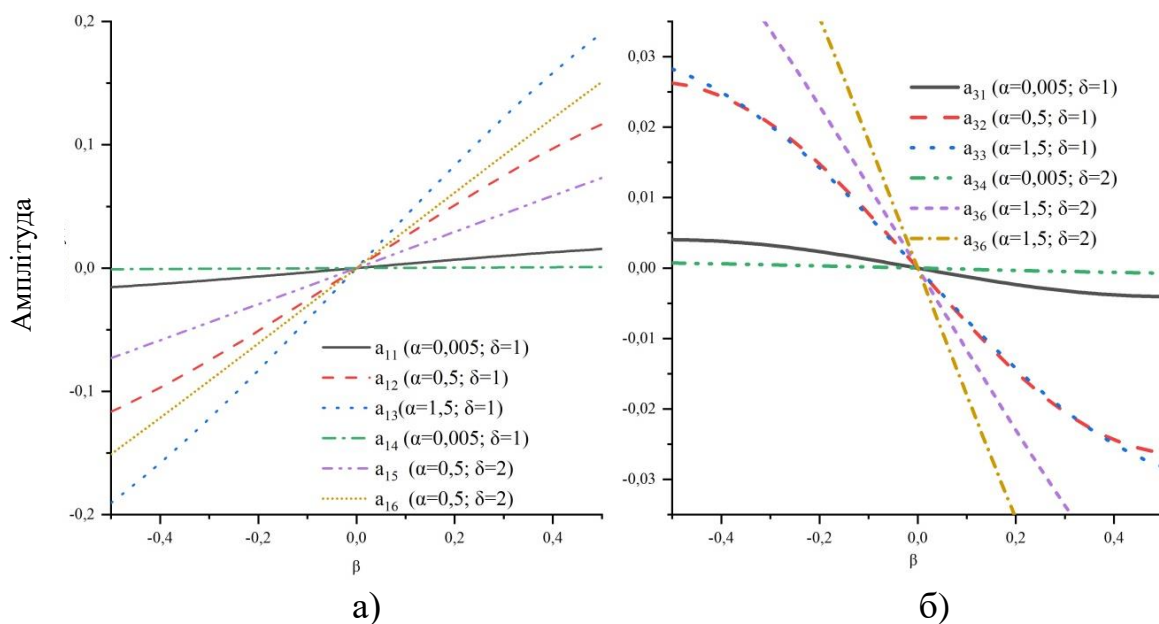


Рисунок 3.2 – Залежність амплітуд першої (а) і третьої (б) гармоніки лоренцових профілів лінії поглинання від α і δ

Як видно з рис.3.2 (а, б) при $\xi = 0$ і $\beta = 0$ амплітуди непарних гармонік дорівнюють нулю як при малих, так і великих втратах і амплітудах свіпування. Проте крутизна залежності амплітуд непарних гармонік від розлаштування β різко зростає зі збільшенням втрат α що дозволяє спростити налаштування

частоти лазера на частоту максимуму поглинання. Такий же характер залежностей спостерігається для розподілу Гауса. Слід зазначити, що при малих втратах доцільно використати селективний підсилювач, оскільки при налаштуванні доводиться працювати з малим рівнем сигналу, що слабо змінюється поблизу резонансу поглинання $\beta \approx 0$. Крім того, зміни рівня потужності можуть виявитися співставними з рівнем нестабільності оптичного випромінювання лазера, що може привести до значних похибок вимірів.

Для гаусових і лоренцових профілів по формулі (3.26) був проведений розрахунок загасання $\alpha_{розр}$ і дана оцінка залежності методичної похибки ζ (%) ($\zeta = 1 - \alpha_{розр} / \alpha$) розрахунку коефіцієнта згасання від величини згасання α_i при $\beta = 0$ і відносних амплітудах свіпування $\delta = 1, 2, 3$. Результати розрахунків приведені в табл. 3.2–3.3

Таблиця 3.2 – Залежності $\alpha_{розр}(\alpha, \delta)$ і $\zeta(\alpha, \delta)$ (розподіл Гауса)

	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.5$	$\alpha=1$	$\alpha=1.5$
$\alpha_{iрозр} / \delta_i$	$\alpha_{1розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{2розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{3розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{4розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{5розр} / \zeta, \%$
$\delta_1 = 1$	0,051/2	0,102/2	0,509/1,8	1,07/7	1,488/8
$\delta_2 = 2$	0,064/28	0,127/27	0,612/22,4	1,161/16,1	1,639/9,2
$\delta_3 = 3$	0,059/18	0,117/17	0,548/9,6	1,008/0,8	1,378/8,1

Таблиця 3.3 – Залежності $\alpha_{розр}(\alpha, \delta)$ і $\zeta(\alpha, \delta)$ (розподіл Лоренца)

	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,1$	$\alpha=0,5$	$\alpha=1$	$\alpha=1,5$
$\alpha_{iрозр} / \delta_i$	$\alpha_{розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{розр} / \zeta, \%$	$\alpha_{розр} / \zeta, \%$
$\delta_1 = 1$	0,05/0	0,1/0	0,494/1,2	0,972/2,8	1,423/5,1
$\delta_2 = 2$	0,05/*0	0,099/1	0,48/4	0,915/8,5	1,305/10
$\delta_3 = 3$	0,05/0	0,099/1	0,47/6	0,882/11,8	1,239/17,4

Було показано, що методична похибка вимірів в усьому діапазоні $\alpha = 0,05 - 1,5$ для кривих поглинання газу, що відповідають розподілам Гауса і Лоренца не перевищує, відповідно, 8% і 5,1%, а мінімальні похибки не більше 2% і 1,2% забезпечуються при малій девіації частоти $\delta \sim 1$ і довжині вимірювальної кювети, при якій сумарні втрати α складають близько 0,05 – 0,5. Таким чином, у разі постійності потужності лазерного випромінювання при

лоренцовим, або гаусовому розподілі частотної залежності α_0 вимір концентрації метану діапазоні 0,005 – 1,5 доцільно проводити використовуючи вимірювальні кювети, що забезпечують сумарні втрати α близько 0,05 – 1. Бажано, при цьому, щоб відносні амплітуди свіпання була близька до 1. Такий режим вимірів забезпечується додатковою стабілізацією амплітудно-частотної (АЧХ) залежності потужності лазера, наприклад, за допомогою електро-або акустооптичного модулятора, що включений в ланцюг зворотного зв'язку лазера.

Було проаналізовано вплив АЧХ лазера для лоренцової та гаусової ліній поглинання в газі на точність визначення розрахункових значень втрат. Для типових напівпровідникових лазерних діодів ІЧ діапазону відносна зміна потужності лазера ξ (рис. 3.1) на напівширині лінії поглинання γ може складати порядку $\xi = 0,05 - 0,075$ ($\xi \sim 0,05$ – середнє значення для типових РЗЗ напівпровідникових лазерних діодів). Було встановлено, що навіть при незначній нерівномірності АЧХ лазера $\xi \sim 0,05$ перша і третя гармоніки (рис 3.3 а, б) не обертаються в нуль при налаштуванні в резонанс поглинання ($\beta = 0$) і рівність нулю непарних гармонік не може бути критерієм точного налаштування частоти лазера на частоту максимуму поглинання в газі. Крім того, у випадків малих втрат ($\alpha \leq 0.1$, рис. 3.3, а) амплітуди перших гармонік $a1(\beta)$ не звертається в нуль при допустимих значеннях розлаштування β .

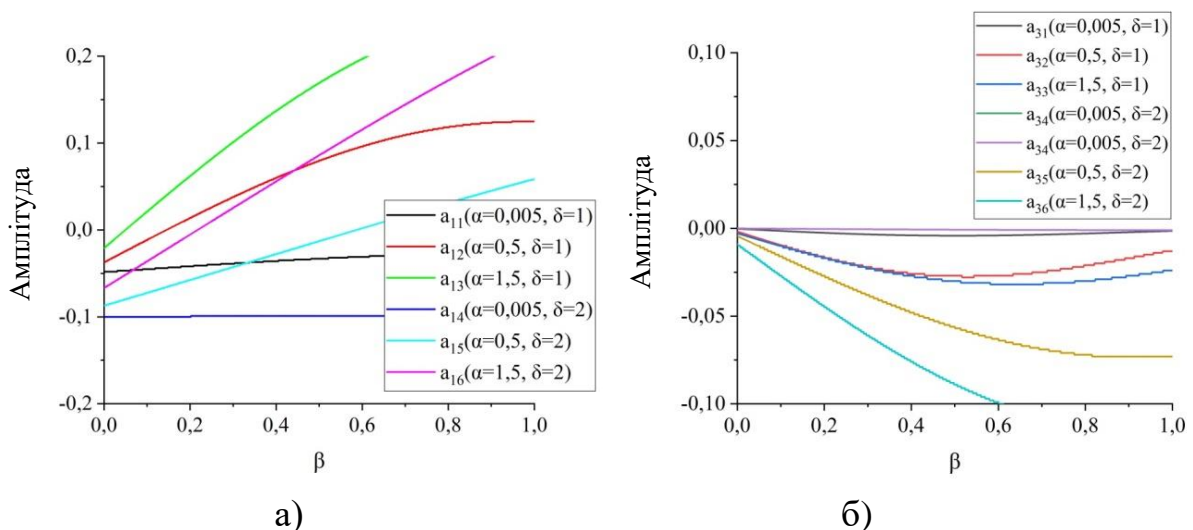


Рисунок 3.3(а, б) – Амплітуди (а) перших і (б) третіх гармонік при нерівномірності АЧХ лазера $\xi \sim 0.05$

Були проведені розрахунки залежностей методичної похибки ζ ($\beta, \alpha, \delta, \xi$) обчислення втрат $\alpha_{розр}$, виконані за формулою (3.27), від розлаштування частоти лазера β при значеннях сумарних втрат в газі $\alpha = 0,005 - 1,5$, амплітудах свіпівання ($\delta = 1 - 3$) і значеннях неоднорідності АЧХ лазера $\xi = 0,075, \xi = 0,05, \xi = 0,005$. Результати розрахунків для лоренцового профілю α_0 приведені на рис 3.4 (а, б).

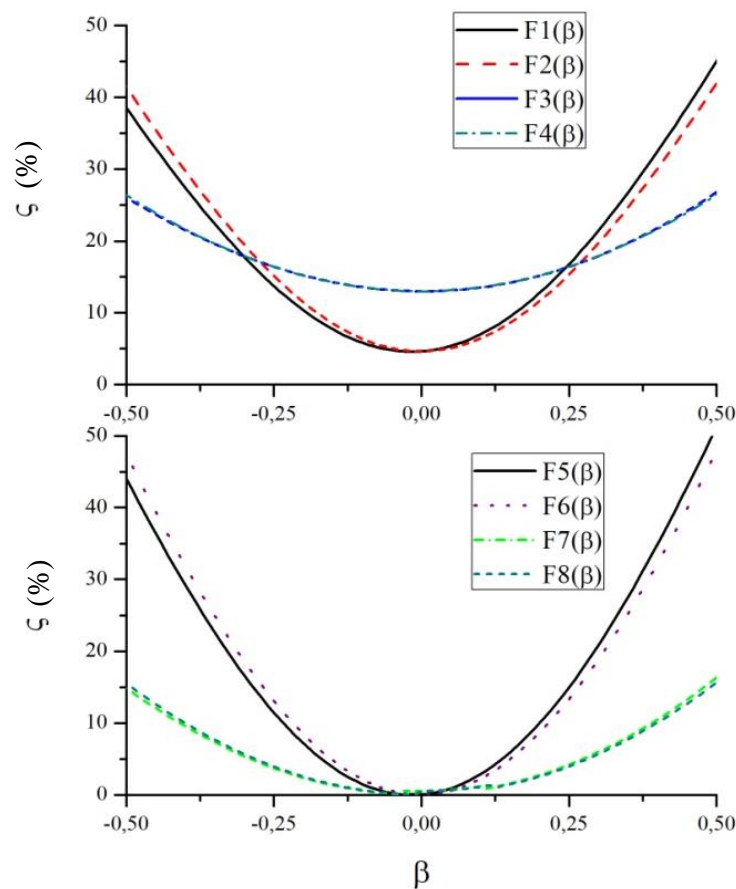


Рисунок 3.4 (а, б) – Залежностей методичної похибки ζ ($\beta, \alpha, \delta, \xi$) для лоренцового профілю поглинання: F1($\alpha=1,5; \delta=1; \xi=0,075$), F2($\alpha=1,5; \delta=1; \xi=0,005$), F3($\alpha=1,5; \delta=2; \xi=0,075$), F4($\alpha=1,5; \delta=2; \xi=0,005$), F5($\alpha=0,005; \delta=1; \xi=0,075$), F6($\alpha=0,005; \delta=1; \xi=0,005$), F7($\alpha=0,005; \delta=2; \xi=0,075$), F8($\alpha=0,005; \delta=2; \xi=0,005$)

Встановлено, що в межах перебудови $0,5 \leq \beta \leq 0,5$ залежність $\zeta(\beta)$ носить параболічний характер з мінімальним значенням похибки ($\leq 5\%$ при негативних значеннях $\beta \approx 0,01$). Найменша похибка ($\zeta \approx 0$) досягається при

малих значеннях амплітуд девіації ($\delta = 1$) і вимірюваних втратах $\alpha \leq 0.1$. При збільшенні δ до 2 (криві F 3, 4) і втрат $\alpha \geq 0,5$ спостерігається зростання похибки до 15%. Слід зазначити, що похибка розрахунків слабо залежить від величини неоднорідності ξ .

Було проаналізовано вплив різних способів встановлення частоти лазера в резонанс поглинання середовища на методичну похибку $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ розрахунку втрат $\alpha_{розр}$. Розглядалися наступні критерії налаштування: а) за рівністю нулю амплітуд непарних першою або третьою гармонік ($\alpha_1(\beta)=0$, $\alpha_3(\beta)=0$); б) за максимумом потужності немодульованого сигналу на виході вимірювального осередку ($dW(\beta, \delta)/d\beta=0$); в) за максимумом другої гармоніки ($d\alpha_2/d\beta=0$). Результати розрахунків методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ по формулі 2.12 для лоренцового профілю приведені в Таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 - Залежність методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$, при $\xi_1=0.05, \xi_2=0.075$

α_i		$\alpha=0.005$		$\alpha=0.05$		$\alpha=0.1$		$\alpha=0.5$		$\alpha=1$		$\alpha=1.5$	
		ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
а) $\alpha_1(\beta_1)=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	нк	нк	6,2	12,4	4,1	5,9	5,3	2
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	нк	нк	25	51	14	21	16	19
а) $\alpha_3(\beta)=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	0	-	0	0	0	0	1,2	1,2	2,9	3,4	4,8	5
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	0	0	1	1	44.	44.	88,6	88,7	13	13
б) $dW(\beta, \delta) / d\beta=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	2	нк	2	2	3	3,1	4,8	4,8
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	7	нк	4,2	4,2	8,5	8,5	13	13
в) $d\alpha_2 / d\beta=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	0	0	0	0	0	0	0	1,2	2,8	2,8	4,6	4,7
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	0	0	1	1	4	4	8,5	8,5	13	13

Як видно з таблиці. 3.4, для нерівномірності $\xi = 0,05$ і малій девіації $\delta = 1$ виміру загасання при налаштуванні частоти лазера за критерієм а (по першій гармоніці) можливі тільки в інтервалі втрат $\alpha = 0,5-1,5$, при цьому

методичні похибки розрахунків $\zeta_i\%$ складають 4% – 6%. При збільшенні δ до 2 похибка зростає, відповідно, до 25 %. Необхідно відмітити, що при вимірах α в інтервалі втрат $\alpha = 0,005 - 1$ перша гармоніка асимптотично наближається до нуля, але не перетворюється на нуль (нк – нема кореня) і налаштування в резонанс неможливе. За більшої нерівномірності $\xi = 0,075$ перша гармоніка перетворюється на нуль також тільки при $\alpha = 0,5 - 1,5$ для $\delta_2 = 1 - 2$. Незначна похибка близько 2% – 12% забезпечується при малих амплітудах свіпування ($\delta \approx 1$) і відносно великих рівнях втрат $\alpha = 1 - 1,5$. Значне зростання похибки ($> 50\%$) пояснюється значним розладом частоти β , тому недоцільно працювати з $\delta > 2$.

Методична похибка може бути істотно знижена при встановленні частоти лазера за третьою гармонікою ($\alpha_3(\beta_3) = 0$). Так при малих нерівномірності $\xi = 0,05$ і $\delta = 1$ похибка розрахунків складає 1,2% – 4,8% (для $\alpha_1 = 0,5 - 1,5$). При втратах $\alpha \leq 0,05$ спостерігається практично повний збіг результатів ($\zeta = 0\%$), проте проведення вимірів стає складним із-за малих амплітуд сигналу. При збільшенні відносної девіації δ до 2 – 3 похибка зростає до 13 – 18%. Аналогічний порядок залежностей $\zeta(\alpha, \delta)$ спостерігаються при великих нерівномірностях: $\xi = 0,075$.

При встановленні частоти лазера за максимумом немодульованої потужності при малих втратах $\alpha \leq 0,5$ ($\xi = 0,05$) і $\alpha \leq 0,1$ ($\xi = 0,075$) корені рівняння $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$ відсутні і встановлення частоти лазера неможлива. Методична похибка розрахунків складає $\zeta = (2 - 4)\%$ (для $\xi = 0,05$) і $\zeta = (7 - 13)\%$ (для $\xi = 0,075$).

При встановленні частоти лазера в резонанс поглинання по максимуму другої гармоніки $d\alpha_2 / d\beta = 0$ похибка ζ практично не залежить від міри неоднорідності ξ , але погіршується зі збільшенням як амплітуди свіпування, так і величини вимірюваних втрат α і лежить в межах від ~ 0 до 13% .

Були проаналізовані залежності похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$, виконані по формулі (3.27) від розлаштування лазера β при значеннях

сумарних втрат в газі $\alpha = 0,005 - 1,5$, амплітудах свіпування $\delta = 1, \delta = 2$ і значеннях неоднорідності $\xi = 0,075, \xi = 0,05, \xi = 0,005$. Результати розрахунків для лоренцовського профілю α_0 приведені на рис 3.5 (а, б).

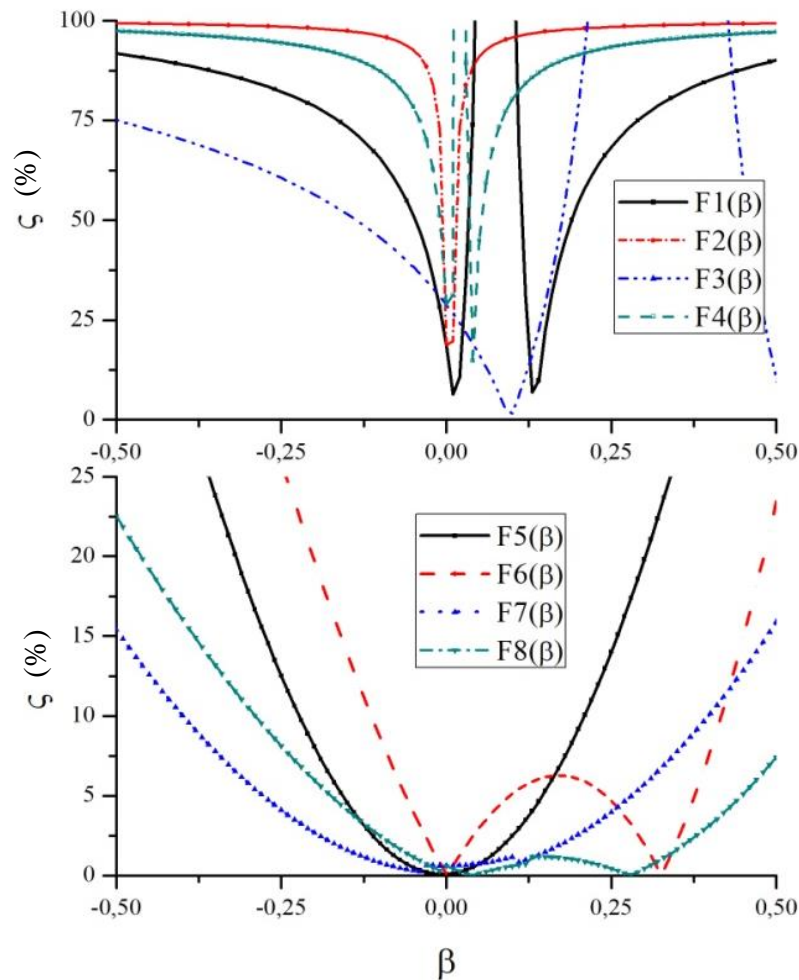


Рисунок 3.5 (а, б) – Залежності похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$ для лоренцевого профілю поглинання: $F1(\alpha = 1,5; \delta = 1; \xi = 0,075)$, $F2(\alpha = 1,5; \delta = 1; \xi = 0,005)$, $F3(\alpha = 1,5; \delta = 2; \xi = 0,075)$, $F4(\alpha = 1,5; \delta = 2; \xi = 0,005)$, $F5(\alpha = 0,005; \delta = 1; \xi = 0,075)$, $F6(\alpha = 0,005; \delta = 1; \xi = 0,005)$, $F7(\alpha = 0,005; \delta = 2; \xi = 0,075)$, $F8(\alpha = 0,005; \delta = 2; \xi = 0,005)$

Було показано, що при $0,5 \leq \beta \leq 0,5$ залежність $\zeta(\beta)$ має два чітко виражених мінімуми. Положення першого ($\beta \approx 0,01$) слабо залежить від величини аналізованих втрат, міри неоднорідності АЧХ і амплітуди свіпування, при цьому погрішність ζ в ньому не перевищує 15%. Положення другого

мінімуму критичне до змін δ і α , зміщується в позитивну область розлаштування і при зниженні α від 1,5 до 0,3 величина β складає $\beta \approx 0,67$ (для $\delta = 1$) і $\beta \approx 1,2$ (для $\delta = 2$). При втратах $\alpha \leq 0.3$ спостерігається зворотнє зміщення і зближення другого і першого мінімумів, а при $\alpha \approx 0.005$ їх збіг. Залежність $\zeta(\beta)$, при цьому, носить параболічний характер. Між двома мінімумами залежність $\zeta(\beta)$ носить резонансний характер з максимальними значеннями ξ при відносно великих втратах $\alpha = 1.5 - 0.5$, що перевищують 10^3 .

Були проведені розрахунки методичної похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$ за формулами (3.27) і трьом критеріям (а, б, в) налаштування частоти лазера в резонанс поглинання. Результати розрахунків для лоренцового профілю приведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Залежність методичної погрішності $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ для лоренцового профілю при $\xi_1 = 0,05$, $\xi_2 = 0,075$

α_i		$\alpha = 0.005$		$\alpha = 0.05$		$\alpha = 0.1$		$\alpha = 0.5$		$\alpha = 1$		$\alpha = 1.5$	
		ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
а) $\alpha_3(\beta) = 0$													
$\delta = 1$	$\xi_i\%$	0	нк	1,8	1,9	4,1	4,2	19,6	19,6	38	38	54	54
$\delta = 2$	$\xi_2\%$	0	0	1,8	1,9	3,6	3,7	16,6	16,6	30,5	30,5	42	42
б) $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$													
$\delta = 1$	$\xi_i\%$	нк	нк	нк	нк	34	нк	42	41	31	32	23	22
$\delta = 2$	$\xi_2\%$	нк	нк	нк	нк	43	нк	3,4	3,4	14	14	23	23
в) $d\alpha_2 / d\beta = 0$													
$\delta = 1$	$\xi_i\%$	0.6	0	2	2	10	3	15,5	14,8	29,4	29,6	44,4	44
$\delta = 2$	$\xi_2\%$	0	0	2	2	3	3	12,6	12,6	24,5	24	34,8	35

При налаштуванні частоти лазера по максимуму немодульованого сигналу значення β лежать в позитивній області ($\beta \geq 0$) поблизу резонансів поглинання, а методична похибка розрахунків ζ складає 22 – 43%.

При налаштуванні лазера в резонанс поглинання по максимуму другої гармоніки $d\alpha_2 / d\beta = 0$ погрішність розрахунків по співвідношенню (3.27) в 3 – 10 більше ніж по формулі (3.26), що враховує нульову і другу гармоніки. У інтервалі вимірюваних втрат α від 1,5 до 0,005 похибка ζ зменшується з 44%

до $\sim 0\%$ при $\delta = 1$ і з 44% до 35% при $\delta = 2$.

У разі встановлення частоти лазера в резонанс поглинання за рівністю нулю третьої гармоніки $a_3(\beta) = 0$ розрахунок втрат за формулою (3.27) недоцільний, оскільки пов'язаний з великими методичними похибками. Так, для $\delta = 1 - 2$ і втрат $\alpha = 1,5$ і $\alpha = 0,05$ похибка ζ складає 54% і 2% відповідно.

Аналогічно було проаналізовано залежності методичних похибок $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ при використанні формул 3.26 – 3.27 для профілю Гауса коефіцієнта згасання. Результати розрахунків приведені, відповідно, на рис 3.6 (а, б) і 3.7(а, б).

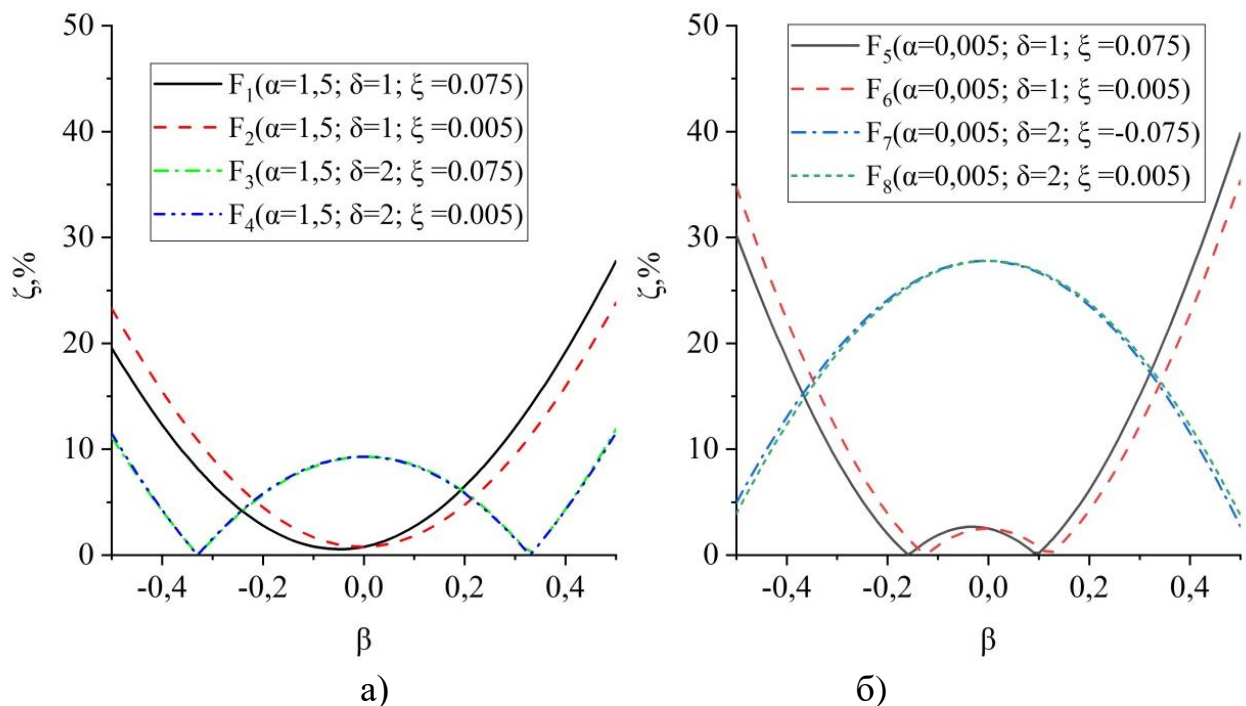
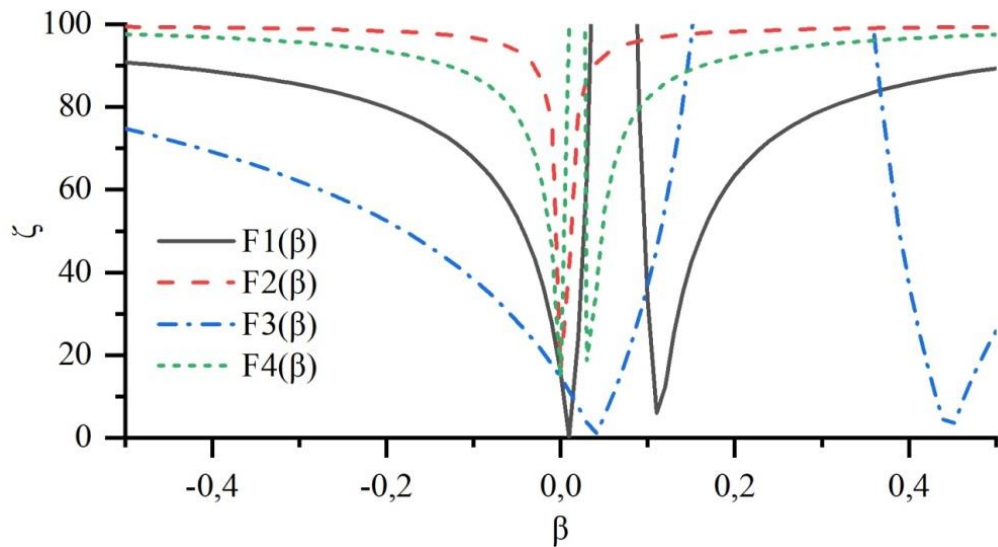
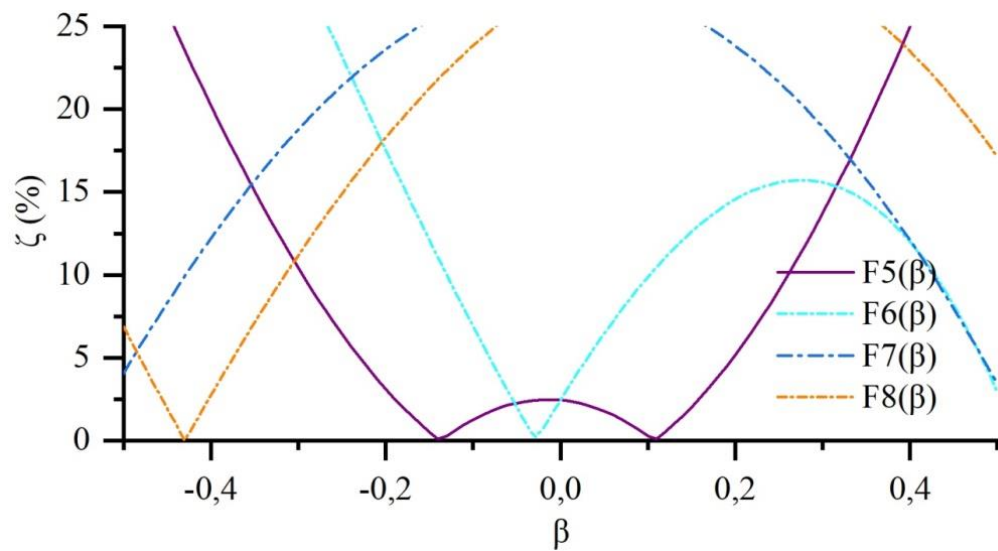


Рисунок 3.6 (а, б) – Залежності похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ розрахунку втрат $\alpha_{розр}$ для профілю поглинання Гауса: $F_1(\alpha=1,5; \delta=1; \xi=0,075)$, $F_2(\alpha=1,5; \delta=1; \xi=0,005)$, $F_3(\alpha=1,5; \delta=2; \xi=0,075)$, $F_4(\alpha=1,5; \delta=2; \xi=0,005)$, $F_5(\alpha=0,005; \delta=1; \xi=0,075)$, $F_6(\alpha=0,005; \delta=1; \xi=0,005)$, $F_7(\alpha=0,005; \delta=2; \xi=0,075)$, $F_8(\alpha=0,005; \delta=2; \xi=0,005)$



а)



б)

Рисунок 3.7 (а, б) – Залежності похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \zeta)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$ для профілю гауса поглинання: $F1(\alpha = 1,5; \delta = 1; \zeta = 0,075)$, $F2(\alpha = 1,5; \delta = 1; \zeta = 0,005)$, $F3(\alpha = 1,5; \delta = 2; \zeta = 0,075)$, $F4(\alpha = 1,5; \delta = 2; \zeta = 0,005)$, $F5(\alpha = 0,005; \delta = 1; \zeta = 0,075)$, $F6(\alpha = 0,005; \delta = 1; \zeta = 0,005)$, $F7(\alpha = 0,005; \delta = 2; \zeta = 0,075)$, $F8(\alpha = 0,005; \delta = 2; \zeta = 0,005)$

Як видно з рис. 3.6 (а, б) при обліку нульової і другої гармонік (формула 3.26) при малих амплітудах девіації ($\delta = 1$) характер залежності $\zeta(\beta)$ також, як і при розподілі Лоренца носить параболічний характер. При $\beta \approx 0$ спостерігаються два мінімуми ($\beta_{\min} = \pm 0,1$, $\zeta \sim 0$), а максимальне значення ζ

між ними не перевищує 3%. При $\delta = 2$ проміжок між мінімумами збільшується до $\beta_{\min} \approx 0,5$, а методична похибка ζ в проміжку зростає до 8% для $\alpha = 1,5$ і до 28% для $\alpha = 0,005$. При малих втратах $\alpha \leq 0,1$ величина методичної похибки практично не залежить від міри неоднорідності ξ і величини втрат α .

Необхідно відмітити, що залежність $\zeta(\beta)$ симетрична відносно β . Тому на точність розрахунків втрат практично не впливає знак величини розлаштування β .

Характер залежностей $\zeta(\beta)$ для профілів Гаусу, при обліку першої і другої гармонік (формула 3.27) подібний лоренцовим. Також спостерігається два чітко виражених мінімуму. Положення першого ($\beta_1 \approx 0,01$) слабо залежить від величини аналізованих втрат і величини неоднорідності. Положення другого мінімуму β_2 критично до амплітуди світування і величині вимірюваних втрат. При великих втратах $0,5 \leq \alpha \leq 1,5$ характер залежності в проміжку між мінімумами носить резонансний характер, величина похибки може перевищувати 100%. У разі малих втрат $\alpha \leq 0,1$ і неоднорідності АЧХ $0,075 \geq \zeta \geq 0,05$ положення мінімумів симетричне відносно $\beta \approx 0$, а залежність $\zeta(\beta)$ подібна до обернутої параболи. Для незначних неоднорідностей $\xi = 0,005$ така закономірність спостерігається тільки для $\alpha = 0,005$, а для $0,005 \leq \alpha$ – різкий резонанс з $\zeta \approx 10^3$. Використання співвідношення (15) в цьому випадку неприпустимо.

Таким чином, при виборі методики вимірів доцільно використовувати такий спосіб налаштування немодульованої частоти лазера на частоту максимуму поглинання, щоб величина розлаштування β знаходилася в негативній області і була близька до нуля.

По формулах (3.26 і 3.27) були проведені розрахунки методичної похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{\text{розр}}$ по трьох (а, б, в) критеріях налаштування частоти лазера в резонанс поглинання. Результати розрахунків для гасового профілю приведені в таблиці 3.6 і 3.7.

Таблиця 3.6 - Залежність методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ для гаусового профілю при $\xi_1=0.05, \xi_2=0.075$ (співвідношення 2.12)

α_i		$\alpha=0.005$		$\alpha=0.05$		$\alpha=0.1$		$\alpha=0.5$		$\alpha=1$		$\alpha=1.5$	
		ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
а) $a_1(\beta_1)=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	нк	нк	1.2	4.8	0.2	1.3	1.2	1.7
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	нк	нк	26	22	10.7	3.9	6.7	3.6
а) $a_3(\beta)=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	0	-	2	0	2	2	1.8	0	0.5	0.6	8.9	9.8
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	28	0	27	27	22	14.8	15.7	15.5	9	8.4
б) $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	26	нк	0.4	0.2	0.3	0	1	5.7
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	10	нк	22	22	16	16	9.2	9.2
в) $da_2 / d\beta = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	0.3	2.6	2	2	0	3	1.6	2	0.7	0.7	1.9	1
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	0	0	1	1	4	4	8.5	8.5	13	13

Таблиця 3.7 - Залежність методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ для профілю Гауса при $\beta_1 = 0.05, \beta_2 = 0.075$. (співвідношення 2.13)

α_i		$\alpha=0.005$		$\alpha=0.05$		$\alpha=0.1$		$\alpha=0.5$		$\alpha=1$		$\alpha=1.5$	
		ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
а) $a_3(\beta) = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	25	25	22	22	1.4	1.5	22	19.5	34	36
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	1.06	1.29	4.5	4.9	34	34	67	66	88	53
б) $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	102	нк	142	102	118	116	102	101
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	43	нк	0.6	нк	13	1	1	1
в) $da_2 / d\beta = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	26	24	26	12.6	24	24	8.8	8.8	8.7	8.1	3.6	22
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	2	0	0	2	2	23.6	28.4	19	52	66	79

Як видно з таблиць 2.5 – 2.6 при розрахунках втрат $\alpha_{розр}$ доцільно використовувати нульову і другу гармоніки (співвідношення 2.12) і критерії налаштування частоти лазера на максимум поглинання а(третя гармоніка) і в. У разі реалізації режиму малих амплітуд ($\delta \sim 1$) методичні похибки і не перевищують 5%. Інші критерії налаштування не забезпечують виміру в усьому

діапазоні $\alpha = 0,005 - 1,5$ (немає кореня – нк) або пов'язані з великими методичними похибками.

При використанні першої і другої гармонік (співвідношення 3.27) тільки критерій (в) при вимірах малих втрат $\alpha \leq 0,1$ забезпечує мінімальні похибки $\zeta \sim 2\%$. Використання критеріїв (а, б), або не забезпечує виміру в усьому діапазоні втрат, або пов'язаний з великими погрішностями вимірів.

3.7 Висновки по 3 розділу

1. Запропонована і проаналізована математична модель методу модуляційної лазерної спектроскопії (МЛС), що враховує, лоренцову і гаусову форму кривих розподілу коефіцієнта поглинання в газовій суміші за частотою, а також вплив амплітудно-частотної характеристики випромінювання лазера $W_{0\text{лазер}}(\nu)$ на точність обчислення, як малих, так і великих сумарних втрат $\alpha = \alpha_0(\nu)CL$ ($0,005 \leq \alpha_0(\nu)CL \leq 1,5$) і концентрації газу C . Проаналізований вплив різних способів встановлення немодульованої частоти лазера в резонанс поглинання середовища на точність обчислення втрат $\alpha = \alpha_{\text{розр}}$.

2. У випадку гаусових і лоренцових профілів і постійності АЧХ лазера ($W(\nu) = \text{const}, \xi = 0$) були вчислені значення коефіцієнтів рядів Фур'є і методичних похибок $\zeta = 1 - \alpha_{\text{розр}} / \alpha$ при відносних амплітудах девіації $\delta = 1,2,3$ і втратах $0,005 \leq \alpha \leq 1,5$. Показано, що при $\xi = 0$ амплітуди непарних гармонік перетворюються на нуль при точному налаштуванні на резонанс ($\beta = 0$), як при малих, так і великих втратах і амплітудах свіпування. Проте крутизна залежності амплітуд непарних гармонік від розлаштування β різко зростає зі збільшенням втрат α . Збільшення крутизни дозволяє спростити налаштування частоти лазера на частоту максимуму поглинання. Методичні похибки в усьому діапазоні $\alpha = 0,05 - 1,5$ не перевищують, відповідно, 8% і 5,1%, а мінімальні похибки не більше 2% і 1,2% забезпечуються при малій девіації частоти $\delta \sim 1$ і

довжині вимірювальної кювети, при якій сумарні втрати α складають близько 0,05 – 0,5.

Таким чином, у разі постійності потужності лазерного випромінювання при лоренцовської або гаусівської частотної залежності α_0 вимір концентрації метану діапазоні 0,005 – 1,5 доцільно проводити, використовуючи вимірювальні кювети, що забезпечують сумарні втрати α близько 0,05 – 1. Бажано, при цьому, щоб відносні амплітуди свіпування були близькі до 1. Такий режим вимірів забезпечується додатковою стабілізацією амплітудно-частотної (АЧХ) залежності потужності лазера, наприклад, за допомогою електро-або акустооптичного модулятора, що підключений в ланцюг зворотного зв'язку лазера.

3. Було проаналізовано вплив АЧХ лазера. Встановлено, що навіть при незначній нерівномірності АЧХ лазера $\xi \sim 0,005$ (середнє значення для типових напівпровідникових РЗЗ лазерних діодів $\xi \sim 0,05$) перша і третя гармоніки не обертаються в нуль при налаштуванні в резонанс поглинання ($\beta = 0$) і рівність нулю непарних гармонік не може бути критерієм точного налаштування частоти лазера на частоту максимуму поглинання в газі. Крім того, у випадку малих втрат ($\alpha \leq 0,1$, рис 2.3, а) амплітуди перших гармонік $a_1(\beta)$ не дорівнюють нулю за допустимих значеннях розлаштування β .

4. Для лоренцовського профілю α_0 були проведені розрахунки залежностей методичної погрішності $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$, виконані по формулі (3.26), від розлаштування частоти лазера β при показниках сумарних втрат в газі $\alpha = 0,005 - 1,5$, амплітудах свіпування $\delta = 1 - 3$ і значеннях неоднорідності АЧХ лазера $\xi = 0,075$, $\xi = 0,05$, $\xi = 0,005$. Встановлено, що в межах перебудови $0,5 \leq \beta \leq 0,5$ залежність $\zeta(\beta)$ носить параболічний характер з мінімальним значенням похибки $\zeta \leq 5\%$ при негативних значеннях $\beta \approx 0,01$. Найменша похибка ($\zeta \approx 0$) забезпечується при малих значеннях амплітуд девіації ($\delta = 1$) і вимірюваних втратах $\alpha \leq 0,1$. При збільшенні δ до 2 (криві F 3,4) і втрат $\alpha = 0,5 - 1,5$ при $\beta \approx 0$ спостерігається зростання похибки до 15%. Слід зазначити, що похибка розрахунків слабо залежить від величини неоднорідності.

5. Аналізувався вплив наступних способів установки частоти лазера в резонанс поглинання середовища на методичну похибка $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ розрахунку втрат $\alpha_{розр}$: а) по рівності нулю амплітуд непарних першою або третьою гармонік ($\alpha_1(\beta) = 0$, $\alpha_3(\beta) = 0$); б) за максимумом потужності немодульованого сигналу на виході вимірювальної комірки ($dW(\beta, \delta)/d\beta=0$); в) за максимумом другої гармоніки ($d\alpha_2/d\beta=0$). Встановлено, що при розрахунках за формулою 3.26, що враховує нульову і другу гармоніки, для нерівномірностей $\xi = 0,05$, найменша методична похибка розрахунків ζ складає 4% – 6% для малої девіації частоти $\delta = 1$ (критерій ($\alpha_1(\beta_1) = 0$)). При збільшенні δ до 2 похибка ζ в інтервалі втрат $\alpha = 0,5 - 1,5$ зростає, відповідно, до 25 % – 16 %. Необхідно відмітити, що при вимірах α в інтервалі втрат $\alpha_1 = 0,005 - 1$ перша гармоніка не перетворюється на нуль (нк – нема кореня) і налаштування в резонанс неможливе. За збільшеної нерівномірності $\xi = 0,075$ перша гармоніка також перетворюється на нуль тільки при $\alpha = 0,5 - 1,5$ для $\delta_2 = 1 - 2$. Незначна похибка близько 2% – 12% забезпечується при малих амплітудах свіпування ($\delta \approx 1$) і відносно великих рівнях втрат $\alpha = 1 - 1,5$. Значне зростання похибки пояснюється значним розладом β , тому недоцільно працювати з $\delta > 2$.

При реалізації критерію ($\alpha_3(\beta_3) = 0$) за малих величин нерівномірності $\xi = 0,05$ і $\delta = 1$ похибка розрахунків складає 1,2% – 4,8% (для $\alpha = 0,5 - 1,5$). При втратах $\alpha \leq 0,05$ спостерігається практично повний збіг результатів ($\zeta = 0\%$), проте проведення вимірів стає скрутним із-за малих амплітуд сигналу. При збільшенні відносної девіації δ до 2 – 3 похибка зростає до 13 – 18 %. Аналогічний порядок залежностей $\zeta(\alpha, \delta)$ спостерігаються при великих нерівномірностях: $\xi = 0,075$.

6. При встановленні частоти лазера за максимумом немодульованої потужності $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$ при малих втратах ($\alpha \leq 0,05$, $\xi = 0,05$ и $\alpha \leq 0,1$, $\xi = 0,075$) корені рівняння $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$ відсутні і встановлення частоти лазера неможлива. Похибка розрахунків ζ лежить в межах 2 % – 13 % Мінімальні значення ζ спостерігається при $\alpha = 0,5$. При збільшенні α до 1,5 і зменшенні до

0.1 погрішність зростає до 13% і 7%, відповідно.

7. При встановленні частоти лазера в резонанс поглинання по максимуму другої гармоніки $d\alpha_2 / d\beta = 0$ похибка (практично не залежить від міри неоднорідності ξ , але погіршується зі збільшенням як амплітуди свіпування, так і величини вимірюваних втрат α і лежить в межах від 0 до 13% .

8. Проаналізовані залежності похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ розрахунку втрат $\alpha_{розр}$, виконані за формулою (3.27) від розлаштування лазера β . Показано, що при $-0,5 \leq \beta \leq 0,5$ залежність $\zeta(\beta)$ має два чітко виражених мінімуму. Положення першого ($\beta \approx 0.01$) слабо залежить від величини втрат, міри неоднорідності АЧХ і амплітуди свіпування, при цьому погрішність ζ не перевищує 15%. Положення другого мінімуму критичне до δ і величині вимірюваних втрат і при зниженні α від 1,5 до 0,3 зміщується в позитивну область розлаштування β і складає $\beta \approx 0,67$ при $\delta = 1$ і $\beta \approx 1,2$ при $\delta = 2$. При втратах $\alpha \leq 0.3$ спостерігається зворотне зміщення і зближення другого і першого мінімуму, а при $\alpha \approx 0.005$ і їх збіг. Залежність $\zeta(\beta)$, при цьому, носить параболічний характер. Між двома мінімумами залежність $\zeta(\beta)$ носить резонансний характер з максимальними значеннями ξ при відносно великих втратах $\alpha = 1.5 - 0.5$, що перевищують 10^3 .

9. По формулі (3.27) були проведені розрахунки методичної похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$ по трьох (а, б, в) критеріях налаштування частоти лазера в резонанс поглинання. При налаштуванні частоти за максимумом немодульованого сигналу розлаштування β лежить в позитивній області $\beta \geq 0$ і точність налаштування зростає при великих втратах і малих неоднорідностях ξ . Точність налаштування практично не залежить від величини амплітуди свіпування δ . Таким чином при зростанні β значення похибки $\zeta(\alpha, \beta, \xi)$, розрахованій по формулі (3.27) може опинитися в області резонансних екстремумів. Для обраних режимів найменша похибка розрахунків складає 23% при $\alpha = 1,5$ і зростає до 40% при зменшенні втрат до $\alpha = 0.1$

При налаштуванні лазера в резонанс поглинання по максимуму другої гармоніки $d\alpha_2 / d\beta = 0$ похибка розрахунків по співвідношенню (3.27) в 3 – 10

більше ніж за формулою (3.26), що враховує нульову і другу гармоніки. У інтервалі вимірюваних втрат α від 1,5 до 0,005 похибка ζ зменшується з 44% до $\approx 0\%$ при $\delta = 1$ і з 44% до 35% при $\delta = 2$.

Була проведена оцінка точності ζ розрахунку $\alpha_{\text{розр.}}$ у разі установки частоти лазера в резонанс поглинання по рівності нулю третьої гармоніки $\alpha_3(\beta) = 0$. Встановлено, що розрахунок втрат за формулою (3.27) недоцільний, оскільки він пов'язаний з великими методичними похибками. Так, при $\delta = 1 - 2$ і втратах α від 1.5 до 0.05 похибка ζ лежить в діапазоні від 54% до 2%.

10. Були проведені аналогічні розрахунки і аналіз залежностей методичних похибок $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$, виконаних за формулами 3.26 і 3.27 від розлаштування лазера β для гаусівського профілю коефіцієнта загасання. Встановлено, що при обліку нульової і другої гармонік (формула 3.26) при $\delta = 1$ характер залежності $\zeta(\beta)$ також як і при розподілі Лоренца носить параболічний характер. При $\beta \approx 0$ спостерігаються два мінімуми ($\beta_{\text{min}} = \pm 0.1$), а максимальне значення ζ між ними не перевищує 3%. При $\delta = 2$ проміжок між мінімумами збільшується до $\beta_{\text{min}} \approx 0.5$, а методична похибка ζ зростає до 8% для $\alpha=1,5$ і до 28% для $\alpha = 0,005$. При малих втратах $\alpha \leq 0.1$ величина методичної похибки практично не залежить від міри неоднорідності ξ і величини втрат α . Залежність $\zeta(\beta)$ симетрична відносно β , тому на точність розрахунків втрат практично не впливає знак величини розлаштування β .

Характер залежностей $\zeta(\beta)$ для гаусових профілів, при врахуванні першої і другої гармонік (формула 3.27) подібний лоренцовим. Також спостерігається два чітко виражених мінімуму. Положення першого ($\beta \approx 0,01$) слабо залежить від величини аналізованих втрат і величини неоднорідності. Положення другого мінімуму критичне до амплітуди свіпування і величині вимірюваних втрат. При великих втратах $0,5 \leq \alpha \leq 1,5$ характер залежності в проміжку між мінімумами носить резонансний характер, величина похибки може перевищувати 10²⁰%. У випадку малих втрат $\alpha \leq 0,1$ і неоднорідності АЧХ $0,075 \geq \zeta \geq 0,05$ положення мінімумів симетричне відносно $\beta \approx 0$, а залежність

$\zeta(\beta)$ подібна до оберненої параболи. При розлаштуваннях $\beta_2 \leq \beta \leq \beta_1$ спостерігається зростання ζ до 10^2 при $\beta \approx 1.5$. При $\xi = 0.005$ така закономірність спостерігається тільки для $\alpha = 0,005$, а для $0,005 \leq \alpha$ – різький резонанс з $\zeta \approx 10^3$. Використання співвідношення (3.27) в цьому випадку неприпустимо.

Таким чином, при виборі методики вимірів доцільно обрати такий спосіб налаштування немодульованої частоти лазера на частоту максимуму поглинання, щоб величина розлаштування β знаходилася в негативній області і була близькою до 0.

12. За формулами (3.26 і 3.27) для гаусового профілю були проведені розрахунки методичної похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{розр}$ по трьох (а, б, в) критеріях налаштування частоти лазера в резонанс поглинання. Показано, що при вимірі втрат доцільно використати нульову і другу гармоніки (співвідношення 3.26) і критерії налаштування частоти лазера на максимум поглинання а(третя гармоніка) і в. При цьому, при реалізації режиму малих амплітуд ($\delta \sim 1$) методичні погрішності не перевищують 5%. Інші критерії налаштування не забезпечують виміру в усьому діапазоні $\alpha = 0,005 - 1,5$ (немає кореня – нк). При використанні першої і другої гармонік (співвідношення 3.27) тільки критерій (в) при вимірах малих втрат $\alpha \leq 0,1$ забезпечує мінімальні похибки. Використання критеріїв (а, б) або не забезпечує виміру в усьому діапазоні втрат, або пов'язано з великими похибками вимірів.

4. ОСОБЛИВОСТІ РЕЄСТРАЦІЇ РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ МЕТАНУ

Поширення оптичного випромінювання у водному середовищі пов'язане зі значним загасанням. Це обумовлено досить великим коефіцієнтом поглинання в усьому діапазоні довжин хвиль від УФ до далекого ІЧ діапазону і відсутністю явно виражених вікон прозорості за винятком синьо-зеленої області видимого діапазону. З цієї причини передача оптичних інформаційних сигналів у воді не представляється доцільним. Проте, використання оптичних вимірювальних сигналів для завдань спектрального аналізу на малих оптичних довжинах технічно реалізуємо. Далі проаналізовані оптичні властивостей води з точки зору реалізації спектральних вимірів.

4.1 Спектр поглинання води

Дослідження спектральних властивостей води є важливим напрямком в океанографії. Більшість робіт, присвячених цій тематиці сконцентровано на дослідженнях оптичних властивостей води у видимому діапазоні, як найбільш важливому з точки зору органічного складу і біохімічних процесів.

Найбільш важливою гідрооптичною характеристикою є коефіцієнт поглинання. Цей показник досить складний при вимірах, оскільки вимагає обліку додаткових чинників, що впливають на повне послаблення оптичного сигналу, таких як відбиття і розсіяння. Варто відмітити, що для природних вод разом з молекулярним поглинанням присутнє поглинання органікою і іншими розчиненими речовинами, що вимагає комплексного фундаментального аналізу.

З точки зору молекулярного поглинання для води, як і для усіх рідин, властивий безперервний спектр, викликаний значним розширенням дискретних спектральних ліній. Він має певну схожість із спектром водяної пари і льоду.

Для води характерне досить низьке поглинання $\alpha \sim 0,01 - 0,3 \text{ м}^{-1}$ у видимій області спектру. Мінімум доводиться на $\lambda \approx 470 \text{ нм}$ з коефіцієнтом поглинання $\alpha \sim 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Наявність цього мінімуму пов'язана з відсутністю

енергетичних переходів за винятком вкрай слабких обертонів вищих порядків основних вібраційних коливань. Навпаки, енергія електронних переходів у молекули води приходить на УФ область, а основних вібраційних і вібраційно-обертальних на ближню і середню ІЧ область спектру.

З точки зору максимумів молекулярного поглинання і відповідним їм коливань можна виділити наступні області:

- У ультрафіолетовій області $\lambda < 170$ нм спостерігається різке зростання поглинання, що пов'язане з електронними переходами.

- Найбільш сильне поглинання $\alpha > 104 \text{ см}^{-1}$ доводиться на ІЧ область з максимумами $\lambda = 3,05$ мкм і $\lambda = 2,87$ мкм. Цим максимумам відповідають коливання ν_1 , ν_3 і пов'язані з ними симетричні і асиметричні зміни ковалентного зв'язку $O-H$ в молекулі води.

- Пік $\lambda = 6,08$ мкм викликаний ножицевими коливаннями ν_2 $H-O-H$ зв'язку.

- Пік з центром $\lambda = 4,65$ мкм, очевидно, обумовлений ножицево-вібраційним переходом $\nu_2 + L2$, з присутністю обертону обертального переходу.

- Найбільше поглинання $\alpha > 30 \text{ см}^{-1}$ у ближній ІЧ області $\lambda \sim 1,47$ мкм викликано складеними коливаннями обертонів.

- Сильне поглинання з центрами $\lambda = 15$ мкм, $\lambda = 25$ мкм відповідає обертальним переходам молекули води, $\lambda = 55$ мкм, $\lambda = 200$ мкм – переходам зі зміною водневих зв'язків.

- Піки у ближній ІЧ області з центрами 1,9 мкм, 1,47 мкм, 1,2 мкм, 900 нм, 836 нм, разом із слабкими піками у видимій 739 нм, 660 нм, 606 нм, 514 нм, 440 нм обумовлені складеними коливаннями обертонів $a\nu_1 + \nu_2 + b\nu_3$ і $a\nu_1 + \nu_2 + b\nu_3$, де $a + b = 1 - 8$.

Експериментальні дослідження молекулярного спектру поглинання води в ІЧ діапазоні проводилися рядом дослідників, серед яких слід відзначити роботи [140–143]. Узагальнений огляд даних стосовно спектру поглинання води можна знайти в роботі [144].

На рис. 4.1 приведена залежність коефіцієнта поглинання α (cm^{-1}) води з робіт [140–144].

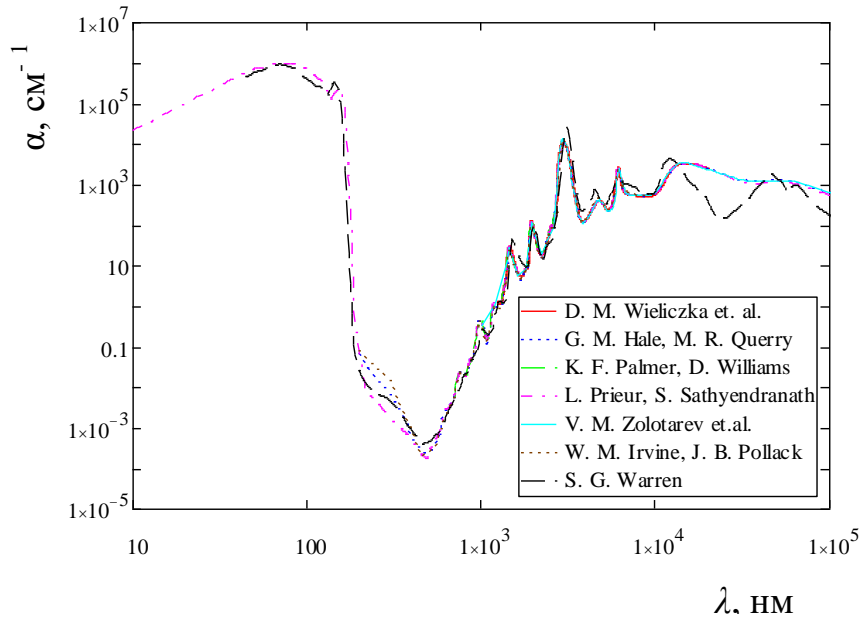


Рисунок 4.1 – Спектр поглинання води

Також на графіку приведені виміри поглинання льоду [145] і чистої природної води 400 – 700 нм [146].

Стосовно досліджень коефіцієнта поглинання природної води, даних за цим показником досить мало. Це пов'язано із складнощами вимірів показника поглинання, інтерпретацією експериментальних даних, а також істотній відмінності хімічного складу води для різних акваторій. Більшість робіт, присвячених реальним гідрооптичними вимірам природних вод відносяться переважно до видимого діапазону.

Проводячи аналіз особливостей поглинання реальних вод, доречно посилатися на роботи А. Морела [147], Л. Прієра [148], Сміта і Бейкера [149], Єрлова [150]. Узагальнюючи викладений в цих роботах матеріал можна зробити висновок, що додаткове поглинання головним чином вносять перераховані нижче чинники:

1. Наявність жовтої речовини (гумованих кислот – продуктів гниття).

Максимум поглинання жовтої речовини приходить на $\lambda = 200 - 300$ нм.

Найбільша концентрація спостерігається в прибережних водах, в озерах і річках. Для особливо каламутних середовищ показник поглинання може досягати $1 - 10 \text{ м}^{-1}$ в усьому видимому діапазоні. Показник поглинання експоненціально спадає із зростанням довжини хвилі. Згідно з даними узагальненими в [150] для більшості морських акваторій починаючи з 700 нм, додаткове поглинання, викликане жовтою речовиною зневажливо мало і може не враховуватися.

2. Поглинання фітопланктоном. Фітопланктон має досить сильне поглинання у видимій області спектру. Це викликано присутністю переважно хлорофілів з характерними сильними смугами поглинання на довжинах хвиль $\lambda = 430 \text{ нм}$ і $\lambda = 680 \text{ нм}$ (рис. 4.2). Концентрація хлорофілу граничить від $0,01 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$ для чистих океанських вод до $100 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$ для озер. Стосовно поглинання в ІЧ області, то в ній хлорофіл прозорий (рис. 4.2)

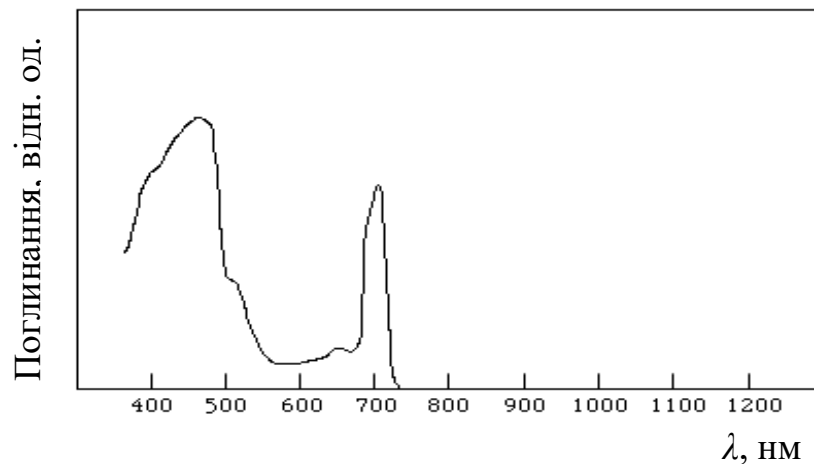


Рисунок 4.2 – Спектр поглинання хлорофілу

Враховуючи той факт, що додаткове поглинання в природній воді зумовлено переважно розчиненою органікою і фітопланктоном, можна з великою мірою достовірності стверджувати, що поглинання в інфрачервоній частині спектру мало відрізнятиметься від спектру хімічно чистої води. Більше того для дуже чистих природних вод зміна коефіцієнту поглинання $\alpha_{\text{води}}$, а також вплив розчинених солей зневажливо малі [149].

Що стосується температурного впливу на спектр поглинання, то для води характерна досить складна залежність. Присутні ділянки спектру, як з незмінною, негативною, так і позитивною залежністю зміни коефіцієнта поглинання від температури $\Delta\alpha/\Delta T$. Найбільший прояв ефекту $\Delta\alpha/\Delta T$ спостерігається на частотах, що відповідають коливанням (стисненням та розтягуванням) *O–H* зв'язку. Оpubліковано ряд робіт, присвячених експериментальному дослідженню цього чинника. В роботі [151] для ближнього ІЧ діапазону (750 нм) експериментально встановлено збільшення коефіцієнта $\Delta\alpha/\Delta T \sim 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, $\Delta\alpha/\Delta T \sim 0.15 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ для 600 нм, причому на 775 нм ефект не проявлявся зовсім, в той час, як в діапазоні довжин хвиль 775 – 800 нм спостерігалася зворотна залежність. Стосовно ближнього ІЧ діапазону, в роботі [151] були проведені виміри додаткового поглинання при зміні температури і кількості розчинених солей в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 400 - 2400$ нм. Дослідження були доповнені даними з робіт [152,153] і дають уявлення про параметри в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 0,4 - 14$ мкм. Представлені результати добре корелюються з результатами попередніх авторів для видимого діапазону. На рис. 4.3 представлена залежність величини температурної поправки $\psi_T(\lambda)$ у ближньому ІЧ діапазоні, включаючи області, що відповідають смугам поглинання метану.

Згідно з експериментальними даними у ближній ІЧ області найбільші значення температурної поправки ψ_T спостерігаються в діапазоні $\lambda = 1420 - 1500$ нм і складають від 17 до $-10 \text{ м}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, 1900–2000 нм від 60 до $-30 \text{ м}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$. Що стосується областей λ , відповідних смугам поглинання метану, то показники коефіцієнта температурної поправки ψ_T для інтервалу 1,29–1,33 мкм та 1,62–1,68 мкм представлені в таблиці 4.1.

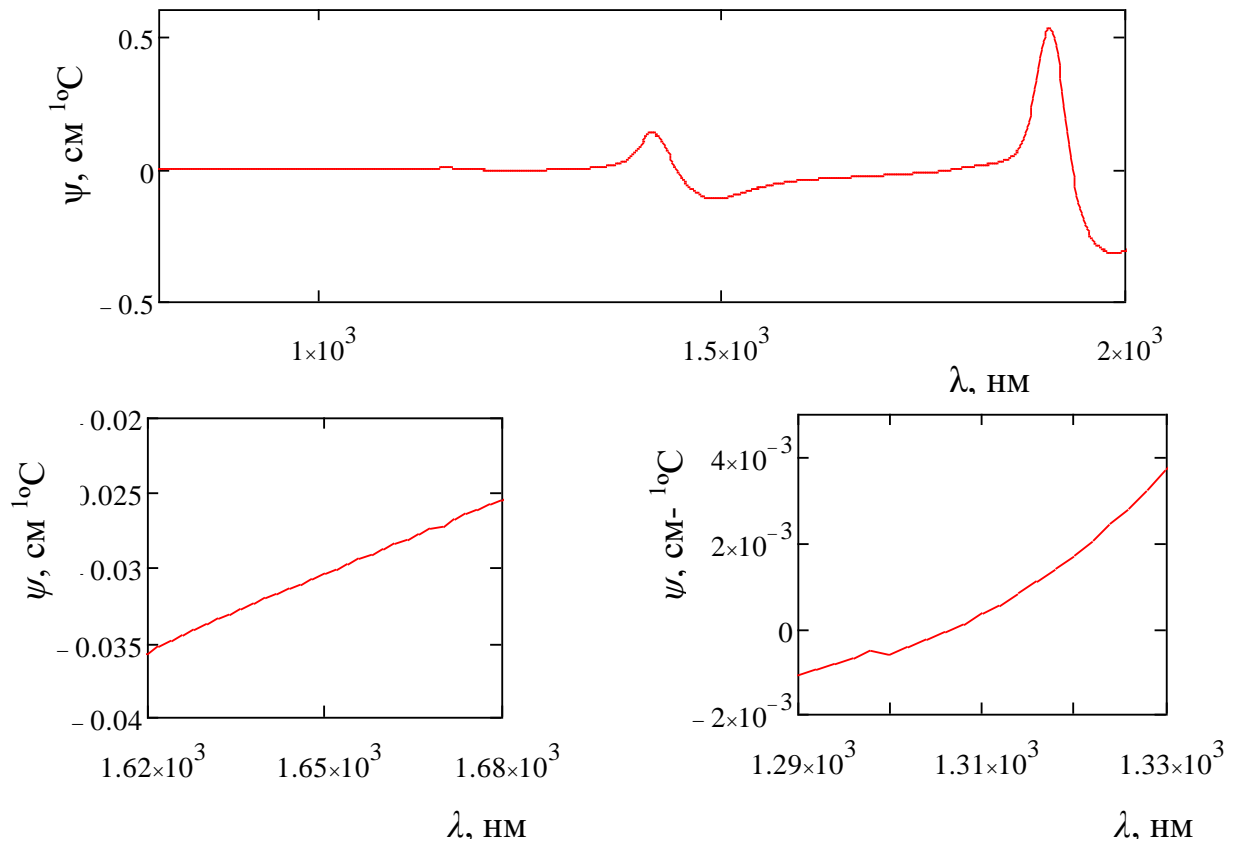


Рисунок 4.3 – Величина температурної корекції для ближнього ІЧ діапазону і інтервалів λ , що відповідають смугам поглинання метану

Таблиця 4.1 – Температурна поправка ψ_T

λ , нм	ψ_T , $\text{cm}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}$		$\Delta \psi_T \text{ cm}^{-1} / \Delta \lambda \text{ нм}$
	мін.	макс.	
1,62–1,68	$-3,57 \cdot 10^{-2}$	$-2,55 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$
1,29–1,33	$-1,08 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$7,77 \cdot 10^{-5}$

Слід також відзначити, що зміна температури неминуче призводитиме до зміни щільності води та кількості молекул на одиницю об'єму і загального поглинання. При зміні температури з 15°C до 60°C щільність води зміниться на 1,6% зі зменшенням кількості молекул на 0,88 моль. Таким чином зміна коефіцієнта поглинання складає близько - 0,036 % на градус цельсія, тільки під впливом зміни щільності води. Зміна коефіцієнта поглинання води внаслідок

зміни щільності є величиною постійної та має враховуватись в спектральній залежності температурної поправки.

Незважаючи на оптичну прозорість іонів солей в оптичному діапазоні, розчинені солі вноситимуть вклад в коефіцієнт поглинання морської води. Річ у тому, що об'єм включатиме разом з чистою водою, молекули, пов'язані з сіллю (розчинені). Для кожного з цих станів спостерігатиметься спектр поглинання, що відрізняється, зі зміщеними частотами основних коливальних переходів і їх обертонів.

Також присутня постійна поправка, що пов'язана із заміщенням молекул води іонами солі. Вона призводить до зміни кількості молекул на одиницю об'єму і зменшення коефіцієнта поглинання. Для морської води щільність складає 1046 г/л, з концентрацією води 976 г/л, що позначається на зменшенні коефіцієнта поглинання на 2,5% в порівнянні з прісною. Ця постійна складова властива усьому спектру води.

У роботі [154] проводилися дослідження поглинання штучної морської води, що представляє розчин таких солей, як $NaCl$ (49.96 г), KCl (1.33 г), KBr (0.19 г), а також $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (21.24 г), Na_2SO_4 (7.84 г), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (3.04 г) і $NaHCO_3$ (0.38 г).

Залежність поправки коефіцієнта поглинання від солоності у ближній ІЧ області представлена на рис. 4.4. Спектр у ближній ІЧ області має яскраво виражені максимуми в районі 850, 982, 1170, 1427, 1956 нм, мінімуми в районі 830, 955, 1142, 1403, 1500, 1894 нм (табл. 4.2, 4.3).

Таблиця 4.2 – Максимуми поправки коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha(\lambda)$ від концентрації розчинених солей

λ , нм	$\Delta\alpha$, $cm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot l$
830	$-1.24 \cdot 10^{-5}$
850	$+3.85 \cdot 10^{-7}$
955	$-1.59 \cdot 10^{-4}$
982	$+2.29 \cdot 10^{-5}$
1142	$-8.2 \cdot 10^{-5}$

λ , нм	$\Delta\alpha$, $\text{см}^{-1}\cdot\text{Г}^{-1}\cdot\text{л}$
1172	$+1,01\cdot 10^{-4}$
1403	$-9,92\cdot 10^{-2}$
1427	-0.00286
1500	-0.0178
1894	-0.0487
1956	+0.0238

Таблиця 4.3 – Поправки коефіцієнта поглинання для 1,29 – 1,31 мкм і 1,62 – 1,68 мкм, а також середня зміна поправки на 1 нм для цих діапазонів довжин хвиль

λ , нм	$\Delta\alpha$, $\text{см}^{-1}\cdot\text{Г}^{-1}\cdot\text{л}$		$\Delta\alpha \text{ см}^{-1}/\Delta\lambda \text{ нм}$
	мін.	макс.	
1,62 – 1,68	$-7,59\cdot 10^{-3}$	$-6,45\cdot 10^{-3}$	$-1,4\cdot 10^{-6}$
1,29 – 1,33	$8,59\cdot 10^{-4}$	$1,3\cdot 10^{-3}$	$-1,1\cdot 10^{-6}$

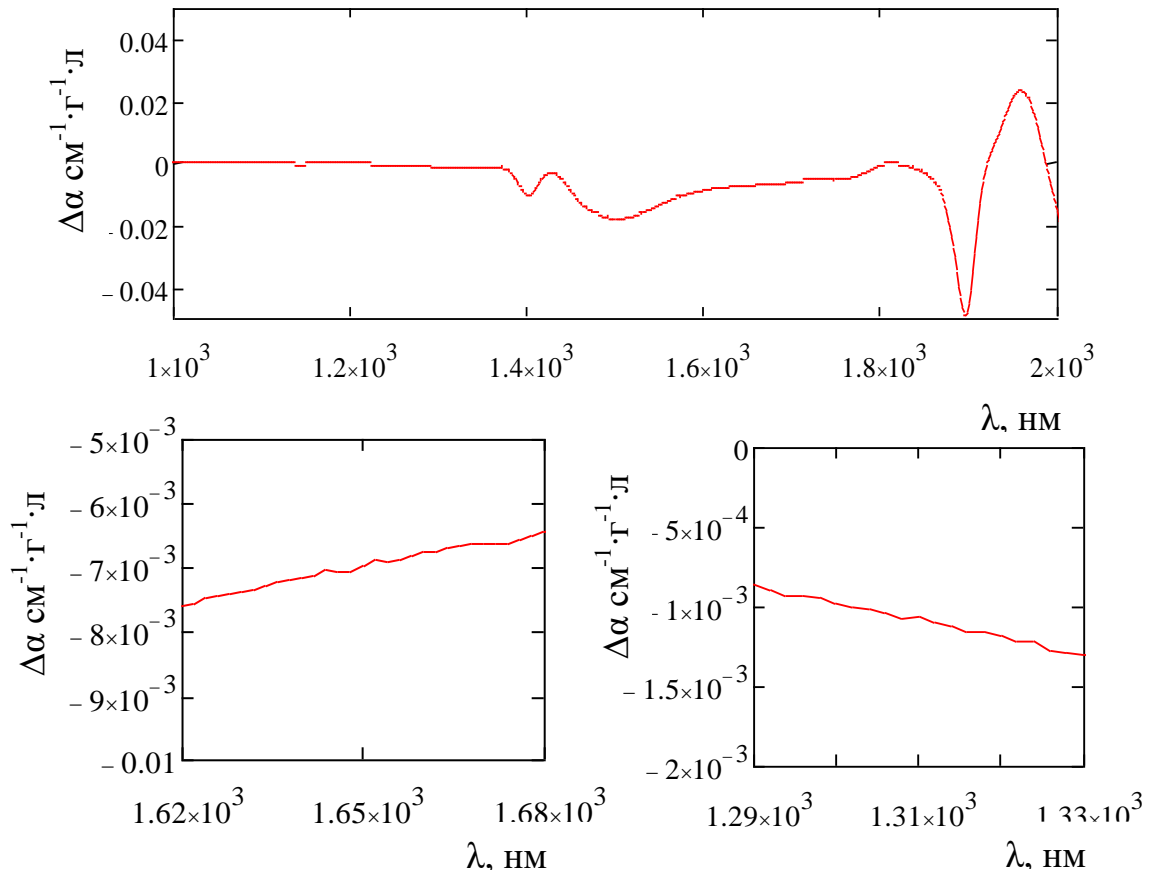


Рисунок 4.4 – Поправка коефіцієнта поглинання від концентрації розчинених солей для штучної морської води $\text{см}^{-1}\cdot\text{Г}^{-1}\cdot\text{л}/\text{нм}$

Необхідно зазначити, що зміна коефіцієнта поглинання від температури і солоності води носить лінійний характер для умов, що спостерігаються для реальних природних вод, тому вона може бути легко врахована при проведенні *in-situ* вимірів.

4.2 Коефіцієнт розсіяння

Найбільший вклад в загальне ослаблення оптичного сигналу $c(\lambda)$ разом з поглинанням вносить розсіяння. Розсіяння в реальній природній воді завжди обумовлене сумою молекулярного розсіяння води і розсіяння суспензією.

Стосовно молекулярного розсіяння, величина його вкрай мала і лежить в межах $\beta_{\text{води}} \sim 36 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$ у видимому діапазоні. Загалом, показник молекулярного розсіяння зменшується пропорційно λ^4 із зростанням довжини хвилі.

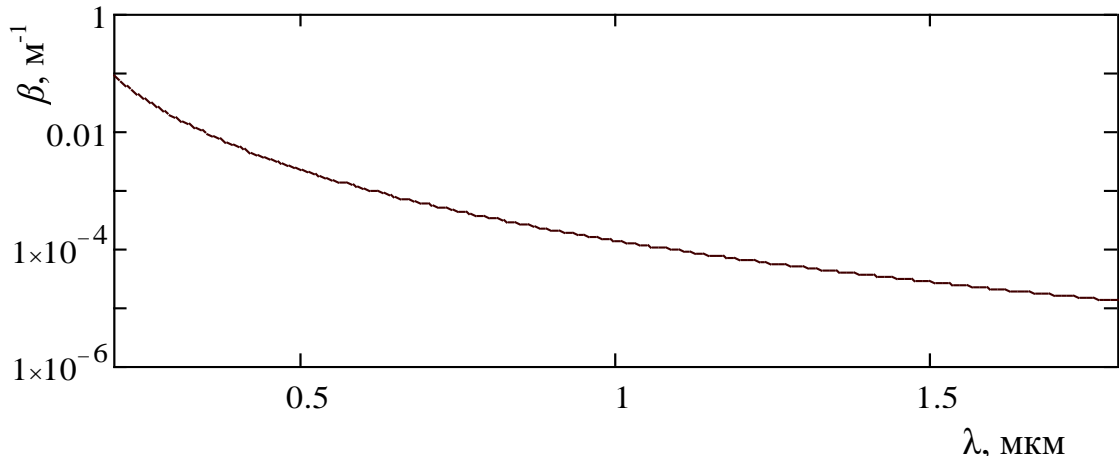
Величину молекулярного розсіяння можна оцінити досить точно використовуючи математичні викладки з робіт [152,153], що добре корелюють з експериментальними дослідженнями, зокрема [154]. Для наближеної оцінки коефіцієнта розсіяння у видимій і ближній інфрачервоній області можна скористатися емпіричним виразом [155]:

$$\beta_{\text{води}} \approx \frac{1,42 \cdot 10^{-4}}{\lambda^4} \quad (4.1)$$

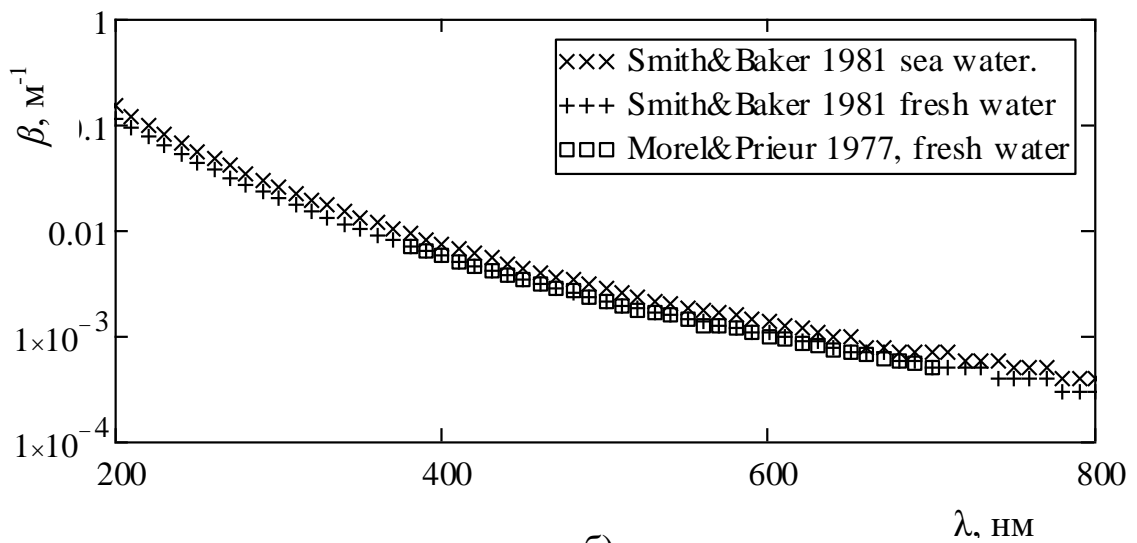
Розрахункова залежність коефіцієнта розсіяння води від довжини хвилі представлена на рис. 4.5, а. Очевидно, що у ближньому ІЧ діапазоні (1 – 2 мкм) молекулярне розсіяння зневажливо мало і лежить в межах $\sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ м}^{-1}$.

Що стосується впливу розчинених солей і зміни температури, то останні вносять настільки малі зміни в показник заломлення, що молекулярне розсіяння на флуктуаціях щільності для дистилеваної води практично залишається незмінним. Для морської води ці зміни вкрай незначні і міняються в другому

знаці. Із зростанням довжини хвилі різниця нівелюється зовсім [153]. Дані по інтегральному коефіцієнту розсіяння для видимого діапазону представлені на рис. 4.5, б. [147,149].



а)



б)

Рисунок 4.5 – Спектр поглинання води без суспензії: а) – розрахункова залежність у видимій і ближній інфрачервоній області, б) – дані для прісної і солоної води в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 200 - 800$ нм.

Для чистої води, що не має суспензії, коефіцієнт розсіяння $\beta_{води}$ лежить в межах $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$ у видимому діапазоні.

У реальних умовах води без суспензії не буває, незалежно від акваторії або глибини шару. Додаткове розсіяння вносять бульбашки повітря, а також

частки, як мінералогічного, так і органічного походження, причому показник n степені λ залежить від розміру частки [156]. У більшості ж випадків, показник розсіяння визначається тільки частками, що містяться у воді. Враховуючи, що в середньому частки більше довжини хвилі, то спектральна залежність інтенсивності зворотно пропорційна $\sim \lambda^n$, де n змінюється в межах 2,5 – 0 для більшості акваторій.

Точних даних показників розсіяння по акваторіях не існує. Узагальнюючи можна сказати, що для чистих океанських вод відносна доля молекулярного розсіяння в загальному розсіянні не перевищує 5 – 10%, в середньому по океанах складає 0,5–2,5%.

Стосовно ближнього ІЧ діапазону, для чистих океанічних вод слід очікувати мінімального розсіяння близько $\beta_{води} \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$ і $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$ $\lambda = 1,31$ і $1,65$ мкм. Розсіяння в дуже чистій океанічній воді на цих довжинах хвиль додаватиме всього біля однієї тисячної долі відсотка в коефіцієнт згасання. Для середніх значень розсіяння суспензією по океанах, загасання сигналу зросте всього на 0,004 – 0,02 %. Таким чином, розсіянням випромінювання у ближньому ІЧ діапазоні в переважній більшості випадків можна нехтувати і враховувати тільки для дуже каламутних вод.

4.3 Розчинність метану у воді

На відміну від таких газів, як вуглекислий газ і сірководень, метан слабо розчиняється у воді. Це пов'язано з тим, що молекули метану є неполярними. Вплив на розчинність метану таких чинників як тиск і температура подібний будь-яким іншим газам.

Згідно із законом Генрі із зростанням тиску розчинність зростатиме. Що стосується температури, з її підвищенням розчинність метану навпаки падатиме. У таблиці 4.4 приведені значення розчинності метану (об'єм газу при 0° С, 760 мм.рт.ст.) в дистильованій воді [157].

Таблиця 4.4 – Розчинність метану в дистильованій воді при різних температурах

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	15	20	25	30	50	100
Розчинність $\text{дм}^3/\text{дм}^3$	0,056	0,042	0,037	0,033	0,030	0,028	0,021	0,017

Що стосується залежності розчинності метану від тиску і присутності солі у воді, досить повні дані представлені в роботі [158]. У таблиці 4.5, наведена розрахункова розчинність метану в дистильованій воді і соляному розчині для різних температур. Представлені дані дозволяють приблизно оцінити ступінь розчинності метану в прісній і морській воді.

Таблиця 4.5 – Розчинність метану при різних температурах і тисках у воді і розчині NaCl (1 моль/літр)

P, бар	$C_{\text{NaCl}}=0$ моль/літр			$C_{\text{NaCl}}=1$ моль/літр		
	0°C	30°C	60°C	0°C	30°C	60°C
1	0.0023	0.0012	0.0008	0.0019	0.0010	0.0006
50	0.0974	0.0547	0.0412	0.0788	0.0442	0.0332
100	0.1623	0.0949	0.0736	0.1304	0.0762	0.0591
150	0.2060	0.1249	0.0993	0.1645	0.0997	0.0793
200	0.2382	0.1481	0.1202	0.1891	0.1177	0.0955
300	0.2876	0.1840	0.1531	0.2260	0.1449	0.1206
400	0.3285	0.2129	0.1793	0.2557	0.1662	0.1402
500	0.3657	0.2381	0.2017	0.2824	0.1845	0.1567
600	0.4010	0.2613	0.2218	0.3075	0.2012	0.1714
700	0.4351	0.2830	0.2402	0.3317	0.2168	0.1847
800	0.4684	0.3037	0.2574	0.3554	0.2317	0.1972
900	0.5012	0.3236	0.2735	0.3790	0.2461	0.2090
1000	0.5337	0.3429	0.2888	0.4027	0.2603	0.2203
1100	0.5659	0.3616	0.3034	0.4267	0.2742	0.2312
1200	0.5982	0.3799	0.3174	0.4510	0.2882	0.2419
1300	0.6303	0.3978	0.3308	0.4759	0.3021	0.2523
1400	0.6626	0.4154	0.3437	0.5015	0.3162	0.2627
1500	0.6949	0.4326	0.3561	0.5279	0.3304	0.2731
1600	0.7274	0.4497	0.3681	0.5553	0.3449	0.2834
1700	0.7601	0.4665	0.3798	0.5838	0.3598	0.2938
1800	0.7930	0.4831	0.3910	0.6136	0.3751	0.3043

Слід враховувати, що солоність морської води відрізняється для різних акваторій. В середньому ж солоність можна рахувати близько 0,6 моль/літр. Незважаючи на переважання *NaCl* у морській воді присутніми інші солі, що роблять незначний вплив на розчинність метану.

Експериментальні дані по розчинності метану у воді представлені не дуже повно і мають дискретний несистемний характер. Зокрема експериментальні виміри розчинності метану в морській воді та соляних розчинах при температурі 25°C були проведені в роботі [159]. Результати вимірів представлені в таблиці. 4.6

Таблиця 4.6 – Експериментально виміряні значення розчинності метану

	Розчинність метану моль/л при $T = 25^{\circ}\text{C}$		
	23.816 атм.	37.425 атм.	51.034 атм.
Дистил. вода	0,0319	0,0483	0,0617
<i>NaCl</i> = 0,5 моль/л	0,0284	0,0412	0,0539
<i>NaCl</i> = 1 моль/л	0,0244	0,0352	0,0464
<i>NaCl</i> = 2 моль/л	0,0180	0,0272	0,0347
<i>NaCl</i> = 4 моль/л	0,0106	0,0157	0,0206
Морська вода, 34,84%	0.0263	0.04	0.0514

Очевидно, що розчинність метану варіюється у великих межах і істотно залежить від температури, тиску і присутності розчинених солей. Загалом, для завдань виявлення метану, слід вважати для прісних вод максимальну розчинність від $1,5 \cdot 10^{-3}$ до 0,23 моль/л (до 200 м глибина прісних водойм), для морських від 10^{-3} до 0,6 моль/л. Що стосується природних фонових концентрацій, в основному вони лежать в межах мікромоль/л. На рис 4.6 представлені виміри концентрації розчиненого метану в Чорному морі [160].

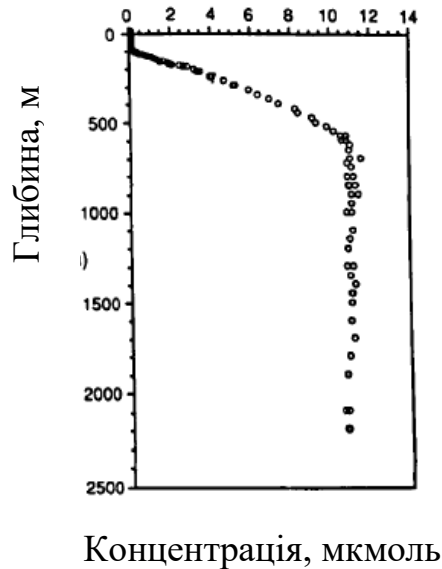


Рисунок 4.6 – Концентрація розчиненого метану в Чорному морі

4.4 Застосування методу лазерної модуляційної спектроскопії у воді

Використання методу модуляційної лазерної спектроскопії у воді вимагає врахування окрім поглинання метану також сильного поглинання води в ІЧ діапазоні[161,162]. Поглинання на оптичній довжині L в цьому випадку буде сумою поглинань розчиненого метану і води $\alpha(\lambda)_{метан} + \alpha(\lambda)_{вода}$. В цьому випадку закон Бугера-Ламберта можна записати у вигляді:

$$P = P_0 \cdot e^{-L(\alpha(\lambda)_{метан} C_{метан} + \alpha(\lambda)_{вода})} \quad (4.2)$$

У виразі (4.2) концентрація води приймається величиною незмінною і рівною одиниці.

Вираз для гармонік частотної модуляції матиме вигляд:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} P_0 e^{-\alpha_{метан} C_{метан} L} \cdot e^{-\alpha_{вод} L} dt, \quad (4.3)$$

У роботі був досліджений спектр ослаблення води в діапазоні 1640 – 1655 нм на двопроменевому спектрометрі *СФ-8* (обидва виміри проводилися за ідентичних умов, положення ліній рознесені рис. 4.7). Зміни коефіцієнта послаблення (поглинання) у край незначні, слабкі піки спонтанні і, очевидно, викликані нестабільністю потужності теплового джерела (лампи розжарювання) *СФ-8*.

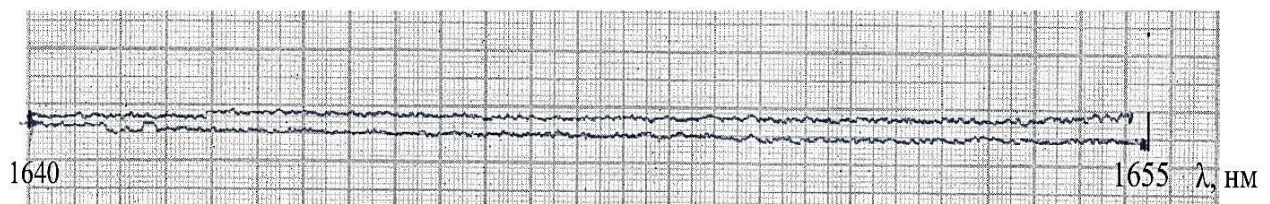


Рисунок 4.7 – Спектр поглинання води $\lambda=1640\text{--}1655$ нм

З використанням прямої лазерної абсорбційної спектроскопії (розділ 5) були проведені аналогічні дослідження в діапазоні світування лінії поглинання метану. Зміни коефіцієнта поглинання, наявними апаратними засобами не виявлено.

При вкрай незначних змінах коефіцієнта поглинання води в діапазоні девіації частоти, його можна вважати незмінним і залежним тільки від довжини оптичного шляху L . Це дозволяє винести його за знак інтеграла і перетворити вираз (4.3) до вигляду :

$$a_n = \frac{1}{\pi} e^{-\alpha_{\text{води}} L} \int_0^{2\pi} P_0 [1 - \alpha(\beta, \delta, \nu)] \cos(nx) dx \quad (4.4)$$

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

Оскільки розрахунок концентрації ведеться по відношенню гармонік, подібні зміни не впливатимуть на отримуваний результат.

Нижче приведені розрахункові (4.4) залежності положення максимумів других гармонік для довжин хвиль 1,65 мкм і 1,31 мкм, що мають сильні лінії поглинання метану. На довжині хвилі 1,65 мкм є яскраво виражений максимум 2-ої гармоніки спостерігається за оптичної довжини взаємодії $L = 0,18$ см для 1,31 мкм він менш виражений і складає $L = 0,54$ см На рис. 4.9 показана зміна амплітуди гармонік від оптичної довжини вимірів у воді.

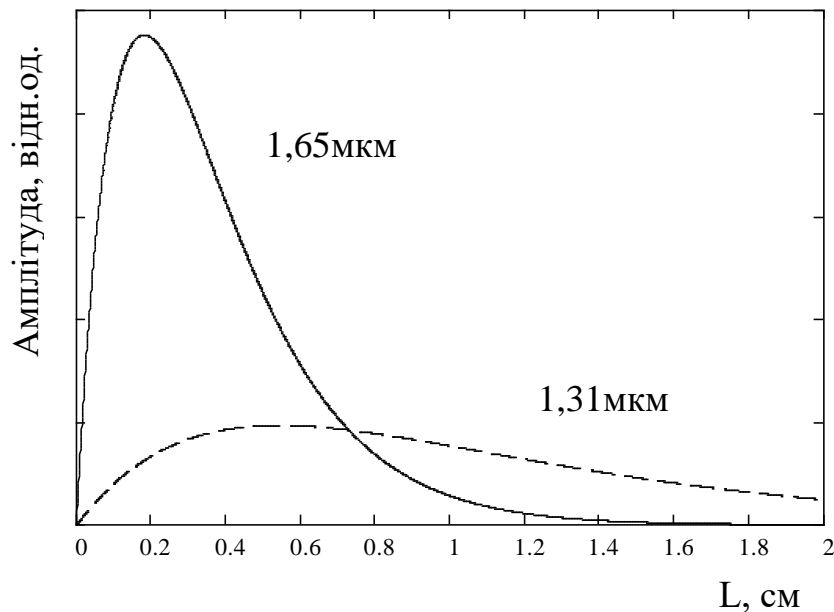


Рисунок 4.7 – Залежність відносних амплітуд 2-х гармонік метану у воді для ліній (R6) смуги 1,65 мкм і лінії (R5) смуги 1,31 мкм від довжини оптичного шляху.

Для 1,31 мкм спостерігається більш пологий спад амплітуди 0-ої і 1-ої гармонік відносно 1,65 мкм (рис.4.8)

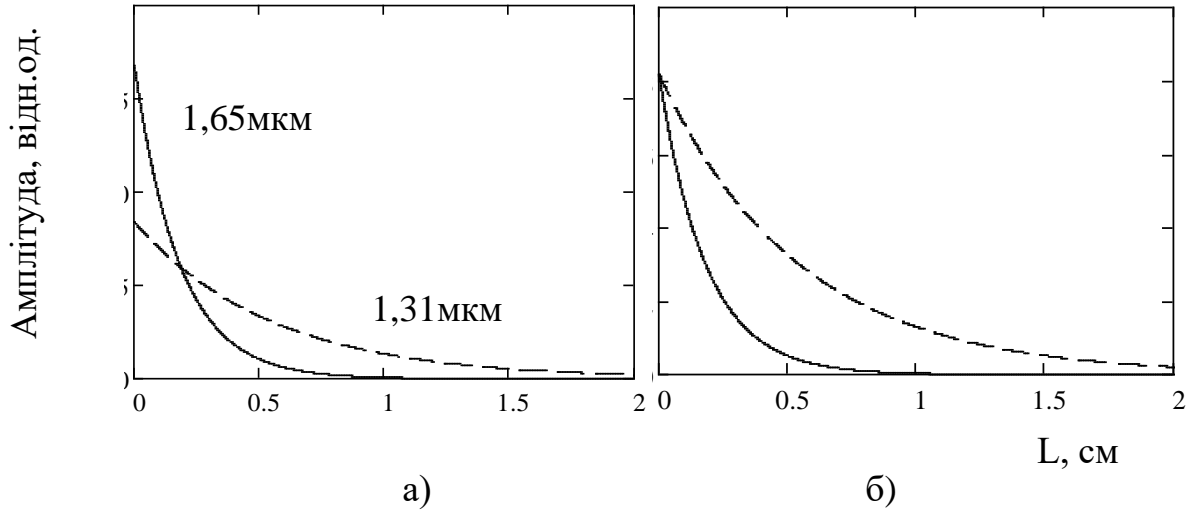


Рисунок 4.8 – Відносні амплітуди нульових гармонік (а) і перших(б) гармонік ЧМ у воді для ліній (R6) смуги 1,65 мкм і лінії (R5) смуги 1,3 мкм від L (суцільна лінія – 1,65 мкм, пунктирна, – 1,31 мкм) амплітуда a_2/a_0

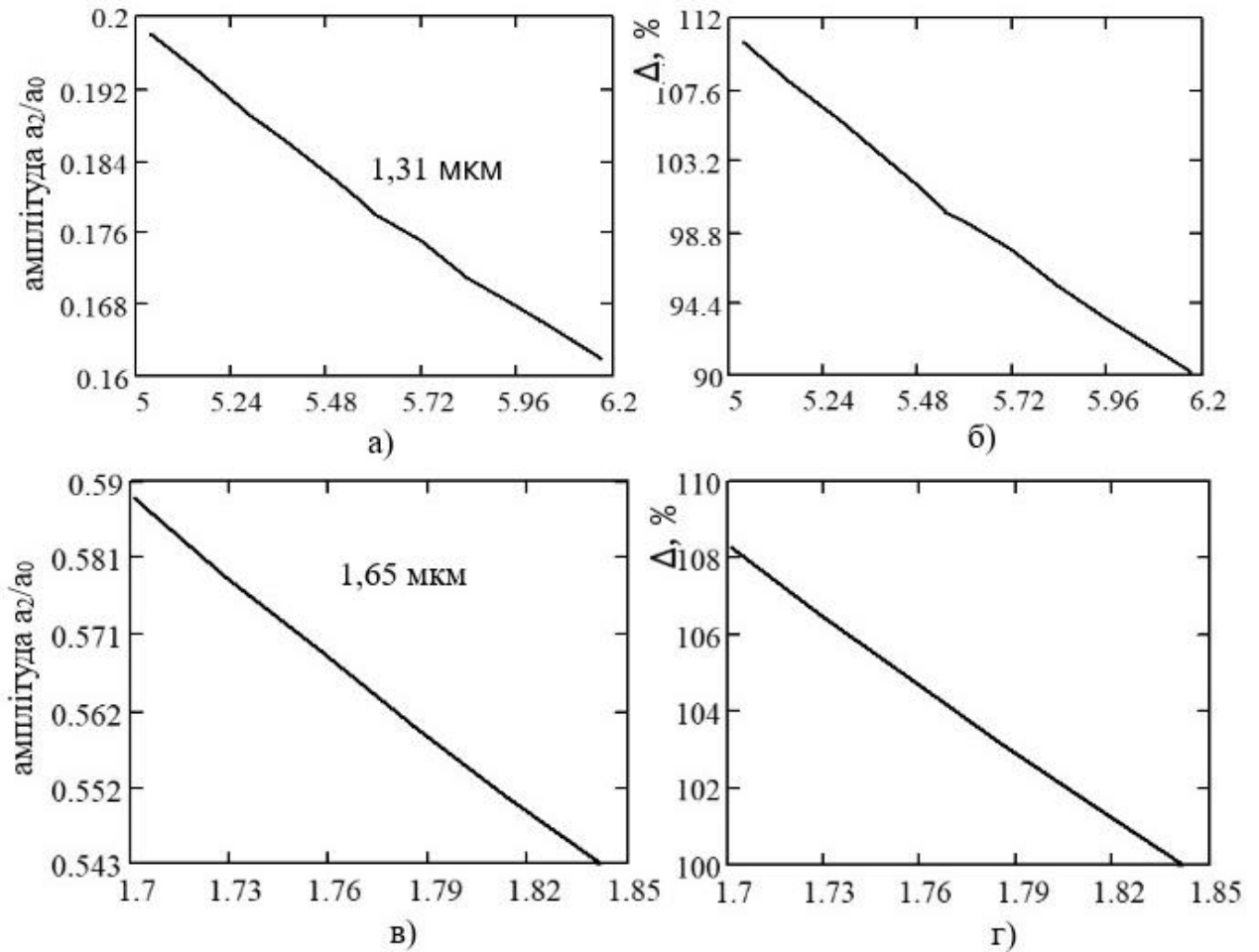


Рисунок 4.9 – Залежність відносних амплітуд 2-х гармонік від довжини взаємодії у воді (а, в), процентна зміна амплітуди гармонік(б, г), для 1,31 мкм і 1,65 мкм.

Беручи до уваги залежності на рис.4.9 (б, г) слід зазначити, що навіть незначні зміни оптичного шляху у воді призводять до істотної зміни реєструємих величин 2-х гармонік. Так, при реєстрації лінії $R(6)$ 1,65 мкм, зміна оптичної довжини на 1 мм призводитиме до зміни амплітуди на 4%.

У роботі було проведено розрахунки амплітуд сигналів розчиненого метану за формулою (4.4), без урахування можливого розширення ліній поглинання. Результати розрахунку представлені на рис.4.10. За концентрацію приймається відповідна концентрація метану в газовому стані за нормальних умов.

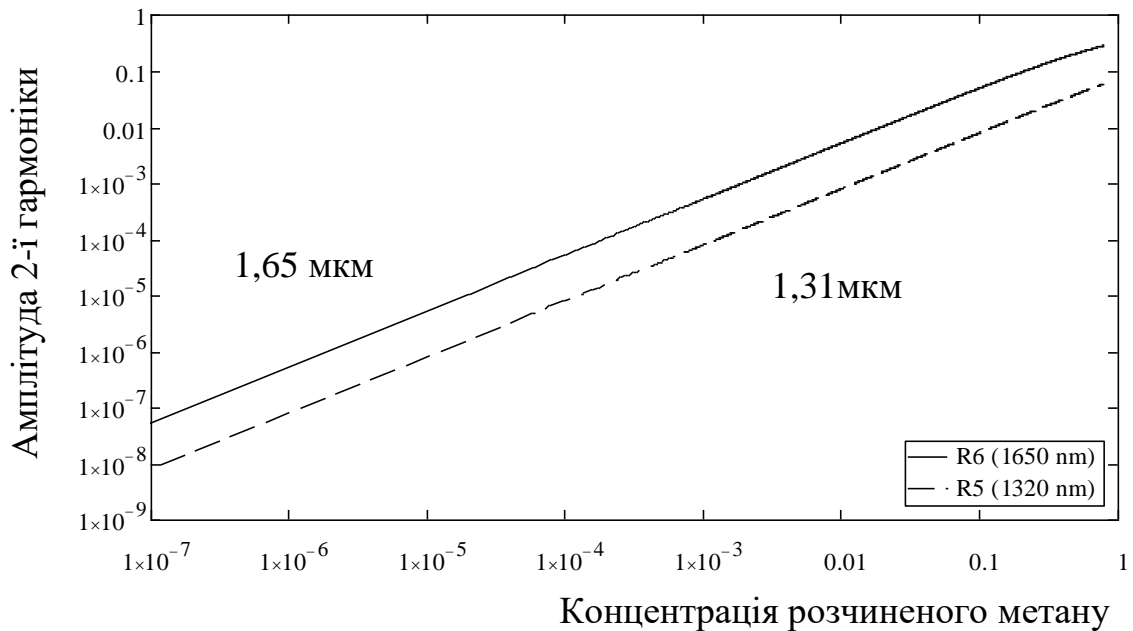


Рисунок 4.10 – Реєструємі амплітуди 2-х гармонік від концентрації розчиненого метану для найбільш сильних ліній $R6(1,65 \text{ мкм})$, $R5(1,3 \text{ мкм})$

Були встановлені залежності для розрахунку концентрації розчиненого метану у прісній воді за нормальних умов. Розрахунок концентрації розчиненого метану можна проводити по відношенню a_2/a_0 :

$$C = \frac{a_2}{a_0 \alpha_{\text{мет}} L \kappa_0} \quad (4.5)$$

де $\kappa_e = 0,0849$ – коеф. пропорційності для $\alpha_{\text{води}} = 5,55 \text{ см}^{-1}$.

Розрахунок можна також проводити за співвідношенням a_2/a_1 :

$$C = \frac{ma_2}{a_1\alpha_{\text{мет}}\kappa_{\text{мод}}} \quad (4.6)$$

де $\kappa_{\text{мод}} = 0,0695$ – коеф. пропорційності для $\alpha_{\text{води}} = 5,55 \text{ см}^{-1}$, m – глибина модуляції.

У роботі досліджувалася можливість дослідження метангідратних з'єднань методом модуляційної лазерної спектроскопії [163]. Розглянуті особливості взаємодії розчиненого метану з водою, формування метангідратних з'єднань і опису їх типів [164,165]. Був запропонований спосіб виділення метану з суміші газів на основі дифузії через лід [166]. Запропоновані нові способи виділення газу з газогідратів, що знаходяться у вигляді опадів на дні водойм, шляхом селективної дії на молекули газу в метангідратах лазерним випромінюванням, у тому числі і на частоті рівній частоті поглинання випромінювання в газі [167–168], кювета для дослідження систем газ–рідина методами лазерної спектроскопії [169].

4.5 Висновки по 4 розділу

1. Оптичні виміри у воді у ближньому ІЧ діапазоні менше схильні до впливу зовнішніх чинників, оскільки жовта речовина і фітопланктон прозорі в цій спектральній області.
2. Величина молекулярного розсіяння води у ближній ІЧ області дуже мала. При вимірах ліній розчиненого метану на довжині хвилі 1,65 мкм величина молекулярного розсіяння не перевищує 10^{-6} см^{-1} .
3. Розсіяння на суспензії, величина якого хоч і зменшується із зростанням довжини хвилі, вимагає врахування для каламутних вод. Для прозорих вод

показник розсіяння на суспензії усього на порядок перевищує молекулярне розсіяння. Враховуючи значний коефіцієнт поглинання води, у більшості випадків урахуванням розсіяння можна зовсім нехтувати.

4. Важливою характеристикою є солоність води і її температура, оскільки ці параметри істотно позначаються на коефіцієнті поглинання води. Так, при вимірах на довжині хвилі 1,65 мкм, в діапазоні температур 0–20 °С і солоності 0–72 г/л, коефіцієнт поглинання води змінюється на $1,13 \text{ см}^{-1}$. На довжині хвилі 1,31 мкм зміни менш виражені і складають $0,141 \text{ см}^{-1}$. Таким чином зміна коефіцієнта поглинання в цих межах призводить до зміни амплітуди 2-ої гармоніки на 19 % для 1,65 мкм і 8% для 1,32 мкм, і вимагає безпосереднього урахування.
5. Встановлені оптимальні довжини оптичної взаємодії для дистильованої води за нормальних умов на довжинах хвиль 1,65 мкм і 1,31 мкм, що складають 0,18 см і 0,54 см, відповідно.
6. Незважаючи на більш високий коефіцієнт поглинання води, виміри на смузі 1,65 мкм мають перевагу, оскільки дозволяють реєструвати на найсильніших лініях R гілки 5-ти кратний сигнал другої гармоніки порівняно із смугою 1,31 мкм.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОГЛИНАННЯ МЕТАНУ

На основі аналітичних досліджень було розроблено експериментальну установку для оцінки можливості реєстрації метану методом модуляційної лазерної спектроскопії.

Експериментальна установка на базі напівпровідникового РЗЗ лазера і оптоволоконних компонентів використовувалася для спектральних досліджень метану на смузі 1,65 мкм. Була проведена оцінка можливості використання таких систем в практичних цілях. Експериментально досліджено метод модуляційної лазерної спектроскопії. Створено експериментальний стенд для виміру коефіцієнта поглинання води, проведені експериментальні дослідження коефіцієнта поглинання.

5.1. Особливості реалізації експериментального вимірювального устаткування для спектральних досліджень метану

Розробка експериментальної установки для спектральних досліджень метану базується на аналітичних розробках попередніх розділів і відповідає наступним умовам:

1. Робочий діапазон довжин хвиль джерела випромінювання лежить в межах $2\nu_3$ смуги поглинання метану. Джерело забезпечує одномодовий режим генерації.
2. Модуляція довжини хвилі випромінювання забезпечується на рівні не менше 1 кГц.
3. Система забезпечує роздільну здатність не менше 50 кГц в межах частотної перебудови лазерного джерела

На першому етапі роботи було проведено проектування вимірювальної системи з урахуванням поставлених вимог, а саме:

- підбір компонентів з необхідними характеристиками;

- розробка пристрою для забезпечення перебудови довжини хвилі лазерного діоду з необхідною роздільною здатністю;
- розробка та розрахунок оптичних вузлів;
- підбір електронної апаратури для реєстрації і управління сигналами.

На другому етапі проводилося тестування апаратури. Були виміряні робочі характеристики системи. Оцінена можливість використання вимірювальної системи для спектральних досліджень метану.

5.2. Джерело випромінювання

На основі аналітичних досліджень другої глави було зроблено вибір на користь РЗЗ лазерного діоду враховуючи перевагу в широкому діапазоні плавної перебудови довжини хвилі. Відсутність зовнішнього резонатора, механічних елементів, а також необхідності юстирування з оптичним волокном також є безперечними перевагами використання цього класу лазерів в спектральних вимірювальних системах.

На ринку представлено велике число різних модифікацій РЗЗ лазерних діодів, у тому числі лазерні модулі в готовому виконанні з вбудованими елементами контролю і управління вихідної потужності і довжини хвилі випромінювання. В якості джерела для експериментального макету був використаний РЗЗ-лазерний модуль *LDI-HDFB-1650-10P*, що включає лазерний діод, з'єднаний з оптичним одномодовим волокном, фотодіод для контролю вихідної потужності, термістор і елемент Пельтьє для контролю і управління довжиною хвилі випромінювання. У додатку Б наведено електричну схему і характеристики РЗЗ лазерного модуля *LDI-HDFB-1650-10P*. Лазерний діод має максимальну вихідну потужність 10 МВт, лінійність залежності вихідної потужності від струму накачування $\eta = 1,4 - 1,2$ мВт/мА в робочому діапазоні 20–80 мА (додат. Б).

Для живлення лазерного діода застосовувався драйвер лазера на основі схеми *Thorlabs FC 280* (рис. 5.1) з плавним пуском і стабілізованим струмом до 500мА.



Рисунок 5.1 – Драйвер лазера

У додатку В приведені основні характеристики драйвера лазера.

5.3. Електронні і оптичні вузли вимірювальної системи

Основним інструментом управління довжиною хвилі напівпровідникового лазера служить температурний контроль кристала лазера. Для цих цілей в модулі *LDI-HDFB-1650-10P* реалізований вбудований елемент Пельтьє і термоперетворювач опору.

Роздільна здатність вимірювальної системи, включаючи точність налаштування на максимум лінії поглинання визначається дискретністю контролю температури, що в свою чергу залежить від параметрів управління струмом елементу Пельтьє.

З метою реалізації високої роздільної здатності було розроблено контроллер струму на основі 8-розрядного мікроконтролера *ATMEGA – 8*, що дозволяє програмно задавати 1024 дискретні значення в діапазоні робочих струмів елементу Пельтьє 0–600 мА. Управління контролером температури здійснювалося за допомогою персонального комп'ютера. Електрична схема включала керований резистор для більш точного налаштування температури і плавного її зміщення. Використання цього контролера температури дозволило

добитися межі установки струму елемента Пельтьє $< 1\text{mA}$. Лазерний модуль *LDI-HDFB-1650-10P*, контролер струму Пельтьє з блоком живлення, а також елементи охолодження були реалізовані на основі єдиного блоку рис 5.2. Зовнішній вигляд пристрою представлений на рис 5.3.

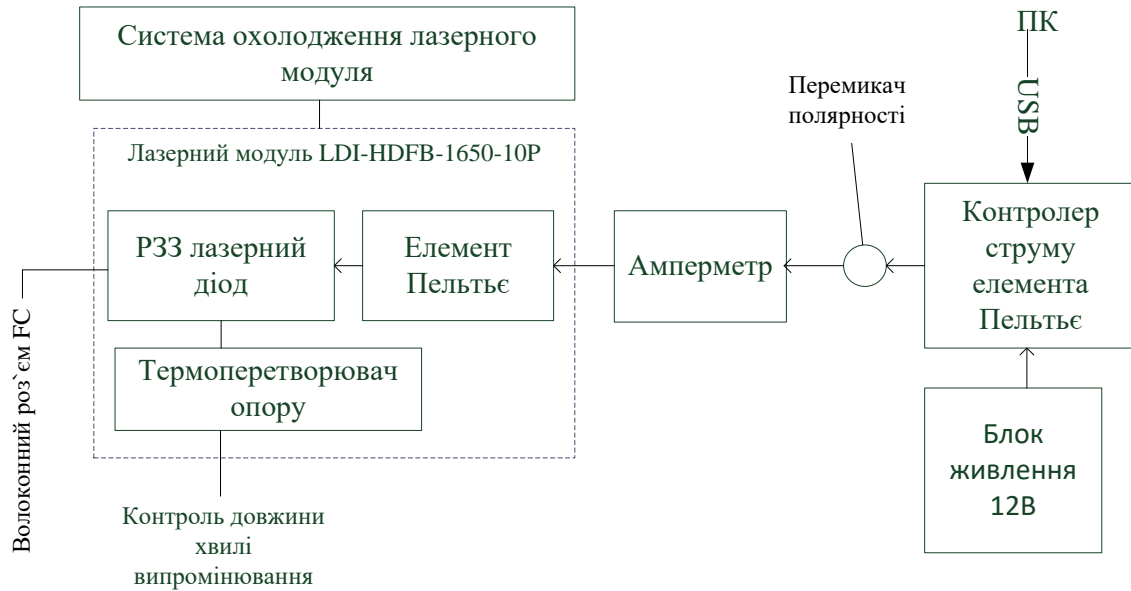
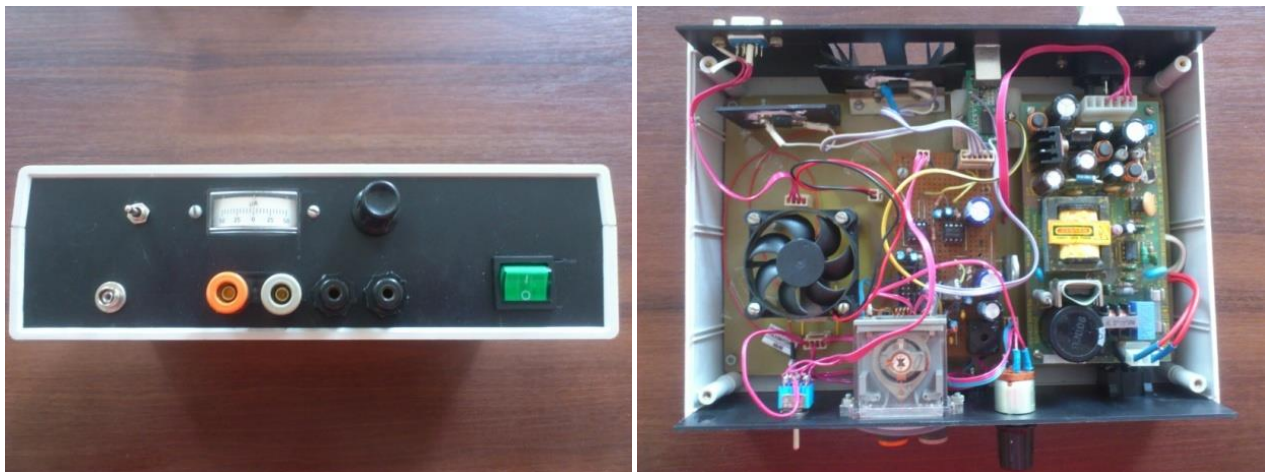


Рисунок 5.2 – Схематичне зображення елементів блоку лазера



а)

б)

Рисунок 5.3 – Блок лазера: а) – передня панель, б) – внутрішнє розташування елементів

Елементи управління блоку лазера включають наступні елементи:

- індикатор струму Пельтьє, по якому проводився візуальний контроль встановлюваного струму (повірений);
- тумблер полярності струму Пельтьє.
- ручка регулювання дискрету перебудови струму Пельтьє, що дозволяє змінювати величину дискретної перебудови струму Пельтьє;
- роз'єми для контролю струму Пельтьє і опору термістора;
- роз'єм *USB* для підключення до *ПК*.
- волоконний роз'єм стандарту *FC*.

Оптична частина установки включала два коліматори ($f = 15\text{мм}$ 1550nm з поперечним розрізом пучка $< 1\text{ мм}^2$). Коліматори розміщувалися в спеціальних Г-подібних кріпленнях на відстані 120 мм. Простір між коліматорами оснащувався кріпленням для оптичної кювети. Коліматори з'єднувалися з лазерним джерелом і фотодетектором одномодовим оптичним волокном.

Для вимірів застосовувалася спеціально виготовлена кювета з геометричними розмірами: діаметр – $D = 25,4\text{ мм}$, довжина – $L = 110\text{ мм}$, обладнана герметичними клапанами для закачування газу. Вікна кювети виготовлені з оптичного скла, зважаючи на малі спектральні відмінності від кварцу у ближньому ІЧ діапазоні. Оптична частина установки представлена на рис. 5.4.



Рисунок 5.4 – Оптична частина вимірювальної установки

Юстування оптичної частини здійснювалося в двох кутових площинах коліматорів і по двох координатах для кріплень.

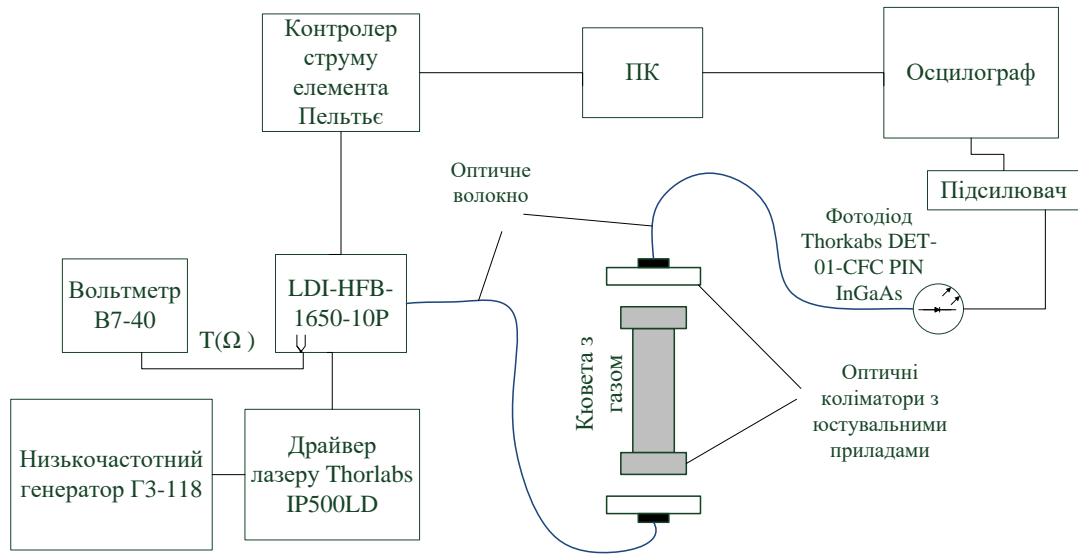
Слід зазначити труднощі пов'язані з юстуванням оптичних елементів, яке необхідно проводити за чотирма ступенями свободи (2-х координатах і 2 кутах), що проблематично, враховуючи невидиму природу ІЧ випромінювання. Для вирішення цієї проблеми було створено пристрій, подібний індикатору ушкодження волоконних ліній, що складається з 25 мВт *GaAs* лазерного діода $\lambda \sim 630$ нм, фокуруючої системи і адаптера с волоконним роз'ємом *FC*. Простий в реалізації пристрій дозволив провести візуальне юстирування з використанням видимого випромінювання.

Для реєстрації оптичного випромінювання в роботі був задіяний *InGaAs PIN* фотодетектор *Thorlabs DET 01CFC* з діаметром світлочутливого елемента 0,12 мм, обладнаний роз'ємом під одномодове волокно стандарту *FC* і схемою зміщення з 12 В елементом живлення. Цей фотодетектор призначений для роботи в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 800 - 1700$ нм, максимум спектральної чутливості $k(\lambda) = 0.95$ доводиться на довжину хвилі 1550 нм. У області 1650 нм фотоприймач має високу чутливість $k(\lambda) \sim 0,85$ А/Вт, що прийнятно для реєстрації слабких оптичних сигналів. Темновий струм детектора з навантаженням 10 МОм знаходиться на рівні 0,25 нА. Незважаючи на заявлену потужність насичення в 5,5 мВт ($\lambda = 1550$ нм) в режимі зі зміщенням поріг реєстрації складав близько 1 мВт (порогова потужність лазерного джерела), на якому спостерігалось насичення фотодетектора. Спектральна чутливість і характеристики фотодіода *Thorlabs DET 01CFC* приведені в додатку (Г).

Для реєстрації електричних сигналів фотодетектора використовувалися два прилади. При дослідженні прямого поглинання використовувався вольтметр В7 – 40 з чутливістю 10^{-3} В. При дослідженнях методу модуляційної лазерної спектроскопії і реєстрації гармонік частотної модуляції був задіяний двоканальний цифровий осцилограф *RIGOL DS5042M* з функцією швидкого перетворення Фур'є. Осцилограф підключався до персонального комп'ютера по

інтерфейсу *USB* з використанням набору бібліотек *VISA*. Для контролю і запису осцилограм використовувалося програмне комплектне забезпечення.

Повна схема вимірювальної установки зображена на рис. 5.5. Виміри прямого поглинання здійснювалися з використанням вольтметра *B7-40*. Для дослідження методу модуляційної спектроскопії був задіяний низькочастотний генератор сигналів *ГЗ-118*. Реєстрація модуляційного сигналу велася на ПК, за допомогою цифрового осцилографа *5042М* з подальшою обробкою програмними методами.



а)



б)

Рисунок 5.5 – (а) – схема вимірювальної установки; (б) – зовнішній вигляд

5.4. Вимірювання характеристик лазерного джерела

Для проведення спектральних вимірювань точний облік частотних характеристик лазерного джерела є принциповим. Зазвичай це робиться шляхом вимірів частоти биття з 2-х лазерних діодів, один з яких стабілізований по частоті з використанням еталонного поглинаючого осередку. Унаслідок відсутності необхідного устаткування, виміри в роботі велися з використанням двопріменного спектрометра *СФ-8*, оснащеного коліматором для безпосереднього введення випромінювання лазера. Вимірювання проводилися шляхом реєстрації залежності довжини хвилі випромінювання лазера від опору термістора при різних струмах накачування. Струми накачування встановлювалися $I = 30; 50; 70$ мА, а опір терморезистора контролювався з дискретом 50 Ом на універсальному вольтметрі *В7-40*. У подальшому опір перераховувався в температуру по співвідношенню, приведену в паспорті до *LDI-HDFB-1650-10P*.

Залежність опору Ω терморезистора від температури T є функцією нелінійною і згідно з паспортом на пристрій може бути описана наступним співвідношенням:

$$R(T) = R_{25} \exp \left[b \left(T^{-1} - T_{25}^{-1} \right) \right] \quad (5.1)$$

де: $R(T)$ – опір терморезистора, $R_{25} = 25$ кОм, b – константа рівна 3450, $T_{25} = 298$, T – температура в К.

Таким чином, температуру в градусах Цельсія можна виразити таким чином:

$$T(R) = \left(\ln \frac{R}{R_{25}} / b + \frac{1}{T_{25}} \right)^{-1} - 273 \quad (5.2)$$

Розрахункова залежність опору терморезистора від температури показана на рис. 5.6.

Для отриманих сімейств $\lambda(T)$ ($I=30,50,70$ мА) були побудовані функції середньоквадратичного відхилення (рис. 5.7).

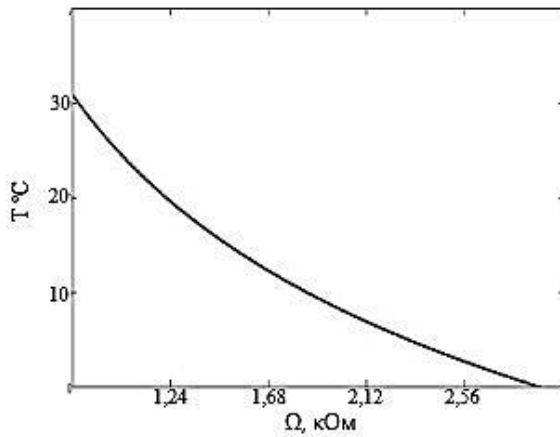


Рисунок 5.6 – Залежність опору термістора від температури кристалу ЛД.

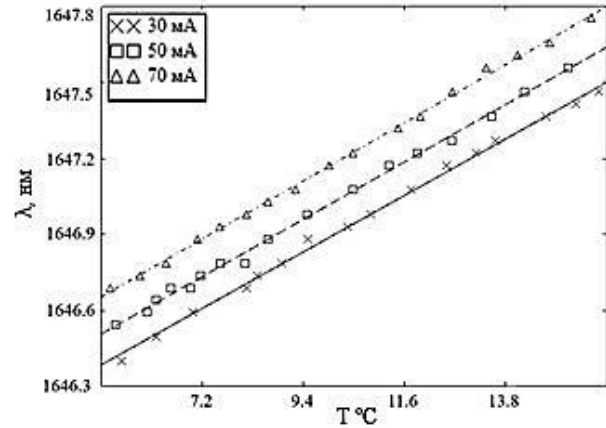


Рисунок 5.7 – Сімейство характеристик $\lambda(T)$ при 30 мА, 50 мА, 70 мА струмах накачування ЛД

Провівши описані вище виміри, можна визначити коефіцієнт температурної зміни довжини хвилі k_T (нм/°C) і перебудови по струму k_I (нм/мА) при $T = \text{const}$ використовуючи формули:

$$k_T = \frac{\lambda(T_1) - \lambda(T_2)}{\Delta T} \quad (5.3)$$

$$k_I = \frac{\lambda(I_2) - \lambda(I_1)}{\Delta I} \quad (5.4)$$

Для лазерного джерела середні коефіцієнти зміни за температурою і за струмом склали $k_T \approx 0,101$ нм/°C і $k_I \approx 7,3 \cdot 10^{-3}$ нм/мА, що відповідає типовим значенням РЗЗ ЛД на цих довжинах хвиль.

Вимір залежності коефіцієнта зміни за струмом від частоти модуляції $k_I(f)$ представляє суттєві складності, зважаючи на обмежену інструментальну базу. У зв'язку з цим враховувався середній показник для РЗЗ лазерів. Так, для

типових РЗЗ лазерних діодів спостерігається зменшення коефіцієнта $k(f)$ на 5 % із зростанням частоти модуляції f на 1 КГц.

5.5. Дослідження спектру поглинання метану на смузі 1,65 мкм на спектрофотометрі СФ – 8

Спектр поглинання метану в смузі $2\nu_3$ досліджувався у природному газі, масова доля метану в якому складала 92 – 98%. Для цих цілей застосовувався аналізатор спектру СФ – 8 в двоканальному режимі роботи із стабілізацією вихідної потужності (стабілізація вихідної потужності здійснювалася управлінням щілини по зворотному зв'язку фотодетектора).

Для досліджень застосовувалася герметична кювета, конструкція якої описана в попередньому підрозділі (рис. 5.4). Кювета продувалася природним газом, після чого герметичні клапани закривалися, забезпечуючи герметичність під час проведення досліджень. Тиск досліджуваного газу вважався рівним $P = 1$ атм. Дослідження проводилися при кімнатній температурі $T = 22^\circ \text{C}$. Нижче, на рис. 5.8, (а) представлено спектр поглинання метану на смузі $2\nu_3$, з яскраво вираженими вібраційною областю (Q) і вібраційно-обертальними областями (R, P). Враховуючи спектральні характеристики лазерного джерела, інтерес представляє саме (R) гілка, яка на мал. 5.8, (б) представлена більш детально.

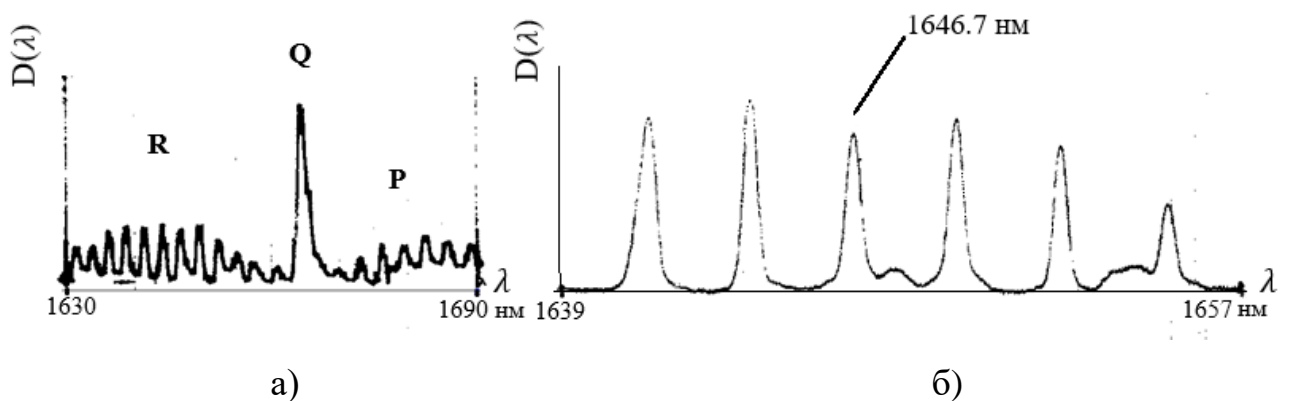


Рисунок 5.8 – а) – Спектр поглинання метану в діапазоні довжин хвиль 1630–1690 нм; б) – (R) область смуги $2\nu_3$ в діапазоні довжин хвиль 1639–1657,5 нм

Враховуючи обмежений діапазон температурної зміни довжини хвилі лазерного джерела, єдиною досяжною лінією поглинання метану для досліджень лазерною спектроскопією є лінія $R(6)$ з центром $\lambda = 1646,7$ нм. За вимірним спектром можна судити про значне розширення ліній поглинання, що викликано, передусім, високим тиском $P = 1$ атм.

5.6. Дослідження лінії $R(6)$ гілки $2\nu_3$ метану методом прямої лазерної спектроскопії.

Застосування методу модуляційної лазерної спектроскопії для завдань визначення концентрації газу вимагає точного обліку таких величин, як ширина лінії на напіввисоті γ , функції контуру лінії поглинання $f(\alpha)$, коефіцієнта поглинання на центрі лінії α_0 . Визначення цих параметрів можливе при вимірюванні лінії поглинання з високою роздільною здатністю методом прямої лазерної спектроскопії [170].

Для цих цілей була задіяна експериментальна установка (рис. 5.8) без використання аналогової модуляції. Для реєстрації сигналу з фотоприймача використовувався цифровий вольтметр $B7-40$, фотодетектор працював в режимі зі зміщенням 12 В.

Як об'єкт дослідження використовувався метан у складі природного газу, закачаний в кювету під тиском 1 атм і кімнатній температурі $T = 22^\circ\text{C}$. Струм лазера стабілізувався на рівні 50 мА. Виміри лінії поглинання проводилися по 75 точкам. Контроль температури здійснювався по опору терморезистора в інтервалі 19,3 – 23 кОм. Вимір напруги фотодетектора проводився через кожні 50 Ом. Таким чином зміна температури кристала лазера здійснювалося з кроком $0,05^\circ\text{C}$, забезпечуючи роздільну здатність $5 \cdot 10^{-3}$ нм ($0,0184 \text{ см}^{-1}$) в діапазоні довжин хвиль 1646,511 нм – 1646,936 нм. Експериментальні значення вимірних точок функції поглинання лінії ($R6$) представлені на рис.5.10.

Для побудови функції поглинання від частоти необхідно враховувати потужність лазерного джерела, яка не є величиною постійною. Для цих цілей можливе використання двопріневої схеми, за якої лазерний пучок розділяється на дві частини, перша вимірювальна проходить через кювету з газом, а друга опорна через ідентичну порожню кювету. При відніманні сигналів можна отримати функцію поглинання від частоти з врахуванням оптичних втрат не викликаних поглинанням газу.

В даному випадку проводилася окремі виміри поглинання середовища і зміна потужності джерела в межах перебудови довжини хвилі (рис. 5.11). За експериментальними точками будувалися функції з використанням сплайн апроксимації.

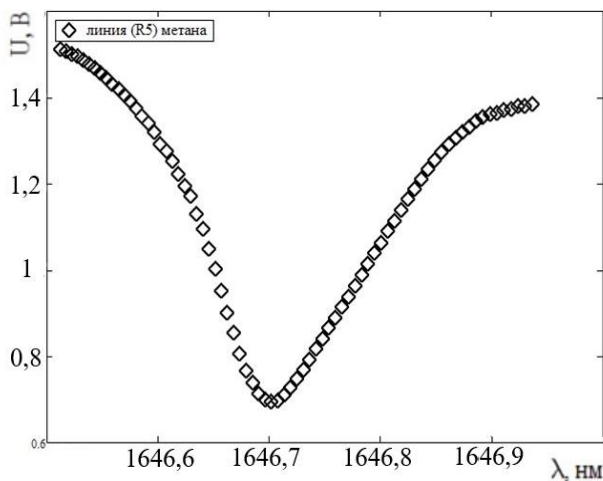


Рисунок 5.10 – Лінія поглинання $R(\lambda)$ метану зареєстрована методом прямої лазерної спектроскопії

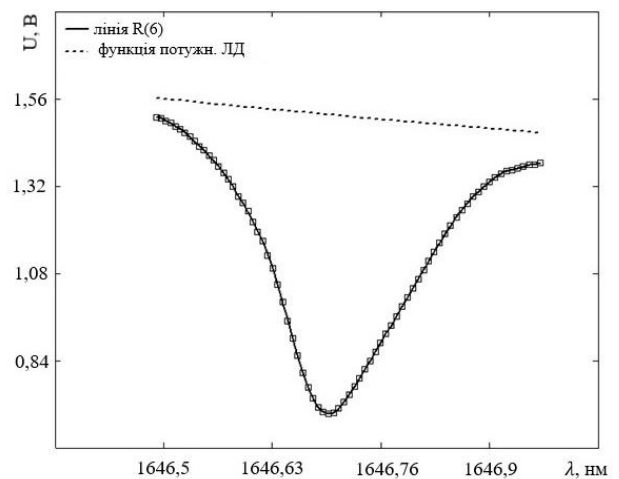


Рисунок 5.11 – Функція потужності лазерного джерела і сплайн апроксимована функція поглинання лінії $R(\lambda)$

Таким чином, знаючи довжину кювети і концентрацію газу можна визначити залежність коефіцієнта поглинання α від довжини хвилі:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{CL} \left[-\ln \left(\frac{f_{\text{погл}}(\lambda)}{f_{\text{потужн}}(\lambda)} \right) \right] \quad (5)$$

де: $\alpha(\lambda)$ – коефіцієнт поглинання від частоти (см^{-1}), C – концентрація метану (96%), L – довжина кювети (11 см), $f_{\text{погл}}(\lambda)$ – функція поглинання $f_{\text{потужн}}(\lambda)$ – функція потужності лазера

Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для лінії (R6) представлена на рис. 5.12.

Експериментально виміряна лінія поглинання (R6) має явно виражений лоренцовий характер розширення. Пунктирною лінією на рис. 5.12 показана розрахункова форма лінії поглинання. Обидві функції добре сходяться.

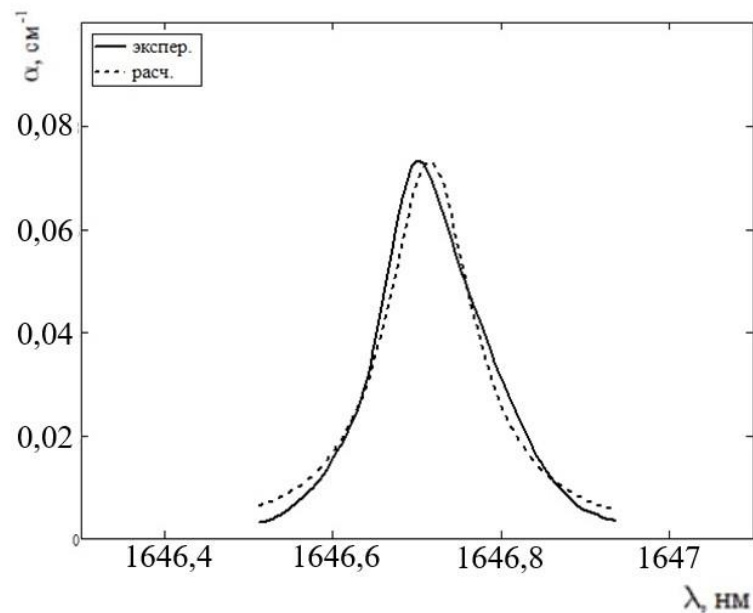


Рисунок 5.12 – Залежність коефіцієнта поглинання $\alpha_{\text{мет}} (\text{см}^{-1})$ від довжини хвилі λ

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

6.7 Експериментальне дослідження методу МЛС

Дослідження природного газу проводилися за атмосферного тиску 740 мм рт. ст. і температурі $T = 22^\circ \text{C}$. Кювета продувалася газом, після чого клапани закривалися, забезпечуючи герметичність об'єму під час проведення досліджень. Для цих умов експерименту сумарний коефіцієнт загасання метану $\alpha = \alpha_0 CL = 0.803$

Результати вимірів α для трьох (а, б, в) критеріїв налаштування частоти на максимум поглинання в газі приведені в таблицю. 5.1, $\alpha_{\text{серед}}$ – середнє значення по трьох вимірах [134].

Таблиця 5.1 – Результати вимірів α .

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

Як видно з таблиці 5.1 найменші похибки вимірів забезпечуються при малих амплітудах свіпування ($\delta \sim 1$) і обліку нульової і другої гармонік. Так, при налаштуванні частоти за критеріями (б,в) і (а – третя гармоніка) методична похибка ζ_i лежить в межах, відповідно, 3.7–4.3%, 3.8–5.6%; 3.8–4.1%; ($\zeta_{\text{середн}} = 4.1\%$, 4.6%, 3.8%, $\zeta_{\text{теор}} = 2.2\%$; 2.8% ; 2.1%). Зростання похибки вимірів ζ_i до $\sim 8.6\%$ спостерігається при збільшенні амплітуди свіпування до $\delta = 2$.

При налаштуванні на максимум поглинання в газі по рівності нулю першої гармоніки, ζ_i зростає до 10.3% і 27.8% при $\delta_1 = 1$ і $\delta_2 = 2$.

Використання першої і другої гармонік недоцільно із за великих похибок вимірів. Так, навіть при малих амплітудах свіпуння ($\delta = 1$), при використанні критеріїв (а – третя гармоніка, б, в) методичні похибки будуть знаходитися в межах, відповідно, 9.6–44.9% ($\zeta_{\text{серед}} = 29\%$, $\zeta_{\text{теор}} = 30.6\%$); 8.5 – 151% ($\zeta_{\text{серед}} = 59\%$, $\zeta_{\text{теор}} = 35.6\%$), 2.1–40.6% ($\zeta_{\text{серед}} = 21\%$, $\zeta_{\text{теор}} = 23.8\%$).

Таким чином результати вимірів концентрації (сумарних втрат) газу досить добре корелюють з результатами розрахунків, що наведені у розділі.

6.8 Вимірювання коефіцієнта згасання води на 1,65 мкм

Гідрооптичні виміри характеризуються значним загасанням оптичного сигналу у водному середовищі, що у свою чергу безпосередньо впливатиме на величину реєстрованого сигналу. З цієї причини точний облік коефіцієнта згасання вкрай важливий, як з точки зору вибору оптимальної довжини оптичної траси поглинання, так і розрахунку величини сигналів, що реєструються.

Показник поглинання (загасання) досліджувався рядом авторів [140–151]. Слід зазначити, що величина коефіцієнта поглинання значно розрізняється у різних авторів, що, очевидно, пов'язано з різною технікою експерименту, а також характером досліджень. Більшість вимірів проводилися з використанням спектрофотометрів, що мають обмежену міру монохроматичності зі фіксованою оптичною довжиною поглинаючого середовища.

У зв'язку з необхідністю більш точного визначення коефіцієнта поглинання (згасання) води на довжині хвилі $\lambda = 1,6465$ мкм в роботі були проведені виміри з використанням стабілізованого лазерного джерела [171]. Вимірювальний стенд включав блок лазера із стабілізованим по довжині хвилі лазерним діодним модулем *LDI-1650-10P*, одномодове оптичне волокно для передачі випромінювання на вимірювальний блок. Вимірювальний блок має вертикальне розташування елементів. На верхньому рівні в юстувальному

вузлі, що забезпечує юстувальному по одній осі і двом кутам, закріплений оптичний коліматор *Thorlabs 260C-FC*, підключений до лазера через одномодове оптичне волокно. Під коліматором розташована кювета заповнена водою. Вона має лише нижнє вікно, виконане з оптичного скла. Під кюветою розташований фоточутливий елемент волоконного тестера *EXFO FOT-90* з робочою поверхнею $1,5 \text{ мм}^2$. Через досить високу потужність джерела для уникнення його засвічення, перед фоточутливим елементом встановлювався світлофільтр. Зовнішній вигляд вимірювальної установки і її принципова схема показані на рис. 5.13.

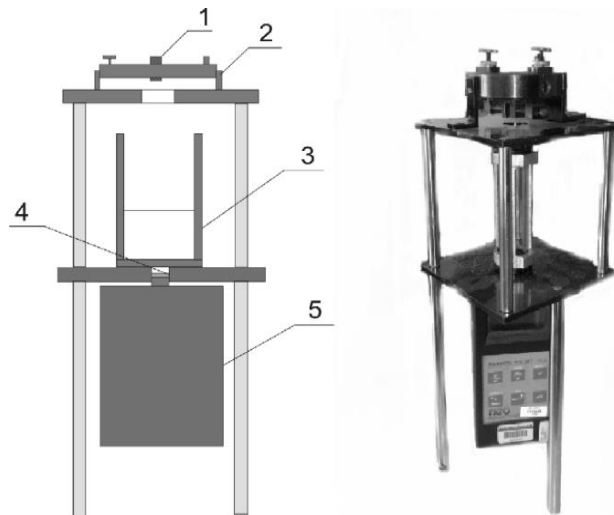


Рисунок 5.13 – Схема експериментальної установки для виміру згасання оптичного сигналу у воді: 1 – коліматор *Thorlabs 260C – FC*; 2 – юстувальний вузол; 3 – кювета; 4 – світлофільтр; 5 – оптичний тестер *EXFO FOT – 90*

Вертикальне розташування вимірювальної кювети дозволяє проводити вимір різною за висотою колони рідини, в той час, як горизонтальна схема розташування елементів вимагає наявності декількох кювет для забезпечення різних довжин взаємодії з поглинаючим середовищем. Таким чином, представлена експериментальна схема є ефективнішою, оскільки дозволяє провести серію вимірів за різних оптичних шляхів поглинань, тим самим значно підвищити точність вимірювань.

5.8.1 Порядок проведення експерименту, результати вимірів :

У роботі проводилися дослідження дистильованої води при кімнатній температурі (20° С). Виміри коефіцієнта послаблення проводилися при різній висоті колони рідини.

Оскільки лазерний діод стабілізований по довжині хвилі, при роботі спостерігається зміна потужності, що викликана нагрівом. З цієї причини перед проведенням вимірів устаткування знаходилося у включеному стані не менше 30 хв. Це було необхідно для встановлення теплового балансу і досягнення постійної вихідної потужності. Незважаючи на це, спостерігався зсув, який потребував урахування при кожному подальшому вимірі. Зважаючи на відносно малу потужність насичення *InGaAs* фотодіода в тестері *EXFO FOT – 90*, яка складає близько 1 мВт, перед світлочутливим елементом встановлювався світлофільтр, що знижує потужність лазерного діода до прийнятних для вимірів значень.

Спочатку вимірювалося послаблення оптичного сигналу порожньою кюветою. Далі, кювета заповнювалася дистильованою водою на певний рівень і поміщалася у вимірювальну установку. Кожен подальший вимір проводився зі зміною висоти колони рідини. Результати вимірів послаблення вікном представлені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Послаблення сигналу вікном кювети

№	Реєстрована потужність, мВт		T%	T _{сер} %
	Без кювети	З кюветою		
1	520,4	480	92,2	92,23
2	522	483,5	92,6	
3	523	482,6	92,2	
4	523,2	480,2	91,7	
5	522,9	481,2	92	
6	523,2	482,9	92,2	

7	518,8	480	92,5
8	520,5	480,6	92,3
9	522,1	481,7	92,2
10	522,5	483,2	92,4

У таблиці 5.4 представлені результати виміру коефіцієнта послаблення води.

Таблиця 5.4 – Результати вимірів коефіцієнта послаблення води на довжині хвилі 1,646 мкм

№	W, мВт Без кювети	Висота колони L, мм	W, мВт з кюветою	Коеф. послаблення	Коеф. послабленн я з кюветою	
1	549,5	6,8	15,81	5,21	5,09	5,55
2	551,1	10,6	0,921	6,02	5,95	
3	552,2	6,2	18,16	5,46	5,37	
4	547	9,5	2,78	5,55	5,47	
5	549,3	5,4	28,04	5,5	5,35	
6	550	3,5	68,71	5,49	5,71	
7	551	9,2	2,95	5,67	5,59	
8	551,1	7,1	12,96	5,28	5,16	

За результатами вимірів середній коефіцієнт послаблення води на довжині хвилі 1,646 мкм склав $5,55 \text{ см}^{-1}$. Що стосується розсіяння, у ближньому ІЧ діапазоні доля молекулярного розсіяння зневажливо мала і може не враховуватися зовсім. Таким чином, без урахування відображення коефіцієнт послаблення відповідає коефіцієнту поглинання дистильованої води, і може використовуватися при розрахунках гідрооптичних завдань.

5.9 Висновки по розділу 5

1. Досліджено характеристики лазерного діода *LDI-HDFB-1650-10P* у складі експериментального стенду. Показники перебудови довжини хвилі склали $k_T \approx 0,101 \text{ нм/}^\circ\text{C}$ і $k_I \approx 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ нм/мА}$ для теплової перебудови і перебудови за струмом. Встановлено, що перебудова довжини хвилі в інтервалі робочих температур може складати до 7 нм, чого вистачає для налаштування піків *R5*, *R6*, *R7* гілки $2\nu_3$ метану.
2. Розроблено контролер температури кристала на основі мікроконтролера *ATMEGA-8*. В ході експериментальних досліджень встановлено, що використання цифро-аналогового перетворювача для контролю довжини хвилі випромінювання ефективно і дозволяє забезпечувати дискретну роздільну здатність на рівні $5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$ ($0,0184 \text{ см}^{-1}$) в діапазоні довжин хвиль 1646,511–1646,936 нм.
3. Досліджена лінія поглинання *R6* гілки $2\nu_3$ метану. Проведено виміри параметрів лінії: напівширина $\gamma = 0,063 \text{ нм}$ (6,97 ГГц), коефіцієнт поглинання на центрі лінії ($\lambda \sim 1646,715 \text{ нм}$) $\alpha_0 = 0,073 \text{ см}^{-1}$.
4. Експериментально досліджений метод МЛС при реєстрації метану при атмосферному тиску 740 мм рт. ст. і температурі $T = 22^\circ \text{C}$. Найменші похибки вимірювань забезпечуються при малих амплітудах свіпування ($\delta \sim 1$) і урахування нульової і другою гармонік. Так, при налаштуванні частоти за критеріями (б, в) і (а – третя гармоніка) методична похибка ζ_i лежить в межах, відповідно, 3.7–4.3%, 3.8–5.6%; 3.8–4.1%; ($\zeta_{\text{серед}} 4.1\%$, 4.6%, 3.8%, $\zeta_{\text{теор}} = 2.2\%$; 2.8% ;2.1%). Зростання похибки вимірів ζ_i до $\sim 8.6\%$ спостерігається при збільшенні амплітуди свіпування до $\delta = 2$. При налаштуванні на максимум поглинання в газі по рівності нулю першої гармоніки ζ зростає до 10.3% і 27.8% при $\delta_1 = 1$ і $\delta_2 = 2$. Використання першої і другої гармонік недоцільно із за великих похибок вимірів. Так, навіть при малих амплітудах свіпування ($\delta = 1$), при використанні критеріїв (а – третя гармоніка, б, в) методичні похибки

будуть знаходитися в межах, відповідно, 9.6 – 44.9 % ($\zeta_{серед} = 29\%$, $\zeta_{теор} = 30.6\%$); 8.5 – 151% ($\zeta_{серед} = 59\%$, $\zeta_{теор} = 35.6\%$). 2.1 – 40.6% ($\zeta_{серед} = 21\%$, $\zeta_{теор} = 23.8\%$). Результати вимірів концентрації добре корелюють з результатами розрахунків розділу 3.

5. Створена експериментальна установка для виміру гідрооптичних характеристик води. Проведені експериментальні дослідження коефіцієнта загасання дистильованої води. Значення коефіцієнта послаблення води на довжині хвилі 1,646 нм склало $5,55\text{см}^{-1}$, що відповідає роботам [140–145].

6. ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу методів оптичної спектроскопії встановлено, що метод модуляційної лазерної спектроскопії є оптимальним для побудови дистанційних вимірювальних систем реєстрації малих концентрацій метану в атмосферних умовах і розчиненого у воді, враховуючи чутливість, можливість побудови дистанційних вимірювальних систем з застосуванням оптичного волокна.
2. Проведений аналіз спектральних особливостей метану і доступних джерел випромінювання. Встановлено, що для реалізації дистанційних вимірювальних систем на основі методу модуляційної спектроскопії для реєстрації метану в повітрі і воді доцільно проводити на найбільш сильних лініях R гілки смуги $2\nu_3$ поглинання метану. Оптимальним джерелом випромінювання в цьому відношенні служитимуть телекомунікаційні лазерні РЗЗ діоди з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 1,65$ мкм потужністю 10 мВт і більше.
3. Запропонована і проаналізована математична модель методу модуляційної лазерної спектроскопії (МЛС), що враховує лоренцовську і гаусову форму кривих розподілу по частоті коефіцієнта поглинання в газовій суміші, а також вплив амплітудно-частотної характеристики випромінювання лазера $W_{0\text{лазер}}(\nu)$ на точність обчислення як малих так і великих сумарних втрат $\alpha = \alpha_0(\nu)CL$ ($0.005 \leq \alpha(\nu)CL \leq 1.5$) і концентрації газу C . Проаналізований вплив різних способів установки немодульованої частоти лазера в резонанс поглинання на точність обчислення втрат $\alpha = \alpha_{\text{резр}}$. Сформульовані оптимальні параметри для методу МЛС при вимірі концентрації метану.
4. Вивчені особливості застосування методу МЛС у водному середовищі. Проаналізовано вплив молекулярного розсіяння, і розсіяння суспензією на оптичний сигнал. Встановлений вплив солоності води в діапазоні 72 г/л і температури $0 - 20$ °С на сигнал, що реєструється (зміна

амплітуди реєстрованої 2-ої гармоніки на 19 % для 1,65 мкм і 8% для 1,32 мкм). Розрахована оптимальна довжина поглинання у дистильованій воді за нормальних умов. Максимум другої гармоніки спостерігається при $L=0,18$ см. Отримані співвідношення для розрахунку концентрації розчиненого метану, для відношення 2-ої гармоніки до 0-ої і 2-ої до 1-ої.

5. Створена експериментальна вимірювальна система для оцінки методу МЛС. Проведені виміри характеристик діода *LDI-HDFB-1650-10P* і контролера довжини хвилі діода на основі мікроконтролера *ATMEGA-8*. Встановлено, що перебудова по довжині хвилі ЛД може досягати 7 нм і перекриває 3 піки гілки R смуги $2\nu_3$ метан. Використання контролера струму на основі цифро-аналогового перетворювача дозволило забезпечувати дискретну роздільну здатність на рівні $5 \cdot 10^{-3}$ нм ($0,0184 \text{ см}^{-1}$).
6. Досліджена лінія поглинання $R6$ гілки $2\nu_3$ метану. Виміряні параметри лінії: напівширина $\gamma = 0,063 \text{ нм}$ (6,97 ГГц), коефіцієнт поглинання на центрі лінії ($\lambda \sim 1646,715 \text{ нм}$) $\alpha_0 = 0,073 \text{ см}^{-1}$
7. Експериментально досліджений метод МЛС при реєстрації метану при атмосферному тиску 740 мм рт. ст. і температурі $T = 22^\circ \text{ C}$. Встановлено добру відповідність експериментальних даних з розрахунковими
8. Створена експериментальна установка для виміру гідрооптичних характеристик води. Проведені експериментальні дослідження коефіцієнта поглинання дистильованої води на довжині хвилі 1,646 мкм і його співставність результатам робіт [140–145].

7. СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Greenhouse effect of trace gases / [A. Lacis, J. Hansen, P. Lee та ін.] // *Geophys. Res. Lett.* – 1981. – Vol. 8. – P. 1035–1038
2. Global climate changes as forecast by Goddard Institute for Space Studies three-dimensional model / [J. Hansen, I. Fung, A. Lacis та ін.] // *J. Geophys. Res.* – 1988. – Vol. 93. – P. 9341–9364.
3. Veerabhadran R. The Greenhouse Theory of Climate Change: A Test by an Inadvertent Global Experiment / Ramanathan Veerabhadran. // *Science.* – 1988. – Vol. 240. – P. 293–299.
4. Climate Change [Електронний ресурс] // IPCC. – 2007. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.ipcc.ch/report/ar4/syr/>.
5. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean / [G. Rehder, P. W. Brewer, E. T. Peltzer та ін.]. // *Geophys. Res. Lett.* – 2002. – Vol. 29. – Issue 15. – P. 21–1–21–4
6. Buffett B. A. Clathrate Hydrates / Bruce A. Buffett. // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* – 2000. – Vol. 28. – P. 477–507.
7. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии / В. В. 1. Лебедева. – М: МГУ, 1986. – 352 с.
8. Stewart В.Н. Infrared spectroscopy. Fundamentals and applications / В.Н. Stewart. – Wiley, 2004. – P. 244.
9. Кухтин С.М. Методика измерения оптических спектров с помощью ПЗС-линейки / С.М. Кухтин, В.А. Штительман // 7-а Міжнародна – науково-технічна конференція. Метрологія та вимірвальна техніка, 12–14 жовтня, 12–14 жовтня 2010: наук. пр. конф. – Харків, 2010. – Т. 2. – С. 75–78.
10. Measurement of methane gas concentration using an infrared LED / [H. Okajima, S. Kakuma, K. Uchida та ін.]. // *SICE-ICASE International Joint Conference.* – 18–21 October 2006. – Busan, Korea, 2006 – P. 1652 – 1655.

11. Development of the detection system of methane leakage using 3.2 μ m mid-infrared led and Pd. / [G. T. Park, K. C. Lyu, J. R. Kwon та ін.]. // International Gas Union World Gas Conference Papers. – 2009. – Vol. 4. – P. 3336–3339.
12. Multiline absorption spectroscopy for methane gas detection / Y. Qu, Z. Kang, Y. Jiang, J. Gao. // Applied optics. – 2006. – Vol. 45. – Issue 33. – P. 8537–8540.
13. Физика полупроводниковых лазеров / [Т. Камия, М. Отцу, Е. Ямамото та ін.]. – М: Мир, 1989. – 310 с.
14. Curl R. Tunable Infrared Laser Spectroscopy. Chapter 7 of The Annual Report on the Progress of Chemistry. / R. Curl, F. Tittel. // Annu. Rep. Prog. Chem. – 2002. – Vol. 98. – P. 219–272.
15. Clark R. H. Spectroscopy in environmental science / R. H. Clark, R. E. Hester. – Wiley–Blackwell, 1995. – 464 p.
16. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента / В. Демтредер. – М: Наука, 1985. – 608 с.
17. Precise measurement of methane in air using diode-pumped 3.4–4.0 difference-frequency generation in PPLN / [К. Р. Petrov, E. Waltman, E. J. Dlugokencky та ін.]. // Appl. Phys. – 1997. – Vol. 64. – P. 567–572.
18. Detection of methane in air using diode-laser pumped difference-frequency generation near 3.2 μ m. / [К. Р. Petrov, U. Waltman, R. F. Simon та ін.]. // Applied Physics B: Lasers and photonics. – 1995. – Vol. 64. – Issue 5. – P. 553–558.
19. Intracavity trace molecular detection with a broadband mid-IR frequency comb source / [M. W. Haakestad, T. P. Lamour, N. Leindecker та ін.]. // J. Opt. Soc. Am.. – 2013. – Vol. 30. – Issue 3. – P. 631–640.
20. White J. U. Long Optical Paths of Large Aperture / White. // J. Opt. Soc. Am.. – 1942. – Vol. 32. – Issue 5. – P. 285–288.
21. White J. U. Very long optical paths in air / White. // J. Opt. Soc. Am.. – 1976. – Vol. 66. – Issue 5. – P. 411–416.
22. Herriott D. Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers / D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner. // Appl. Opt.. – 1964. – Vol. 3. – Issue 4. – P. 523–526.

23. Чернин С.М. Многопроходные системы в оптике и спектроскопии / С.М. Чернин. – М.:Физматлит, 2010 – 240 с.
24. A ppb level sensitive sensor for atmospheric methane detection / [X. Jinbao, Z. Feng, S. Zhang та ін.]. // Infrared Physics and Technology. – 2017. – Vol. 86 – P. 194–201.
25. Sensitive detection of methane at 3.3 μm using an integrating sphere and interband cascade laser [Электронний ресурс] / N. M.Davis, J. Hodgkinson, D. Francis, R. P. Tatam // proc. SPIE 9899, Optical Sensing and Detection IV. – 2016. Режим доступу до ресурсу: https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/handle/1826/10019/Methane-Interband_Cascade_Laser-2016.pdf?sequence=3&isAllowed=y.
26. Open-path spectroscopic methane detection using a broadband monolithic distributed feedback-quantum cascade laser array / A. P.Michel, J. Kapit, M. F. Witinski, R. Blanchard. // Applied Optics. – 2017. – Vol. 86. – P. E23–E29.
27. Long-Path Quantum Cascade Laser–Based Sensor for Methane Measurements / [D. J. Miller, K. Sung, L. Тао та ін.]. // J. Atm. Ocean. Tech. – 2016. –Vol. 33. – P. 2373–2384.
28. Simeonov, V. Long open-path TDL based system for monitoring methane background concentration for deployment at Jungfraujoeh High Altitude Research Station - Switzerland [Электронний ресурс] / V. Simeonov,, H. van den Bergh, M. Parlange // WMO Technical Conference on Meteorological and Environmental Instruments and Methods of Observation. – 2010. – Режим доступу до ресурсу:https://www.wmo.int/pages/prog/www/IMOP/publications/IM-104_TECO-2010/P2_21_Simeonov_Switzerland.pdf
29. Harris S. J. Intracavity laser spectroscopy: an old field with new prospects for combustion diagnostics / Stephen J. Harris. // Appl. Opt.. – 1984. – Vol. 23. – P. 1311–1318.
30. Baev V. M. Laser Intracavity Absorption Spectroscopy / V. M. Baev, T. Latz, P. Toschek. // Applied Physics. – B69 (3). – 1999. – P. 171–202.

31. Brown S. S. Absorption Spectroscopy in High-Finesse Cavities for Atmospheric Studies / Steven S. Brown. // *Chem. Rev.*. – 2003. – Vol. 103. – Issue 12. – P. 5219–5238.
32. Intracavity CO laser photoacoustic trace gas detection: cyclic CH₄, H₂O and CO₂ emission by cockroaches and scarab beetles / F. G. Bijnen, F. J. Harren, J. H. Hackstein, J. Reuss. // *Appl. Opt.*. – 1996. – Vol. 35. – Issue 27. – P. 5357–5368.
33. Helden Van J. Sensitive trace gas detection with cavity enhanced absorption spectroscopy using a continuous wave external-cavity quantum cascade laser / [J. Van Helden, N. Lang, U. Macherius та ін.] // *Appl. Phys. Lett.*. – 2014. – Vol. 111. – 13 P.
34. O'Brien J. J. Absorption spectra and absorption coefficients for methane in the 750–940 nm region obtained by intracavity laser spectroscopy / J. J. O'Brien, H. Cao. // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* – 2002. – Vol. 75. – Issue 3. – P. 323–350
35. Leslie D. H. Measurements of DF laser absorption by methane using an intracavity spectrophone / D. H. Leslie, G. L. Trusty. // *Applied Optics.* – 1981. – Vol. 20. – №11. – P. 1941–1947.
36. Methane overtone absorption by intracavity laser spectroscopy / [C. P. Vujkovic, J. J. O'Brien, G. H. Atkinson та ін.]. // *Chemical Physics Letters.* – 1989. – Vol. 159. – Issue 4. – P. 331–336.
37. Campargue A. Intracavity-laser-absorption spectroscopy of the visible overtone transition of methane in a supersonically cooled jet / A. Campargue, F. Stoeckel, M. Chenevier. // *Chemical Physics Letters.* – 1991. – Vol. 183. – Issues 1–2. – P. 153–157.
38. Singh K. Measurement of pressure-broadening and lineshift coefficients at 77 and 296 K of methane lines in the 727 nm band using intracavity laser spectroscopy / K. Singh, J. J. O'Brien. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* – 1991. – Vol. 52. – Issue 1. – P. 75–87.
39. The intensity and pressure broadening of the 681.884 nm methane absorption line at low temperatures determined by intracavity laser spectroscopy / B. B. Radak, J.

- I. Lunine, D. M. Hunten, G. H. Atkinson. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 1994. – Vol. 52. – P. 809–818.
40. Zalicki P. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements / P. Zalicki, R. N. Zare. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102. – Issue 7. – C. 2708–2717.
41. Berden G. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications / G. Berden, R. Peeters, G. Meijer. // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2000. – Vol. 19. – Issue 4. – P. 565–607.
42. Trace detection of methane using continuous wave cavity ring-down spectroscopy at 1.65 μm / B. L.Fawcett, A. M. Parkes, D. E. Shallcross, A. Orr-Ewing. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – Issue 24. – P. 5960–5965.
43. Liu A. W. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of CH₄ in the 1.55 μm transparency window / A. W. Liu, S. Kassi, A. Campargue. // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – Vol. 447. – P. 16–20.
44. Trace gas detection with DFB lasers and cavity ring-down spectroscopy [Электронный ресурс] / J.Morville, M. Chenevier, A. A. Kachanov, D. Romanini // *Optical Spectroscopic Techniques, Remote Sensing, and Instrumentation for Atmospheric and Space Research*. – 2002. – Режим доступа до ресурсу: <https://doi.org/10.1117/12.454256>.
45. Crosson E. R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor / E. R. Crosson. // *Applied Physics (B)*. – 2008. Vol. 92. – Issue 3 – P. 403–408.
46. Cavity ring-down spectroscopy for the isotope ratio measurement of methane in ambient air with DFB diode laser near 1.65 μm [Электронный ресурс] / [A. Bicer, J. Bounds, F. Zhu та ін.] // *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*. – 2017. – Режим доступа до ресурсу: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=8086920&isnumber=8086161>.

47. Harren J.M. Automatically tunable continuous-wave optical parametric oscillator for high-resolution spectroscopy and sensitive trace-gas detection / A.Ngai., S. Persijn, G. F. von Basum, J. M. Harren. // *Applied Physics (B)*. – 2006. – Vol. 85. – Issue 2 – C. 173–180.
48. Cavity ring-down spectroscopy using an EC-QCL operating at 7.5 μm for direct monitoring of methane isotopes in air / [A. Maity, M. Pal, B. G. Dutta та ін.] // *Laser Phys. Lett.*. – 2017. – Vol. 14. – №10 – P. 115701
49. Hornberger, C. Photoacoustic overtone spectroscopy of acetylene in the visible and near infrared / C. Hornberger,, W. Demtröder. // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 190. – Issue 171. – P. 171–202.
50. Stella G. Photoacoustic detection spectroscopy with dye laser excitation - The 6190 A CH_4 and the 6450A NH_3 bands / G. Stella, J. Gelfand, W. H. Smith. // *Chem. Phys. Lett.*. – 1976. – Vol. 139. – P. 146–149.
51. Angus A. M. Opto-acoustic spectroscopy with a visible CW dye laser / A. M. Angus, E. E. Marinero, M. J. Colles. // *Optics Communications*. – 1975. – Vol. 14. – P. 223–225.
52. LASER PHOTOACOUSTIC TRACE GAS DETECTION, AN EXTREMELY SENSITIVE TECHNIQUE APPLIED IN BIOLOGICAL RESEARCH / [S. Hekkert, M. J. Staal, R. M. Nabben та ін.]. // *Instrumentation Science & Technology*. – 1997. – Vol. 26. – Issue 2-3. – P. 157–175.
53. Optoacoustic Gas Analyzer for NO , NO_2 , NH_3 , C_2H_4 , and Saturated Hydrocarbon Pollutants / [A. L. Gandurin, S. B. Gerasimov, A. A. Zheltukhin та ін.]. // *Appl. Spectrosc.* – 1987. – Vol. 45, Issue 2. – P. 886–890.
54. Leslie D. H. Measurements of DF Laser Absorption by Methane Using an Intracavity Spectrophone / D. H. Leslie, G. L. Trusty. // *Appl. Opt.* – 1981. – Vol. 20. – Issue 11. – C. 1941–1947.
55. Schilt S. Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation / S. Schilt, J. Besson, L. Thévenaz. // *Applied Physics B: Lasers and photonics*. – 2006. – Vol. 82. – Issue 2. – P. 319–328.

56. New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor: A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers / [A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly та ін.]. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 63. – Issue 5. – P. 1021–1028.
57. Breath methane detection based on all-optical photoacoustic spectrometer / X.Mao, P. Zheng, X. Wang, X. Yuan. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Vol. 239. – P. 1257–1260.
58. Photoacoustic methane detection using a novel DFB-type diode laser at $3.3\mu\text{m}$ / [M. Wolff, S. Rhein, H. Bruhns та ін.]. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 239. – P. 574–577.
59. Compact photoacoustic module for methane detection incorporating interband cascade light emitting device / [H. Zheng, M. Lou, L. Dong та ін.]. // *Optics Express*. – 2017. – Vol.25. – Issue 14. – P. 16761–16770.
60. Triki M. Compact sensor for methane detection in the mid infrared region based on Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy / M. Triki, T. Nguyen Ba, A. Vicet. // *Infrared Physics & Technology*. – 2015. – Vol. 69. – P. 74–80.
61. Photoacoustic Trace Detection of Methane Using Compact Solid-State Lases / [G. Liang, H. Liu, A. Kung та ін.]. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2000. – Vol. 104. – Issue 45 – P. 10179–10183.
62. Photoacoustic measurement of methane concentrations with a compact pulsed optical parametric oscillator / [A. Mikols, C. Lim, W. Hsiang та ін.]. // *Applied Optics*. – 2002. – Vol. 41. – Issue 15. – P. 2985–2993.
63. Bjorklund G. C. Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions / G. C. Bjorklund. // *Opt. Lett.* – 1980. – Vol 5. – Issue 1 – P. 15–17.
64. Pavone F. S. Frequency- and wavelength-modulation spectroscopies: Comparison of experimental methods using an AlGaAs diode laser / F. S. Pavone, M. Inguscio. // *Appl. Phys.B*. – 1993. – Vol. 56. – Issue 2 – C. 118–122.

65. Gehrtz M. Quantum-limited laser frequency-modulation spectroscopy / M. Gehrtz, G. C. Bjorklund, E. A. Whittaker. // *Journal of the Optical Society of America:B.* – 1985. – Vol. 2. – Issue 9 – P. 1510–1526.
66. Hobbs P. C. Ultrasensitive laser measurements without tears / Philip C. D. Hobbs. // *Applied Optics.* – 1997. – Vol. 36. – Issue 14. – P. 903–920.
67. Peter W. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors / Werle Peter. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 1998. – Vol. 54. – Issue 2. – P. 197–236.
68. Silver J. A. Frequency modulation spectroscopy for trace species detection / J. A. Silver. // *Appl. Opt.* – 1992. – Vol. 31. – Issue 6. – P. 707–717.
69. Precise measurement of methane in air using diode-pumped 3.4- μm difference-frequency generation in PPLN / [K. P. Petrov, S. Waltman, E. J. Dlugokencky та ін.]. // *Applied Physics: Lasers and photonics.* – 1997. – Vol. 64. – P. 567–572.
70. Detection of H_2S at the ppm level using a telecommunication diode laser / G. Modugno, C. Corsi, M. Gabrysch, M. Inguscio. // *Optics Communications.* – 1998. – Vol. 145. – Issues 1-6. – P. 76–80.
71. Iseki T. A portable remote methane sensor using a tunable diode laser. *Measurement Science and Technology* / T. Iseki, H. Tai, K. Kimura. // *Measurement Science and Technology.* – 2000. – Vol. 11. – Issue 6. – P. 594–602.
72. Long-distance simultaneous detection of methane and acetylene by using diode lasers coupled with optical fibers / [H. Tai, K. Yamamoto, M. Uchida та ін.]. // 1992. – Vol. 4. – Issue 7. – P. 804–807.
73. Sensitive Detection of Methane with a 1.65 μm Diode Laser by Photoacoustic and Absorption Spectroscopy / [S. Schäfer, M. Mashni, J. Sneider та ін.]. // *Applied Physics B: Lasers and photonics.* – 1998. – Vol. 66. – Issue 4. – P. 511–516.
74. Remote System for Detection of Low-Levels of Methane Based on Photonic Crystal Fibres and Wavelength Modulation Spectroscopy [Електронний ресурс] / [J. P. Carvalho, H. Lehmann, H. Bartelt та ін.] // *Journal of Sensors.* – 2009. –

Vol. 2009, Article ID 39840 – Режим доступа до ресурсу:
<http://dx.doi.org/10.1155/2009/398403>.

75. Кухтин С. М. Особенности обнаружения метана в воде с использованием лазерной модуляционной спектроскопии / С.М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А. Контарь // Прикладная радиоэлектроника – 2011. – Т.11. – №3.– С. 58–62
76. Kolb B. Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice / B. Kolb, L. S. Ettre. – New Jersey: Wiley, 2006. – 376 p.
77. Masson M. New sensor for underwater hydrocarbon monitoring / M. Masson, S. Marx, C. Weitkamp. // Enviro-Sense: 3rd European Symposium on Environmental Sensing. – 1997. – №3.
78. Response of METS Sensor to Methane Concentrations Found on the Texas-Louisiana Shelf in the Gulf of Mexico / R. A.Lamontagne, S. L. Rose-Pehrsson, K. E. Grabowski, D. L. Knies. // Naval Research Laboratory Memorandum Report. Washington, DC. – 2001. – p. 10.
79. IN SITU MASS SPECTROMETRY FOR CHEMICAL MEASUREMENTS IN THE WATER COLUMN AND ON THE SEA FLOOR / R.Bell, T. Strawn, R. Short, R. Robert. // OceanObs '09 Poster Theme 4: Frontiers of Global Ocean Observations Session 4A: Frontiers in In-Situ Observing Technology. – 21-25 September. – 2019. – 1p.
80. Damgaard, , L. R. Microscale biosensors for environmental monitoring / L. R. Damgaard, L. H. Larsen, P. R. Niels. // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 1995. – Vol. 14. – Issue 7. – P. 300–303
81. A microbial biosensing system for monitoring methane / [G. Wen, J. Zheng, C. Zhao та ін.]. // Enzyme Microb. Technol. – 2008. – Vol. 43. – P. 257–259
82. Development of in-situ methane sensor in seawater / U.Tsunogai, S. Kou, H. Kimoto, T. Kimoto. // 51th Annual Meeting of the Geochemical Society of Japan. – 2007.

83. Frankignoulle M. A new design of equilibrators to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments / M. Frankignoulle, A. Borges, R. Biondo. // *Water research*. – 2001. – Vol. 35. – №5. – P. 1344–1347
84. Johnson J. E. Evaluation of a seawater equilibrators for shipboard analysis of dissolved oceanic trace gases / James E. Johnson. // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – Vol. 395. – Issue 1-2 – P. 119–132.
85. Abril G. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrators. / G. Abril, S. Richard, F. Guérin. // *Sci Total Environ.* – 2006. – Vol. 354. – Issue 1-2. – C. 246–251.
86. Gas hydrate measurements at Hydrate ridge using Raman spectroscopy / [K. C. Hester, R. M. Dunk, S. N. White та ін.]. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71. – P. 2947–2953.
87. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science / [P. G. Brewer,, G. Malby,, J. D. Pasteris та ін.]. // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2004. – Vol. 51. – Issue 5. – P. 739–753
88. White S. N. Qualitative and quantitative analysis of CO₂ and CH₄ dissolved in water and seawater using laser Raman spectroscopy / S. N. White. // *Applied spectroscopy*. – 2010. – Vol 64. – Issue 7. – P. 819–827.
89. Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions / D.Guillaume, S. Teinturier, J. Dubessy, J. Pironon. // *Chemical Geology*. – 2003. – Vol. 194. – Issue 1. – P. 41–49.
90. Lu W. Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sl methane hydrate in the absence of a vapor phase by in situ Raman spectroscopy / W. Lu, I. Ming Chou, R. Burruss. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2008. – Vol. 72. – Issue 2. – P. 412–422.
91. Hart S. J. Fiber optic raman spectroscopy for detection of methane hydrate and related species / S. J. Hart, R. A. Lamontagne. // *Naval research laboratory:Chemical dynamics and diagnostics brunch, Chemistry division*. – 2001. – №20020110 148. – 12 p.

92. Fleischmann M. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode / M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. // *Chemical Physics Letters*. – 1974. – Vol. 26. – Issue 2. – P. 163–166.
93. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) system for continuous measurements of chemicals in sea-water / T. Murphy, S. Lucht, H. Schmidt, H. Kronfeldt. // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2000. – Vol. 31. – Issue 10. – P. 943–948.
94. Sackmann M. Surface enhanced Raman scattering (SERS)—a quantitative analytical tool? / M. Sackmann, A. Materny. // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 37. – Issue 1-3. – P. 305–310.
95. Biosensing with plasmonic nanosensors. / [J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres та ін.]. // *Nature Material*. – 2008. – Vol. 7. – Issue 6. – P. 442–453.
96. Surface-enhanced Raman spectroscopy with a laser pointer light source and miniature spectrometer / [M. A. Young, S. A. Douglas, O. Lyandres та ін.]. // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2004. – Vol. 82. – Issue 10. – P. 1435–1441.
97. Schmidt, H. Detection of chemicals in seawater with surface-enhanced Raman scattering / H. Schmidt, T. Murphy, H. Kronfeldt. // *CLEO 98*. – 1998. – P. 402–403.
98. Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS) / [H. Schmidt, H. N. Bich, J. Pfannkuche та ін.]. // *Mar Pollut Bull.* – 2004. – Vol. 49, Issue 3 – P. 229–234.
99. Tai H. Fiber-optic evanescent-wave methane-gas sensor using optical absorption for the 3.392- μm line of a He-Ne laser / H. Tai, H. Tanaka, T. Yoshino. // *Optics Letters*. – 1987. – Vol. 12. – Issue 6. – P. 437–439.
100. Evanescent wave methane detection using optical fibres / [B. Culshaw, F. Muhammad, G. Stewart та ін.]. // *Electronics Letters*. – 1992. – Vol 28. – Issue 24 – P. 2232–2234.
101. Stewart G. Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near infrared / G. Stewart, W. Jin, B. Culshaw. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – Vol. 38. – Issue 1-3. – P. 42–47.

102. Mizaikoff B. Mid-infrared evanescent wave sensors - a novel approach for subsea monitoring / Boris Mizaikoff. // Measurement Science and Technology. – 1999. – Vol.10 – № 12 – P. 1185.
103. Application of a fiber-optic NIR-EFA sensor system for in situ monitoring of aromatic hydrocarbons in contaminated groundwater. / [J. Buerck, S. Roth, K. Kraemer та ін.]. // J. Hazard. Mater.. – 2001. – Vol. 83. – Issue 1-2. – P. 11–28.
104. Study of a new evanescent wave optical fibre sensor for methane detection based on cryptophane molecules / [M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, J. Dutasta та ін.]. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 107. – Issue 1. – P. 32–39.
105. Ильяшкевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. / М. А. Ильяшкевич. – Москва: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
106. Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane $^{12}\text{CH}_4$ in the region from 0 to 4800 cm^{-1} / [S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon та ін.]. // Chemical Physics. – 2009. – Vol. 356. – P. 131–146.
107. База спектроскопічних параметрів HITRAN [Електронний ресурс] . – Режим доступу : <https://hitran.org/>
108. Brown L. R. Empirical line parameters of methane from 1.1 to 2.1 / L. R. Brown. // m. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2005. – Vol. 96. – Issue 2. – P. 251–270.
109. Methane line parameters in HITRAN / [D. Brown, Chris Benner, J.P. Champion та ін.]. // Journal of Quantative spectroscopy & radiative transfer. – 2003. – Vol. 82. – P. 219–238.
110. The absorption spectrum of methane at 80 and 294 K in the icosad ($6717\text{--}7589\text{ cm}^{-1}$): Improved empirical line lists, isotopologue identification and temperature dependence / L.Wang, D. Mondelain, S. Kassi, A. Campargue. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2012. – Vol. 113. – P. 47–57.
111. THE HITRAN MOLECULAR SPECTROSCOPIC DATABASE AND HAWKS (HITRAN ATMOSPHERIC WORKSTATION): 1996 EDITION / [L.

- S. ROTHMAN, C. P. RINSLAND, A. GOLDMAN та ін.]. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.. – 1998. – Vol. 60. – № 5. – P. 665–710.
112. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database / [L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe та ін.]. // Quant.Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2005. – Vol. 96. – P. 139–204.
113. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database / [L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe та ін.]. // Quant.Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2005. – Vol. 110. – P. 533–572.
114. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database / [L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov та ін.]. // Quant.Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2013. – Vol. 130. – P. 4–50.
115. GOSAT-2009 methane spectral line list in the 5550-6236 cm^{-1} range / [A. V. Nikitin, O. M. Lyulin, S. Mikhailenko та ін.]. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2010. – Vol.111. – C. 2211–2224.
116. First assignment of the $5\nu_4$ and $\nu_2+4\nu_4$ band systems of $^{12}\text{CH}_4$ in the 6287–6550 cm^{-1} region / [A. V. Nikitin, X. Thomas, L. Regalia та ін.]. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2010. – Vol. 112. – Issue 1. – P. 28–40.
117. Empirical line parameters of methane in the 1.63–1.48 μm transparency window by high sensitivity Cavity Ring Down Spectroscopy / [A. Campargue, L. Wang, A. Liu та ін.]. // Chemical Physics. – 2010. – Vol. 373. – P. 203–210.
118. Le W. Temperature dependence of the absorption spectrum of CH_4 by high resolution spectroscopy at 81 K: (I) The region of the $2\nu_3$ band at 1.66 μm / W. Le, K. Samir, A. Campargue. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.. – 2010. – Vol.111. – Issue 9. – P. 1130–1140.
119. Shifts of the nonlinear methane resonance at 3.39 μm / S. V.Bagaev, A. S. Dychkov, A. K. Dmitriev, V. P. Chebotaev. // Sov. Phys. JETP. – 1980. – Vol.52. – Issue 4. – P. 586–594.
120. Kreuzer L. B. Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy / L. B. Kreuzer. // Journal of Applied Physics. – 1971. – Vol. 42. – Issue 7. – P. 2934-2943.

121. Mallard W. G. Absorption of the 3.39 μm He-Ne laser line by methane from 300 to 2400 K / W. G. Mallard, W. C. Gardiner Jr. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 1978. – Vol. 20. – Issue 2 – P. 135–149.
122. Deaton T. F. Absorption coefficient measurements of nitrous oxide and methane at DF laser wavelengths / T. F. Deaton, D. A. Depatie, T. W. Walker. // *Appl. Phys. Lett.*. – 1975. – Vol. 26. – Issue 6. – P. 300–303.
123. Spencer D. J. Atmospheric Gas Absorption at DF Laser Wavelengths / D. J. Spencer, G. C. Denault, H. H. Takimoto. // *Applied Optics*. – 1974. – Vol. 13. – Issue 12. – P. 2855–2868.
124. Звелто О. ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ / О. Звелто // *Принципы лазеров* / О. Звелто. – СПб.: «Лань», 2008. – С. 545–549.
125. Tacke M. Lead-salt lasers / Maurus Tacke. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2001. – Vol. 359. – P. 547–566.
126. Звелто О. СО лазер / О. Звелто // *Принципы лазеров* / О. Звелто. – СПб.: «Лань», 2008. – С. 537–539
127. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges / M. S. Vitiello, G. Scalari, B. Williams, B. De Natale. // *Optics Express*. – 2015. – Vol. 23. – Issue 4. – P. 5167–5182
128. Interband cascade lasers [Электронный ресурс] / [I. Vurgaftman, R. Weih, M. Kamp та ін.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/12/123001>.
129. Физика полупроводниковых лазеров / [Т. Камия, М. Оцу, Е. Ямамото та ін.]. – М: Мир, 1989. – 310 с.
130. Бейли Д. Волоконная оптика. Теория и практика / Д. Бейли, Э. Райт. – М: Кудиц-Образ, 2006. – 320 с.
131. Летохов В. С. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения / В. С. Летохов, В. П. Чеботаев. – М: Наука, 1990. – 512 с.
132. Calculation of molecular spectra with the Spectral Calculator [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://www.spectralcalc.com/info/CalculatingSpectra.pdf>.

133. Мачехин Ю. П. Основные принципы построения волоконно-оптической системы регистрации метана в воздухе / Ю. П. Мачехин. // Прикладная радиоэлектроника. – 2005. – Том.4. – №3 – С. 326–330.
134. Кухтин С. М. Моделирование метода модуляционной лазерной спектроскопии для исследования газовых смесей на основе метана / С. М. Кухтин. // Журнал нано-та електронної фізики. – 2018. – Том.10., №3 – С. 06045–1 – 06045–6.
135. Hall G. E. Transient laser frequency modulation spectroscopy / G. E. Hall, S. W. North // Annu.Rev.Phys.Chem. – 2000 –Vol. 51.– P. 243–274.
136. Wahlquist H. Modulation Broadening of Unsaturated Lorentzian Lines / Hugo Wahlquist. // J. Chem. Phys.. – 1961. – Vol.32. – Issue 5. – P. 1708–1710.
137. Arndt R. Analytical Line Shapes for Lorentzian Signals Broadened by Modulation / Rolf Arndt. // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol 36. – Issue 8. – P. 2522–2524.
138. Кухтин С. М. Измерение потерь в газах методом модуляционной лазерной спектроскопии с прямым преобразованием Фурье / С. М. Кухтин. // Радиотехника. – 2013. – №175. – С. 58–62.
139. Kukhtin S. M. Modulation laser spectroscopy method for IR-Radiation loses measurements in gases / S. M. Kukhtin, Y. P. Machekhin, E. I. Chernyakov. // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2014. – Vol.11. – №2 – P. 31–39.
140. Irvine W. M. Infrared optical properties of water and ice spheres / W. M. Irvine, J. B. Pollack. // Icarus. – 1968. – №8. – P. 324–360.
141. Dispersion and absorption of liquid water in the infrared and radio regions of the spectrum / V. M.Zolotarev, B. A. Mikhilov, L. L. Alperovich, S. I. Popov. // Optics and Spectroscopy. – 1969. – №27. – P. 430–432.
142. Palmer, K. F. Optical properties of water in the near infrared / K. F. Palmer., D. Williams. // J. Opt. Soc. Am.. – 1974. – №64. – P. 1107–1110.

143. Wieliczka D. M. Wedge shaped cell for highly absorbent liquids: infrared optical constants of water / D. M. Wieliczka, S. Weng, M. R. Querry. // *Appl. Opt.*. – 1989. – Vol. 28. – Issue 9. – P. 1714–1719.
144. Hale, G. M. Optical constants of water in the 200 nm to 200 μ m wavelength region / G. M. Hale,, M. R. Querry. // *Appl. Opt.*. – 1973. – Vol. 12 – Issue 3. – P. 555–563.
145. Warren S. G. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave / S. G. Warren. // *Appl. Opt.*. – 1984. – Vol. 23. – P. 1026–1225.
146. Prieur L. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption curves of phytoplankton pigments dissolved organic matter, and other particulate materials / L. Prieur, S. Sathyendranath. // *Limnol. Oceanogr.*. – 1981. – Vol. 26. – P. 671–689.
147. Morel A. Analysis of variations in ocean color / A. Morel, L. Prieur. // *Limnol. Oceanogr.*. – 1977. – Vol. 22. – P. 709–722.
148. Prieur L. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption curves of phytoplankton pigments dissolved organic matter, and other particulate materials / L. Prieur, S. Sathyendranath. // *Limnol. Oceanogr.*. – 1981. – Vol. 26. – P. 671–689.
149. Smith R. C. Optical properties of the clearest natural waters (200–800 nm) / R. C. Smith, K. S. Baker. // *Applied Optics.*. – 1981. – Vol. 20. – Issue 2. – P. 177–184.
150. Ерлов Н. Г. Оптическая океанография / Н. Г. Ерлов. – М: Мир, 1970. – 222 с.
151. Pegau W. S. Temperature-dependent absorption of water in the red and near-infrared portions of the spectrum / W. S. Pegau, J. V. Zaneveld. // *Limnol. Oceanogr.*. – 1993. – Vol. 38. – P. 188–192.
152. LeGrand Y. La penetration de la lumiere dans la mer. / Y. LeGrand. // *Ann. Inst. Oceanogr.*. – 1939. – №19. – P. 393–436.

153. Zhang X. Effects of temperature and salinity on light scattering by water / X. Zhang, L. Huab. // Proc. of SPIE Vol. 7678 76780L–6 Ocean Sensing and Monitoring II. – 2010. – 6 p.
154. Morel A. Interpretation of variations of the form of the volume scattering function of sea water / Morel. // Ann. Geophys.. – 1965. – Vol.21. – №1 – P. 281–284.
155. Иванов А. П. Физические основы гидрооптики / А. П. Иванов. – Минск: Наука и техника, 1975. – 504 с.
156. Шулейкин В. В. Физика моря / В. В. Шулейкин. – М: Изд-во Академии наук СССР, 1953. – 989 с.
157. Коленко Е. А. Технология лабораторного эксперимента: Справочник / Е. А. Коленко. – С-Пб.: Политехника, 1994. – 629 с.
158. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar / Z.Duan, N. Møller, J. Greenberg, J. H. Weare. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – №56. – P. 1451–1460.
159. Stoessell R. K. Salting-out of methane in single-salt solutions at 25oC and below 800 psia / R. K. Stoessell, P. A. Byrne. // Geochimica Cosmochimica Acta. – 1982. – Vol.46. – Issue 8 – P. 1327–1332.
160. Reeburgh W. S. Black Sea methane geochemistry / W. S. Reeburgh, B. B. Ward, S. C. Whalen. // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. – 1991. – Vol. 8. Suppl. 2 – P. S1189–S1210.
161. Принцип дистанційного контролю наявності розчинених газів у водному середовищі / Ю. П.Мачехін, С. М. Кухтін, С. М. Бащенко, А. М. Негрійко. // Морской гидро-физический журнал. – 2010. – №4. – С. 74–83.
162. Kukhtin S. M. Remote intelligent concentration measurements of gas dissolved in water /S. M Kukhtin // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol.38, №1 – 7p.
163. Принцип глубоководной ИК спектроскопии метана и метаногидратов / Ю. П.Мачехин, С. М. Бащенко, А. М. Негрійко, С. М. Кухтин. // 1-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние

- и перспективы развития», 30 сентября-3 октября, Сборник научных трудов : –Харьков:ХНУРЭ. – 2008. – С. 227–229.
164. Мачехін Ю. П. Взаємодія метану з водою при високих тисках та можливість його детектування методом абсорбційної спектроскопії / Ю. П. Мачехін, С. М. Кухтін. // Функциональная база нанoeлектроники, 30 сентября – 3 октября, Том 1, Сборник научных трудов: Харьков. – 2011. – С. 109–112.
165. Кухтин С. М. Особенности трансформации пузырей метана в воде, влияющие на возможность регистрации метана в водных средах методами лазерной спектроскопии / С. М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А. Контарь // 2–я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития». Сб. науч. тр. – Харьков-Кацивेलли. 2009. – С. 61–63.
166. Пат. 99972 Україна, B01D 53/22. Спосіб виділення метану з суміші газів і пристрій для його реалізації / Контар О. Я., Кухтін С.М.; заявник та патентовласник Харківський національний університет радіoeлектроніки. – № а 201100774; заявл. 24.01.2011; опубл. 25.10.2012, Бюл. №10
167. Пат. на корисну модель 59859 Україна, E21B 43/24. Спосіб лазерної розробки газогідратних родовищ / Мачехін Ю.П., Контар О. Я., Кухтін С.М.; заявник та патентовласник Харківський національний університет радіoeлектроніки. – № u 200913262; заявл. 21.12.2009; опубл. 10.06.2011, Бюл. №11
168. Пат. на корисну модель 62423 Україна, E21B 43/24. Спосіб лазерної розробки газогідратних родовищ / Мачехін Ю.П., Контар О. Я., Кухтін С.М.; заявник та патентовласник Харківський національний університет радіoeлектроніки. – № а 2009132624; заявл. 18.02.2011; опубл. 25.08.2011, Бюл. №16
169. Пат. на корисну модель 44658 Україна, G01N 21/23. Кювета / Мачехін Ю.П., Контар О. Я., Кухтін С.М.; заявник та патентовласник Харківський

національний університет радіоелектроніки. – № и 200904351; заявл. 05.05.2009; опубл. 12.10.2009, Бюл. №19

170. Кухтин С. М. Лазерная абсорбционная спектроскопия метана с использованием 1,65 мкм РОС-лазерного диода / С. М. Кухтин, Ю. П. Мачехин. // 8-я международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники», 28 сентября – 2 октября., Сборник научных трудов : Харьков-Одесса – 2015. – С. 131–134.
171. Мачехин Ю. П. Определение коэффициента поглощения воды на длине волны 1,65 мкм. / Ю. П. Мачехин, А. А. Контарь, С. М. Кухтин. // Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке.: тезисы доклада. – Харьков: ХНУРЭ, Ч.1, 19-20 марта 2010. – С.439

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

1. Мачехін Ю. П. Принцип глубоководной ИК спектроскопии метана и метаногидратов / Ю. П. Мачехин, С. М. Бащенко, А. М. Негрийко, С. М. Кухтин // 1-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития», 30 сентября–3 октября, Сборник научных трудов : –Харьков:ХНУРЭ. – 2008. – С. 227–229.
2. Кухтин С. М. Особенности трансформации пузырей метана в воде, влияющие на возможность регистрации метана в водных средах методами лазерной спектроскопии / С. М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А. Контарь // 2-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития». Сб. науч. тр. – Харьков-Кацивели. 2009. – С. 61–63.
3. Мачехін Ю. П. Принцип дистанційного контролю наявності розчинених газів у водному середовищі / Ю. П. Мачехін, С. М. Кухтін, С. М. Бащенко, А. М. Негрійко. // Морской гидро-физический журнал. – 2010. – №4. – С. 74–83. ISSN 0233–7584
4. Kukhtin S. M. Remote intelligent concentration measurements of gas dissolved in water / S. M. Kukhtin // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol.38. – №1 – P. 7. ISSN 1742–6596
5. Кухтин С. М. Особенности обнаружения метана в воде с использованием лазерной модуляционной спектроскопии / С.М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А Контарь // Прикладная радиоэлектроника – 2011. – Т.11. – №3.– С. 58–62 ISSN 1727-1290
6. Мачехін Ю. П. Взаємодія метану з водою при високих тисках та можливість його детектування методом абсорбційної спектроскопії / Ю. П. Мачехін, С. М. Кухтін // Функциональная база нанoeлектроники, 30 сент. – 3 окт., Т.1, Сб. науч. тр.: Харьков. – 2011. – С. 109–112.

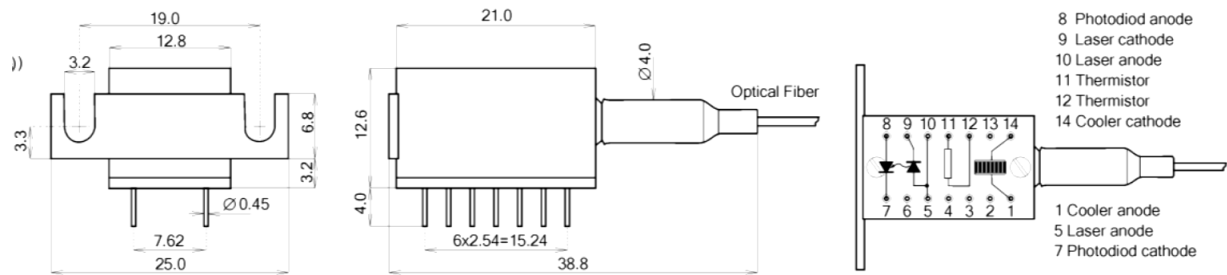
7. Мачехин Ю. П. Определение коэффициента поглощения воды на длине волны 1,65 мкм. / Ю. П. Мачехин, А. А. Контарь, С. М. Кухтин // Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке.: тезисы доклада. – Харьков: ХНУРЭ, Ч.1, 19–20 марта 2010. – С.439
8. Кухтин С.М. Методика измерения оптических спектров с помощью ПЗС–линейки / С.М. Кухтин, В.А. Штительман // 7-а Міжнародна науково-технічна конференція. Метрологія та вимірювальна техніка, 12–14 жовтня, 12–14 жовтня 2010: наук. пр. конф. – Харків, 2010. – Том 2. – С. 75–78.
9. Пат. на корисну модель 44658 Україна, G01N 21/23. Кювета / Мачехін Ю. П., Контар О. Я., Кухтін С.М. – № и 200904351; заявл. 05.05.2009; опубл. 12.10.2009, Бюл. №19
10. Пат. на корисну модель 62423 Україна, E21B 43/24. Спосіб лазерної розробки газогідратних родовищ / Мачехін Ю. П., Контар О. Я., Кухтін С. М. – № а 2009132624; заявл. 18.02.2011; опубл. 25.08.2011, Бюл. №16
11. Пат. на корисну модель 59859 Україна, E21B 43/24. Спосіб лазерної розробки газогідратних родовищ / Мачехін Ю.П., Контар О. Я., Кухтін С. М. – № и 200913262; заявл. 21.12.2009; опубл. 10.06.2011, Бюл. №11
12. Пат. 99972 Україна, B01D 53/22. Спосіб виділення метану з суміші газів і пристрій для його реалізації / Контар О. Я., Кухтін С. М. – № а 201100774; заявл. 24.01.2011; опубл. 25.10.2012, Бюл. №10
13. Kukhtin S. M. Modulation laser spectroscopy method for IR-Radiation losses measurements in gases / S. M. Kukhtin, Y. P. Machekhin, E. I. Chernyakov // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2014. – Vol.11. – №2. – P. 31–39 ISSN 1815–7459
14. Modulation laser spectroscopy for dissolved gas detection. S. Kukhtin. 2013 LAMP Poster Presentation. «Winter College on Optics: Trends in laser development and multidisciplinary applications to science and industry, 4-15 February 2013: poster. – ICTP, Trieste-Italy. – 2013. – P.1
15. Кухтин С. М. Лазерная абсорбционная спектроскопия метана с использованием 1,65 мкм РОС–лазерного диода / С. М. Кухтин, Ю. П.

Мачехин. // 8-я международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники», 28 сент. – 2 окт., Сб. науч. тр.: Харьков–Одесса – 2015. – С. 131–134

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

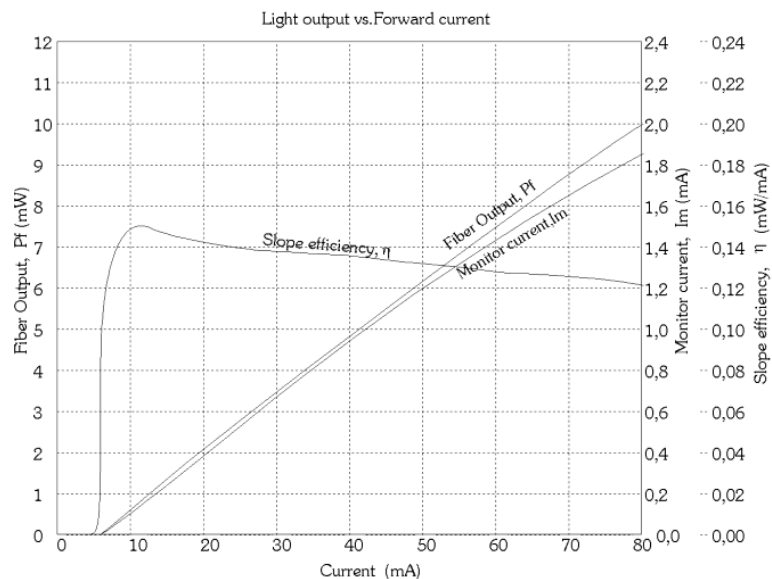
17. Кухтин С. М. Моделирование метода модуляционной лазерной спектроскопии для исследования газовых смесей на основе метана / С. М. Кухтин. // Журнал нано–та електронної фізики. – 2018. – Том.10. – №3 – С. 06045–1 – 06045–6 ISSN 2077–6772

ДОДАТОК Б

Електрична схема *LDI - HDFB - 1650-10P*Характеристики *LDI - HDFB - 1650-10P*

Параметр	мін	середнє	Макс.	Умови
Довжина хвилі λ (нм)	1640	1650	1660	P=10мВт
Пороговий струм(мА)	4	10	15	
Робочий струм(мА)		80	100	P=10мВт
Робоча напруга		1,2	1,8	P=10мВт
Диф.ефективність η (мВт/мА)	0,1	0,12	0,15	
Робоча температура, C°	-20		+50	

Графіки залежностей вихідної потужності, контрольного струму і диференціальної ефективності.



ДОДАТОК В

Характеристики драйвера лазера *Thorlabs IP500*

Вхідна потужність	± 5 У, 600мА
Режим стабілізованого струму	
Діапазон струму	0-500 мА
Точність налаштування струму	$\pm 0,5$ мА
Діапазон напруги	>3 У(постійний струм)
Флуктуації і шум	$<10\mu\text{А}$
Короточасні флуктуації струму	$<50\mu\text{А}$
Температурний коефіцієнт	<100 ppm/ C
Зрушення струму(30 хв. <10 Гц)	$<100\mu\text{А}$
Обмеження струму	0-500 мА
Точність установки обмеження струму	$\pm 1\%$ від обмеження струму
Режим стабілізованої потужності	
Допустимий струм фотодіода	$5\mu\text{А} - 2\text{мА}$
Точність установки	$\pm 2 \mu\text{А}$
Зрушення струму(30 хв. <10 Гц)	$<1\mu\text{А}$
Установка граничного струму фотодіода	0-2.5 мА
Точність установки граничного струму	$\pm 2 \mu\text{А}$
Аналогова модуляція	
Вхідний опір	10Ω
Діапазон частот	0-50 КГц
Функція перетворення	50 мА/В
Діапазон напруги вхідного сигналу	0-10В

ДОДАТОК Г

Спектральна чутливість і характеристики фотодіода *Thorlabs DET 01CFC*

Тип фотодіода	InGAAS PIN
Діаметр активного елементу	0,12 мм
Діапазон чутливості	800-1700 нм
Пікова чутливість	1550 нм
Піковий коэфф. перетворення	0,95 А/Вт
Ємність(12В)	2,4 пФд
Діапазон частот	До 1,2 ГГц
Час наростання і спаду сигналу	<1нс
Потужність насичення	5.5 мВт(1550 нм)
Темновий ток	0,25 нА
Струм зміщення	12В
Вихідна напруга	0-10В
Тип роз'єму	FC/PC волоконний коннектор