

ПОНИЖЕНИЕ ПОРОГА СПЕКТРАЛЬНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В СМЕСЯХ ГАЗОВ МЕТОДОМ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МУЛЬТИПЛЕКСИРОВАНИЯ

М. П. Иванов, Ю. А. Толмачев*

УДК 543.42

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия; e-mail: ytolmachev@gmail.com

(Поступила 11 октября 2017)

Рассмотрены наиболее вероятные пути значительного повышения чувствительности спектроскопических методов обнаружения и измерения следовых концентраций молекул парниковых газов в атмосфере. Основу предлагаемых методов составляет сложение световых потоков множества спектральных компонент заданной молекулы на одном фотоприемнике с учетом особенностей спектра пропускания устройств, использующих эффекты многолучевой интерференции.

Ключевые слова: порог обнаружения, парниковые газы, спектральное мультиплексирование.

The most probable ways to significantly increase the sensitivity of spectroscopic methods for detecting and measuring trace concentrations of greenhouse gas molecules in the atmosphere are considered. The basis of the proposed methods is the addition of light flows of a set of spectral components of a given molecule on a single photodetector by using the transmission spectrum features of devices using the effects of multipath interference.

Keywords: detection threshold, greenhouse gases, spectral multiplexing.

Введение. Решение задачи измерения предельно малых концентраций вещества (в частности, молекулярных примесей в атмосфере) методами оптической спектроскопии может быть представлено следующей классической схемой: получение массива данных о распределении интенсивностей или показателей поглощения данного вещества в некотором априори заданном диапазоне частот; сопоставление с эталонным распределением; на основании проведенного анализа принятие решения о наличии или отсутствии вещества или о его концентрации [1, 2].

Упрощенная схема спектроаналитического эксперимента сводит эту задачу к хорошо изученной в теории информации [3] задаче обнаружения заданного по качественным признакам сигнала в присутствии случайных помех [4]. В качестве “сигнала” в этом случае рассматривается вся совокупность компонент спектра данного вещества. Технически решение сформулированной задачи обнаружения заранее заданного вещества сводится к выделению (фильтрации) максимально возможного числа спектральных компонент этого вещества и суммированию их световых потоков на одном фотоприемнике при выполнении условия невозрастания уровня случайных помех (шумов). С точки зрения современных методов решения информационных задач такая формулировка эквивалентна задаче мультиплексирования сигналов для передачи информации по единому каналу связи. Выигрыш в полученном соотношении сигнал/шум и, соответственно, в увеличении вероятности обнаружения вещества хорошо известен в фурье-спектроскопии как “выигрыш Фелжета”. В качестве одного из возможных путей решения этой задачи с помощью спектрометра, построенного по классической схеме, в [5] предложено использовать дифракционную решетку со сложным профилем штрихов, обеспечивающую дифракцию разных компонент спектра в одном общем направлении. Речь шла о “дифракционном мультиплексировании” световых потоков с различными наперед заданными частотами.

DECREASING THE THRESHOLD OF THE SPECTRAL DETECTION OF MOLECULAR IMPURITIES IN GAS MIXTURES BY THE INTERFERENCE MULTIPLEXING METHOD

M. P. Ivanov, Yu. A. Tolmachev* (Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Emb., Saint Petersburg, 199034, Russia; e-mail: ytolmachev@gmail.com)

Одна из распространенных спектроскопических задач экологии, техники безопасности, поиска газовых месторождений и множества иных работ, связанных с ними, — обнаружение следов таких простых молекул, как CO , CO_2 , CN , NO и N_2O , CH_4 и др., а также измерение их концентрации. При нормальных условиях они характеризуются развитым колебательно-вращательным или вращательным спектром, лежащим в ближней или далекой ИК области. На рис. 1 приведены спектры пропускания паров воды в атмосфере, измеренные в условиях обсерватории Мауна Кеа [6]. Вместе с тем в [3] специально обращается внимание на реализацию преимуществ методов измерений, базирующихся на одновременной регистрации энергии всей совокупности линий разветвленных спектров, что возможно только при условии невозрастания уровня шума. Это условие может быть реализовано для молекулярных спектров либо в ИК области, либо в условиях малых вариаций интенсивностей в видимой и УФ областях.

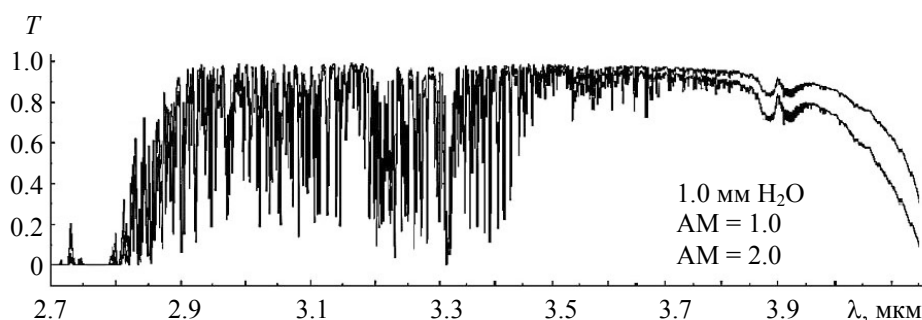


Рис. 1. Пропускание паров воды в атмосфере по данным лаборатории Мауна Кеа [6]

В настоящей работе представлены возможные схемы реализации ИК спектрального анализа малых примесей простых молекул в газах, в том числе в атмосфере Земли, с помощью классических устройств, базирующиеся на основном свойстве спектров — почти эквидистантном распределении по частотам отдельных линий колебательно-вращательного или чисто вращательного спектра [7]. Задача состоит в разработке схемы спектрометра, характеризующегося двумя противоречивыми свойствами — одновременной фильтрацией множества линий и регистрацией их суммарной интенсивности одним фотоприемником. Следовательно, спектральный прибор должен включать в себя оптическую систему, аналогичную по свойствам радиотехническим гребенчатым фильтрам.

Анализ путей реализации задачи оптимизации. Если абстрагироваться от физической природы происхождения молекулярных спектров, состоящих из эквидистантных в пространстве линий, то их можно приближенно рассматривать как участок “гребенки Дирака”. Такой гребенке соответствует аналогичная последовательность гребенки импульсов в пространстве времени [8]. С точки зрения конструкции прибора, который должен иметь такой спектр пропускания, это означает, что входящая в спектрометр световая волна должна преобразовываться в нем в периодическую последовательность наложенных друг на друга точных копий волны и вновь сформированный таким образом световой сигнал должен регистрироваться одним фотоприемником, осуществляющим суммирование (интегрирование) всех волн.

Подобная интерпретация работы спектрометра для регистрации колебательно-вращательных спектров использована в работе [9]. В качестве гребенчатого фильтра применялся интерферометр Фабри—Перо, который является весьма совершенным трансформатором единичного сигнала в периодическую последовательность убывающих по амплитуде его копий, распространяющихся в том же направлении, что и исходный [10]. Вывод о возможности использования интерферометра как гребенчатого фильтра делают и авторы [11], предложившие применить для этих целей интерферометр Маха—Цендера. В последнем случае большая спектральная ширина максимумов пропускания двухлучевого интерферометра не позволяет реализовать преимущества одновременной фильтрации множества линий спектра молекулы и подавления излучения в промежутках между линиями пропуска системы. Применение интерферометра Фабри—Перо также не оптимальный вариант (даже если не принимать во внимание его низкую механическую устойчивость) из-за существующих вариаций частотного интервала между линиями молекулярного спектра. Необходимость уменьшать доброт-

ность интерферометра, чтобы охватить максимальное число линий исследуемой молекулы, приводит одновременно к увеличению пропускания в промежутках между максимумами [1, 2, 12] и ухудшению свойств фильтра по отношению к подавлению спектров иных молекул, лежащих в том же диапазоне частот, что и исследуемая. Разрешение этого противоречия — в переходе к устройствам с одинаковой интенсивностью сформированных копий сигнала, т. е. к многолучевым интерференционным системам с большим, но конечным числом повторений входящей волны.

Применение решетки эшелле как гребенчатого фильтра частот. Рассмотрим простейшее решение сформулированной задачи. Возьмем в качестве примера отражательную решетку с постоянной b бесконечного размера, работающую в высоких порядках дифракции ($m \gg 10$) при фиксированных углах падения (i_0) и дифракции (φ_0) излучения. Уравнение, связывающее углы i_0 и φ_0 , для некоторой частоты σ_k (см⁻¹) имеет вид [1, 12]:

$$b\sigma_k(\sin i_0 + \sin \varphi_0) = m, \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1)$$

Отсюда следует, что дифракционную решетку можно рассматривать как фильтр, пропускающий набор эквидистантных частот, расстояние между которыми $\Delta\sigma = [b(\sin i_0 + \sin \varphi_0)]^{-1}$. Таким образом, спектральный прибор с дифракционной решеткой представляет собой гребенчатый фильтр частот. Его импульсный отклик (отклик во времени на сигнал $\delta(t)$) также имеет вид гребенки Дирака (с точностью до постоянного множителя):

$$h(t) = \text{comb}[ct\Delta\sigma] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - n/(c\Delta\sigma)), \quad (2)$$

где $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака. Каждый из δ -импульсов в (2) является результатом рассеяния исходной волны на отдельном элементе (одном из штрихов) решетки¹. Реальная дифракционная решетка имеет конечные размеры, что приводит к ограничению числа рассеянных δ -импульсов (конечному числу слагаемых в сумме (2)) и конечной предельной разрешающей способности по спектру [1, 2, 12, 13].

Перепишем (1) в виде:

$$\sigma_k = m/b\Gamma, \quad (3)$$

где $b\Gamma$ — константа, заданная конструкцией и геометрией системы, причем обычно b определяется параметрами самого интерференционного устройства, фактор Γ — условиями опыта, в частности углом падения исходного светового пучка и углом наблюдения прошедшего излучения. В рассматриваемом случае плоской отражательной дифракционной решетки $\Gamma = \sin i_0 + \sin \varphi_0$; для интерферометра Фабри—Перо b — удвоенная толщина интерферометра, $\Gamma = \cos \varphi$, и т. д.

Рассмотрим в качестве примера основные параметры отражательной решетки для регистрации P -ветви полосы метана $\sigma_0 = 3030$ см⁻¹, состоящей из почти эквидистантных линий с расстоянием между ними $\Delta\sigma \approx 9.7$ см⁻¹, если прибор построен по автоколлимационной схеме. В этом случае $\Gamma = 2\sin i_0$ и, задавая угол падения света на решетку 60°, находим необходимый номер порядка дифракции m_0 для центра полосы и величину b :

$$m_0 = \sigma_0/\Delta\sigma = 3030/9.7 \approx 312, \quad b = 0.59 \text{ мм.}$$

Схематически представленная на рис. 2 предполагаемая форма “штрихов” такой решетки свидетельствует о том, что мы имеем дело с решеткой эшелле, геометрические размеры элементов которой во много раз превосходят длину волны исследуемого излучения. Пространственный период штрихов отличается от b и равен $b/\sin i_0$, дифракционное рассеяние волн очень мало, и в первом приближении можно говорить об отражении волн от короткой грани такого “штриха”. В фокусе конденсора конструктивная интерференция будет наблюдаться только для волн, частоты которых кратны 9.7 см⁻¹, а сформированный в точке фокуса импульсный отклик имеет вид последовательности δ -функций (точнее, ее производных) с интервалом $\Delta t = 1/(c\Delta\sigma)$.

¹ Более строгое рассмотрение, приведенное в [13], показывает, что импульсный отклик решетки на больших расстояниях (или в фокусе объектива) представляет собой последовательность производных дельта-функций, но при исследовании узкополосных спектров это вносит небольшую монотонную поправку в форму спектрального распределения, которой в дальнейшем можно пренебречь.

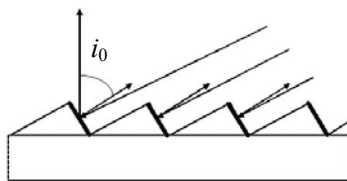


Рис. 2. Схема освещения штрихов решетки эшелле в автоколлимационном режиме

Поскольку частоты спектральных линий молекулярной полосы не строго эквидистантны, разрешающая способность и число штрихов решетки должны быть ограничены. В частном случае полосы метана 3.3 мкм вариация $\Delta\sigma$ составляет $\delta(\Delta\sigma) \approx 0.17 \text{ см}^{-1}$, тогда число штрихов N находим из известного соотношения $R = \sigma_0/\delta(\Delta\sigma) = mN$, откуда $N = 57$. Увеличение числа штрихов не приведет к росту сигнала, так как часть линий полосы не пройдет через полученный гребенчатый фильтр. Аподизация аппаратного контура спектрометра с целью уменьшения пропускания контура в промежутках между максимумами (например, с помощью апертурной диафрагмы) позволит использовать большее число штрихов, но пропущенный фильтром полный световой поток при этом не возрастет.

Оценим предполагаемый выигрыш в чувствительности обнаружения метана, пользуясь приведенными в [3] формулами сопоставления отношения сигнал/шум одноканального и мультиплексного методов. Для этого необходимо вычислить суммарную интенсивность всех вращательных компонент этой полосы и отнести ее к интенсивности одной (максимальной по яркости) линии. Эта оценка существенно зависит от условий, в которых находится молекула, в частности от температуры и давления смеси газов, в первую очередь определяющих вид распределения интенсивностей по вращательным компонентам. Спектр поглощения метана детально изучен, измеренные данные хорошо согласуются с результатами расчетов (см., например, [14]). При нормальных условиях основной вклад в поглощение P -ветви определяют 12—15 линий, и если принять интенсивность максимальной компоненты за единицу, то сумма по указанным линиям дает выигрыш в чувствительности 7.5—8.0 раз. Увеличение температуры газа ведет к расширению спектра и соответствующему росту выигрыша в отношении сигнал/шум, глубокое охлаждение (до температуры жидкого азота и ниже) — к резкому обеднению и уменьшению полученной величины.

Эшелон Майкельсона. Со стороны падающего пучка показанная на рис. 2 структура решетки представляет собой систему параллельных друг другу узких зеркал, что естественным образом приводит нас к возможности использования для спектрального мультиплексирования такого известного инструмента, как отражательный эшелон Майкельсона. Аналогия между работой эшелле и эшелоном Майкельсона иногда проводится в современной литературе. Известно применение систем типа эшелона для создания последовательности ультракоротких импульсов [15], что непосредственно следует из формулы (2). Применение эшелона в условиях нормального падения волны потребует обязательной предварительной фильтрации спектра падающего излучения, для этого могут быть использованы выпускаемые промышленностью интерференционные фильтры.

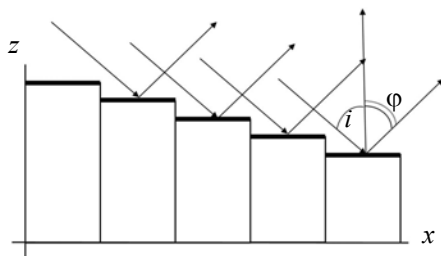


Рис. 3. Освещение эшелона Майкельсона в режиме зеркального отражения

Более перспективным представляется применение эшелона Майкельсона в условиях наклонного падения излучения и наблюдения его рассеяния под углом зеркального отражения (рис. 3), что обеспечивает возможность перестройки системы в некотором диапазоне частот. Нетрудно показать, что в общем случае разность хода между соседними рассеянными пучками эшелона

$$\Delta = b(\sin i + \sin \varphi) - d(\cos i + \cos \varphi), \quad (4)$$

где b и d — ширина и высота ступеньки эшелона. Ширина отражающих ступенек обычно выполняется достаточно большой ($b \gg 1/\sigma_0$), и наблюдение должно проводиться в условиях зеркального отражения $i = -\varphi$. Тогда соотношение (4) упрощается: $\Delta = 2d \cos i$, а условие (1) приобретает вид

$$2\sigma_k d \cos i = m. \quad (5)$$

При нормальном падении эшелон может быть выполнен не только в виде системы эквидистантных параллельных друг другу зеркальных элементов одинаковой ширины, но и в виде системы коаксиальных круглых зеркал (рис. 4). При этом расстояния между отражающими поверхностями должны удовлетворять требованиям (3), (5), а площади должны быть равными, чтобы обеспечить равенство амплитуд отраженных волн, т. е. радиусы зеркал должны удовлетворять условию

$$\rho_{k+1}^2 - \rho_k^2 = \text{const}. \quad (6)$$

Отметим, что аподизация аппаратной функции в этом случае может реализоваться как изменением коэффициентов отражения, так и отклонением от условия (6) с целью управления амплитудами отраженных волн.

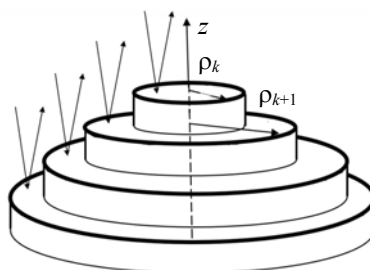


Рис. 4. Вариант конструкции эшелона для работы в автоколлимационном режиме

Рассматривая вариант отражательного эшелона с кольцевыми зеркалами, мы должны упомянуть предложенный в [16] вариант “когерентной” линзы Френеля и аналогичного по функциям зеркала. В последнем случае речь идет о так называемом “френелевском отражателе”, преобразующем падающую волну так же, как и линза Френеля, но состоящем из системы коаксиальных вогнутых кольцевых зеркал, обладающих общей фокальной точкой. Применение френелевского отражателя представляется перспективным также в качестве элемента резонатора многочастотного лазера, генерирующего совокупность линий вращательно-колебательного спектра молекул заданного типа, для дистанционного обнаружения молекул.

Рассмотренные принципы спектрального мультиплексирования излучения молекул с помощью эшелона Майкельсона можно распространить на далекий ИК и микроволновый диапазоны. При проектировании соответствующего устройства необходимо учесть возрастающую роль эффектов дифракции вследствие увеличения длины волны. В качестве примера приведем чисто вращательный спектр оксида азота NO, играющего важную роль в образовании в атмосфере очень опасной для человека закиси азота N₂O и активно участвующего в метаболизме клеток млекопитающих, включая человека [17]. Чисто вращательный спектр NO состоит из почти эквидистантных линий в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах [18], а влияние нежесткости ротатора невелико. Оценки показывают, что отражательный эшелон должен содержать 25—30 элементов с высотой ступеньки $d = 1.4$ мм, ширина ступенек >28 —30 мм, т. е. само устройство приобретает размеры ~ 1 м (20—30 см при исполнении в виде френелевского зеркала) с соответствующим увеличением массы. Такие габариты ограничивают применимость подобного метода регистрации молекул в портативных устройствах, но могут быть вполне приемлемыми при лабораторных и астрофизических наблюдениях. Вместе с тем выигрыш в снижении порога обнаружения молекул NO может составить 15—20 раз.

Закключение. Представленные варианты реализации метода спектрального мультиплексирования излучения с целью обнаружения простых молекул основаны на свойствах базовых элементов спектральных приборов, использующих эффекты многолучевой интерференции волн, а также на самых общих принципах теории обнаружения сигналов, скрытых белым шумом, и теории линейных систем. Рассмотренные конкретные схемы реализации учитывают особенности структуры колеба-

тельно-вращательного или чисто вращательного спектра простых молекул — наличие большого числа эквидистантных линий, составляющих молекулярную полосу. Описанные варианты для ИК молекулярных спектров — автоколлимационный спектрометр, снабженный решеткой эшелле, эшеленом Майкельсона двух видов, а также френелевским “когерентным” отражателем — позволяют суммировать излучение совокупности системы линий молекулы на одном фотоприемнике, что приводит к увеличению отношения сигнал/шум. Результаты расчетов и оценок показывают, что обнаружительная способность систем, построенных на описанных принципах, может быть на порядок выше, чем для обычных спектральных устройств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-19-01097).

- [1] **И. В. Скоков.** Оптические спектральные приборы, Москва, Машиностроение (1984)
- [2] **Дж. Миберн.** Обнаружение и спектрометрия слабых источников света, пер. с англ., Москва, Мир (1979)
- [3] **E. S. Permyakova, Yu. A. Tolmachev.** Optical Memory and Neural Networks (Information Optics), **24**, N 1 (2015) 48—53
- [4] **А. А. Харкевич.** Борьба с помехами, 3-е изд., Классика инженерной мысли: радиотехника, Москва, ЛИБРОКОМ (2009)
- [5] **Yu. A. Tolmachev.** Vestn. St. Petersburg Un-ty, Ser. 4, N 1 (2013) 246—252
- [6] <https://www.gemini.edu/sciops/telescopes-and-sites/observing-condition-constraints/ir-transmission-spectra>
- [7] **М. А. Ельяшевич.** Атомная и молекулярная спектроскопия, 2-е изд., Москва, Эдиториал УРСС (2001)
- [8] **D. Brandwood.** Fourier Transforms in Radar and Signal Processing, Boston, London, Artech House (2003)
- [9] **J. P. Dakin, P. Chambers.** Optical Chemical Sensors. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, **224** (2006) 457—477; https://doi.org/10.1007/1-4020-4611-1_22
- [10] **Ж. Конн.** В сб. “Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения”, Москва, Мир (1972) 201—305
- [11] **К. А. Лукин, Д. Н. Татьянко, Ю. П. Мачехин.** Світлотехніка та Електроенергетика, № 3 (2011) 26—30
- [12] **К. И. Тарасов.** Спектральные приборы, 2-е изд., Ленинград, Машиностроение (1977)
- [13] **Ю. А. Толмачев.** Принципы работы оптического спектрометра: новый взгляд на старые проблемы: уч. пособие, С.-Петербург, С.-Петерб. ун-т (2013)
- [14] **J. M. G. Niederer.** The Infrared Spectrum of Methane. PhD Thesis. ETHN 19829; <https://doi.org/10.3929/ethz-a-00731686>
- [15] **Y. Minami, Y. Hayashi, J. Takeda, I. Katayama.** Appl. Phys. Lett., **103** (2013) 051103
- [16] **E. S. Permyakova, T. V. Statsenko, Yu. A. Tolmachev.** Optical Memory and Neural Networks (Information Optics), **21**, N 2 (2012) 63—69
- [17] **R. F. Furchgott, X. Ignarro, F. Murad.** Nitric Oxide as a Signal Molecule in the Cardiovascular System, Nobel Prize for Medicine in 1998
- [18] **R. T. Hall, J. M. Dowling.** J. Chem. Phys., **45**, N 6 (1966) 1899—1903; <http://dx.doi.org/10.1063/1.1727868>