

**«Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина)»  
(СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)**

<b>Направление</b>	11.03.04 – Электроника и наноэлектроника
<b>Профиль</b>	Квантовая и оптическая электроника
<b>Факультет</b>	ФЭЛ
<b>Кафедра</b>	Фотоники

*К защите допустить*

Зав. кафедрой

д.т.н. Тарасов С.А.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
БАКАЛАВРА**

**Тема: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ ПОСТРОЕНИЯ  
ПОРТАТИВНЫХ ВЫСОКОТОЧНЫХ ЦИФРОВЫХ КОМПЛЕКСОВ-  
ГАЗОДЕТЕКТОРОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Студент		Карась Б.Ю.
	_____	<i>подпись</i>
Руководитель	К.Т.Н.	Редька Д.Н.
	(Уч. степень, уч. звание)	_____
		<i>подпись</i>
Консультант	К.Т.Н.	Степанова О.С.
	(Уч. степень, уч. звание)	_____
		<i>подпись</i>
Консультант	К.Т.Н., доц.	Буканин В.А.
	(Уч. степень, уч. звание)	_____
		<i>подпись</i>

Санкт-Петербург

2020

## ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Утверждаю

Зав. кафедрой Фотоники

\_\_\_\_\_ Тарасов С.А.

«20» апреля 2020 г.

Студент            Карась Б.Ю.

Группа 6204

Тема работы: Исследование принципов построения портативных высокоточных цифровых комплексов-газотекторов для промышленных применений

Место выполнения ВКР: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», каф. Фотоники.

Исходные данные (технические требования): обосновать использование метода комбинационного рассеяния для построения комплексов-газотекторов, привести энергетический расчет системы, провести моделирование монохроматора для комплекса.

Содержание ВКР: актуальность работы, обоснование метода КР, энергетический расчет системы, моделирование монохроматора в программном комплексе COMSOL Multiphysics.

Перечень отчетных материалов: пояснительная записка, иллюстративный материал.

Дополнительные разделы: Безопасность жизнедеятельности.

Дата выдачи задания  
«20» апреля 2020 г.

Дата представления ВКР к защите  
«11» июня 2020 г.

Студент

\_\_\_\_\_

*подпись*

Карась Б.Ю.

Руководитель

к.т.н.

\_\_\_\_\_

*подпись*

Редька Д.Н.

# КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН ВЫПОЛНЕНИЯ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Утверждаю

Зав. кафедрой Фотоники

\_\_\_\_\_ Тарасов С.А.

«20» апреля 2020 г.

Студент Карась Б.Ю.

Группа 6204

Тема работы: Исследование принципов построения портативных высокоточных цифровых комплексов-газотекторов для промышленных применений

№ п/п	Наименование работ	Срок выполнения
1	Обзор литературы по теме работы	20.04 – 01.05
2	Подбор модулей для расчета	01.05 – 05.05
3	Энергетический расчет	05.05 – 15.05
4	Моделирование монохроматора	15.05 – 25.05
5	Оформление пояснительной записки	25.05 – 30.05
6	Оформление иллюстративного материала	30.05 – 03.06

Студент

\_\_\_\_\_

*подпись*

Карась Б.Ю.

Руководитель

к.т.н.

(Уч. степень, уч. звание)

\_\_\_\_\_

*подпись*

Редька Д.Н.

## РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 87 стр., 45 рис., 24 табл., 52 ист.

### РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, МОНОХРОМАТОР ЧЕРНИ-ТЕРНЕРА

Объектом исследования является портативный рамановский спектрометр для определения концентраций УВГ газов.

Цель работы: рассмотреть перспективы использования приборов на основе метода комбинационного рассеяния при разведке нефти и газа, предложить конфигурацию портативного рамановского газоанализатора, произвести энергетический расчет и моделирование монохроматора.

В ходе работы были рассмотрены основные физические эффекты, на которых строят приборы для газового анализа, проведены их недостатки в сравнении с методом комбинационного рассеяния света. Определены необходимые углеводородные газы для анализа при разведке нефти и газа.

Предложена схема построения портативного рамановского газового анализатора. Произведен подбор лазерных модулей и фотоприемного устройства и произведен энергетический расчет системы, для определения минимальных концентраций метана. Произведено моделирование монохроматоров по схеме Черни-Тернера в программном комплексе COM-SOL Multiphysics.

## **ABSTRACT**

The paper examined the prospects of using gas analysis to search for oil and gas. This method is not presented as a replacement for traditional search methods, but is considered as an addition to reduce the cost of oil and gas exploration. An analysis is made of the existing physical principles on which gas analyzers are built, and the main advantages of using the Raman scattering method are highlighted. A configuration of a portable Raman gas analyzer is proposed. The energy calculation according to the lidar equation was carried out, and the modeling of a monochromator in the program COMSOL Multiphysics.

## СОДЕРЖАНИЕ

Определения, обозначения и сокращения .....	8
Введение .....	9
1. Актуальность работы .....	10
1.1 Перспективы использования газового анализ при разведки нефти и газа	10
1.2. Обзор и анализ существующих методов и приборов для газового анализа .....	17
1.2.1. Полупроводниковые сенсоры .....	18
1.2.2. Электрохимические сенсоры .....	19
1.2.3. Термокаталитеские .....	20
1.2.4. Фотоионизационный сенсор .....	22
1.2.5 Хроматография .....	23
1.2.6. Физические основы метода ДП. ....	26
1.2.6. Физические основы метода комбинационного рассеяния. ....	28
Выводы по главе.....	33
2. Энергетический расчет .....	35
2.1. Концепция разрабатываемой системы .....	35
2.2 Решение лидарного уравнения .....	39
Выводы по главе.....	54
3. Моделирование.....	56
3.1. Оптический канал.....	56
3.2 Телескоп.....	58
3.3 Монохроматор .....	60
Выводы по главе.....	76
4. Безопасность жизнедеятельности.....	79
4.1 Общие положения по использованию лазеров в рамках данной работы ..	79
4.2 Анализ опасностей при работе с лазерами .....	79

4.3 Предельно допустимые уровни лазерного излучения при воздействии на глаза и кожу .....	81
4.4 Меры и средства защиты от лазерного излучения .....	82
Заключение .....	84
Литература.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей пояснительной записке применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ДП – дифференциальное поглощение,

КР – комбинационное рассеяние,

ПДК – предельно допустимая концентрация,

ПДУ – предельно допустимый уровень,

УВГ – углеводородные газы.



## ВВЕДЕНИЕ

Разведка и доразведка нефтегазовых месторождений является актуальной задачей отрасли, методы используемые сегодня крайне дороги либо слабо информативны, один из возможных способов решения данной проблемы это использование высокоточных комплексов для газового анализа с целью определения УВГ аномалий.

Также растет количество и общая протяженность нефтегазопроводов, в связи с чем, востребованы инновационные высокоточные методы и технологий для осуществления экологического мониторинга в целях обнаружения утечек из нефтегазопроводов и нефтезагрязнений от добывающих и перерабатывающих предприятий. В виду низкой концентрации в воздухе, для обнаружения в воздухе паров углеводородов нефти и нефтепродуктов необходимо использование высокочувствительной аппаратуры.

Существующие на сегодняшний день технические средства не могут в полном объеме обеспечить качественное решение поставленных задач. Поэтому требуется создание совершенно новых приборов основанных на методе рамановской спектроскопии. Такой прибор способен проводить детальный анализ исследуемых объектов и компонентов окружающей среды по их спектральным характеристикам в условиях существенно ниже предельного уровня пространственного разрешения существующих систем.

# 1. АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

## 1.1 Перспективы использования газового анализ при разведке нефти и газа

Ежегодный рост количества и общей протяженности нефтегазопроводов, а также необходимость разведки новых и доразветки существующих месторождений нефти и газа, повышают востребованность инновационных высокоточных методов и технологий для осуществления газового анализа, экологического мониторинга для обнаружения утечек из нефтегазопроводов и нефтезагрязнений от добывающих и перерабатывающих предприятий. В виду низкой концентрации в воздухе, для обнаружения в воздухе паров углеводородов нефти и нефтепродуктов необходимо использование высокочувствительной аппаратуры.

Доминирующее место среди методов разведки нефти и газа занимает сейсморазведка, суть метода заключается в возбуждении упругих волн искусственным способом (взрыв), анализ распространения волн по земной коре и выявления аномалий. Порядка 70% от общего объема разведывательных работ осуществляется данным методом, но стоимость разведки оценивается в несколько тысяч долларов за км<sup>2</sup>. Также используют метод гравитаразведки, основан на сравнении плотностей пород, области содержащие нефть менее плотные, но данные получаемые таким методом сложно интерпретировать. Электрический поиск основан на пониженной электропроводности у нефтяных пластов, а магниторазведка основана на неоднородности магнитной проницаемости слоев, содержащих нефтяные карманы, оба метода нуждаются в высокочувствительной аппаратуре.

Главная проблема в поисках нефти и газа заключается в малой площади перспективных областей по отношению к общему объему исследуемого пространства. Регионы перспективные на поиск нефти и газа зачастую имеют сложный ландшафт, покрытый лесами и густой

растительностью, которые, в свою очередь, затрудняют исследования классическими методами. Поэтому в дополнение к традиционным методам разведки следует вводить дополнительный метод, за счет которого при низких финансовых затратах было бы возможно выявлять потенциально перспективные участки. Так для этого можно использовать газовый анализ, метод основан на эффекте миграции из недр углеводородов и формирования облака над поверхностью земли, детектируя такое облако можно заключить о нефтегазоносности подстилающей поверхности.

Процесс миграции углеводородов из залежей нефти и газа делят на два процесса: миграцию посредством фильтрации и диффузию. Оба процесса определяются геологическими условиями, первый обусловлен перепадом давления вверх по залежи, а неоднородность концентрации вызывает диффузию. Диффузия является постоянным процессом миграции углеводородов из залежи, но ее процесс снижается с ростом молекулярной массы углеводородов.

Теоретически и экспериментально доказано: почти все горные породы проницаемы для углеводородных газов; если залежь УВ-сырья перекрыта плотными породами, то миграция осуществляется диффузно. Поток вертикально мигрирующих УВ достигает дневной поверхности, стабилизируется и обеспечивает появление зон с повышенной газоконцентрацией на участках проекции нефтегазовых скоплений, скрытых на глубине [15].

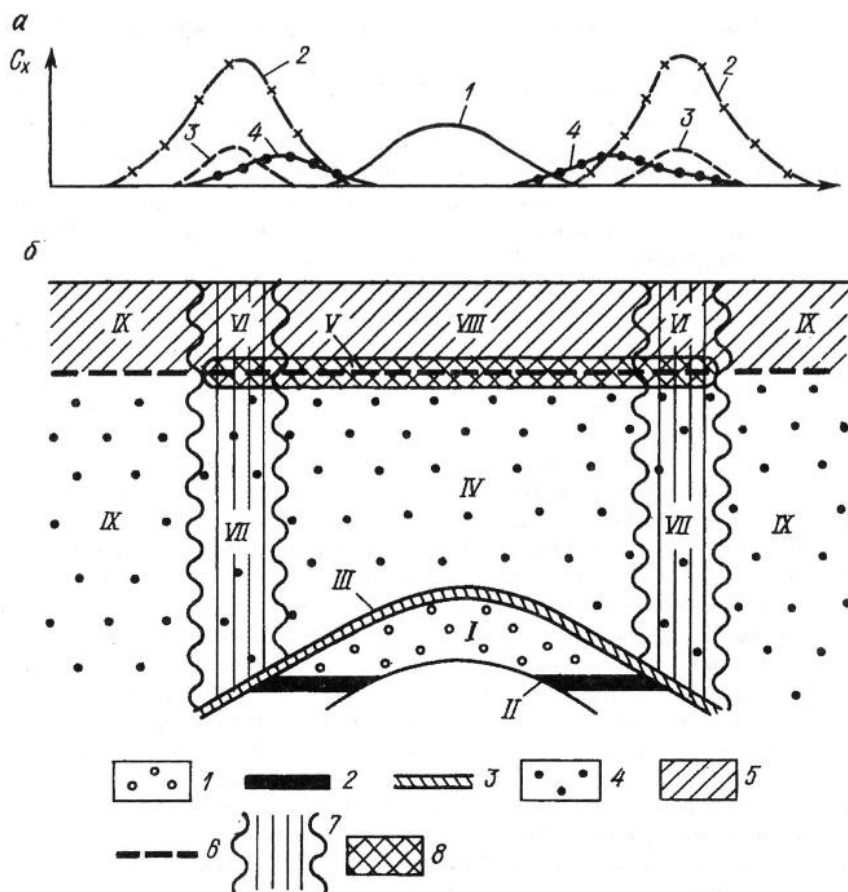


Рисунок 1.1 – Физико-химическая модель залежи (по А. В. Петухову)

а - формы и виды геохимических аномалий: 1- апикальная аномалия сорбированных углеводородных газов; 2- фильтрационные аномалии углеводородных газов и минеральных образований; 3- аномалии жидких и газообразных УВ, фильтрующихся по зонам макро- и микротрещиноватости; 4- кольцевые аномалии газов биохимического происхождения

б – обобщенный минералого-геохимический разрез: 1-3 – продуктивные отложения (1- залеж; 2- ВНК; 3- крышка); 4-6 – комплекс надпродуктивных отложений (4- нижняя геохимическая зона (комплекс подбарерных отложений); 5- верхняя геохимическая зона (комплекс надбарерных отложений); 6- первый регионально выдержанный водоупор (литологический барьер); 7 – зона фильтрации УВ; 8 – барьерная зона.

Тяжелые газообразные углеводороды  $C_2-C_4$  характерны только для залежей. Они практически не образуются бактериями, и их генерация

органическим веществом в зоне геохимического зондирования незначительна. Поэтому при анализе полей концентрации этан, пропан и бутан являются ведущими показателями. Углеводороды  $C_5-C_8$  и более тяжелые типичны не только для нефти, но их миграционные способности ограничены в связи с большим молекулярным весом. Традиционно считается, что они могут быть встречены только в районах с интенсивными процессами вертикальной миграции – фильтрация по зонам тектонических нарушений [16].

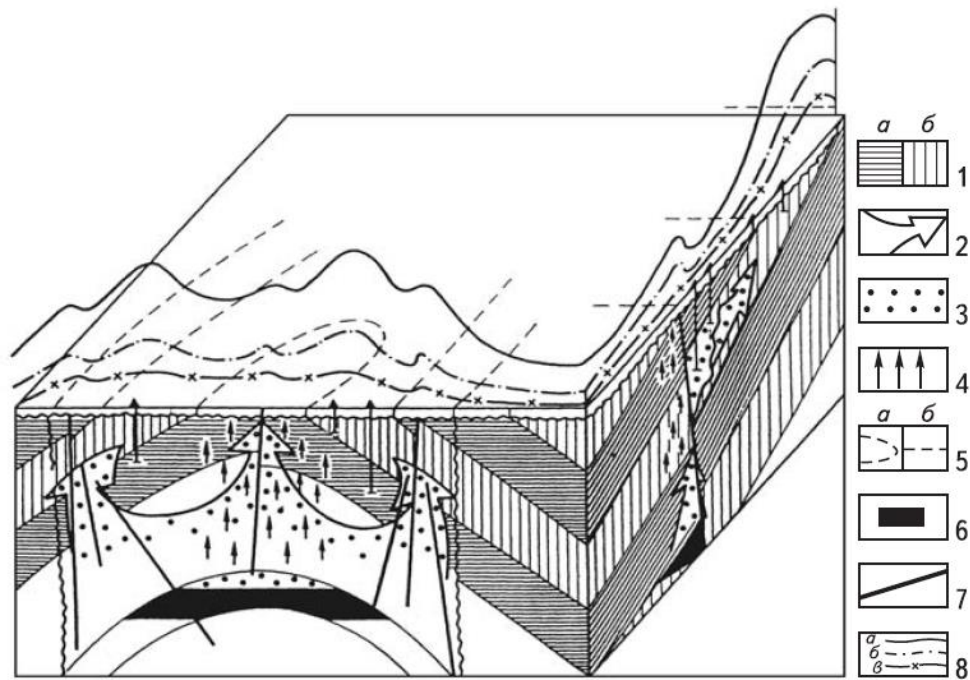


Рисунок 1.2 – Модель формирования углеводородных аномалий над залежей:

1 – горизонт: а - сингенетичной геохимической обстановки, б - эпигенетичной геохимической обстановки; 2- шлейф миграции УВ; 3- УВ - аномалия; 4 - вектор диффузии; 5 - зональность приповерхностного поля концентрации УВ: а - кольцевого типа, б - линейного типа; 6 - залежь УВ; 7- разрывные нарушения; 8 - кумулятивные кривые: а -  $\sum CH_4$ , б -  $\sum TU$ , в – усредненная [24]

Согласно работе [18] анализ закономерностей УВГ аномалий позволил сделать вывод: чем сложнее строение органического вещества, тем больше

вероятность его прямого биосинтеза (углеводороды, жиры, белки), и тем меньше вероятность его эмиграции из глубоких недр на поверхность.

Анализ эффективности применения геохимических методов при поисках месторождений нефти и газа за рубежом показывает, что отрицательная оценка перспектив нефтегазоносности локальных объектов по результатам геохимических исследований подтверждается на 100%, а положительная на 60-80 % [17]

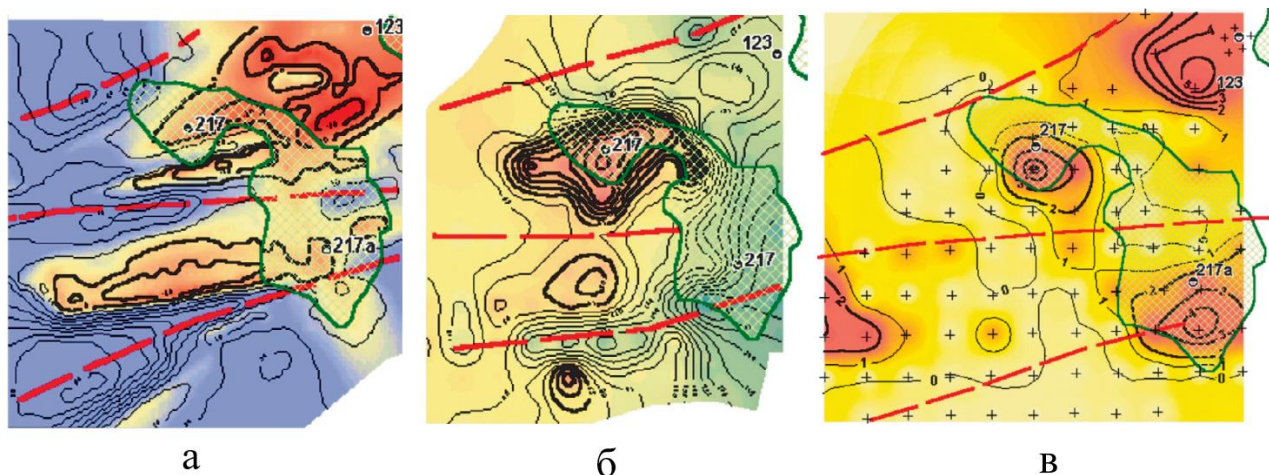


Рисунок 1.3 – Результаты положительного прогноза на Алимовском поднятии Мензелино-Актанышской зоны: а – карта аномалий естественного электрического поля; б – карта аномалий магнитного поля; в – карта аномалий геохимического поля [25]

Сам по себе состав природного газа индивидуален для каждого месторождения, компонентные составы газа некоторых месторождений приведены в таблицах 1.1, 1. 2, 1.3, 1.4.

Таблица 1.1 – Состав природного газа некоторых газовых месторождений [14]

Месторождение	Состав газа, % мас.						
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ленинградское	88,2	4,5	2,3	0,7	0,3	0,6	3,4
Уренгойское	96,00	0,09	0,01	-	0,01	0,49	3,4

Продолжение таблицы 1.1

Степновское	92,2	2,6	1,0	0,5	0,3	1,2	1,9
Медвежье	99,20	0,08	0,01	0,07	0,02	0,06	0,57
Ямбургское	95,20	0,04	0,01	-	0,01	0,30	4,00
Вуктылское	75,7	9,1	3,1	0,7	7,5	0,2	3,7
Губкинское	98,6	0,12	0,01	0,01	0,01	0,1	1,2
Заполярье	98,5	0,20	0,05	0,01	-	0,5	0,70
Марковское	81,5	7,9	2,9	0,9	0,4	0,2	5,4

Таблица 1.2 – Состав газа некоторых газоконденсаторных месторождений

Месторождение	Состав газа, % мас.							
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Астраханское	54,15	5,54	1,68	0,93	1,57	21,55	1,98	12,60
Оренбургское	81,70	4,50	1,80	1,00	3,55	2,35	1,1	4,00
Карачаганское	75,31	5,45	2,62	1,37	5,98	4,79	0,79	3,69
Вуктыльское	75,00	9,00	3,90	1,80	5,20	0,10	5,00	-
Шатылыкское	95,70	1,70	0,23	0,04	0,02	1,24	1,4	-

Состав газов нефтяных месторождений и нефтяных попутных газов заметно отличаются по составу от месторождений природного газа:

Таблица 1.3 – Состав газа некоторых нефтяных месторождений

Месторождение	Состав газа, % мас.							
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Ромашкинское	39,00	20,00	18,50	6,20	4,70	0,10	11,50	-
Туймазинское	41,00	21,00	17,40	6,80	4,60	0,10	7,10	2,00
Шкаповское	47,00	14,10	27,20	9,50	5,20	-	-	-
Жирновское	82,00	6,00	3,00	3,50	1,00	5,00	-	1,50
Мухановское	30,10	20,20	23,60	10,60	4,80	1,50	6,80	2,40

Таблица 1.4 – Состав ПНГ различных месторождений Западной Сибири [13]

Месторождение	Состав газа, % мас.							
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Прочие
Самотлорское	0,59	1,48	60,64	4,13	13,05	4,04	2,52	2,65
Варьеганское	0,69	1,51	59,33	8,31	13,51	4,05	2,2	1,8
Аганское	0,5	1,53	46,94	6,89	17,37	4,47	3,36	3,88
Советское	1,02	1,53	51,89	5,29	15,57	5,02	2,99	3,26
Губкинское	0,2	1,70	97,70	0,27	0,01	0,01	0,001	0,11
Уренгойское	0,17	1,10	89,60	4,36	2,01	0,90	1,70	0,16
Лугинецкое	0,81	6,84	85,66	4,03	1,89	0,61	0,14	0,02
Талинское	1,48	0,54	48,71	10,05	16,27	7,43	2,77	12,75

Проводя анализ информации указанных выше исследований, а также компонентного состава месторождений нефти и газа можно определить список индикаторных углеводородов необходимых для проведения газового анализа с целью поиска месторождений нефти и газа:

Таблица 1.5 – Список газов индикаторов нефтегазоносности

Вещество	Формула
Метан	CH <sub>4</sub>
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Изо-бутан	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Изо-пентан	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>

Главной проблемой при таком методе разведки является низкая концентрация паров нефти, что требует применения инновационной



аппаратуры высокой точности. На сегодняшний день разработано большое количество различных систем для осуществления эколого-метеорологического мониторинга, но, как показывает практика, большинство прошедших лабораторные испытания методов оказываются малоэффективными при эксплуатации в рабочих условиях. Помимо геолого-разведывательных работ одной из важнейших проблем нефтяной отрасли является экологический мониторинг в целях обнаружения утечек из нефтегазопроводов и нефтезагрязнений от добывающих и перерабатывающих предприятий. Для комплексного решения данных задач перспективным является использование лазерных систем мониторинга, их достоинствами являются: высокая помехоустойчивость, точность, дистанционность, высокая скорость, возможность одновременного определения широкого набора химических элементов и соединений.

## **1.2. Обзор и анализ существующих методов и приборов для газового анализа**

Для осуществления газового анализа существует множество методов, на сегодняшний день существует тенденция к миниатюризации систем для газового анализа.

Существует множество физических принципов, на базе которых созданы приборы для газового анализа, однако большинство из них обладает существенным недостатком: отсутствием селективности, в виду чего приходится комбинировать в одном приборе множество сенсорных систем.

Главным методом для анализа химического состава газа, попутных газов, газового конденсата и газов нефтепереработки является хроматография. Данный считается самым достоверным, а также позволяет определять широкий набор веществ: тяжелые углеводороды от метана до пентанов, кислород, азот, водород, гелий, окислы углерода, и многие другие.

В классе личных портативных устройств используются персональные газовые анализаторы, которые рассчитывают суммарную концентрацию горючих веществ в атмосфере, и служат для предупреждения угрозы жизни и анализа помещений на предмет утечек.

Для разведки месторождений и мониторинга объектов нефтегазовой отрасли широкое распространения получили оптические системы, основанные на методе дифференциального поглощения, которые отличаются высокой чувствительностью и точностью измерений.

Рассмотрим подробнее основные типы сенсоров и физические принципы, на которых построены современные приборы для газового анализа.

### **1.2.1. Полупроводниковые сенсоры**

Полупроводниковые сенсоры работают за счет реакции хемосорбции молекул детектируемого компонента на нагретом чувствительном элементе (рисунок 1.4). В современных сенсорах на основе полевых транзисторов используется принцип действия МДП-транзистора с индуцированным каналом [5]. Конструкция датчика представлена на рисунке 1.5: нагретый элемент 8 полупроводниковый датчик 1 состоит из чувствительной мембраны 6, нанесенной на диэлектрик, который отделяет ее от контактов 7, мембрана управляет током стока, протекающим между электродами истока и стока [5]. Проволоки 2 соединяют чувствительный элемент с электродами 4, сенсор защищен корпусом 5, в котором имеется сетка, через которую газ попадет внутрь.

Сигнал, снимаемый с полупроводникового сенсора, имеет логарифмическую зависимость от концентрации детектируемого газа, что пагубно сказывается на точности измерений и уменьшает пределы измерений. Сильное воздействие на чувствительность оказывают

«отравляющие вещества» такие как щелочные или кислотные соединения, силиконы, тетраэтилсвинец, серные соединения, галогенные соединения [6].

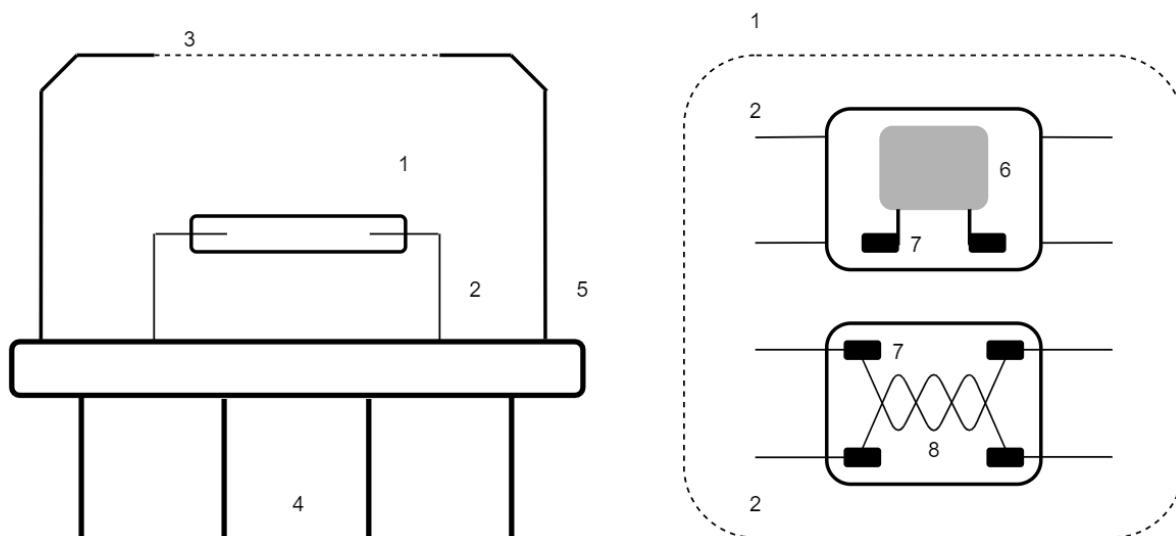


Рисунок 1.4 – Конструкция полупроводникового датчика

### 1.2.2. Электрохимические сенсоры

Принцип работы электрохимического сенсора основан на окислительно-восстановительной реакции протекающей на электроде, в результате чего изменяется аналоговый сигнал в цепи (рисунок 1.5). Газ попадает внутрь датчика через капиллярное отверстие 1, проходит через газопроницаемую мембрану 2 к рабочему электроду 3, на котором происходит реакция окисления либо восстановления. На вспомогательном электроде 5 происходит зеркальная рабочему электроду реакция, подводя к электродам напряжение, в цепи появляется электрический ток, пропорциональный концентрации детектируемого газа. Для поддержания постоянного напряжения на рабочем электроде в схему добавляют электрод сравнения 4, все три электрода помещены в электролит 6.

Зависимость тока от концентрации практически линейна, электрохимические сенсоры высоко чувствительны и селективны, но не

пригодны для определения состава многокомпонентных газовых смесях, поэтому часто используются в мультисенсорных приборах.

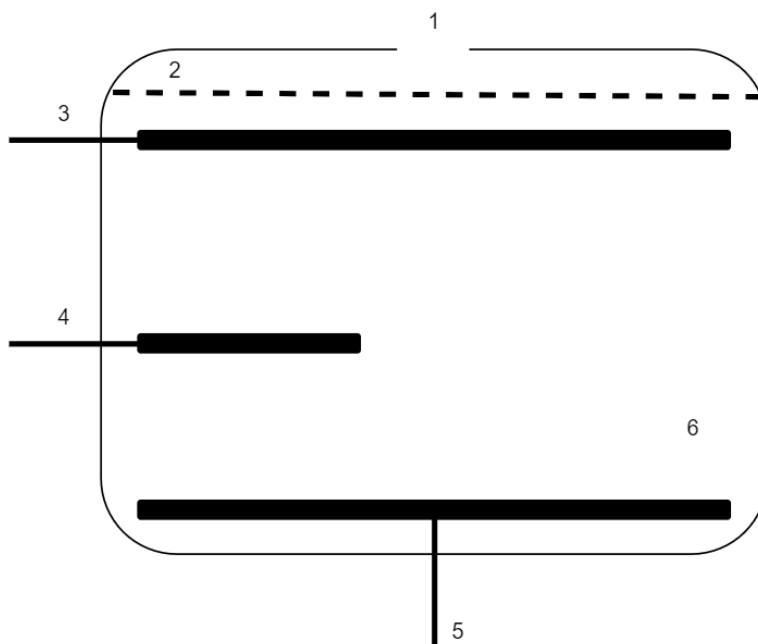


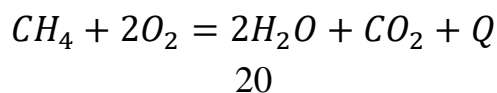
Рисунок 1.5 – Структура электрохимического газового датчика

### 1.2.3. Термокаталитеские

Достаточно большое количество газоанализаторов, представленных на рынке, являются термокаталитескими. Сигнал снимается со специального сенсора, в настоящее время серийно выпускают лишь объемные (3D), т. е. сенсоры пеллисторного типа [4].

Пеллисторный сенсор схематически представлен на рисунке 1.6. Платиновая спираль 1 покрывается сверху пористым керамическим материалом 2, на который наносят катализатор, спираль включается в общую схему 3.

На катализаторе адсорбируется кислород, и при прохождении горючего газа через поры керамики происходит реакция окисления, сопровождающаяся выделением тепла:



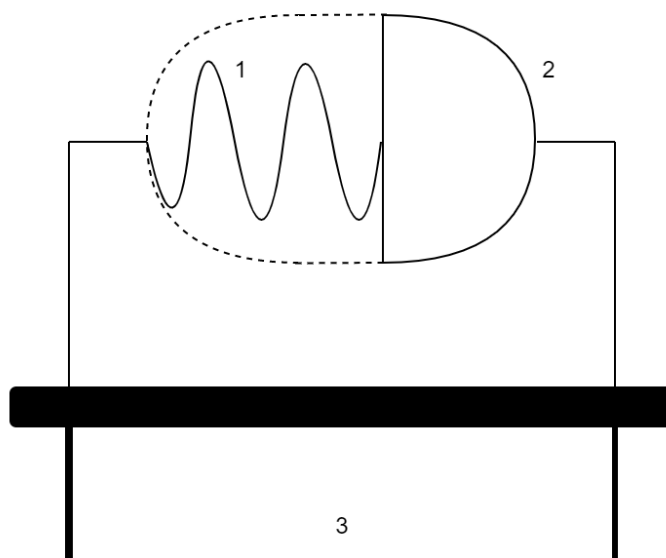


Рисунок 1.6 – Структура пеллисторного сенсора

Спираль, разогретая электрическим током, дополнительно нагревается в результате реакции окисления, изменяется ее сопротивление, и сигнал в цепи соответственно. Величина изменения сигнала пропорциональна концентрации детектируемого газа, для метана диапазон измеряемых объемных концентраций обычно составляет 0–4,4 % [4]. Для компенсации условий среды используют второй пеллисторный сенсор, подключенный по мостовой схеме, с той лишь разницей, что на него не наносят катализатор.

Термокаталитические сенсоры привлекательны своей низкой ценой и простотой в сравнении с оптическими датчиками, имеют линейную градуировочную характеристику, способны детектировать большое количество углеводородов и водород. Но имеют ряд существенных недостатков: катализатор имеет свойство устаревать, из-за чего со временем падает чувствительность сенсора, также катализатор может быть отравлен соединениями свинца, фосфора и серы, вследствие чего некорректно работать. Для реакции окисления необходим кислород, его содержание в воздухе должно быть не менее 12%, в противном случае пеллисторный сенсор попросту не будет работать. Данные газоанализаторы как правило

используют для регулярного мониторинга объектов, где возможны утечки горючих веществ, с целью предупреждения об опасности.

#### 1.2.4. Фотоионизационный сенсор

Принцип работы приборов основан на измерении электрического тока, обусловленного ионизацией детектируемого вещества посредством воздействия источника вакуумного ультрафиолетового излучения, общая схема представлена на рисунке 1.7.

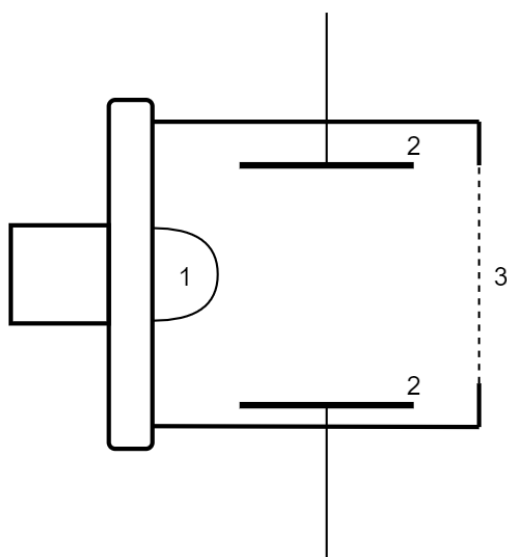


Рисунок 1.7 – Структура фотоионизационного сенсора

Ультрафиолетовое излучение, излучаемое лампой 1, воздействует на газовую смесь, попадающую через фильтр-мембрану 3 в межэлектродное пространство 2. Молекулы энергии ионизации которых, меньше энергии излучения ионизируются, и под действием электрического поля между электродами 2 обуславливают ток, пропорциональный концентрации молекул детектируемого вещества.

Основные компоненты воздуха такие как:  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $CO_2$  и др. имеют значительно большую энергию ионизации чем большинство углеводородов. Аналоговый сигнал, снимаемый с электродов, усиливается и преобразуется в значение массовой концентрации компонента.

Таблица 1.6 – Энергия ионизации некоторых веществ

Вещество	Энергия ионизации, эВ
Метан	12,98
Бутан	10,63
Гексан	10,18
Пропан	11,07
Гептан	10,07
Изобутелен	9,43
Пентан	10,33

При нахождении в воздухе паров нескольких детектируемых веществ, прибор способен определять лишь суммарную концентрацию, т.е. является не селективным и для анализа состава газа может быть использован в комплексе с другими датчиками.

### 1.2.5 Хроматография

Газовая хроматография – основной метод анализа компонентного состава природного газа, попутных газов, газового конденсата и газов нефтепереработки. С его помощью можно разделять и определять количественно все компоненты природного газа – постоянные газы (водород, гелий, кислород, азот, окись и двуокись углерода), газообразные углеводороды от метана до пентанов, тяжелые углеводороды (гексаны и выше), соединения серы (сероводород, меркаптаны, сульфиды). Основные проблемы качественного и количественного анализов природного газа – широкие пределы концентраций компонентов, различные сочетания отношений компонентов газа, невозможность определения всех компонентов за один анализ (постоянные и углеводородные газы, сернистые соединения,

вода, привнесенные в результате обработки газа примеси, например, метанол, гликоли, амины и др.) [8].

Хроматография – это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной [3]. В основе лежит разность сорбируемости веществ смеси, в процессе ее движения по сорбенту. Адсорбция может быть обусловлена неспецифическими (ориентационными, индукционными и дисперсионными) и специфическими взаимодействиями (комплексобразованием, либо образованием водородной связи) и зависит от природы адсорбента и сорбата [3]. Подвижная фаза - газ или жидкость, неподвижная фаза – жидкость или твёрдое тело, при разделении компоненты смеси движутся с разными скоростями.

Существует несколько видов сорбционных процессов: абсорбция, адсорбция и хемосорбцию (при получении химических соединений на адсорбенте). Все три процесса могут быть реализованы одновременно, но в основном используют один из трех, в зависимости от основного процесса, получается и название: адсорбция - метод разделения называют адсорбционной хроматографией; абсорбция - то метод разделения называют распределительной хроматографией.

Рассмотрим схему разделения двухкомпонентной смеси (рисунок 1.8), 1: подача исследуемой смеси А+В в подвижную фазу С, движущуюся по хроматографической колонне, там смесь контактирует с неподвижной фазой D, в результате процессов адсорбции скорость компонентов смеси начинает различаться, получаем зоны А+С и В+С, чем более компоненты продвигаются по колонне, тем больше зона чистой подвижной фазы между ними. Так получается последовательность компонентов, которая регистрируется детектором на стадии 3.



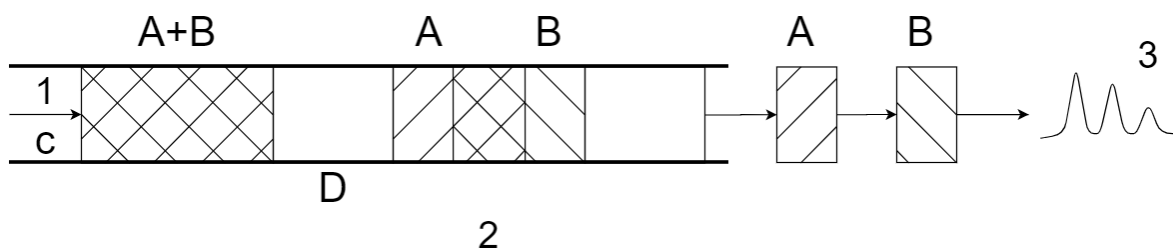


Рисунок 1.8 – Схема хроматографического анализа двухкомпонентной смеси

Измерение площади пика проводят с использованием интегрирующих измерительных приборов, площадь пика пропорциональна массе вещества, градуировочная характеристика зависит от того, какой параметр принимают за выходную характеристику: высоту пика  $h$  или его площадь  $S$ :

$$h = k_h q \text{ или } s = k_s q , \quad (1.1)$$

где  $k_h$  и  $k_s$  чувствительность хроматографа.

Каждый компонент проходит колонну за разные промежутки времени, поэтому временной параметр является качественной характеристикой в распознавании. Время от момента ввода дозы в хроматограф до момента получения максимума хроматографического пика называется временем удерживания  $\tau_R$ . В колонке оно складывается из двух составляющих: времени  $\tau_0$  нахождения вещества в подвижной фазе и времени  $\tau'_R$ , в течение которого вещество находится в сорбенте [9]:

$$\tau_R = \tau_0 + \tau'_R . \quad (1.2)$$

Время удерживания зависит от скорости подвижной фазы, поэтому на практике используют понятие удерживаемого объёма:

$$V_R = (\tau_R - \tau_0) Q , \quad (1.3)$$

где  $Q$  – объёмный расход подвижной фазы.

### 1.2.6. Физические основы метода ДП

В основе методе измерений лежит закон Ламберта-Бера, согласно поглощение электромагнитного излучения веществом или газом можно записать в виде:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-k_\lambda R) . \quad (1.4)$$

Здесь  $I_0(\lambda)$  – интенсивность зондирующего источника,  $k_\lambda = \sigma(\lambda)N$  – коэффициент поглощения:  $\sigma(\lambda)$  - сечение поглощения на длине волны  $\lambda$  молекул концентрации  $N$ . Сечение поглощения является индивидуальной характеристикой исследуемого вещества. Тогда можно рассчитать концентрацию молекул исследуемого вещества:

$$N = \ln \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \frac{1}{\sigma(\lambda)R} . \quad (1.5)$$

Метод ДПР заключается в сравнении двух обратно рассеянных лазерных импульсов, частоты генерации которых лежат близко друг к другу. На практике для достижения высокой чувствительности и пространственного разрешения сравнивают обратно рассеянные сигналы. Длины волн излучения подбираются таким образом, чтобы одна из них соответствовала максимуму линии поглощения исследуемой молекулы, вторая на крыле линии поглощения исследуемой молекулы.

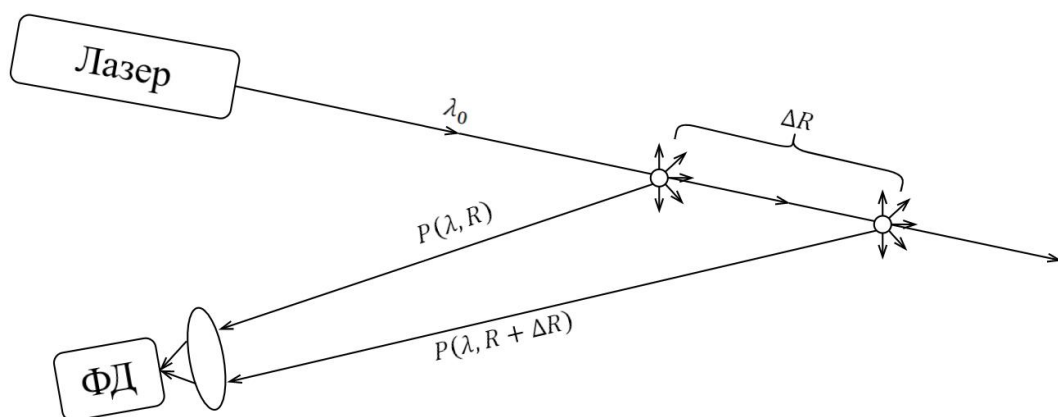


Рисунок 1.9 – Схема лидарного метода дифференциального поглощения

Лидарное уравнение для однократного упругого обратного рассеяния можно записать в виде:

$$P(\lambda, R) = P_0(\lambda)K_1A_0T^2(\lambda, R)\rho/R^2, \quad (1.6)$$

где  $P(\lambda, r)$  – мощность сигнала обратного рассеяния на фотоприёмнике на длине волны лазера  $\lambda$ , проходящая с расстояния  $R$ ;  $P_0(\lambda)$  – мощность лазера;  $K_1$  – постоянная лидара;  $A_0$  – площадь зеркала приёмного телескопа;  $T(\lambda)$  – пропускание атмосферы на длине волны  $\lambda$ ;  $\rho$  – суммарный коэффициент упругого рассеяния Ми и молекулярного рассеяния Релея.

Вся информация о концентрации молекул детектируемого газа содержится в сомножителе  $T(\lambda)$ , который в общем случае может быть представлен в виде

$$T(\lambda, R) = \exp \left[ - \int_0^R k(\lambda, R) dR \right], \quad (1.7)$$

где коэффициент ослабления  $k(\lambda, r)$  определяется соотношением

$$k(\lambda, R) = k_A(\lambda, R) + N(R) * \sigma_0(\lambda), \quad (1.8)$$

в котором первое слагаемое является коэффициентом ослабления атмосферы на длине волны лазерного излучения за вычетом молекул детектируемого газа, а второе – произведение концентрации молекул детектируемого газа на сечение поглощения этих молекул.

Определение концентрации детектируемых молекул происходит при делении уравнений для двух зондирующих длин волн. Которые подбираются, так чтобы коэффициенты обратного рассеяния и ослабления атмосферы не зависели от длины волны. Тогда можно будет пренебречь отдельными слагаемыми в выражении для определения концентрации молекул детектируемого газа. При этом выражение для концентрации упрощается к виду:

$$N = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{P_0(R+\Delta R)P_1(R)}{P_1(R+\Delta R)P_0(R)} \right) \frac{1}{\Delta\sigma\Delta R}, \quad (1.9)$$

здесь  $\Delta\sigma = \sigma(\lambda_0) - \sigma(\lambda_1)$  – сечение дифференциального рассеяния;  $\sigma(\lambda_0)$  и  $\sigma(\lambda_1)$  – сечения поглощения на соответствующих длинах волн  $\lambda_0$  и  $\lambda_1$ ,

соответственно;  $P_0(R)$ ,  $P_0(R + \Delta R)$  и  $P_I(R)$ ,  $P_I(R + \Delta R)$  – мощности отражённых сигналов для соответствующих длин волн на расстояниях  $R$  и  $(R + \Delta R)$ ;  $\Delta R = \frac{c\Delta t}{2}$  – пространственное разрешение лидарной системы;  $c$  – скорость света;  $\Delta t$  – длительность лазерного импульса.

Для оценки чувствительности лидарного метода ДПР удобно пользоваться формулой:

$$N_{\text{мин}}(R) = \frac{1}{\Delta\sigma\Delta R} \frac{2}{SNR(R)}, \quad (1.10)$$

где  $SNR(R)$  – отношение сигнал/шум на расстоянии  $R$  от лидара.

На чувствительность метода дифференциального поглощения в значительной мере могут влиять: ширина линии лазера, доплеровское уширение, температурные вариации, поглощение «мешающими» газами, сдвиг линии поглощения, нестабильность длины волны лазера.

### 1.2.6. Физические основы метода комбинационного рассеяния.

При регистрации рассеянного на частицах излучения наблюдаются серии боковых частот сдвинутые на величины равные частотам колебательно – вращательных переходов облучаемых молекул. При этом не происходит ни поглощения, ни генерации фотона, оболочка молекулы поляризуется под действием излучения.

Боковые частоты с меньшей частотой относительно зондирующего излучения называют стоксовы (рисунок 1.10 а), а с большей антистоксовы (рисунок 1.10 б), стоксовая частота  $i$ -ой компоненты определяются по формуле:

$$\nu_i = \nu_0 - \nu_{\text{кв}}. \quad (1.11)$$

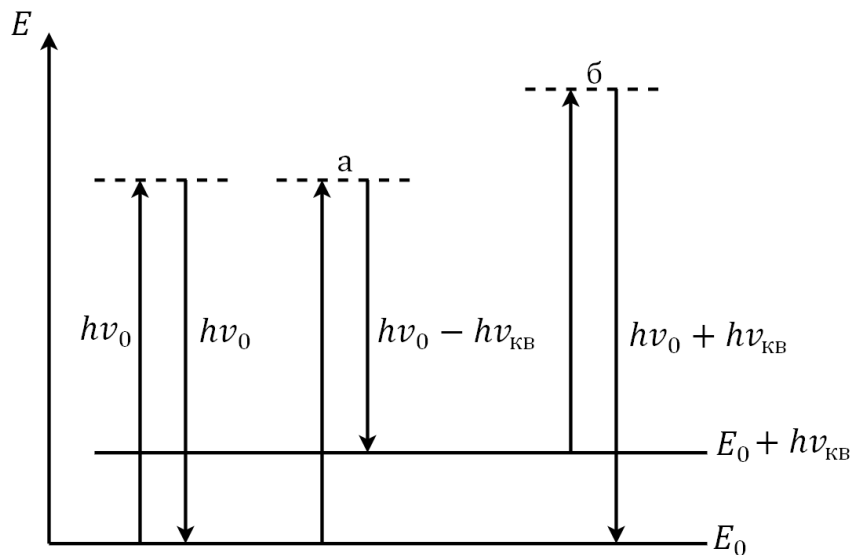


Рисунок 1.10 – Схемы энергетических переходов

Метод комбинационного рассеяния позволяет определять отношение концентрации любой составляющей к концентрации некоторой опорной компоненты при условии, что известны соответствующие сечения.

На рисунке 1.11 представлена схема, отображающая принцип работы рамановского спектрометра. Зондирующий пучок, генерируемый лазером, направляется на объект исследования, обратно рассеянное излучение улавливается телескопической системой. Спектр рассеянного назад излучения состоит из компонентов рэлеевского и Ми-рассеяния с частотой  $\nu_0$ , совпадающей с частотой лазерного излучения, а также из линий комбинационного рассеяния с частотами  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$  и различных флуоресцентных компонентов с частотами  $\nu_I, \nu_{II}, \dots, \nu_N$ , расположенных полосами или непрерывно с учетом разнообразия газов, составляющих атмосферу. Спектральные компоненты выделяются и регистрируются одновременно с помощью анализатора спектра вместе с оптическими фильтрами и блоком чувствительных фотодетекторов.

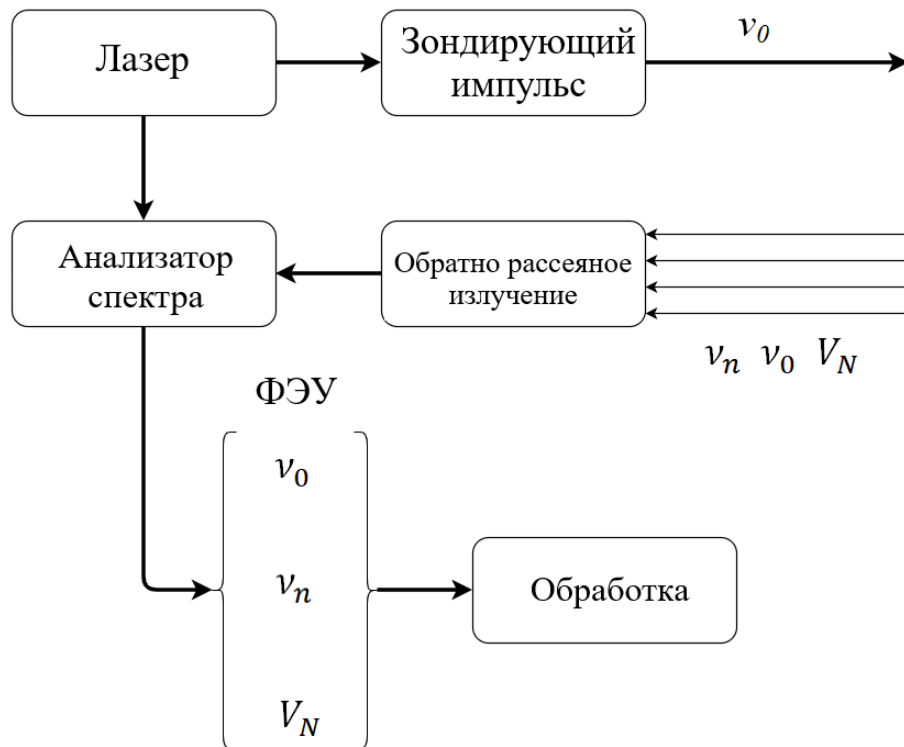


Рисунок 1.11 – Принципиальная схема рамановского спектрометра

В схеме, использующей комбинационное рассеяние, не требуется селективного возбуждения отдельных частот, ибо там рассеянный в направлении назад сигнал содержит спектры комбинационного рассеяния всех активных к этому процессу составляющих воздуха с интенсивностями линий, пропорциональными их концентрациям [1]

$$P(\lambda, R) = P_L K_l \Delta R A_0 T(\lambda_L, R) T(\lambda, R) \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) N_a / R^2, \quad (1.12)$$

где  $P_L$  - мощность лазерного излучения,

$\lambda_L$  – длина волны зондирующего излучения,

$K_l$  – постоянная лидара,

$\Delta R = \frac{c\tau_L}{2}$  – пространственное разрешение,

$c$  – скорость света,

$\tau_L = \frac{c}{2} (t_{\text{имп}} + t_{\text{вз}} + t_{\text{эс}})$  – время одного измерения,

$t_{\text{имп}}$  – длительность лазерного импульса,

$t_{вз}$  – время оптического взаимодействия данной компоненты с излучением, т.к. комбинационное рассеяние происходит практически мгновенно, им можно пренебречь,

$t_{эс}$  – постоянная времени регистрирующего тракта,

$A_0$  – площадь приемной аппаратуры,

$T(\lambda_L, R), T(\lambda, R)$  – пропускание атмосферы на соответствующих длинах волн

$$T(\lambda_L, R) = \exp \left[ - \int_0^R k(\lambda_L, R) dR \right], \quad (1.13)$$

$$T(\lambda, R) = \exp \left[ - \int_0^R k(\lambda, R) dR \right], \quad (1.14)$$

где  $k(\lambda, r) = k_{mol} + k_{aer} + k_{abs}$ , объёмный коэффициент ослабления за счёт рассеяния на аэрозолях, молекулах и поглощения атомарными и молекулярными составляющими атмосферы.

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ -дифференциальное сечение КРС исследуемой молекулой на длине волны лазерного излучения

$N_a$  – концентрация молекул

По значениям спектральной яркости солнечного излучения для длин волн полос КРС исследуемыми молекулами  $S_b(\lambda)$ , можно оценить степень фоновых шумов:

$$P_b(\lambda, R) = S_b(\lambda) T(\lambda, R) K_b \xi_b(\lambda) A_0 \Omega(R) \Delta\lambda, \quad (1.15)$$

где  $\Omega(R) = A_0/R^2$ - телесный угол поля зрения приемного телескопа,  $\Delta\lambda$ - спектральная ширина приемного тракта.

Благодаря достаточному сдвигу частоты исходной лазерной линии относительно частоты линии КР газа, выделение сигналов в лидаре КР легко проводится традиционными фильтрами. Существенным недостатком этого метода является малое сечение КР, т.е. низкая чувствительность и малое отношение сигнал/шум при малых концентрациях газа [10].

Метод рамановской спектроскопии имеет ряд преимуществ над методом дифференциального поглощения:

1. В методе ДП для достижения высокого числа детектируемых газов приходится использовать сложные системы перестраиваемых лазеров с узкой линией генерации, что повышает стоимость и время измерений. В свою очередь метод КР позволяет использовать многоканальную систему регистрации интенсивности спектральных линий, поэтому возможно определение широкого пула компонент при единичном измерении с высокой скоростью.
2. На чувствительность оптических систем, применяемых в методе ДПР, влияет не только рассеянное солнечное излучение днём, но и тепловой фон Земли, особенно в летних условиях.
3. Многоканальная система регистрации позволяет создавать приборы нечувствительные к флуктуациям некоторых параметров окружающей среды (температура и давление).

Помимо объективных плюсов метод КР имеет ряд трудностей связанных со спецификой анализа УВГ:

1. Метан, концентрация которого очень высока, имеет КР спектре две интенсивные полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям С-Н с богатой вращательной структурой.
2. УВГ молекулы построены из одного и того же набора атомов с одинаковыми связями, поэтому наиболее интенсивные колебания С-Н связей близки друг к другу
3. Для количественного анализа легких углеводородов (этана, пропана, бутана) можно использовать менее интенсивные линии валентных колебаний С-С связей, но для более тяжелых молекул они начинают сливаться



### Выводы по главе

Проведенный анализ показывает перспективность метода КР при проведении нефтеразведочных работ. Также можно составить список газов-индикаторов необходимых для проведения газового анализа в вышеуказанных целях:

Таблица 1.7 – Список необходимых газов-индикаторов

Вещество	Формула	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, ppm
Метан	CH <sub>4</sub>	300	450
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	50	40
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	300	164
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	200	83
Изо-бутан	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	300	-
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	100	33
Бутилен	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10	-
Метилмеркаптан	CH <sub>4</sub> SH		
Этилмеркаптан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH		
Азот	N <sub>2</sub>	-	-
Кислород	O <sub>2</sub>	-	-

Геохимический способ разведки является более дешевым и мобильным методом, но он имеет ряд недостатков: поскольку аномалии могут возникать из-за тектонических нарушений, высока сложность определения источника аномалии относительно нее самой, также трактовка аномалии может быть ошибочной т.к. довольно трудно определить пороговые значения, характеризующие нефтегазонесущие области. Ввиду этого метод газового анализа интересен в качестве выявления перспективных участков, за счет чего можно существенно сократить расходы на разведку.



## 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

### 2.1. Концепция разрабатываемой системы

В случае рамановской спектроскопии информативными параметрами полезного сигнала являются: интенсивность, которая несет информацию о числе частиц, и волновой сдвиг, который индивидуален для каждого вещества и позволяет определять детектируемый газ. Из этого вытекают основные требуемые параметры системы:

1. Высокое соотношение сигнал/шум
2. Высокое разрешение монохроматора

Общая схема лазерных измерений показана на рисунке 2.1. Источник излучения направляет лазерный луч в среду распространения, где он ослабевает за счет поглощения и рассеяния, попадет на исследуемый объект и отражается в обратном направлении, попадая на приемник излучения, где сигнал преобразуется в аналоговый, усиливается и обрабатывается.

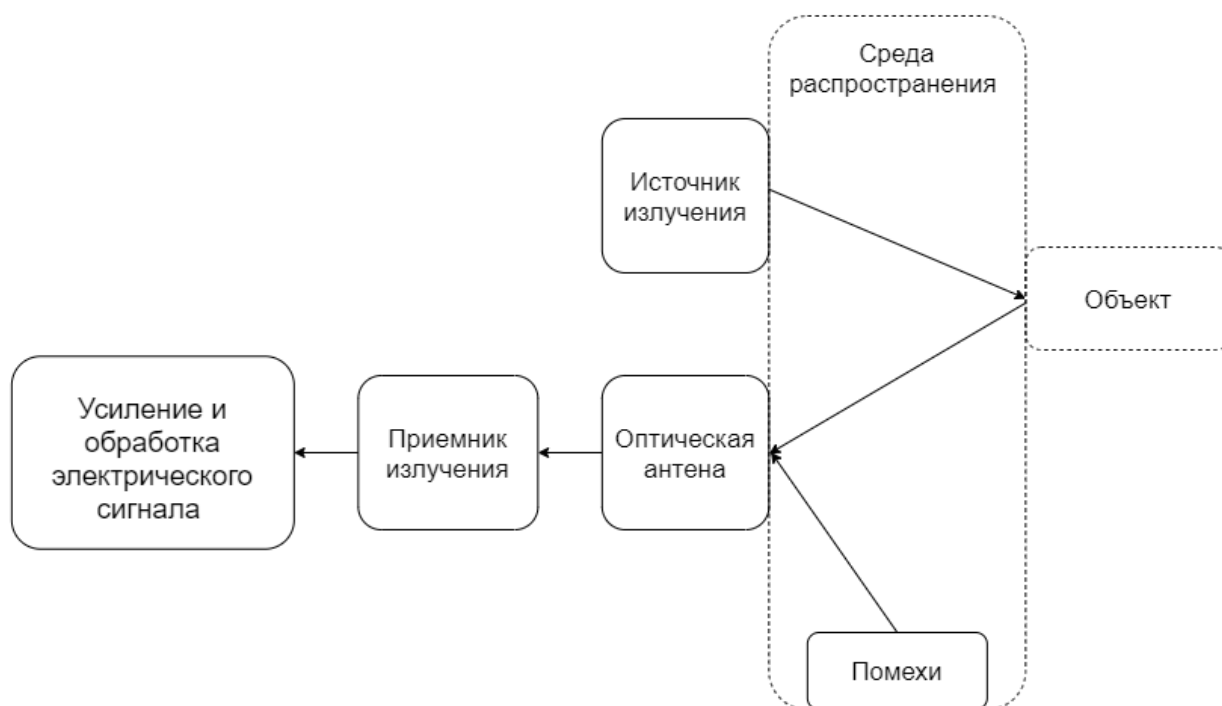


Рисунок 2.1 – Обобщенная схема лазерных измерений [28]

Прием оптического сигнала всегда происходит на фоне оптических помех: обратного рассеяния, фоновых, флуктуационных, в условиях, когда полезный сигнал значительно ослаблен и искажен из-за влияния среды распространения.

Для эффективной борьбы с фоновым излучением можно воспользоваться двумя источниками излучения в двух разных спектральных диапазонах, тогда суммарное соотношение сигнал/шум можно оценить выражением:

$$SNR = \sqrt{P_1^2 + P_2^2}, \quad (2.1)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – величины фона соответственно. Использование двух источников и, как следствие, получение двух спектрограмм, за счет цифровой обработки и сравнения позволит существенно увеличить точность системы.

Правильный выбор длины волны источников излучения также существенно влияет на итоговую предельную способность обнаружения газоанализатора. На рисунке 2.2 представлен энергетический спектр солнечного излучения до его входа в атмосферу и на уровне моря при отсутствии облачности. На этом же рисунке дан энергетический спектр излучения абсолютно черного тела при температуре поверхности Солнца (~5900 К). Атмосфера оказывает сильное влияние на общий спектр солнечного излучения, появляются резкие провалы, обусловленные селективным поглощением излучения атмосферными газами. Это явление создает солнечно слепые области спектра, которые весьма перспективны для лазерного зондирования, без солнечной засветки можно получить очень высокое соотношение полезный сигнал/шум.

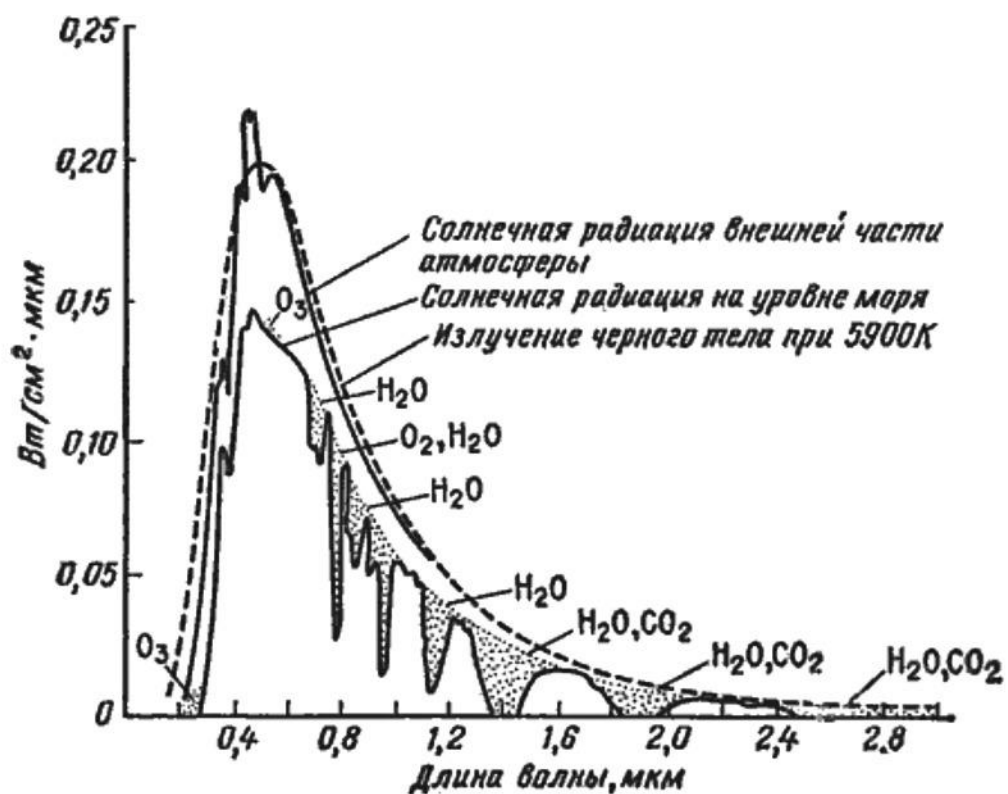


Рисунок 2.2 - Энергетический спектр Солнца и полосы поглощения атмосферы Земли [27]

Интенсивность стоксовой компоненты в рамановском спектре можно описать следующей формулой:

$$I_c = KI_0\sigma N \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right], \quad (2.2)$$

где  $K$ -константа;  $I_0$ -интенсивность зондирующего излучения;  $\sigma$  – сечение КР;  $N$ - число рассеивающих частиц в  $1 \text{ см}^3$ ;  $E_i$  – энергия колебательно вращательных уровней;  $k$ -постоянная Больцмана;  $T$ - газовая температура.

Перспективным является ультрафиолетовый диапазон 220 – 290 нм, помех в данном диапазоне почти нет, интенсивность рамановских сдвигов получается максимальной, зондирование можно осуществлять, используя 4-ую гармонику Nd:YAG лазера, на длине волны 266 нм.

В качестве второго диапазона прекрасно подойдет длина волны 785 нм, во-первых, самые интенсивные сдвиги углеводородов имеют значения волнового числа колебательного перехода более  $2800 \text{ см}^{-1}$ , тогда спектры

будут располагаться в диапазоне от 1 мкм до 1.1 мкм, где не наблюдается ни одной сильной полосы поглощения атмосферными газами. Во-вторых, при зондировании на источниках 266 нм и 785 нм, общий рабочий спектральный диапазон будет от 270 нм до 1100 нм, данная область является чувствительной для большинства кремниевых матриц, поэтому возможна реализация при использовании одного приемника для двух сигналов (рисунок 2.3). Лазер 266 нм необходим для получения сигнала в режиме реального времени, а лазер 785 должен работать в режиме накопления импульса.

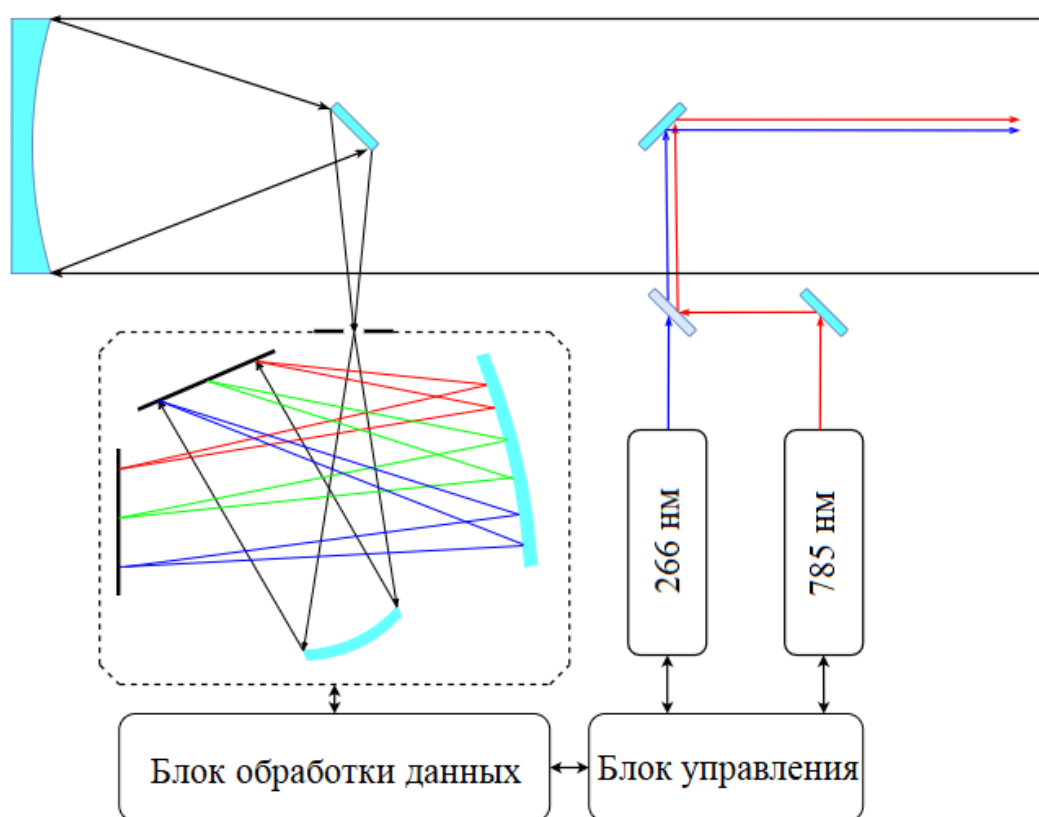


Рисунок 2.3 – Функциональная схема рамановского газоанализатора

Также в системе необходимо реализовать канал для определения концентрации в атмосфере реперного газа. Метод рамановской спектроскопии позволяет определять концентрации любых других газовых компонент по концентрации опорного газа. Таким газом может являться азот, так его концентрация в атмосфере является постоянной.

Отношение мощности сигнала от определяемого компонента к его концентрации пропорционально отношению мощности сигнала от атмосферного азота к его концентрации соответственно. Тогда, зная мощность сигнала от азота  $P_t$  и его концентрацию  $N_t$ , а также мощность сигнала от исследуемого вещества  $P_s$ , можно определить его концентрацию согласно формуле:

$$N_s = \frac{P_s N_t}{P_t}. \quad (2.3)$$

## 2.2 Решение лидарного уравнения

В случае, если поле зрения приемной системы лидара соответствует поперечному сечению зондирующего луча на объекте наблюдения или перекрывает это сечение, то используемая в работе оценка мощности принимаемого лидарного эхо-сигнала согласно формуле для атмосферы может быть представлена в виде:

$$P(\lambda, R) = P_L K_l \Delta R A_0 T(\lambda_L, R) T(\lambda, R) \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) N_a / R^2, \quad (2.4)$$

где  $P_L$  - мощность лазерного излучения,  $\lambda_L$  - длина волны зондирующего излучения,  $K_l$  - постоянная лидара,  $\Delta R$  - пространственное разрешение,  $A_0$  - площадь приемной аппаратуры,  $T(\lambda_L, R), T(\lambda, R)$  - пропускание атмосферы на соответствующих длинах волн,  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$  - дифференциальное сечение КРС исследуемой молекулой на длине волны лазерного излучения,  $N_a$  - концентрация молекул.

Как указывалось выше, для газоанализатора выбраны две зондирующие длины волны 266 нм и 785 нм, энергетический расчет проводится для каждого лазера в качестве регистрируемых газов берется реперный газ – азот и основной газ для определения – метан. Для проведения расчета в качестве источников и приемника излучения брались существующие модули: Nd:YAG лазер на 4-ой гармонике от компании Quantum Composers из линейки

SpectroLite Series (таблица 1), 785 нм лазер Cobolt 06-01 Series и CCD линейка Hamamatsu S10420.

Таблица 2.1 – параметры лазера на длине волны 266 нм

Параметр	Значение
Тип	Nd:YAG
Режим работы	Импульсный
Длительность импульса	4 нс
Частота следования импульсов	1 Гц
Расходимость пучка	< 2 мрад
Энергия в импульсе 4 гармоники, 266 нм	10 мкДж

Таблица 2.2 – параметры лазера на длине волны 785 нм

Параметр	Значение
Тип	DPSS
Расходимость пучка	< 2 мрад
Выходная энергия излучения	250 мВ

Таблица 2.3 – параметры ПЗС линейки

Параметр	Значение
Тип	CCD
Количество пикселей	2068*64
Размер пикселя	14 мкм
Эффективность в диапазоне 270 нм – 290 нм	~0.5
Эффективность в диапазоне 1 мкм – 1.1 мкм	~0.15

Метод КР позволяет одновременно регистрировать концентрации нескольких веществ, каждая молекула обладает индивидуальными особенностями, соответственно и параметры в лидарном уравнении (2.4) для



каждого газа будут свои. Дифференциальное сечение колебательного комбинационного рассеяния для случая линейно поляризованного лазерного излучения и наблюдения рассеянного назад излучения обеих поляризаций суммарно, можно определить по формуле [32]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_j \sim \frac{16\pi^4 b_j^2 g_j}{\lambda^4 \left(1 - \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)\right)} \left(\bar{\alpha}_j^2 + \frac{7}{45} \bar{\gamma}_j^2\right), \quad (2.5)$$

где  $b_j$  - амплитуда нулевых колебаний  $j$ -ой моды,  $g_j$  - степень ее вырождения,  $\bar{\alpha}_j$  и  $\bar{\gamma}_j$  след и анизотропия тензора производной поляризуемости молекулы по нормальной координате  $q_j$  соответственно,  $T$  - колебательная температура молекул;  $k$ ,  $h$  - постоянные Больцмана и Планка соответственно,  $c$  - скорость света. При рассмотрении формулы (N) видно, что она зависит только  $\lambda$ , поэтому опираясь на экспериментальные результаты исследований сечения поглощения на длине волны 337.1 нм [33], можно рассчитать сечения поглощения для длин волн 266 нм и 785 нм.

Стоксовая частота  $i$ -ой компоненты определяются по формуле:

$$\nu_i = \nu_0 - \nu_{\text{KB}}. \quad (2.6)$$

Таблица 2.4 – Параметры молекул при зондировании на длине волны 266 нм

Молекула	Частота собственных колебаний молекул, $\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{кр}}$ , нм	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{337.1 \text{ нм}}$ $* 10^{-30} \frac{\text{см}^{-2}}{\text{ср}}$	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{266 \text{ нм}}$ $* 10^{-30} \frac{\text{см}^{-2}}{\text{ср}}$
Азот $\text{N}_2$	2330,7	283,58	3,5	9,02
Метан $\text{CH}_4$	$\nu_1$ - 2914	288,35	32,2	82,96
	$\nu_3$ - 3017	289,20	14	36,06

Таблица 2.5 – Параметры молекул при зондировании на длине волны 785 нм

Молекула	Частота собственных колебаний молекул, см <sup>-1</sup>	$\lambda_{кр}$ , нм	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{337.1 \text{ нм}}$ $* 10^{-30} \frac{\text{см}^{-2}}{\text{ср}}$	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{785 \text{ нм}}$ $* 10^{-31} \frac{\text{см}^{-2}}{\text{ср}}$
Азот N <sub>2</sub>	2330,7	960,79	3,5	1,19
Метан CH <sub>4</sub>	$\nu_1$ - 2914	1017,83	32,2	10,93
	$\nu_3$ - 3017	1028,61	14	4,76

При зондировании атмосферы на результаты оказывают сильное влияние ее параметры, их можно разделить на несколько групп:

1. Ослабление за счет селективного поглощения газовыми компонентами и рассеяние на молекулах и аэрозольных частицах
2. Искажения из-за турбулентных искажений в воздухе, при этом создается случайная пространственно-временная структура поля показателя преломления атмосферы, ввиду чего меняется фаза и амплитуда лазерного излучения.
3. Нелинейные эффекты, которые вносят случайные и системные ошибки, зависящие от длины волны источника, параметров оптического тракта, длины трассы и др.

Полная энергия молекулы имеет набор возможных дискретных значений, которые соответствуют различным электронно-колебательным-вращательным состояниям.

$$\Delta E_{ij} = E_i - E_j = h\nu_{ij}, \quad (2.7)$$

где  $E_i$  и  $E_j$  - начальное и конечное значения энергии соответственно,  $h$  - постоянная Планка. Данная формула является решением уравнения Шредингера и определяет разрешенные значения  $E$ . Этим значениям соответствуют частоты  $\nu_{ij}$ , определяющие положения спектральных линий

молекулы, таким образом формируется спектр поглощения молекулы. В Земной атмосфере реальные спектральные линии поглощения имеют определенный контур, полуширина которого зависит от параметров атмосферы (давления и температуры).

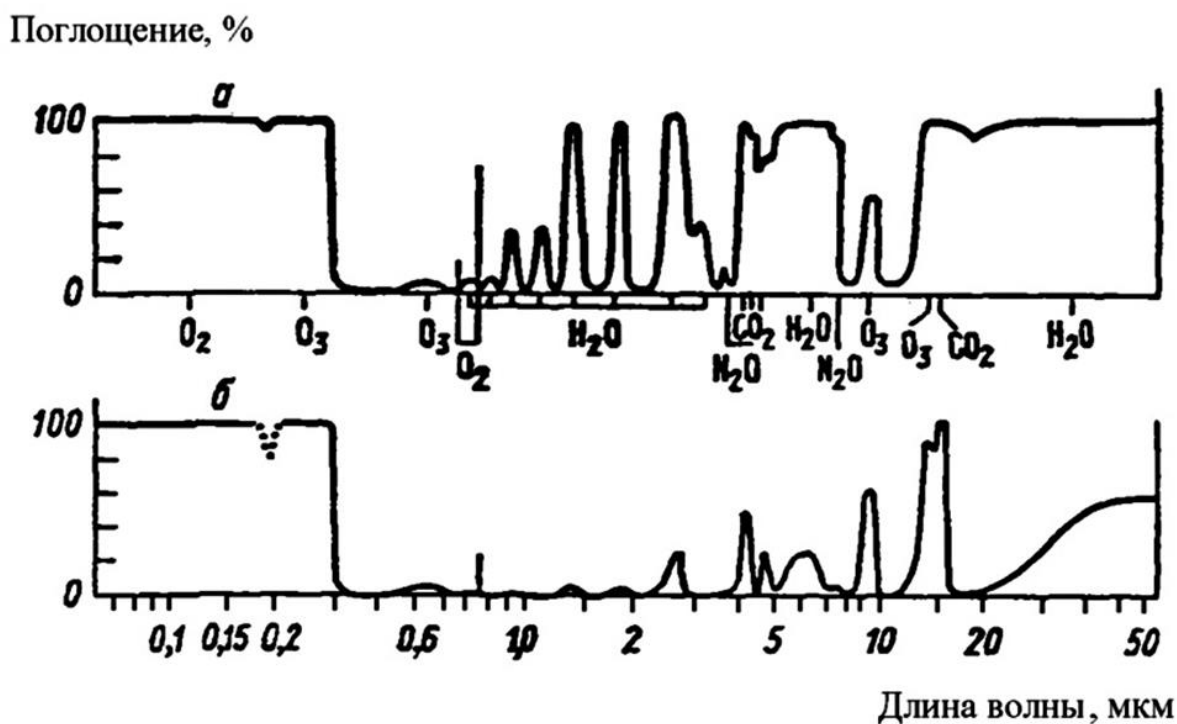


Рисунок 2.4 – Спектр поглощения атмосферы Земли: а — на уровне земной поверхности, б — на высоте 11 км [28]

На рисунке видно, что в ультрафиолетовой области спектра поглощение лазерного излучения земной атмосферой определяется в основном кислородом и озоном. Кислород имеет интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовых областях спектра: 0,17-0,19 мкм и 0,24-0,26 мкм. В рамках данной работы интересен диапазон 0,26-0,3 мкм, где преимущественный вклад в поглощение вносит озон.

Главная полоса поглощения излучения озоном, называемая полосой Хартли, простирается от 0,2 до 0,3 мкм. В этой электронной полосе поглощения на общий континуум накладываются многочисленные слабые

дополнительные полосы, отстоящие друг от друга по длине волны примерно на 0,001 мкм [27].

Таблица 2.6 - Сечения поглощения озона при 298 К [30]

$\lambda$ , нм	$\sigma$ , $10^{-20}$ см <sup>2</sup>	$\lambda$ , нм	$\sigma$ , $10^{-20}$ см <sup>2</sup>	$\lambda$ , нм	$\sigma$ , $10^{-20}$ см <sup>2</sup>	$\lambda$ , нм	$\sigma$ , $10^{-20}$ см <sup>2</sup>
260,0	1080,0	270,0	798,0	280,0	400,1	290,0	136,5
260,5	1114,0	270,5	763,6	280,5	372,7	290,5	129,9
261,0	1094,0	271,0	741,5	281,0	367,3	291,0	122,5
261,5	1057,0	271,5	726,6	281,5	340,4	291,5	111,8
262,0	1057,0	272,0	714,7	282,0	325,0	292,0	104,3
262,5	1066,0	272,5	689,9	282,5	312,2	292,5	99,69
263,0	1022,0	273,0	669,8	283,0	302,5	293,0	93,75
263,5	995,9	273,5	646,0	283,5	296,3	293,5	86,37
264,0	1006,0	274,0	614,0	284,0	271,2	294,0	81,48
264,5	1007,0	274,5	596,8	284,5	259,8	294,5	78,24
265,0	965,7	275,0	591,3	285,0	246,5	295,0	72,70
265,5	965,0	275,5	560,6	285,5	232,2	295,5	65,98
266,0	948,5	276,0	545,0	286,0	223,8	296,0	62,02
266,5	922,1	276,5	522,1	286,5	210,3	296,5	58,65
267,0	884,1	277,0	509,6	287,0	203,4	297,0	54,69
267,5	893,8	277,5	490,6	287,5	191,2	297,5	50,02
268,0	875,4	278,0	466,8	288,0	175,0	298,0	47,14
268,5	836,3	278,5	451,6	288,5	167,3	298,5	44,49
269,0	810,4	279,0	432,6	289,0	158,5	300,0	36,16
269,5	815,1	279,5	415,8	289,5	142,9	300,5	33,96

Коэффициент поглощения озона ( $\text{км}^{-1}$ ) может быть рассчитан по формуле [35]:

$$k(\lambda) = A_\nu(\lambda)D, \quad (2.8)$$

где  $A(\lambda)$  — экспоненциальный коэффициент поглощения озона ( $\text{см}^{-1}$ ),  $D$  — эквивалентная концентрация озона,  $D=3,56 \cdot 10^{-3}$   $\text{см}/\text{км}$  [35].

Таблица 2.7 - эквивалентный коэффициент поглощения озона [35]

$\lambda$ (мкм)	$A_\nu$ , $\text{см}^{-1}$
0,27	$2,10 \cdot 10^2$
0,28	$1,06 \cdot 10^2$

0,30	$1,01 \cdot 10^1$
0,32	$8,98 \cdot 10^{-1}$
0,34	$6,40 \cdot 10^{-2}$
0,36	$1,80 \cdot 10^{-3}$

Общее ослабление за счет поглощения озоном будет описываться законом Бугера [29]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-k(\lambda)L), \quad (2.9)$$

где  $k(\lambda)$  —объемный коэффициент поглощения излучения озоном;  $I_0(\lambda)$  и  $I(\lambda)$  — соответственно интенсивность излучения зондирования и регистрируемого, а  $L$  длина трассы.

Помимо молекулярного поглощения излучение ослабевает за счет молекулярного (Релеевского) и аэрозольного рассеяния. Показатель молекулярного рассеяния  $\sigma_R$  имеет зависимость от длины волны [42]:

$$\sigma_R(\lambda) = \frac{8\lambda^2(n^2 - 1)^2}{3N\lambda^4} \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta}, \quad (2.10)$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения;  $n$  — показатель преломления воздуха;  $N$  — число молекул в единице объема;  $\delta = 0,035$  — фактор деполяризации рассеянного излучения.

Для расчетов часто применяют эмпирическую формулу[30]:

$$\sigma_R = 0.0119 \text{ км}^{-1} * \left( \frac{0,55}{\lambda} \right)^4, \quad (2.11)$$

где величина  $0.0119 \text{ км}^{-1}$  соответствует показателю молекулярного рассеяния в приземном слое атмосферы на длине волны 0,55 мкм, поэтому для расчета по данной формуле длина волны берется в микрометрах.

Вклад молекулярного рассеяния на трассе  $L$  можно оценить законом Бугера:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_R(\lambda)L). \quad (2.12)$$

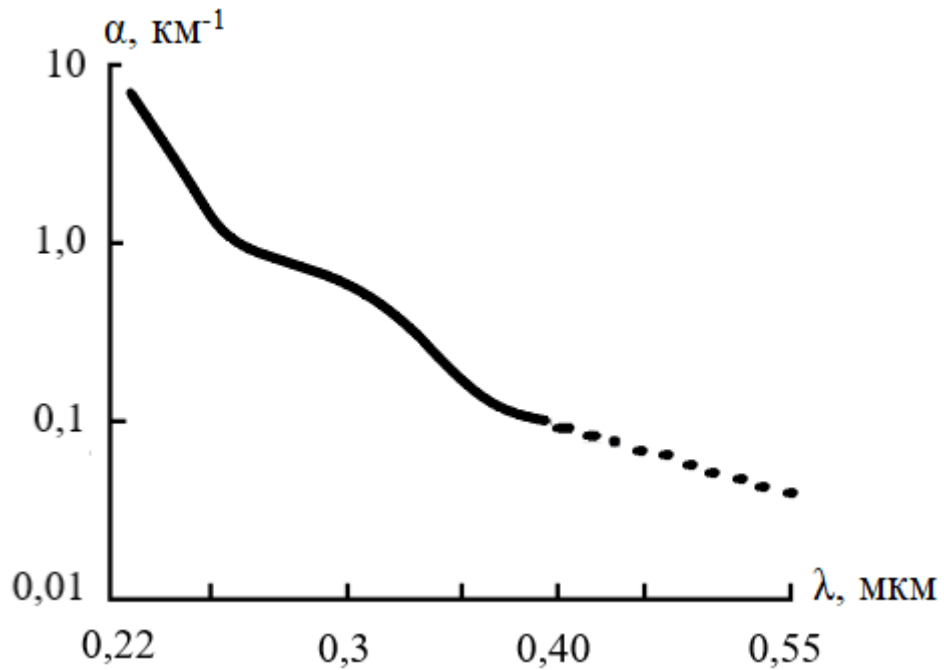


Рисунок 2.5 - Зависимость показателя ослабления излучения вследствие молекулярного рассеяния и поглощения [49]

Аэрозольное рассеяние вносит серьезный факт в ослабление лазерного излучения, но данных измерения показателя аэрозольного рассеяния в ультрафиолетовой области спектра мало [29]. Значения показателя аэрозольного рассеяния земной атмосферой в спектральной области 0,2. . . 0,5 мкм лежат (для различных атмосферных условий) в диапазоне единицы — десятые доли километра в минус первой степени [28]. Для расчетов можно использовать эмпирическое выражение [28]:

$$\sigma_a = \sigma_a^{0,55 \text{ мкм}} * \left(\frac{0,55}{\lambda}\right)^{m_a}, \quad (2.13)$$

где  $m_a$  — показатель Ангстрема: для земной атмосферы над сушей  $m_a = 0,92$ , среднее значение для открытого океана  $m_a = 0,55$ , для прибрежных районов  $m_a = 0,7$ .

$$\sigma_a^{0,55 \text{ мкм}} = \frac{3,91}{S_m} - 0,0119, \quad (2.14)$$

где  $S_m$  — метеорологическая дальность в км.

Таблица 2.8 – Параметры ослабления в атмосфере и спектральная постоянная на исследуемых длинах волн при зондировании 266 нм

$\lambda$ , нм	$k_{mol}(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$	$\sigma_R(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$	$\sigma_a(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$	$k(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$
266	0,833	0,218	0,270	1,321
283,58	0,304	0,168	0,255	0,727
288,35	0,171	0,158	0,251	0,580
289,2	0,154	0,156	0,250	0,560

В диапазоне 1 мкм не наблюдается сильных полос поглощения, поэтому для расчетов можно ограничиться только коэффициентами аэрозольного и молекулярного рассеяния.

Таблица 2.9 – Параметры ослабления в атмосфере и спектральная постоянная на исследуемых длинах волн при зондировании 785 нм

$\lambda$ , нм	$\sigma_R(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$	$\sigma_a(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$	$k(\lambda)$ , $\text{км}^{-1}$
785	0,003	0,132	0,135
960,79	0,001	0,11	0,111
1017,83	0,001	0,104	0,105
1028,61	0,001	0,103	0,104

Таблица 2.10 – Концентрации метана для расчета

Молекула	ПДК, $\text{мг/м}^3$	Молекулярная масса, г/моль	$N_{\text{пдк}}$ , $\text{см}^{-3}$	$N_{2\text{ppm}}$ , $\text{см}^{-3}$
Метан: $\text{CH}_4$	300	16	$1,13 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{13}$

Прием лазерного сигнала всегда производится на фоне шумов, которые ограничивают предельные возможности детектирования. Оценить фоновые шумы можно по формуле [31]:

$$P_{\Phi} = L_{\lambda} K_2 \pi r^2 \Omega \Delta \lambda, \quad (2.15)$$

где  $K_2$  - коэффициент пропускания оптической системы приемного канала определяется выражением  $= K_1 \zeta_{\lambda}$  где  $K_1$  - коэффициент пропускания оптической системы,  $\zeta_{\lambda}$  - спектральная чувствительность ФПУ на длине волны  $\lambda$ ,  $\Omega = \pi \alpha^2$  - телесный угол поля зрения приемной оптической системы,  $\Delta \lambda$  - полоса пропускания. Параметр  $L_{\lambda}$  - спектральная яркость, в случае горизонтального зондирования может быть рассчитана по формуле [32]:

$$L_{\lambda} = 0,25 \lambda_s S_{\lambda}(\lambda) \chi(\gamma) \frac{\cos \theta_0}{\cos \theta - \cos \theta_0} \left( \exp \left( -\frac{\tau_0 - \tau}{\cos \theta} \right) - \exp \left( -\frac{\tau_0 - \tau}{\cos \theta_0} \right) \right), \quad (2.16)$$

$$\cos \gamma = -\cos \theta \cos \theta_0 + \sin \theta \sin \theta_0 \cos(\varphi - \varphi_0), \quad (2.17)$$

где  $S_{\lambda}(\lambda)$  - спектральная солнечная постоянная на длине волны  $\lambda$ ,  $\lambda_s$  - отношение показателя рассеяния аэрозольной составляющей земной атмосферы к показателю ослабления (в видимой области спектра  $\lambda_s \cong 1$ ),  $\tau_0$  - оптическая толщина всей атмосферы,  $\tau$  - оптическая толщина атмосферы между подстилающей поверхностью и приемником,  $\theta$  и  $\varphi$  - зенитный угол и азимут направления наблюдения,  $\theta_0$  и  $\varphi_0$  - зенитный угол и азимут направления Солнца,  $\chi(\gamma)$  - индикатриса рассеяния атмосферы, параметр обозначающий плотность вероятности рассеяния на угол  $\gamma$ .

Индикатриса релеевского рассеяния атмосферы [32]:

$$\chi_R(\gamma) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \gamma). \quad (2.18)$$

Индикатриса аэрозольного рассеяния атмосферы [32]:

$$\chi_a(\gamma) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \gamma)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.19)$$

где  $g$  - параметр характеризующий вытянутость индикатрисы  $0 \leq g \leq 1$

Оптическая толщина атмосферы безразмерный параметр, который складывается из составляющих толщ:  $\tau_R$  - молекулярного и  $\tau_a$  - аэрозольного рассеяния, а также  $\tau_{mol}$  - молекулярного поглощения.

Как указывалось выше в случае УФ области поглощение идет преимущественно за счет озона, поэтому толщю молекулярного поглощения



можно рассчитать с использованием не экспоненциального, а десятичного объемного коэффициента поглощения [28]:

$$\tau_{mol} = k(\lambda)x, \quad (2.20)$$

где  $k(\lambda)$  – десятичный объемный коэффициент поглощения излучения озоном, а  $x$  – толщина однородного слоя озона по направлению распространения излучения,  $x=0,3$  см – средний слой озона от нижней до верхней границы атмосферы.

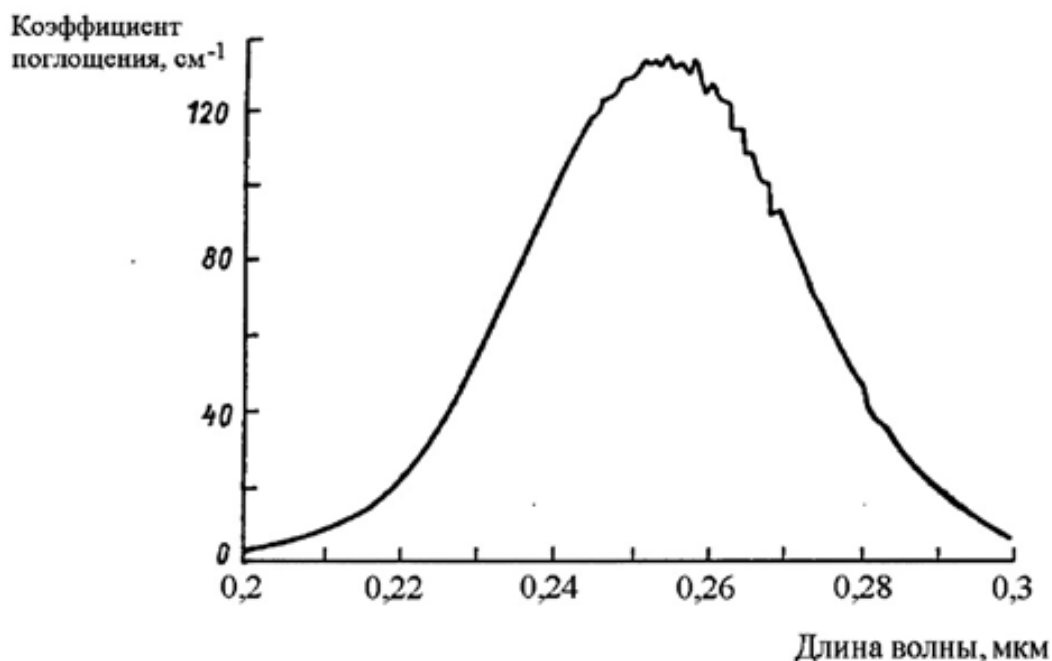


Рисунок 2.6 - Спектральная зависимость десятичного коэффициента поглощения излучения озоном в ультрафиолетовой области спектра [28]

Толщи молекулярного и аэрозольного рассеяния могут быть рассчитаны по эмпирическим формулам [28]:

$$\tau_R = 0.0952 \left( \frac{0.55}{\lambda} \right)^4, \quad (2.21)$$

$$\tau_a = 0.2 \left( \frac{0.55}{\lambda} \right)^{m_A}, \quad (2.22)$$

где  $\lambda$  берется в микрометрах, а  $m_a$  — показатель Ангрстрема: для земной атмосферы над сушей  $m_a = 0,92$  [28].

Усредненная по всей земной атмосфере индикатриса рассеяния определяется формулой [28]:

$$\chi(\gamma) = \frac{\chi_R(\gamma)\tau_R + \chi_a(\gamma)\tau_a}{\tau_R + \tau_a}. \quad (2.23)$$

Таблица 2.11 - Оптические толщи атмосферы при зондировании 266 нм

$k(\lambda), \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\tau_{mol}$	$\tau_a$	$\tau_R$	$\tau_0$
30,4	283,58	6,08	0,367877	1,347055	7,794932
17,1	288,35	3,42	0,362274	1,260108	5,042382
15,4	289,2	3,08	0,361294	1,245359	4,686653

Таблица 2.12 - Оптические толщи атмосферы при зондировании 785 нм

$\lambda, \text{нм}$	$\tau_a$	$\tau_R$	$\tau_0$
960,79	0,119714	0,010223	0,129937
1017,83	0,113528	0,008117	0,121645
1028,61	0,112433	0,007782	0,120215

Таблица 2.13 – Расчет фоновых шумов

$\lambda, \text{нм}$	$S(\lambda), \frac{\text{Вт}}{\text{М}^2 * \text{МКМ}}$	$P_{\phi}, * 10^{-15} \text{Вт}$	$\lambda, \text{нм}$	$S(\lambda), \frac{\text{Вт}}{\text{М}^2 * \text{МКМ}}$	$P_{\phi}, * 10^{-12} \text{Вт}$
283,58	0,03	2,64	960,79	0,0803	4,13
288,35	0,038	32,7	1017,83	0,0752	3,64
289,2	0,04	57,6	1028,61	0,0752	3,62

Расчет производился программном комплексе MathCad, для метана были выбраны две наиболее интенсивные полосы 3017  $\text{см}^{-1}$  и 2914  $\text{см}^{-1}$ .

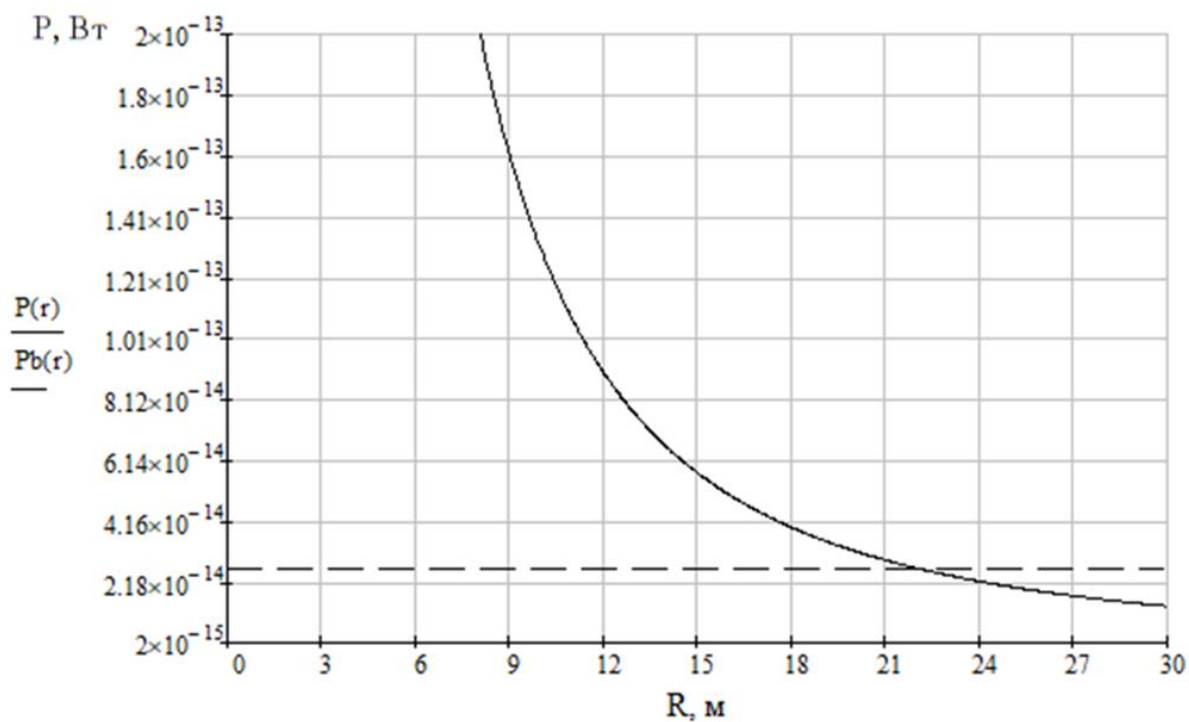


Рисунок 2.7 – Зависимость величины полезного сигнала от дальности зондирования для азота при  $\lambda=266$  нм и концентрации молекул  $N=10^{16} \text{ см}^{-3}$

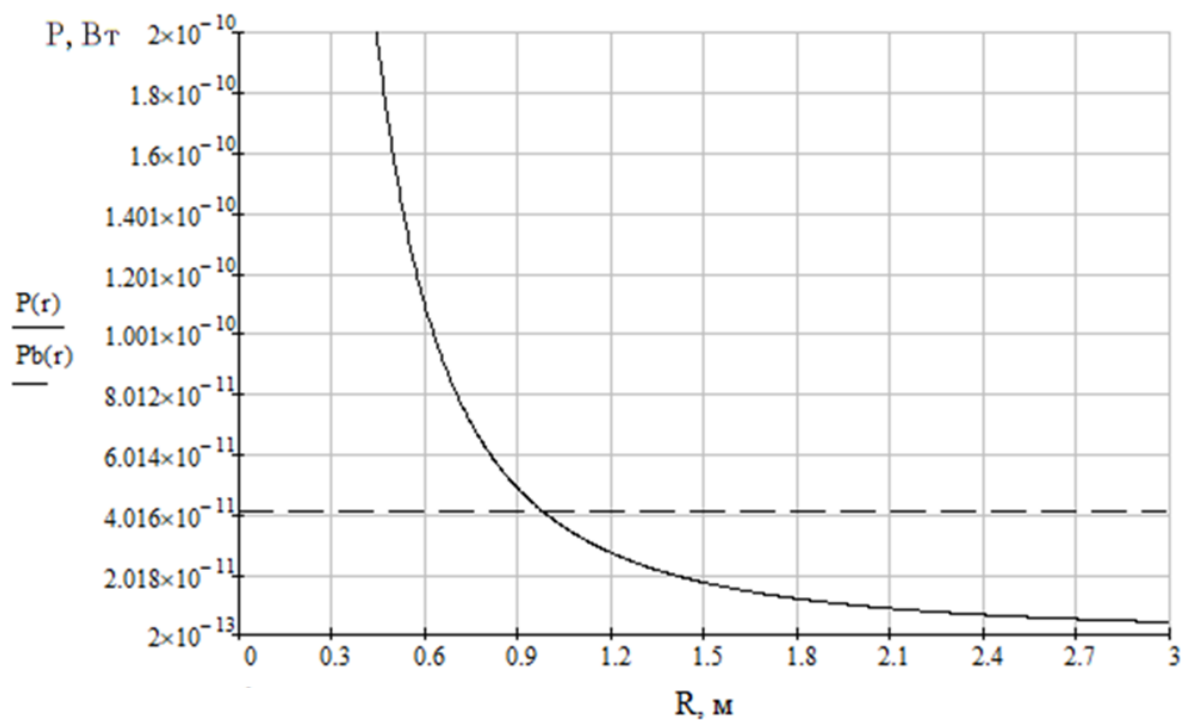


Рисунок 2.8 – Зависимость величины полезного сигнала от дальности зондирования для азота при  $\lambda=785$  нм, времени накопления 30 мс и концентрации молекул  $N=10^{16} \text{ см}^{-3}$

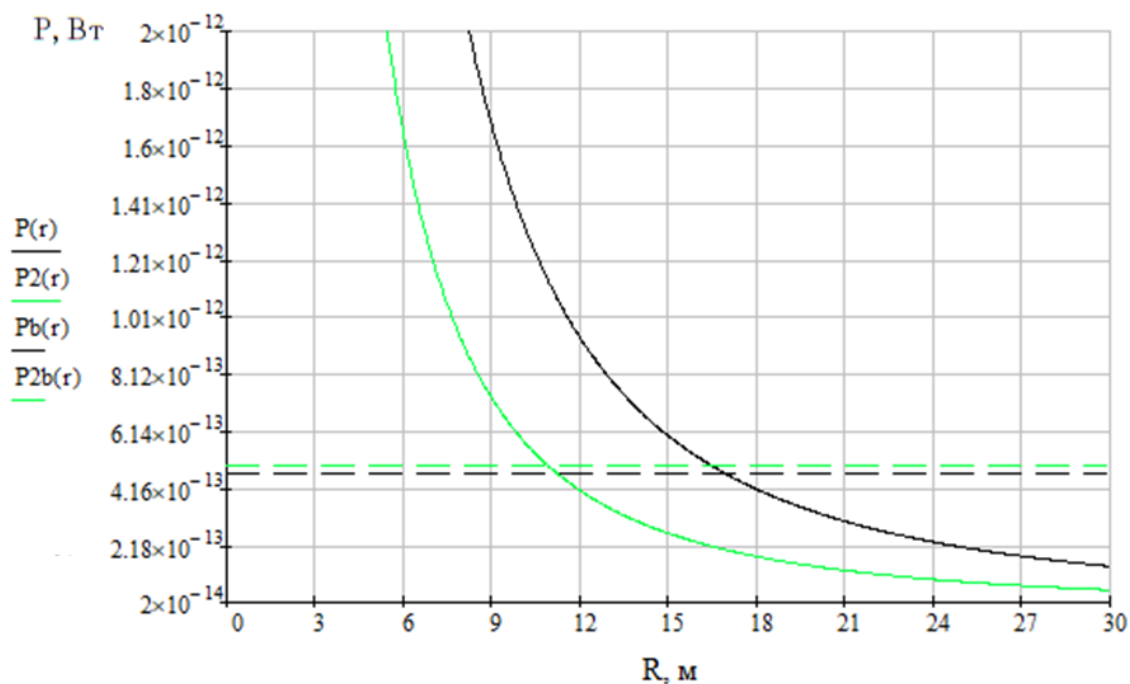


Рисунок 2.9 – Зависимость величины полезного сигнала от дальности зондирования для метана при  $\lambda=266$  нм и концентрации по ПДК: график  $P(r)$  соответствует волновому числу  $2914 \text{ см}^{-1}$ ,  $P2(r)$  волновому числу  $3017 \text{ см}^{-1}$

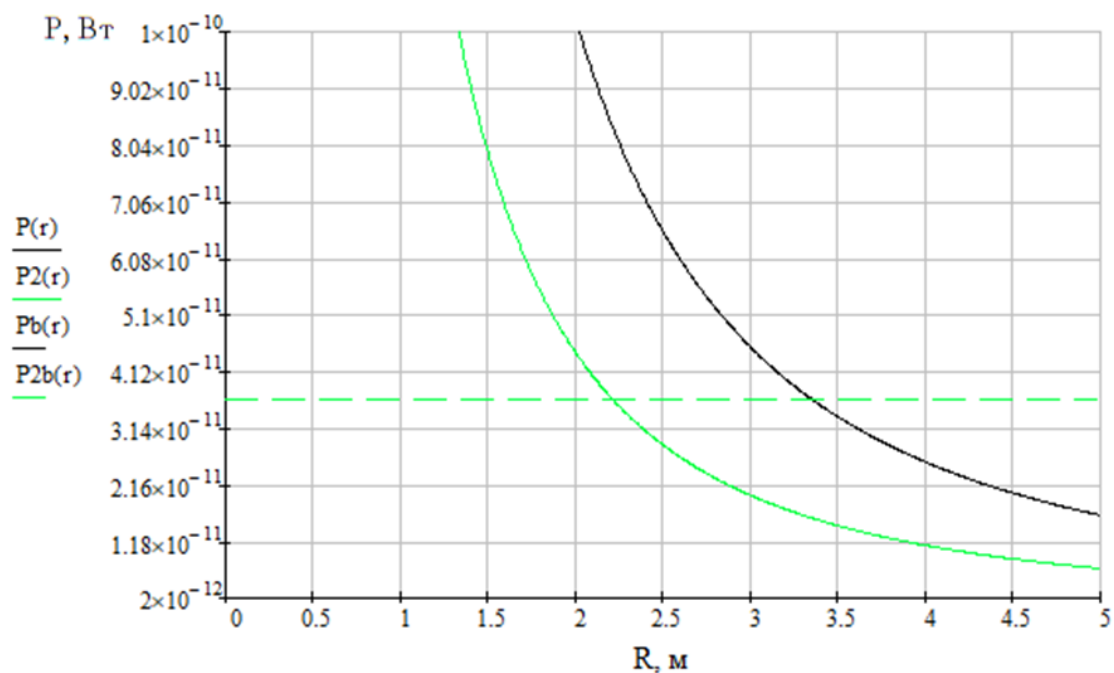


Рисунок 2.10 – Зависимость величины полезного сигнала от дальности зондирования для метана при  $\lambda=785$  нм, времени накопления 30 мс и концентрации по ПДК: график  $P(r)$  соответствует волновому числу  $2914 \text{ см}^{-1}$ ,

$P2(r)$  волновому числу  $3017 \text{ см}^{-1}$

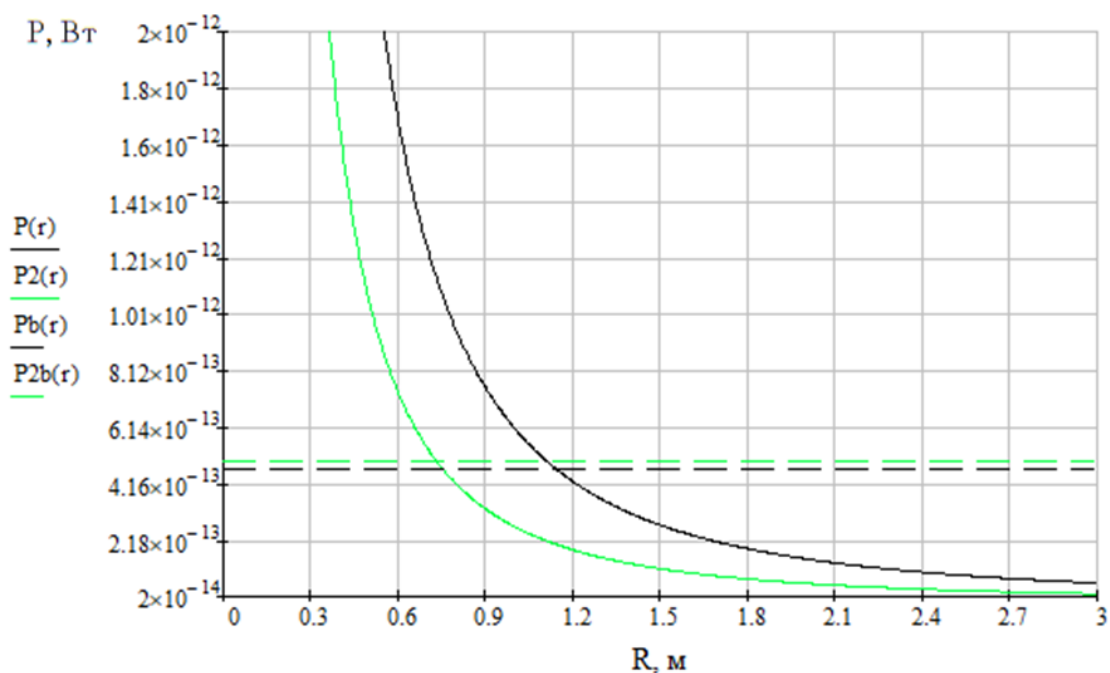


Рисунок 2.13 – Зависимость величины полезного сигнала от дальности зондирования для метана при  $\lambda=266$  нм и концентрации 2ppm: график  $P(r)$  соответствует волновому числу  $2914\text{ см}^{-1}$ ,  $P2(r)$  волновому числу  $3017\text{ см}^{-1}$

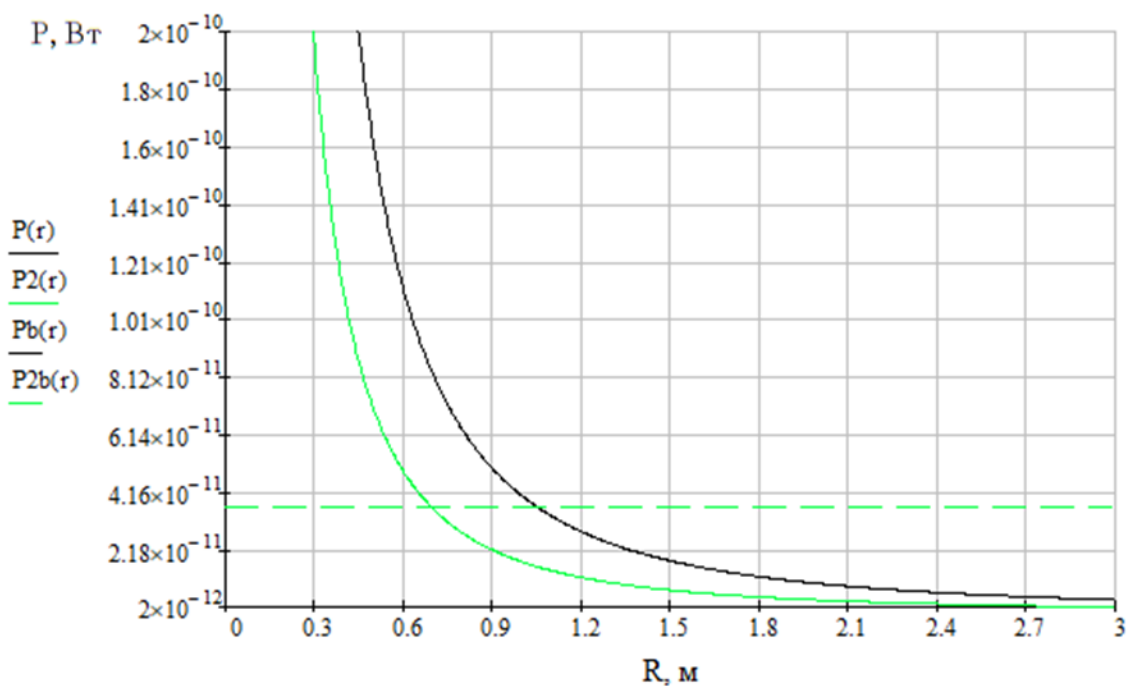


Рисунок 2.14 – Зависимость величины полезного сигнала от дальности зондирования для метана при  $\lambda=785$  нм, времени накопления 500 мс и концентрации 2 ppm: график  $P(r)$  соответствует волновому числу  $2914\text{ см}^{-1}$ ,  $P2(r)$  волновому числу  $3017\text{ см}^{-1}$

## **Выводы по главе**

Решение лидарного уравнения задача весьма непростая, итоговые показатели по дальности детектирования на порядок могут отличаться от расчетных. Определение уровня шумов является достаточно сложной задачей, исходные параметры зависят от большого числа факторов, и если рассмотреть иные погодные условия, то уровни фонового излучения будут иными, для УФ диапазона это не так значительно, поглощение озоном вносит настолько сильный вклад, что изменение других параметров атмосферы несущественно влияют на дальность зондирования.

В ИК диапазоне картина иная, самые интенсивные полосы УВГ лежат в диапазоне 1015 нм – 1040 нм (приложение 1), где не наблюдается полос поглощения атмосферными газами. Поэтому ИК канал сильно зависим от погодных явлений, и дальность зондирования будет меняться от случая к случаю. Устранить данный изъян можно изменяя время зондирования, так как ИК канал работает в режиме накопления можно увеличивать, как дальность зондирования, так и предел детектирования за счет увеличения времени накопления. Но тут важно, что помимо полезного сигнала накапливаются и шумы, поэтому при длительном накоплении ПЗС детектор может перейти в насыщение и потерять разрешающую способность.

По дальности детектирования метана имеется достаточный запас, поэтому использование для дальнейшего рассмотрения параметры лазеров и приемной аппаратуры оправданы.

Полученные при энергетических расчетах графики показывают высокие параметры детектирования метана, который является основным газом для регистрации. Также видно, что при зондировании метана хорошо можно наблюдать не одну его линию, но это является и некоторой проблемой, влияющей на работоспособность системы. Как отмечалось в выводах первой главы, у углеводородов самые интенсивные линии расположены близко друг к другу, при расчетах метана видно, что две

близкие интенсивные линии различимы на одинаковом расстоянии. Если учесть, что у всех УВГ самые интенсивные линии лежат в диапазоне 280 нм - 290 нм, нужно предъявлять высокие требования к оптическому тракту, дабы линии не сливались на детекторе.

При необходимости столь высокой точности использование второго источника полностью себя оправдывает, к тому же в расстояние между сдвигами в ИК диапазоне заметно выше чем в УФ, а значит требования к регистрирующей системе для ИК значительно ниже.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

#### 3.1. Оптический канал

Функциональные возможности любого оптико-электронного спектрального прибора определяются характеристиками его оптической схемы. Важно оценить общие потери потока излучения на всех ее элементах, данные потери имеют различную природу и сложно оценимы, такой характеристикой оптического тракта является коэффициент пропускания, численно равный отношению потока монохроматического излучения на его выходе к потоку на входе:

$$\tau = \frac{\Phi'_s}{\Phi_s}, \quad (3.1)$$

где  $\Phi'_s$  - поток излучения, измеренный в плоскости входной щели,  $\Phi_s$  - поток излучения, измеренный на поверхности изображения.

Одной из основных характеристик оптической системы является угловая дисперсия диспергирующего устройства, характеризующая способность решетки отклонять излучение различных длин волн. Она определяется как производная угла дифракции по длине волны  $d\varphi'/d\lambda$ . Линейная дисперсия  $dl/d\lambda$  характеризуется как отношение расстояния между двумя близкими спектральными компонентами в изображении  $dl$  к соответствующему малому интервалу длин волн  $d\lambda$  [43].

В задачах спектрометрии важным является различимость спектральных линий на детекторе, наименьшая разность длин волн двух монохроматических спектральных линий равной интенсивности, наблюдаемых отдельно, называют спектральным пределом разрешения. Также существует линейный предел разрешения, это наименьшее расстояние между двумя различаемыми монохроматическими линиями в плоскости изображения спектра. Спектральной разрешающей способностью называют отношение:



$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}. \quad (3.2)$$

Плоская отражательная дифракционная решетка является одним из часто применяемых диспергирующих элементов. Она представляет собой пластинку, с нанесенным на нее рядом параллельных равноотстоящих штрихов. Расстояние между штрихами называют постоянной решетки, как правило решетку характеризуют числом штрихов на единицу длины:

$$N = \frac{1}{l}. \quad (3.3)$$

При падении на решетку пучка лучей, параллельного главному сечению, на каждой полоске происходит дифракция. Пучки, дифрагированные на отдельных штрихах интерферируют между собой на плоскости регистрации. Дифракция на решетке описывается известным уравнением, называемым уравнением решетки:

$$\sin\varphi' - \sin\varphi = k\lambda N, \quad (3.4)$$

где  $\varphi$  - угол падения излучения на решетку,  $\varphi'$  - угол дифракции для длины волны  $\lambda$ ,  $N$  - частота штрихов решетки,  $k$  - порядок дифракции.

Существует несколько видов дифракционных решеток, но особый интерес представляют голограммные дифракционные решетки с коррекцией aberrаций, т.к. они отличаются высоким качеством изображения при минимальных габаритах, имеют достаточно высокие относительное отверстие и спектральное разрешение [44]. При этом сохраняются такие преимущества, как конструктивная простота, надежность функционирования и технологичность в изготовлении.

Голографические решетки представляют собой зарегистрированную на светочувствительном материале картину интерференции двух световых пучков. Параметры голографических решеток можно изменять в широком диапазоне с помощью схемы записи и формы поверхности, на которой регистрируется решетка.

Угловая дисперсия:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{k}{b \cdot \cos \varphi}, \quad (3.5)$$

где  $b$  – период решетки,  $\varphi$  - угол дифракции для длины волны  $\lambda$ ,  $k$  - порядок дифракции.

Предельная разрешающая способность:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{Nb}{\lambda}. \quad (3.6)$$

### 3.2 Телескоп

Оптический канал начинается с телескопа, существуют рефракторные (линзовые) и рефлекторные (зеркальные) телескопы. По сравнению с рефракторами рефлекторные телескопы полностью лишены хроматической и сферической аберрации. В приемной системе лидаров наиболее часто применяют рефлекторные схемы Ньютона (рисунок 3.1 а) и Кассегрена (рисунок 3.1 б) [45].

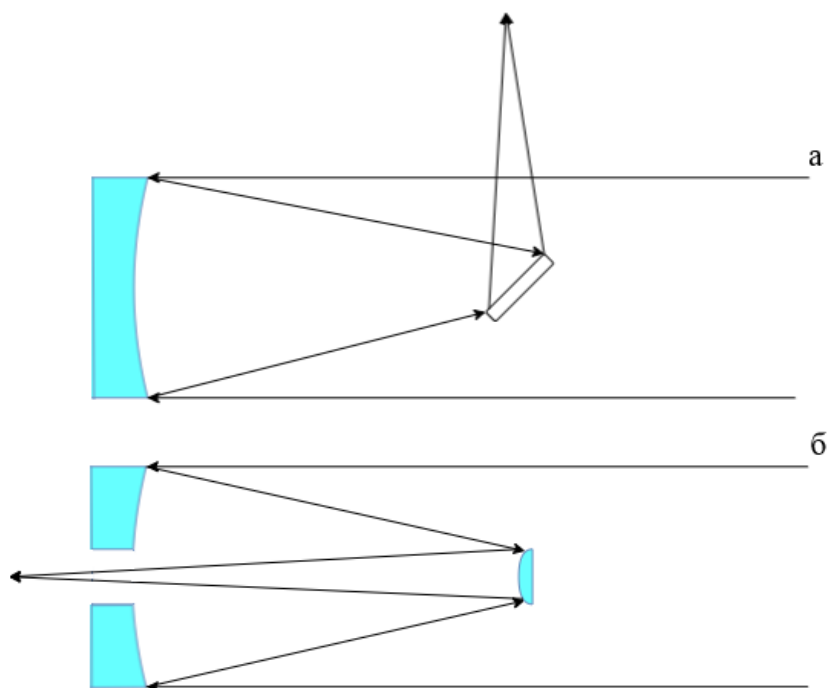


Рисунок 3.1 – Схемы телескопов а – Ньютона и б – Кассегрена

При одинаковых размерах главных зеркал схема Кассегрена имеет значительный выигрыш по длине, но астигматизм в схеме Кассегрена больше

астигматизма Ньютоновского параболоида. Также схема Ньютона значительно более проста и дешева в изготовлении, что делает ее более приемлемой для массового производства. Выигрыш по длине стоит рассматривать применительно ко всей системе, учитывая стыковку с полихроматором, тогда при использовании схемы Кассегрена увеличиваются продольные размеры системы, а поперечные меняются не значительно [43].

Для дальнейшего рассмотрения выбрана схема Ньютона, для моделирования ее геометрии можно воспользоваться готовым модулем в программном комплексе Comsol. Главной характеристикой является входная апертура телескопа, поскольку задачей стоит рассмотрение портативного прибора апертура бралась равной 5 см.

В модели лучи света распространяются от источников, расположенных на бесконечности, в телескоп. Лучи отражаются от параболического зеркала, на плоское зеркало, и попадают в фокальную плоскость, формируя изображения объектов-источников (рисунок 3.2).

Таблица 3.1 - Параметры телескопа

Параметр	Значение
Диаметр главного зеркала	50 мм
Фокусное расстояние главного зеркала	200
Толщина главного зеркала	7 мм
Относительное отверстие	1:4
Диаметр параболического зеркала	30 мм
Толщина параболического зеркала	3 мм
Положение плоскости изображения (относительно оптической оси)	40 мм

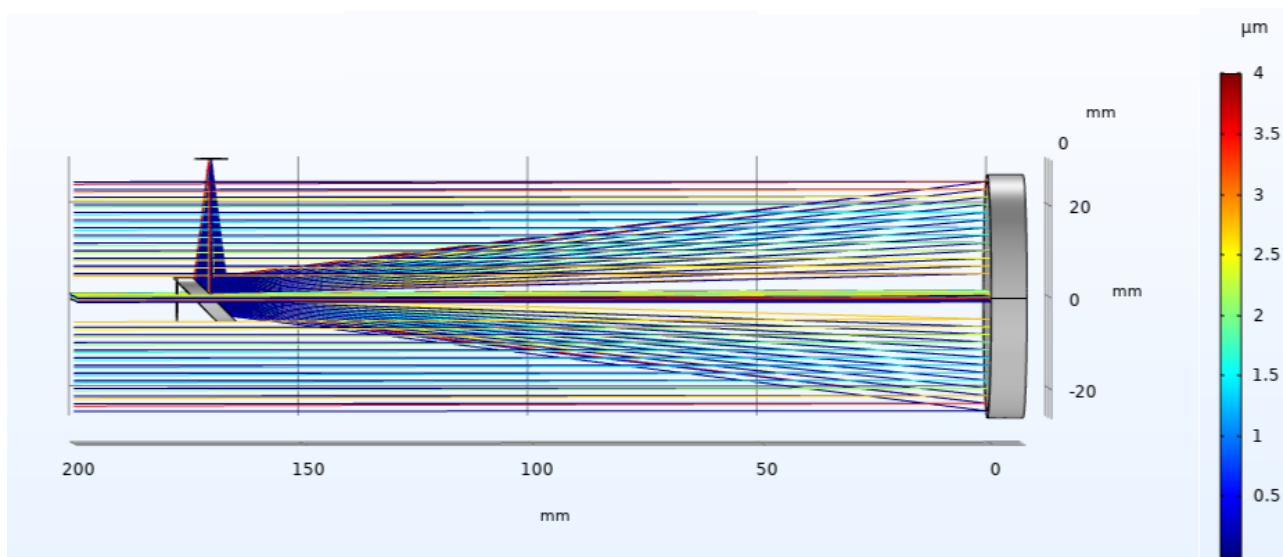


Рисунок 3.2 – Лучевая диаграмма телескопа

### 3.3 Монохроматор

Как уже было отмечено выше отражательная дифракционная решетка на сегодняшний день является самым распространенным диспергирующим элементом в спектральных приборах различного назначения. Решетка является пусть и главным, но не единственным элементом системы регистрации оптического сигнала. Монохроматор может быть выполнен по различным схемам, в зависимости от используемого типа дифракционной решетки, самыми распространенными схемами являются: схема Пашена-Рунге, основанная на использовании вогнутой решетки, на ней изготовлено большинство приборов с фокусным расстоянием от 500 мм и больше. При разработке малогабаритных приборов (фокусное расстояние около 100 мм), как правило, используют схему Черни-Тернера, основанную на плоской решетке (в некоторых случаях схему Черни-Тернера строят и на вогнутых решетках). Схему Черни - Тернера отличает протяженная плоская поверхность регистрации, обеспечивающая одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем спектральном диапазоне [46].

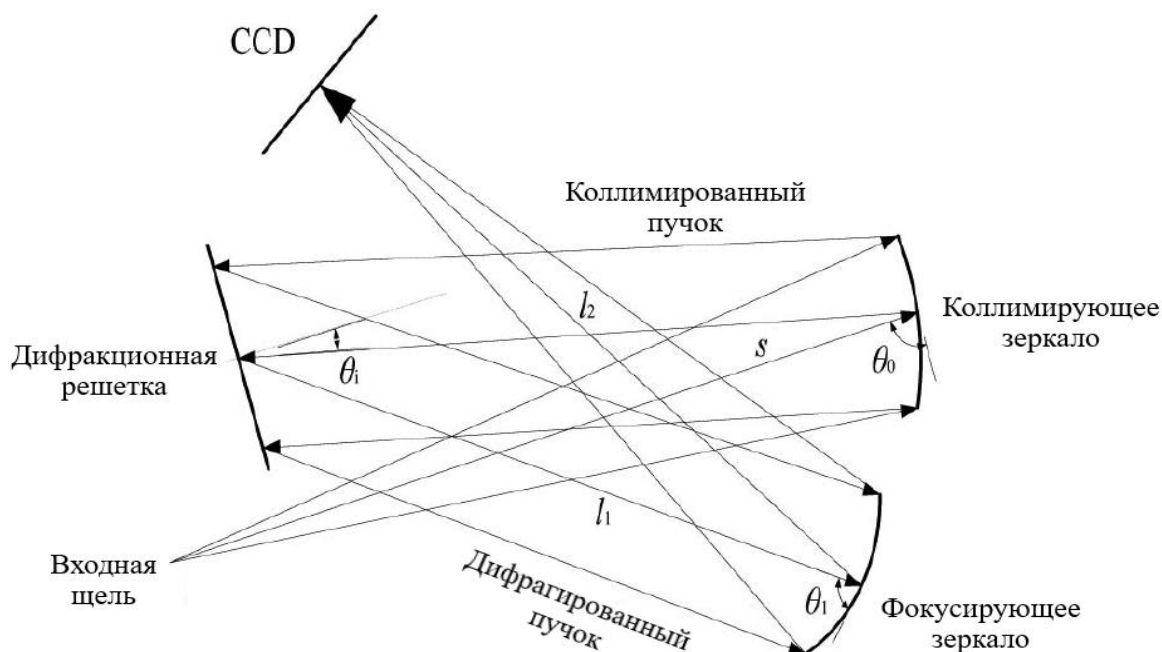


Рисунок 3.3 - Ассиметричная скрещенная схема Черни-Тернера,  $s$  - расстояние между входной щелью и коллиматорным зеркалом,  $\theta_0$  – угол падения главного луча,  $\theta_1$  - угол дифракции,  $l_1$  - расстояние от решетки до фокусирующего зеркала,  $l_2$  - а расстояние от фокусирующего зеркала до ПЗС детектора [47]

Использование ассиметричной скрещенной схемы Черни-Тернера на основе плоской дифракционной решетки помогает устранить рассеянный свет и добиться минимальных размеров монохроматора. Типичная оптическая схема ассиметричного скрещенного спектрометра Черни – Тернера показано на рисунке 3.3. Оптические элементы включают в себя входную щель, сферические коллиматорное и фокусирующее зеркало, плоскую дифракционную решетку и ПЗС матрицу для регистрации оптических сигналов.

В этой оптической схеме световой пучок попадет в пространство монохроматора через входную щель, а затем его собирает коллимирующее зеркало. На коллимирующем зеркале формируется плоский волновой фронт и направляется на решетку. Отражаясь от решетке, под несколькими углами,

зависящими от параметров решетки и длины волны, лучи фокусируются на ПЗС детекторе фокусирующим зеркалом.

Рассмотрим геометрическую модель схемы Черни-Тернера (рисунок 3.4), модель создана таким образом, что центр дифракционной решетки находится в точке  $O$ , световой луч выходит из входной щели и попадает на коллимирующее зеркало с центром в точке  $Q_c$ , наклоненное под углом  $\theta_c$ . После коллимирующего зеркала луч падает на решетку, повернутую на угол  $\theta_g$ , под углом  $\alpha$ . На решетке происходит дифракция, угол  $\beta$  – угол дифракции, луч падает на фокусирующее зеркало, попадая в точку  $P_i$ , центр фокусирующего зеркала находится в точке  $Q_i$  под углом  $\theta_i$ . Затем луч приходит в точку  $P_d$  на ПЗС детекторе, с центром в точке  $Q_d$  под углом  $\theta_d$ .

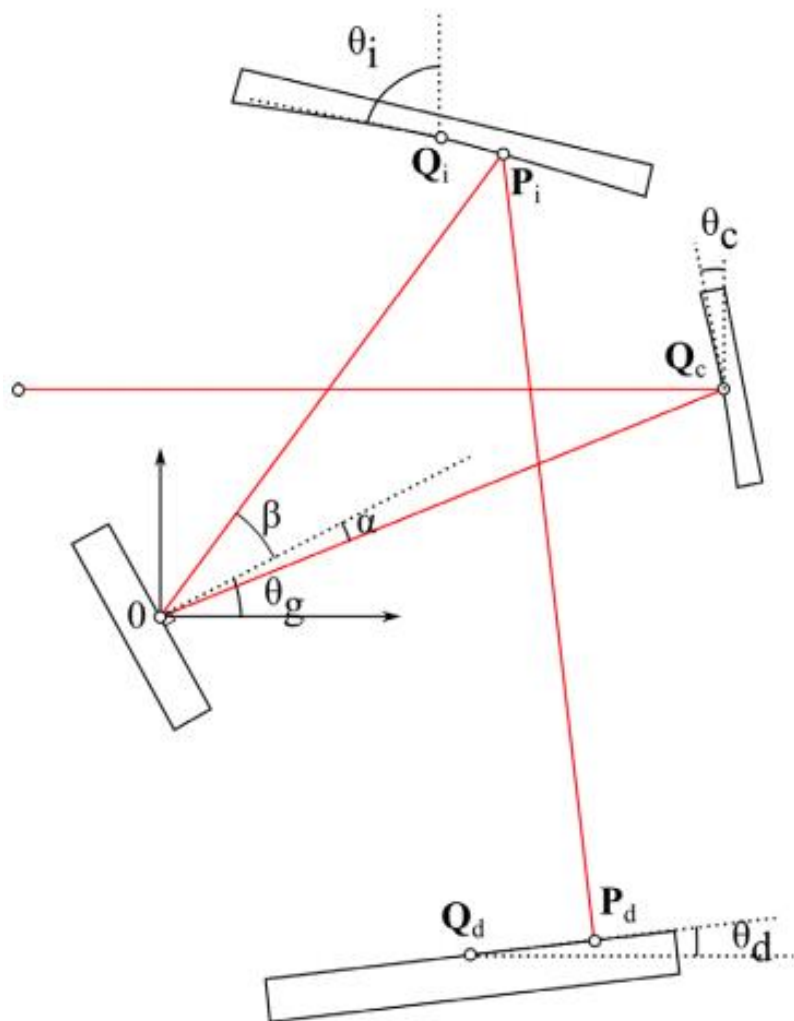


Рисунок 3.4 – Геометрическая модель скрещённой схемы Черни-Тернера

Дифракция света на решетке определяется уравнением решетки:

$$d(\sin\alpha + \sin\beta) = k\lambda, \quad (3.7)$$

где  $k$  порядок дифракции, должен быть целым числом;  $\lambda$  - длина волны,  $\alpha$  - угол падения света на дифракционную решетку, а  $\beta$  - угол дифракции.

Итоговые параметры монохроматора зависят от его геометрии: размеров входного отверстия, размеров и углов поворота зеркал, а также от расстояния между всеми элементами. Также влияние оказывают параметры дифракционной решетки: ее постоянная и размеры заштрихованной области, а также параметры ПЗС детектора: размер пикселей, их количество и общий размер рабочей поверхности.

Используемая в работе модель является готовым модулем в программном комплексе Comsol, его основной задачей является построение взаимосвязи между геометрическими параметрами системы. Поэтому при моделировании мы предполагаем, что падающий луч представляет собой плоский волновой фронт, а не сферический, за счет чего не возникает aberrации, все размеры намного больше, чем длина волны; это позволяет нам заменить волны пучком и рассмотреть распространение света как траектории луча. Ввиду принятых выше допущений итоговые параметры монохроматора определяются только геометрией схемы.

Исходная концепция прибора заключалась в том, чтобы проводить спектральный анализ на одном приемнике, но при таком условии даже в теории получить высокое разрешение анализируя полосу 840 нм (от 260 нм до 1100 нм) невозможно. Поэтому было принято решение достаточно сильно развести оптические элементы между собой, таким образом, чтобы можно было использовать две матрицы: с одной вести анализ в УФ диапазоне, а другой ИК, для реализации данного метода готовый модуль нужно было изменить введением в него второго детектора.

Рамановские спектрометры требовательны к светосиле, поэтому относительное оптическое отверстие бралось 1:4, главная задача получить

высокое спектральное разрешение, для этого обратимся к таблице рамановских сдвигов (приложение 1), откуда можно сделать вывод: для УФ диапазона (270 нм – 300 нм) необходимое разрешение менее 0,08 нм, а для диапазона ИК (850 нм – 1050 нм ) менее 1 нм. Параметры детекторов брались как и при энергетических расчетах для ПЗС линейки Hamamatsu S10420. Итоговые результаты представлены на рисунке 3.5.

Общие размеры схемы получились 120 мм на 120 мм, что приемлемо для портативного прибора, но его спектральные характеристики далеки от требуемых, в чем можно убедиться, посмотрев на графики: рисунок 3.6 и 6.7.

Таблица 3.1 – Параметры дифракционной решетки и детектора

Параметр	Значение
Относительное отверстие	1:4
Постоянная решетки	700 мм <sup>-1</sup>
Размер решетки	30 мм
Количество пикселей детектора	2064
Размер пикселя	14 нм

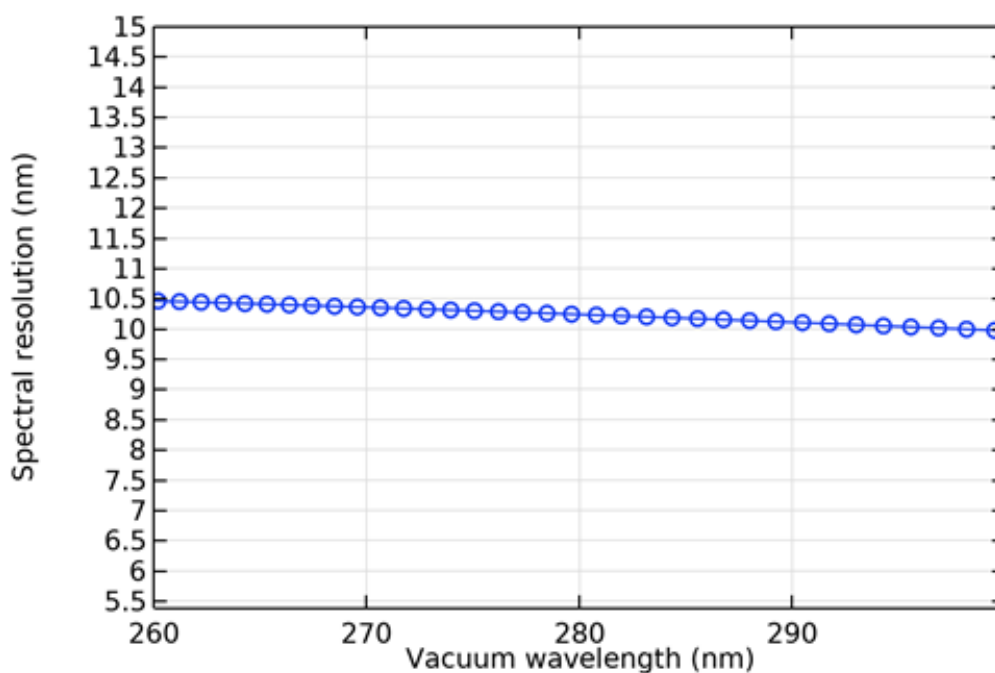


Рисунок 3.5 – Спектральное разрешение первой матрицы



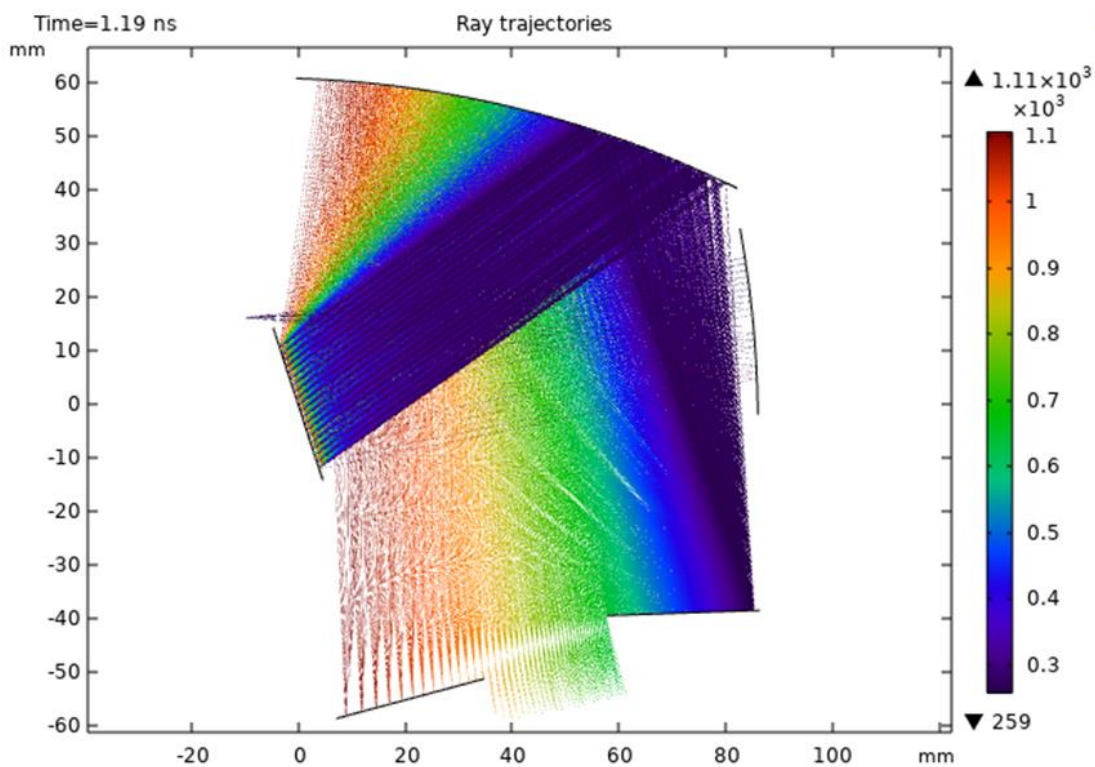


Рисунок 3.6 - Монохроматор Черни-Тернера с двумя приемниками излучения, спектральный диапазон 259 нм – 1110 нм

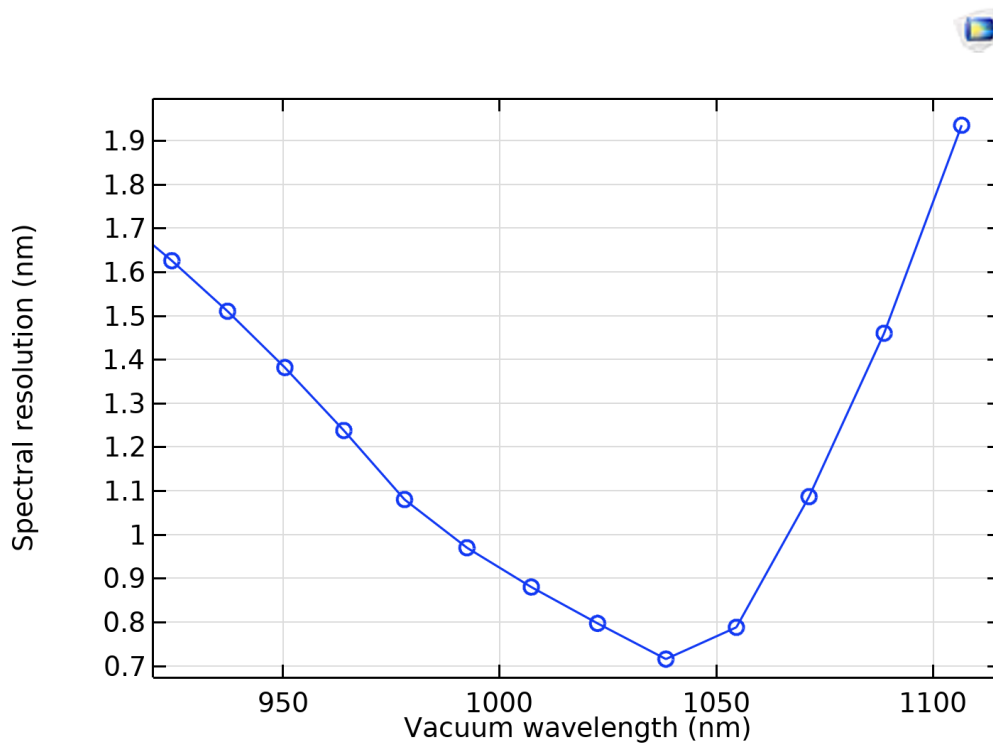


Рисунок 3.7 – Спектральное разрешение второй матрицы

В ИК диапазоне спектральные характеристики получились пусть и не достаточные, но близкие к требуемым, возможно немного подстроив параметры, можно добиться нужных значений. А в УФ диапазоне параметры слишком далеки от необходимых, любые попытки улучшить их за счет изменений углов элементов или их положений успехом не увенчались. К тому же при такой конфигурации схема в общем становится слишком сложной, пытаясь получить высокие параметры на одном из приемников, сбиваются параметры на другом, кажется что получить по такой схеме одинаково высокое разрешение в обоих диапазонах просто не возможно.

Единственным возможным вариантом получения высокого спектрального разрешения в УФ диапазоне остается увеличение числа штрихов на решетке. Используя схему, представленную на рисунке 3.5, максимальное количество штрихов в см ограничивается приблизительно  $1000 \text{ мм}^{-1}$ , уже при значении  $700 \text{ мм}^{-1}$  размеры фокусирующего зеркала достаточно большие, а при значениях свыше  $700 \text{ мм}^{-1}$  углы дифракции настолько большие, что сфокусировать их просто невозможно.

Отказываться от концепции одного монохроматора решительно не хотелось, но при текущей постоянной решетки это невозможно. Поэтому необходимо использовать другую схему монохроматора, реализовать схему с постоянной решетки  $1500 \text{ мм}^{-1}$  можно используя схему Пашена-Рунге.

Схематически данная схема представлена на рисунке 3.8, главное ее правило заключается в том, что центр вогнутой решетки, щель и все ее монохроматические изображения находятся на поверхности кругового цилиндра радиусом в два раза меньше радиуса решетки, в двумерном представлении цилиндр является кругом, называемым кругом Роуланда [43].

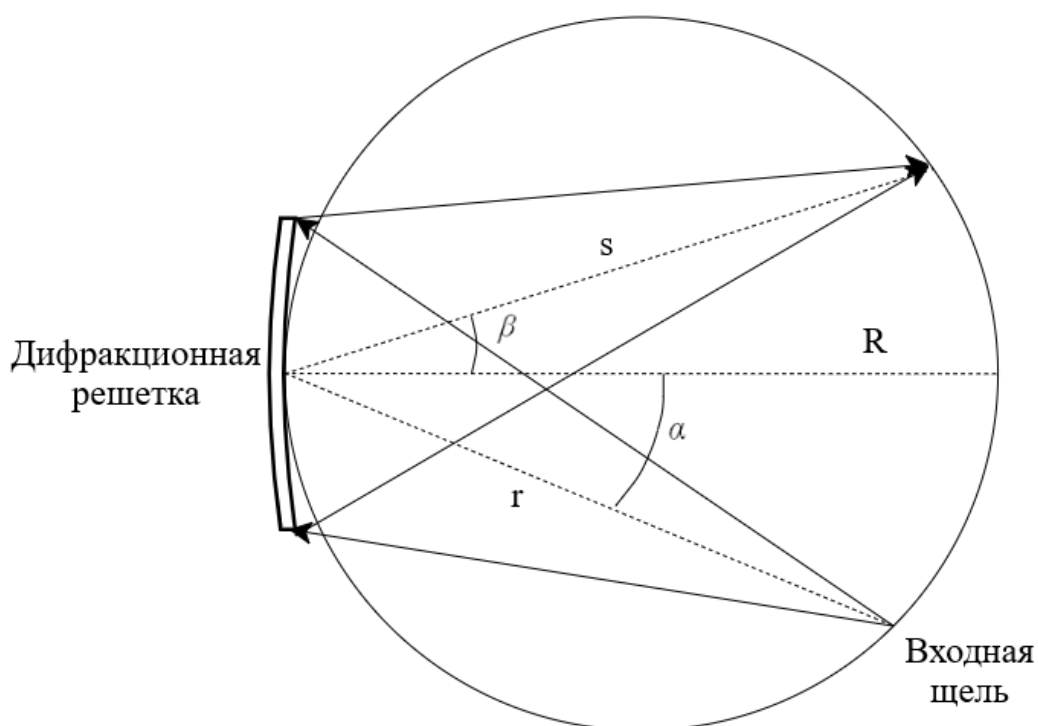


Рисунок 3.8 – Схема Пашена-Рунге,  $R$  - радиус круга Роуланда,  $r$  – расстояние между входной щелью и дифракционной решеткой,  $s$  – расстояние от решетки до изображения,  $\alpha$  – угол падения,  $\beta$  – угол дифракции

Для регистрации изображения при использовании схемы Пашена-Рунге необходимо использовать дополнительные коллимирующие линзы, в целом для того, чтобы провести оценку спектрального разрешения делать столь сложную модель не обязательно, попробуем для начала создать модель на круге Роуланда и оценить спектральное разрешение в фокусе. Готовых модулей для данной задачи не существует, но несложно преобразовать модуль со схемой Черни-Тернера в схему Пашена-Рунге, убрав лишние зеркала и изменив геометрию дифракционной решетки. Результат моделирования представлены на рисунках 3.9, 3.10 и 3.11.

Таблица 3.2 – Параметры дифракционной решетки и детектора

Параметр	Значение
Относительное отверстие	1:4
Постоянная решетки	$1500 \text{ мм}^{-1}$

Продолжение таблицы 3.2

Размер решетки	30 мм
Радиус решетки	200 мм
Количество пикселей детектора	2064
Размер пикселя	14 нм

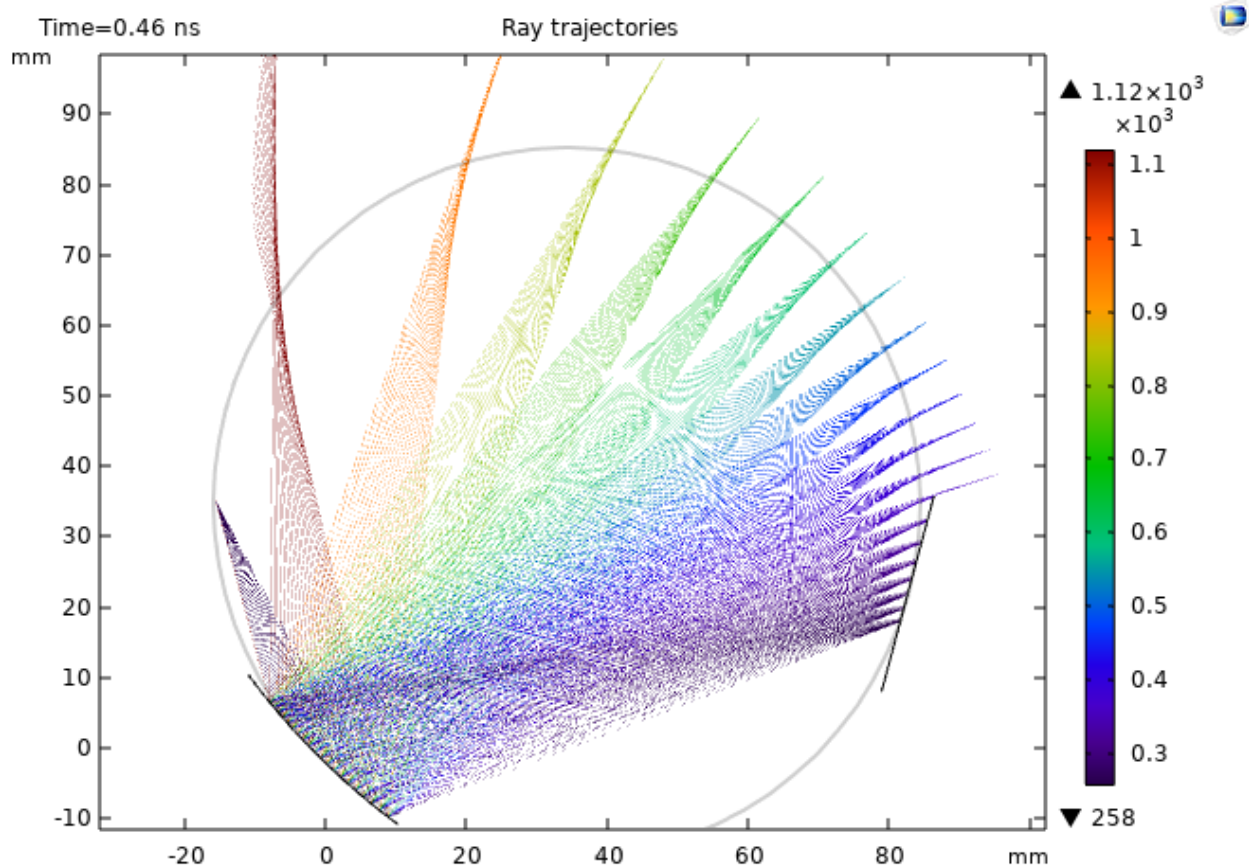


Рисунок 3.9 – Монохроматор Пашена-Рунге спектральный диапазон 258 нм - 1120 нм

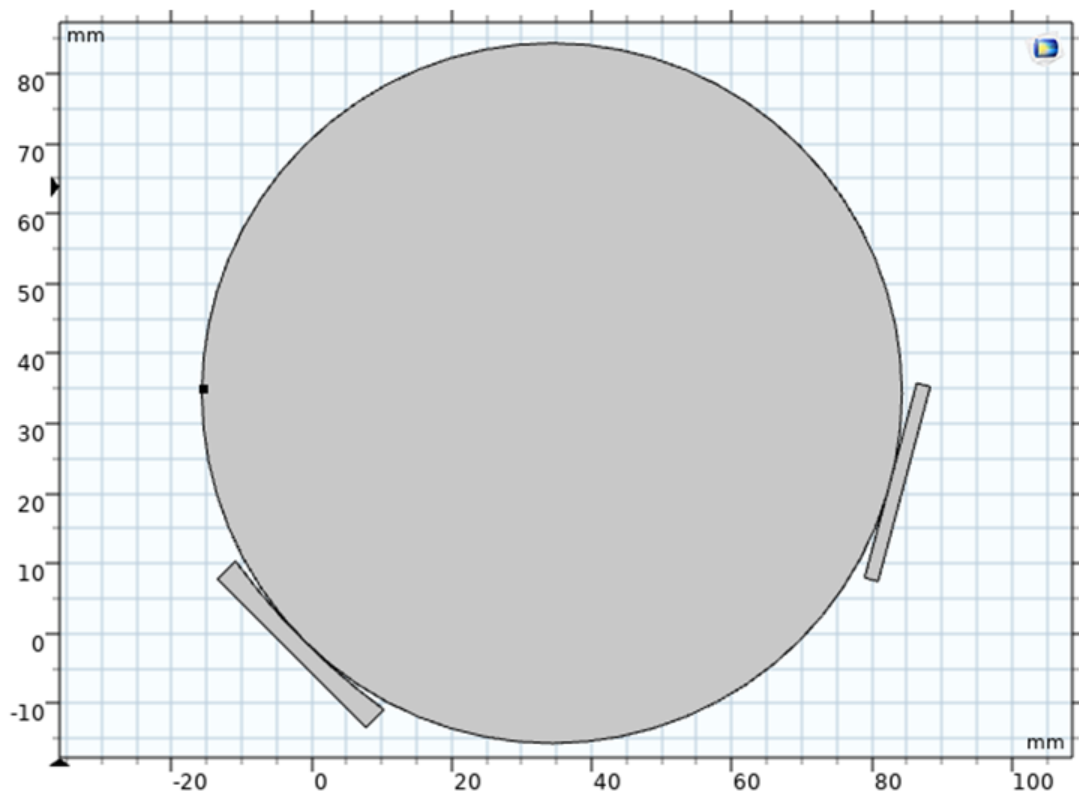


Рисунок 3.10 – Геометрия схемы Пашена- Рунге

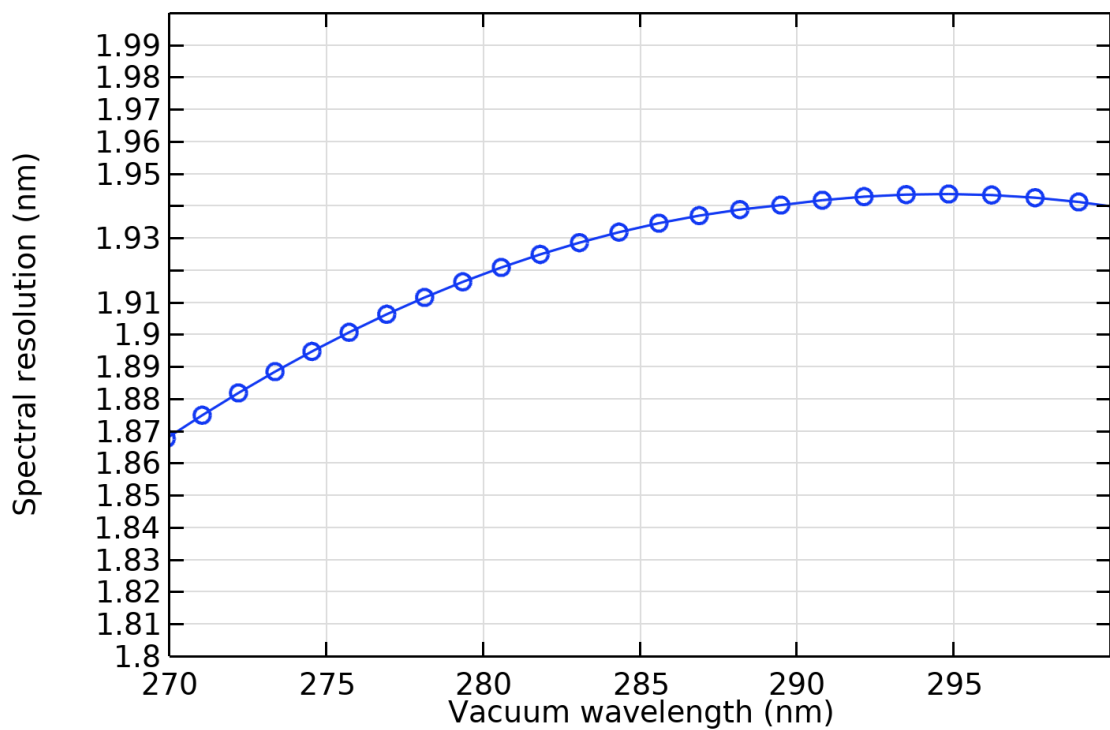


Рисунок 3.11 – Спектрально разрешение в диапазоне 270 нм - 300 нм

При моделировании второй ПЗС детектор не вводился намерено, так как задачей стояло оценить спектральное разрешение именно в УФ диапазоне, чтобы понять имеет ли смысл более углубленно рассмотреть схему Пашена-Рунге. Предельная постоянная решетки, которую удалось получить это  $1500 \text{ мм}^{-1}$ , при дальнейшем увеличении углы дифракции начинают перекрывать входную щель. При радиусе 100 мм и спектральном диапазоне 30 нм приближение о том, что все длины волн фокусируются на прямом детекторе, не вносит существенной погрешности. Итоговое разрешение получилось заметно выше чем, при использовании схемы Черни-Тренера, но все же далеким от требуемых значений. Требуется дальнейшее увеличения числа штрихов на решетке, а при этом наблюдать столь широкий спектральный диапазон физически невозможно. Поэтому приходится заключить, что для поставленной задачи одного монохроматора не достаточно.

Тогда придется делить входное излучение на два монохроматора и проводить спектральный анализ каждого диапазона отдельно. Проблемой при таком анализе является деление излучения, разделить излучение можно при помощи оптического клина, но при этом происходит потеря сигнала в два раза. Более подходящими выглядят схемы с оптоволоконным переключателем или схема при использовании вращающегося клина. Даная инженерная задача будет рассмотрена в дальнейшем, при развитии работы, в рамках данной работы такой задачи не ставится.

С учетом того, что необходимо максимально сохранить портативность системы, нужно использовать два монохроматора Черни-Тренера. Наибольшее спектральное разрешение нужно получить в УФ диапазоне, добиться этого попытаемся с использованием дифракционной решетки с постоянной  $3600 \text{ мм}^{-1}$ . Моделирование проведем в том же модуле, что и ранее, но не внося в него изменений.

Таблица 3.3 – Параметры монохроматора Черни-Тернера для УФ диапазона

Параметр	Значение
Относительное отверстие	1:4
Постоянная решетки	3600 мм <sup>-1</sup>
Ширина заштрихованной области	15 мм
Угол поворота дифракционной решетки	19,5°
Размеры коллимирующего зеркала	15 мм на 3 мм
Радиус коллимирующего зеркала	125 мм
Угол поворота коллимирующего зеркала	11°
Размеры фокусирующего зеркала	20 мм * 3 мм
Радиус фокусирующего зеркала	95 мм
Угол поворота фокусирующего зеркала	78°
Количество пикселей детектора	2064
Размер пикселя	14 нм
Угол поворота детектора	1°

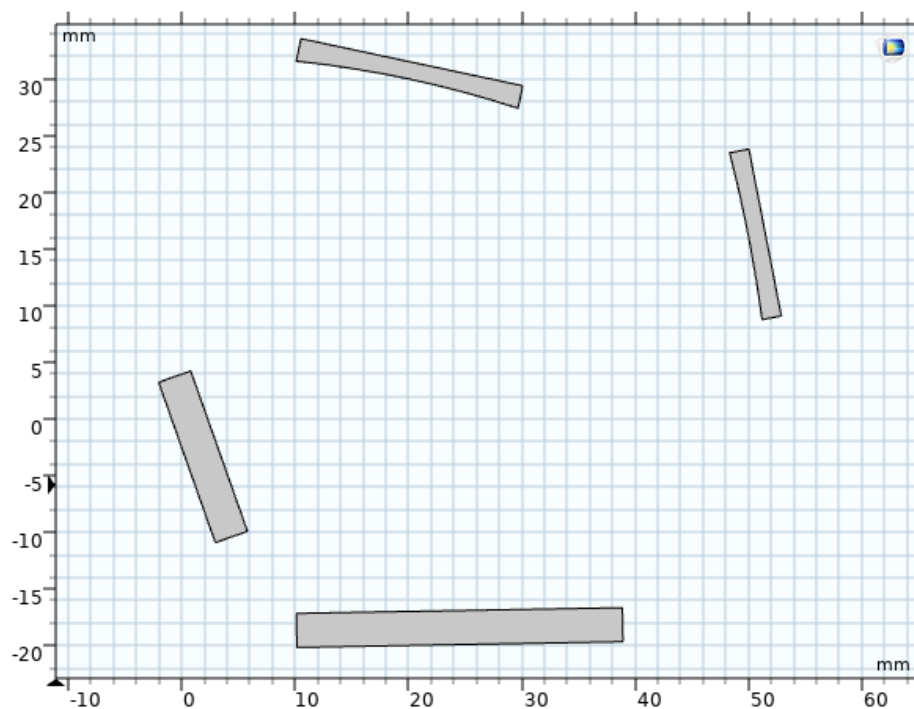


Рисунок 3.12 - Геометрия монохроматора Черни-Тернера для УФ диапазона

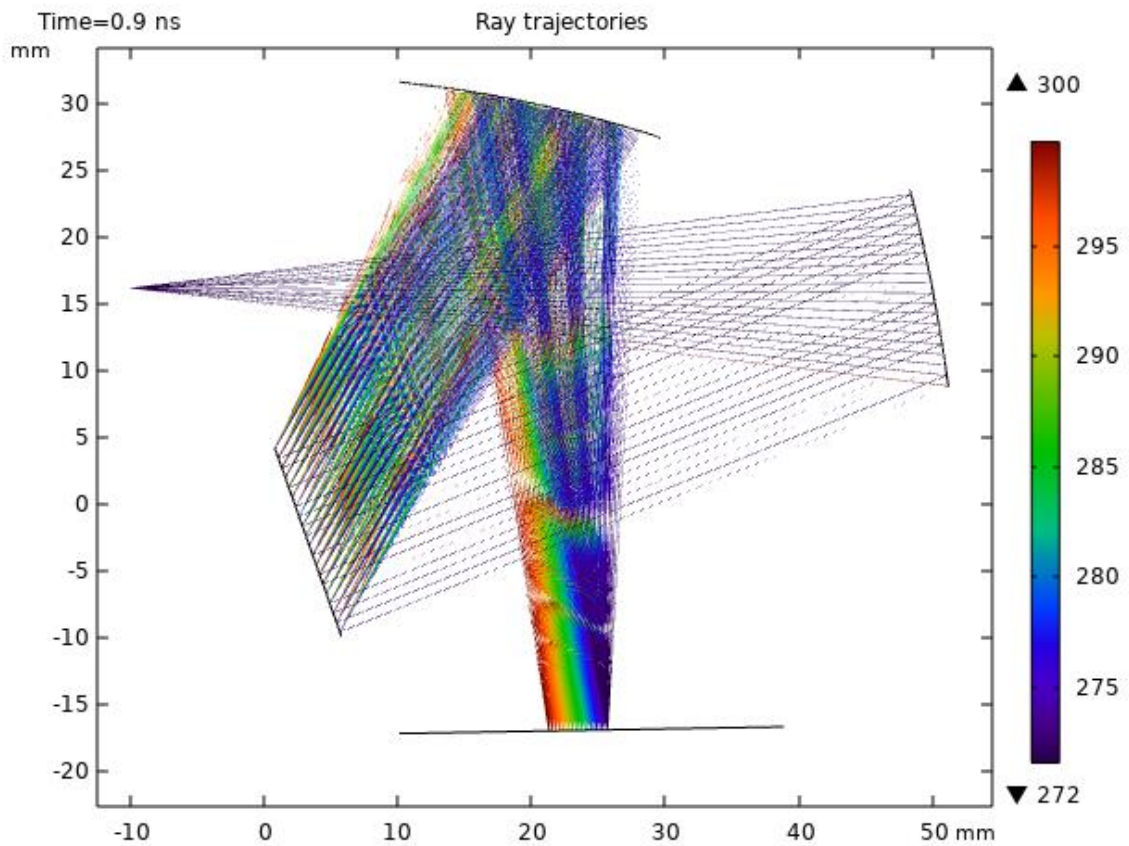


Рисунок 3.13 – Монохроматор Черни-Тернера для УФ диапазона

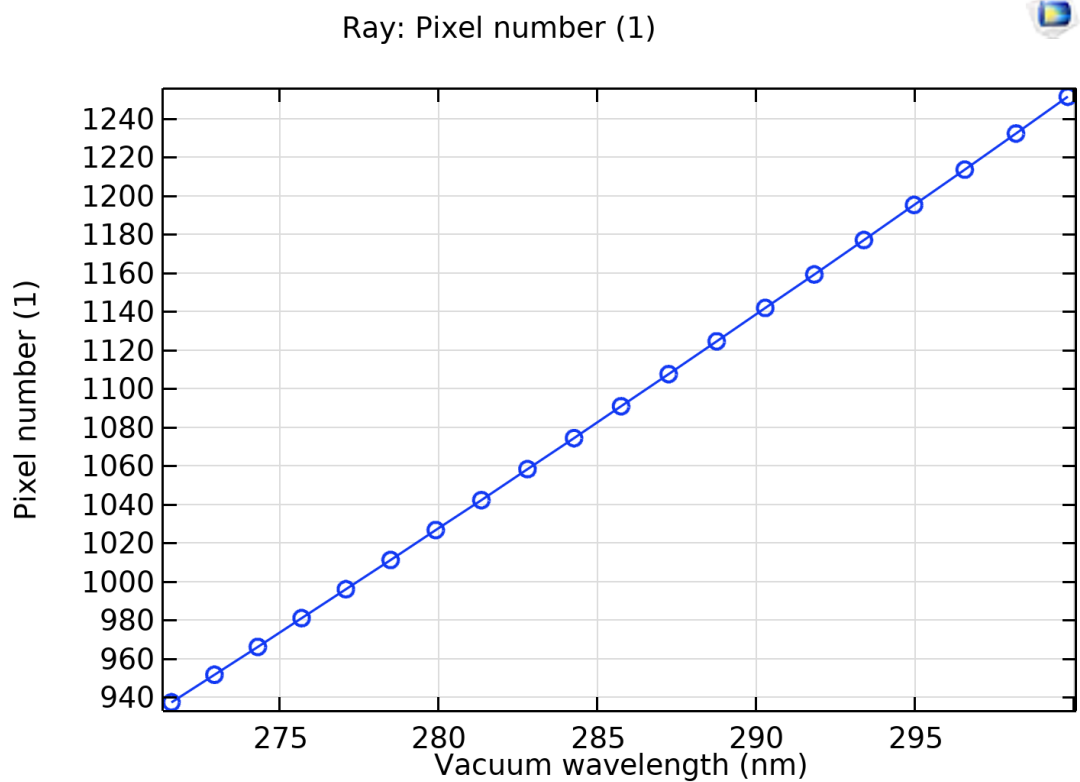




Рисунок 3.14 - Освещенность пикселей на ПЗС детекторе

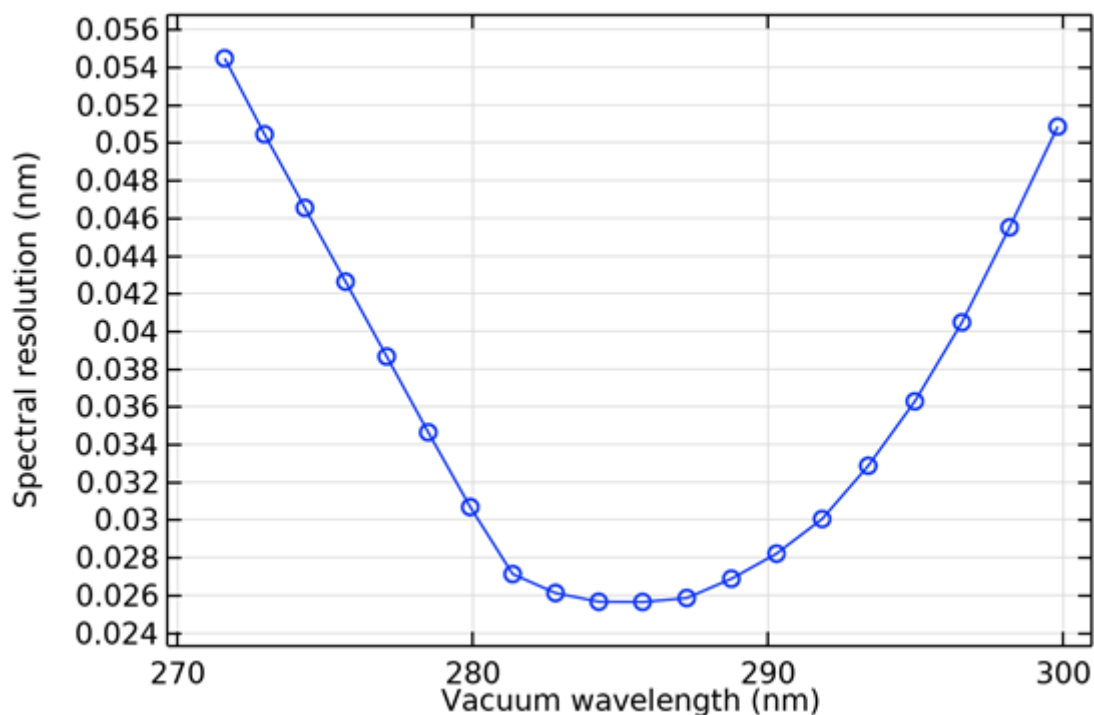


Рисунок 3.15 – спектральное разрешение для УФ диапазона

Таблица 3.3 – Параметры монохроматора Черни-Тернера для ИК диапазона

Параметр	Значение
Относительное отверстие	1:4
Постоянная решетки	800 мм <sup>-1</sup>
Ширина заштрихованной области	15 мм
Угол поворота дифракционной решетки	14,5°
Размеры коллимирующего зеркала	15 мм на 3 мм
Радиус коллимирующего зеркала	100 мм
Угол поворота коллимирующего зеркала	11°
Размеры фокусирующего зеркала	35 мм * 3 мм
Радиус фокусирующего зеркала	110 мм
Угол поворота фокусирующего зеркала	78.7°
Количество пикселей детектора	2064
Размер пикселя	14 нм

Угол поворота детектора

$-2^\circ$

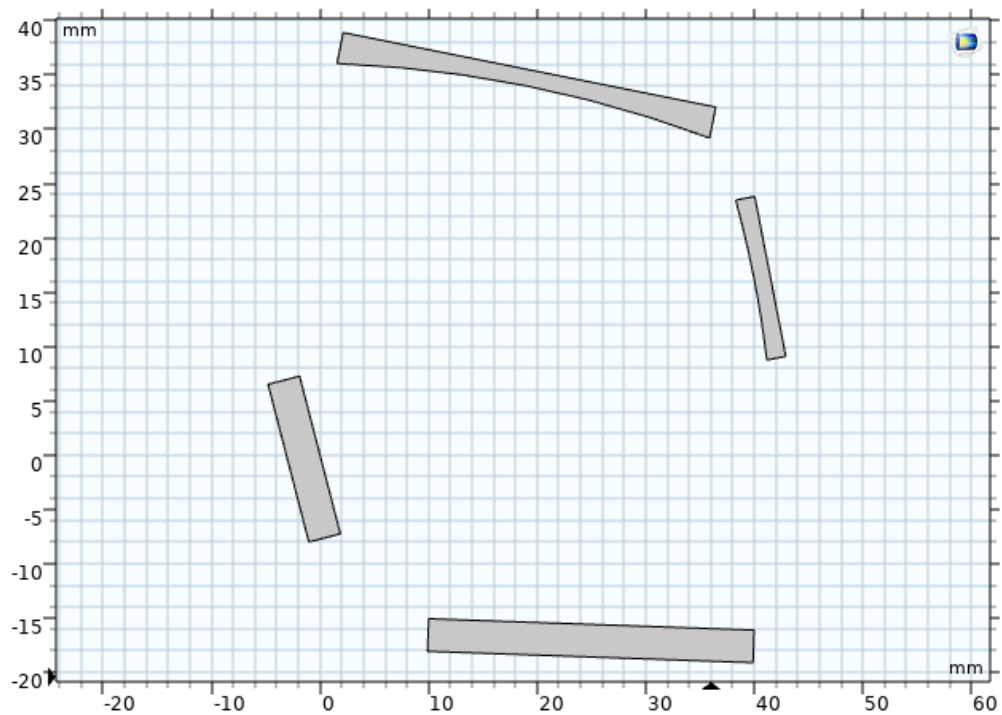


Рисунок 3.16 - Геометрия монохроматора Черни-Тернера для ИК диапазона

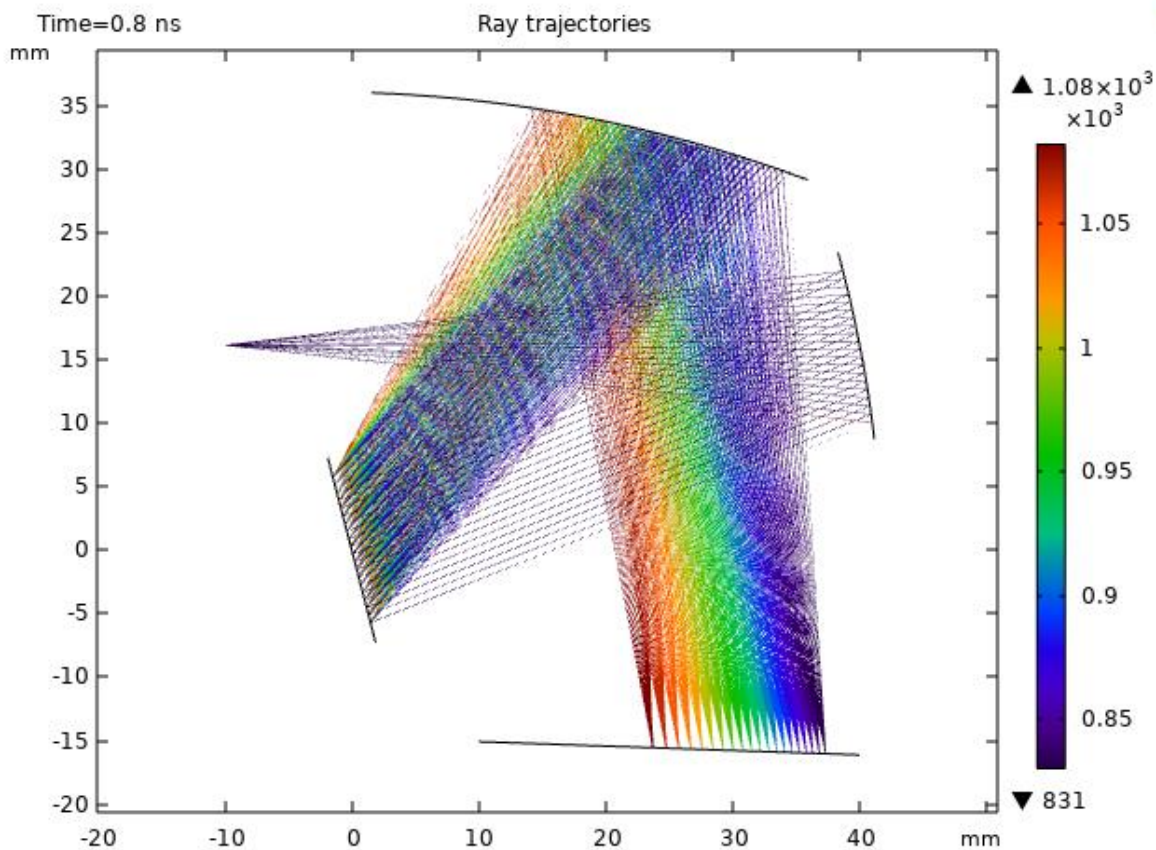


Рисунок 3.17 – Монохроматор Черни-Тернера для ИК диапазона

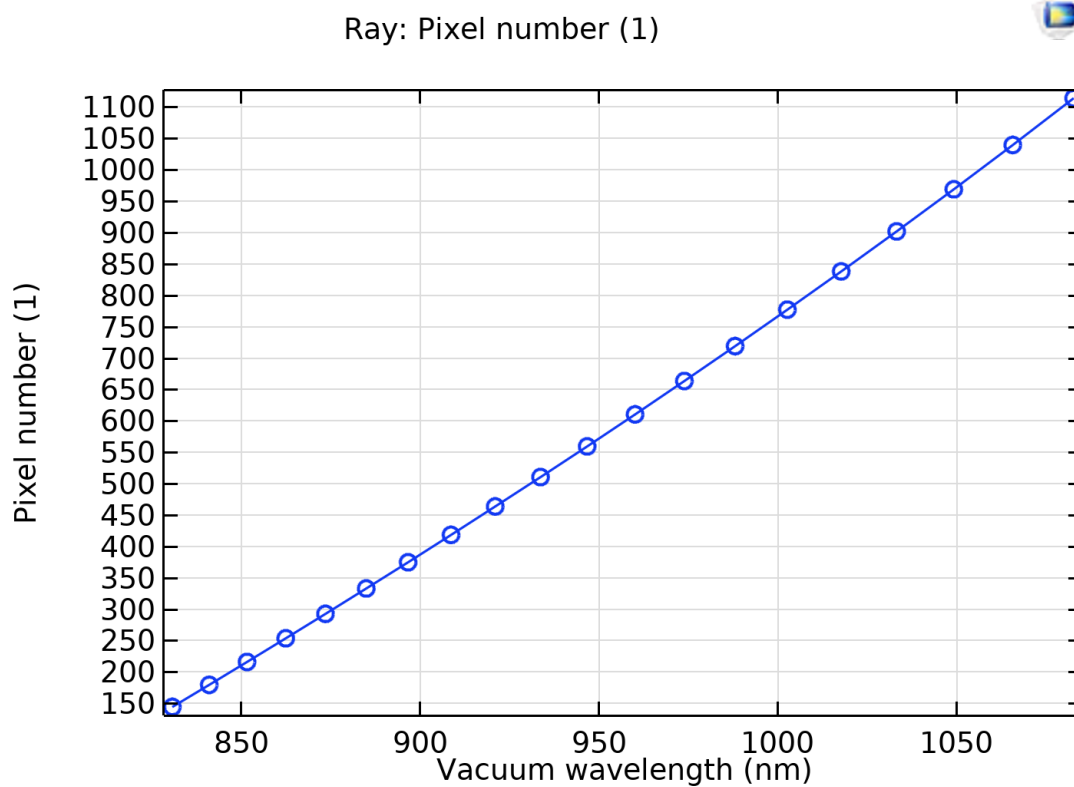


Рисунок 3.18 - Освещенность пикселей на ПЗС детекторе

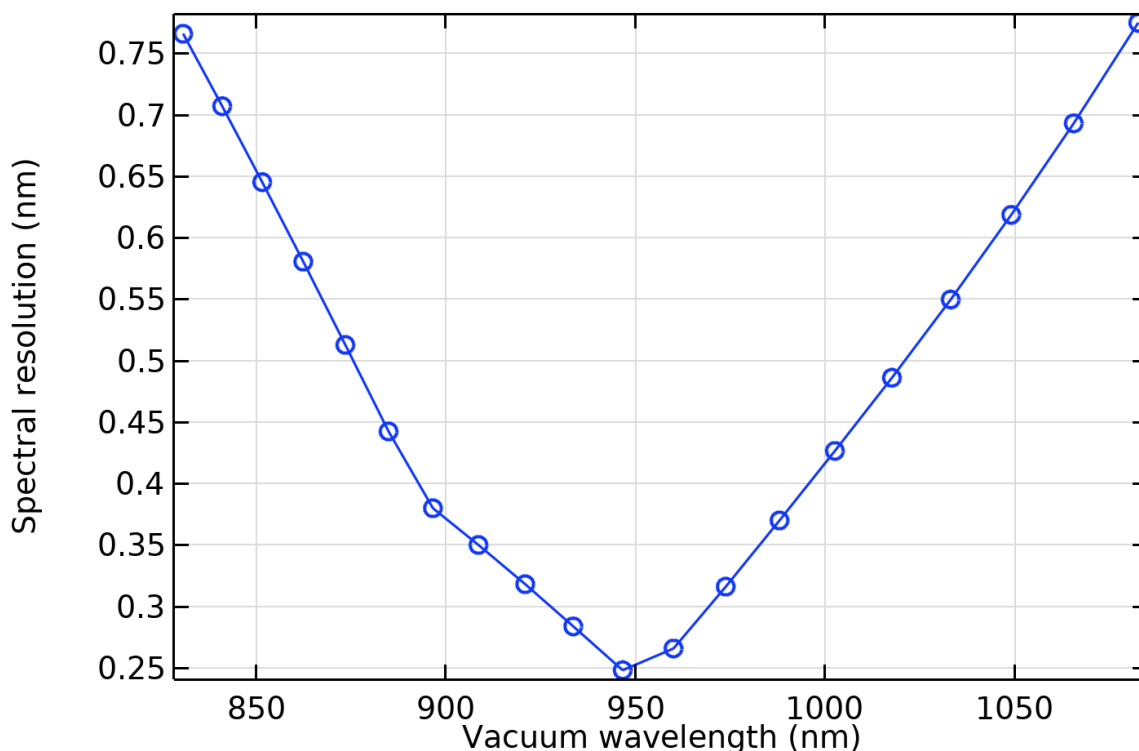


Рисунок 3.19 – спектральное разрешение монохроматора для ИК диапазона

#### Выводы по главе

Использование двух монохроматоров дает нужные плоды: в УФ диапазоне спектральное разрешение получилось более чем удовлетворительным, особенно стоит обратить внимание на диапазон 280 нм - 290 нм где спектральное разрешение порядка 0,028 нм, стоит напомнить что именно в данном диапазоне лежат самые интенсивные рамановские линии исследуемых углеводородов. Разрешение в ИК диапазоне, также превосходит ожидания, основные сдвиги лежат в диапазоне 1015 нм – 1040 нм, спектрального разрешения 0,6 нм достаточно для того, чтобы эффективно регистрировать сигналы. Также стоит отметить, что оба монохроматора получились достаточно компактными 65 мм на 55 мм.

Но существует и обратная сторона медали, самое важное это то, что придется разводить сигнал на два монохроматора, соответственно вдвое

терять полезный сигнал. Также использование двух монохроматоров усложняет оптическую систему в целом, придется добавлять дополнительные элементы в схему, из-за чего в схему вносятся дополнительные aberrации, и как итог уменьшается пропускная способность. Рамановский сигнал и так крайне слаб на фоне общего излучения, поэтому его потеря в оптическом тракте может существенно сказаться на конечных параметрах спектрометра.

Схема Пашена-Рунге примечательна тем, что имеет малое количество оптических элементов, а значит меньше рассеянного света в схеме, но получить малогабаритный прибор с высоким разрешением используя эту схему сложно.

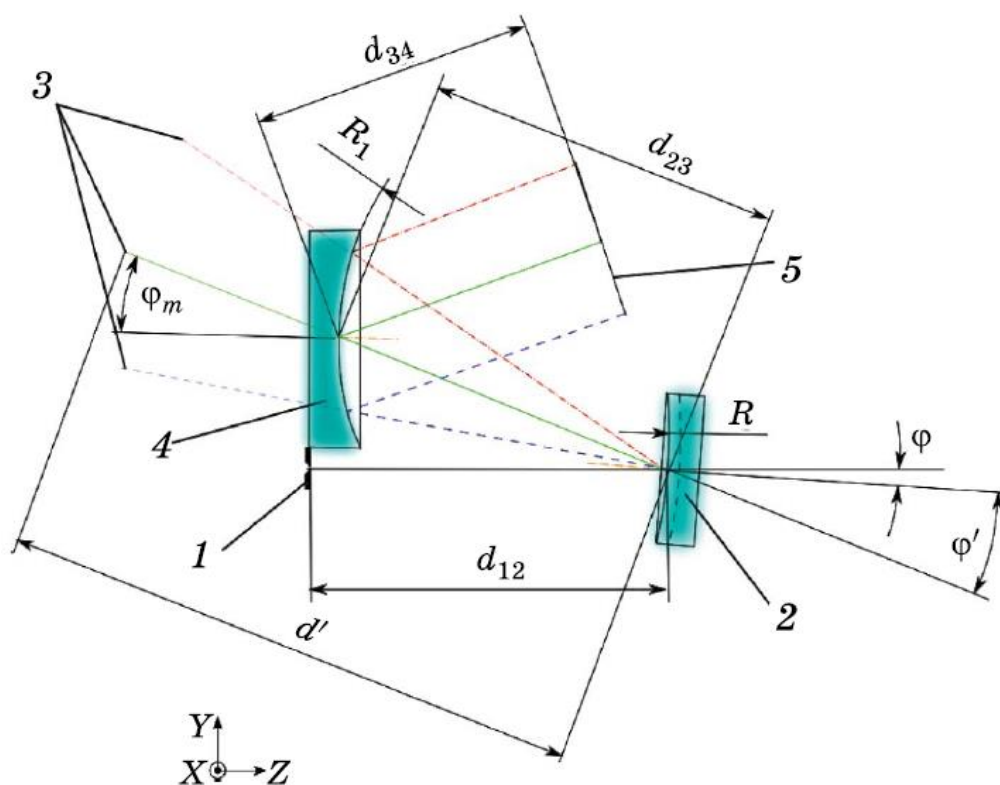


Рисунок 3.20 - S – образная схема монохроматора, 1 – входная щель, 2 – вогнутая дифракционная решетка, 3 – дифрагирующие лучи, 4 – фокусирующее зеркало, 5 – фотодетектор [44]

Решить данную проблему можно за счет введения дополнительных оптических компонентов. За счет использования двух отражений и большего числа свободных коррекционных параметров в подобной схеме удастся

достичь высокой светосилы и относительно высокого качества изображения при минимальных габаритах [48]. Схема, представленная на рисунке, получила название S-образной, подробно рассматривается в работах [44] и [48], из-за меньшего числа оптических элементов чем в схеме Черни-Тернера в схеме меньше рассеянного света, а это существенно для спектроскопии КР, поэтому в дальнейшем стоит рассмотреть данный тип монохроматора в качестве альтернативы схеме Черни-Тернера.

## **4. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

### **4.1 Общие положения по использованию лазеров в рамках данной работы**

Дипломная работа является лишь первым этапом в цепочке разработки описываемого прибора, и, несмотря на то, что в рамках данной работы экспериментов с лазерными установками не производилось, вопрос рассмотрения безопасности работы с лазерами остается актуальным для дальнейшей работы над проектом.

В главе 2 проводился анализ перспективных для использования лазерных модулей, предполагается использовать два лазерных модуля: первый, работающий в ультрафиолетовой области спектра, Nd:YAG лазер на 4-ой гармонике, с длиной волны 266 нм и энергией в импульсе 10 мкДж, второй, работающий в инфракрасной области на длине волны 785 нм и мощностью 250 мВт.

### **4.2 Анализ опасностей при работе с лазерами**

Лазеры это огромное количество различных приборов с широким диапазоном характеристик, в вопросах обеспечения безопасности при работе с лазерами особый интерес представляет спектральный диапазон, так как чувствительность органов человека к лазерному излучению различных длин волн разная. По рабочему спектральному диапазону различают приборы

1. Вакуумного ультрафиолета 1-185 нм
2. Ближнего ультрафиолета 185-400 нм
3. Видимой области 400-700 нм
4. Ближней инфракрасной области 0,7-2,5 мкм
5. Средней инфракрасной области 2,5-50 мкм
6. Дальней инфракрасной области 50-1000 мкм

Помимо спектрального диапазона на характер и величину нанесенного вреда оказывают влияние следующие факторы: направление лазерного луча по отношению к человеку, длительность импульса излучения, пространственное распределение энергии в луче. Также на степень поражения лазерным излучением влияют индивидуальные особенности чувствительности органов каждого человека. На организм человека оказывает воздействие лазерное излучение любой длины, но в основном принято выделять воздействие на кожу и органы зрения. Так же разделяют прямое воздействие лазерного излучения и отраженное от зеркальных поверхностей.

При попадании лазерного излучения в глаз энергия лазерного пучка поглощается пигментным эпителием, за счет чего течение очень короткого времени повышается внутриглазная температура, и, как результат, происходит вызывая термокоагуляция прилегающих тканей или хориоретинальный ожог. Повреждения центральной ямки особенно опасны, так как нарушения в ее функционировании могут привести к критическим нарушениям центрального зрения.

Поражения кожи индивидуальны, так как зависят от пигментации и состояние кровообращения. Светлая кожа более проницаема для лазерного излучения, а пигментация увеличивает поглощение излучения на коже.

Основными нормативными документами, регулирующими правила эксплуатации, лазеров являются: ГОСТ 12.1.040-83, ГОСТ Р 50723-94, ГОСТ 12.0.003-2015 и СанПиН 5804-91. Согласно ГОСТ Р 50723-94 выделяют следующие классы лазерных изделий по степени опасности:

1. К первому классу относят лазерные изделия полностью безопасные при предполагаемых условиях эксплуатации.
2. Второй класс это лазерные изделия, генерирующие видимое излучение в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм. Защита глаз



обеспечивается естественными реакциями, включая рефлекс мигания.

3. Третий класс делят на подклассы А и Б, лазеры подкатегории А работают в диапазоне от 400 до 700 нм защита обеспечивается естественными реакциями, но наблюдение таких лазеров с помощью оптики опасно. Подкласс Б опасен при непосредственном видении излучения, но рассеянное излучение безопасно
4. Четвертый класс это лазеры, рассеянное излучение которых представляет опасность для органов человека.

### **4.3 Предельно допустимые уровни лазерного излучения при воздействии на глаза и кожу**

Предельно допустимые уровни (ПДУ) лазерного излучения устанавливаются для двух условий облучения - однократного и хронического для трех диапазонов длин волн:

1.  $180 \text{ нм} < \lambda < 380 \text{ нм}$
2.  $380 \text{ нм} < \lambda < 1400 \text{ нм}$
3.  $1400 \text{ нм} < \lambda < 10^5 \text{ нм}$

Нормируемыми параметрами лазерного излучения являются энергетическая экспозиция  $H$  и облученность  $E$ , усредненные по ограничивающей апертуре.

В импульсном режиме планируется использовать ультрафиолетовый лазер, рассчитаем предельно допустимые параметры при однократном воздействии на глаза и кожу коллимированного или рассеянного излучения в диапазоне  $180 \text{ нм} < \lambda < 380 \text{ нм}$ . Ограничивающая апертура в данном случае принимается равной  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , длительность импульса берем согласно параметрам лазера (таблица 2.1).

$$H_{\text{пду}} = 25 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$$

$$E_{\text{пду}} = \frac{25}{t} = \frac{25}{4 * 10^{-9}} = 6,25 * 10^9 \text{ Вт * м}$$

$$W_{\text{пду}} = H_{\text{пду}} * 10^{-6} = 25 * 10^{-6} \text{ Дж}$$

$$P_{\text{пду}} = E_{\text{пду}} * 10^{-6} = 6,25 * 10^3 \text{ Вт}$$

Теперь произведем расчеты для ИК лазера, он лежит во втором диапазоне, его планируется использовать в непрерывном режиме (время накопления 30 мс). При расчете хронического воздействия на глаза соответствующие величины, рассчитанные для одиночного воздействия, уменьшаются на 10. При воздействии на кожу:

$$H_{\text{пду}} = \frac{2 * 10^4 \sqrt[5]{t}}{10} = \frac{2 * 10^4 \sqrt[5]{30 * 10^{-3}}}{10} = 9,92 * 10^3 \text{ Дж * м}^{-2}$$

$$W_{\text{пду}} = H_{\text{пду}} * 10^{-6} = 9,92 * 10^{-3} \text{ Дж}$$

При воздействии на глаз:

$$W_{\text{пду}} = \frac{3 * 10^{-4} \sqrt[3]{t^2}}{10} = \frac{3,0 * 10^{-4} \sqrt[3]{(30 * 10^{-3})^2}}{10} = 2,9 * 10^{-6} \text{ Дж}$$

Из проведенных выше расчетов следует, что рассматриваемые в работе лазерные источники не превышают предельно допустимых параметров по мощности излучения. Тем не менее, не стоит подвергать себя лишней опасности при работе с лазерными установками и соблюдать меры предосторожности.

#### **4.4 Меры и средства защиты от лазерного излучения**

Для предотвращения пагубного воздействия лазерного излучения на органы человека существует целый ряд мер инженерно-технического, планировочного, организационного, санитарно-гигиенического характера.

Повышенные меры безопасности нужно применять к лазерам 2-го класса, рассматриваемые в работе модули принадлежат ему, необходимо экранировать зону рабочей зоны лазеров.

К самым серьезным ограничениям нужно прибегать используя лазеры четвертого класса, для обеспечения полной безопасности их размещают в отдельных изолированных помещениях и обеспечивают дистанционным управлением их работой.

К индивидуальным средствам защиты, обеспечивающим безопасные условия труда при работе с лазерами, относятся специальные очки, щитки, маски, снижающие облучение глаз до ПДУ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проводилось исследование перспектив использования приборов на основе метода рамановской спектроскопии при разведке нефти и газа. Проведен анализ иных физических принципов, на которых строят приборы для газового анализа основным преимуществом метода КР является высокая селективность при одноразовом измерении и чувствительность, необходимая для регистрации УВГ аномалий.

Метод газового анализа не заменяет существующие методы разведки нефти и газа, а дополняет их, с целью снижения затрат на производство. Поэтому важна портативность прибора для проведения исследований на местности.

В работе предложена концепция прибора, использующая два лазерных источника на длинах волн 263 нм и 785 нм, данная конфигурация позволит заметно повысить точность прибора, но, в свою очередь, повышает сложность системы. При выбранных параметрах лазеров и приемника получилось добиться высоких характеристик детектирования при расчете лидарного уравнения.

К сожалению, добиться высокого разрешения системы при использовании одного монохроматора не получилось, было сделано две попытки моделирования: по схеме Черни-Тернера и Пашена-Рунге, обе успехом не увенчались. Поэтому пришлось отказаться о концепции одного монохроматора для двух спектральных диапазонов, и провести моделирование отдельно.

Разработка спектрометра достаточно сложная задача, в данной работе освещены лишь первые аспекты будущего прибора, разработка которого станет предметом будущих научных работ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аблязов Э. К., Шеманин В. Г. Решение лидарного уравнения для контроля углеводородов в атмосфере //Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2009. – №. 2 (77).
2. Бажанов Ю. В. и др. Количественный анализ газовых сред методом спектроскопии комбинационного рассеяния света //Аналитика и контроль. 1998.№ 3/4. – 1998. – С. 65-74.
3. Шаповалова Е. Н., Пирогов А. В. Хроматографические методы анализа //Методическое пособие для специального курса. М. – 2007.
4. Карелин А. П., Миронов С. М. Развитие сенсорных технологий и техники мониторинга взрывоопасности углеводородо-воздушных смесей.
5. Зятьков И. И., Максимов А. И., Мошников В. А. Сенсоры на основе полевых транзисторов. – СПб. : ЛЭТИ, 2002.
6. ГОСТ ИЕС 60079-29-2—2013
7. Артемова А. И., Прокофьев И. В., Суханов А. В. Цифровой газовый датчик для портативных и беспроводных газоанализаторов //Инженерный вестник Дона. – 2018. – №. 2 (49).
8. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М., 2009. 528 с.
9. Дивин А. Г., Пономарев С. В., Мозгова Г. В. Методы и средства измерений, испытаний и контроля //Учебное пособие/АГ Дивин, СВ Пономарев. – 2011. – №. 5.
10. Васильев Б. И., Маннун У. М. ИК лидары дифференциального поглощения для экологического мониторинга окружающей среды //Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – №. 9. – С. 801-820.

- 11.Коваленко А. А., Елисеев А. А. Спектроскопия комбинационного рассеяния //Методическая разработка Московского государственного университета имени МВ Ломоносова факультета наук о материалах. – 2011. – С. 37.
- 12.Петькина Е. Д., Марченко Л. С. Развитие методов определения компонентного состава природного газа //Научный альманах. – 2016. – №. 12-2. – С. 225-227.
- 13.Ященко И. Г. Попутный нефтяной газ Западной Сибири.
- 14.Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья: Пер. с англ. – Химия, 1970.
- 15.Ванисов А. М., Клопов А. Л. Особенности газогеохимических съемок в Западной Сибири (в комплексе дистанционных и геофизических методов локального нефтепрогнозирования) //Вестник недропользователя. – 2005. – №. 16.
- 16.Справочник по геохимии нефти и газа / Ред. С.Г. Неручев. Спб.: Недра, 1986. 200с.
- 17.Жильцова А. А., Исаев В. И., Коржов Ю. В. Миграция углеводородных флюидов и геохимический метод индикации залежей //Региональные проблемы. – 2010. – Т. 13. – №. 1.
- 18.Зуев В. А. К вопросу о прямых геохимических поисках нефти и газа //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2002. – Т. 305. – №. 8.
- 19.Астахов А. Анализ физико-химических свойств природного газа //Аналитика. – 2013. – Т. 8. – №. 1. – С. 40-45.
- 20.Чупин В. В., Жильцов И. Н. Сравнительный обзор современных средств измерений компонентного состава природного газа //Газовая промышленность. – 2011. – №. 4. – С. 13-16.
- 21.Гордадзе Г. Н., Кошелев В. Н., Гируц М. В. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии. – 2010.

- 22.Бажанов Ю. В. и др. Количественный анализ газовых сред методом спектроскопии комбинационного рассеяния света //Аналитика и контроль. 1998.№ 3/4. – 1998. – С. 65-74.
- 23.Gordon R. J. et al. 8.25 Hydrocarbon Analyzers //Process Measurement and Analysis. – 2003. – С. 1358.
- 24.Боровиков В. Н. Системный базис парагенезиса геополей продуктивного и надпродуктивного комплексов //Геология нефти и газа. – 2005. – №. 6.
- 25.Войтович С. Е. и др. Развитие геофизических и геохимических методов исследования для геологоразведочных работ поиска и разведки месторождений нефти и газа //Георесурсы. – 2013. – №. 1 (51).
- 26.Прохоров А. М. "Справочник по лазерам" М.: Сов. радио. - – 1978. - том 1.
- 27.Ортенберг Ф. С., Трифионов Ю. М. Озон: взгляд из космоса //М.: Знание. – 1990. – Т. 64.
- 28.Козинцев В. И. и др. Расчет яркости фона и ослабления лазерного излучения в ультрафиолетовой области спектра. – 2011.
- 29.Николаев И. В. и др. Измерение концентрации озона в атмосфере по поглощению излучения УФ-светодиода //Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2013. – №. 2.
- 30.Molina L. T., Molina M. J. Absolute absorption cross sections of ozone in the 185-to 350-nm wavelength range //Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 1986. – Т. 91. – №. D13. – С. 14501-14508.
- 31.Козинцев В. И. и др. Основы импульсной лазерной локации. – 2010.
- 32.Привалов В. Е., Фотиади А. Э., Шеманин В. Г. Лазеры и экологический мониторинг атмосферы //Учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань. – 2013. – Т. 288.
- 33.Межерис Р. М. Лазерное дистанционное зондирование. – Мир, 1987.

34. Malicet J. et al. Ozone UV spectroscopy. II. Absorption cross-sections and temperature dependence // *Journal of atmospheric chemistry*. – 1995. – Т. 21. – №. 3. – С. 263-273.
35. Elterman L. Rayleigh and extinction coefficients to 50 km for the region 0.27  $\mu$  to 0.55  $\mu$  // *Applied Optics*. – 1964. – Т. 3. – №. 10. – С. 1139-1147.
36. Городничев В. А. и др. Оценка дальности обнаружения систем лазерной локации УФ спектрального диапазона // *Машиностроение и компьютерные технологии*. – 2014. – №. 11.
37. Тимофеев Ю. М., Васильев А. В. Теоретические основы атмосферной оптики. – СПб : Наука, 2003. – С. 474.
38. RCA Corporation. RCA electro-optics handbook. – Rca, 1974.
39. Privalov V. E., Shemanin V. G. Lidars for control and measurement // *International Workshop on New Approaches to High-Tech Materials: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Materials Science and Engineering*. – International Society for Optics and Photonics, 1998. – Т. 3345. – С. 6-10.
40. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1970.
41. Bucholtz A. Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere // *Applied Optics*. – 1995. – Т. 34. – №. 15. – С. 2765-2773.
42. Козинцев В. И. и др. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды. – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный технический университет имени НЭ Баумана (национальный исследовательский университет), 2002.
43. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. – Машиностроение, 1975.
44. Павлычева Н. К., Ахметгалеева Р. Р., Сибгатулина Д. Ш. Оптические схемы малогабаритных спектроанализаторов для мониторинга



- гидротехнических сооружений //Вестник Казанского государственного технического университета им. АН Туполева. – 2019. – Т. 75. – №. 3. – С. 121-127.
- 45.Алимов С. В. и др. Авиационный рамановский лидар с ультраспектральным разрешением //Оптический журнал. – 2009. – Т. 76. – №. 4. – С. 41-51.
- 46.Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бабин И. А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – №. 1 (II). – С. 117-121.
- 47.ang M. et al. General study of asymmetrical crossed Czerny–Turner spectrometer //Applied optics. – 2015. – Т. 54. – №. 33. – С. 9966-9975.
- 48.Akhmetgaleeva R. R., Muslimov É. R., Pavlycheva N. K. Designing compact S-shaped optical layouts of spectrographs //Journal of Optical Technology. – 2016. – Т. 83. – №. 8. – С. 475-480.
- 49.Белов М. Л., Городничев В. А., Пашенина О. Е. Сравнительный анализ мощности входных сигналов лазерных систем локации и видения ультрафиолетового диапазона //Машиностроение и компьютерные технологии. – 2013. – №. 08.
- 50.Comsol [Электронный ресурс]. //Model URL: <https://www.comsol.com/model> (дата обращения 15.04.2020)
- 51.Намамatsu [Электронный ресурс]. //Products URL: <https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/index.html> (дата обращения 1.05.2020)
- 52.Findlight [Электронный ресурс]. //Lasers URL: <https://www.findlight.net/lasers/solid-state-lasers> (дата обращения 3.05.2020)

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Волновые числа комбинационных сдвигов исследуемых молекул [40]

Молекула	Колебательный переход	Волновое число перехода $\nu_{\text{кол}}$ , $\text{см}^{-1}$	Длина волны сдвига $\lambda_{266}$	Длина волны сдвига $\lambda_{785}$
N <sub>2</sub>	0 – 1	2330,7	283,58	960,79
O <sub>2</sub>	0 – 1	1556	277,48	894,22
CH <sub>4</sub>	$\nu_1$	2914	288,35	1017,83
	$\nu_2$	1533,6	277,31	892,44
	$\nu_3$	3017	289,21	1028,61
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\nu_1$	2953,8	288,68	1021,97
	$\nu_2$	994,8	273,23	851,49
	$\nu_{12}$	1190	274,70	865,89
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\nu_3$	2875	288,02	1013,80
	$\nu_5$	1460	276,75	886,61
	$\nu_7$	1145	274,35	862,53
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$\nu_{12}$	2976	288,87	1024,29
	$\nu_{30}$	1480	276,90	888,19
	$\nu_{15}$	1260	275,22	871,17
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\nu_2$	2892	288,17	1015,55
	$\nu_3, \nu_4, \nu_{27}$	2866	287,95	1012,88
	$\nu_9$	1346	275,88	877,74
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$\nu_{10}, \nu_{33}$	1300	275,52	874,21
	$\nu_{47}$	1387	276,18	880,91
CH <sub>3</sub> SH	$\nu_3$	2576	285,56	983,98
	$\nu_1$	3000	289,07	1026,81
	$\nu_{11}$	1057	273,69	856,03
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	$\nu_1$	3050	289,48	1032,11
	$\nu_9$	1097	273,99	858,97
	$\nu_{10}$	978	273,10	850,28

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Высота над  
уровнем моря, км

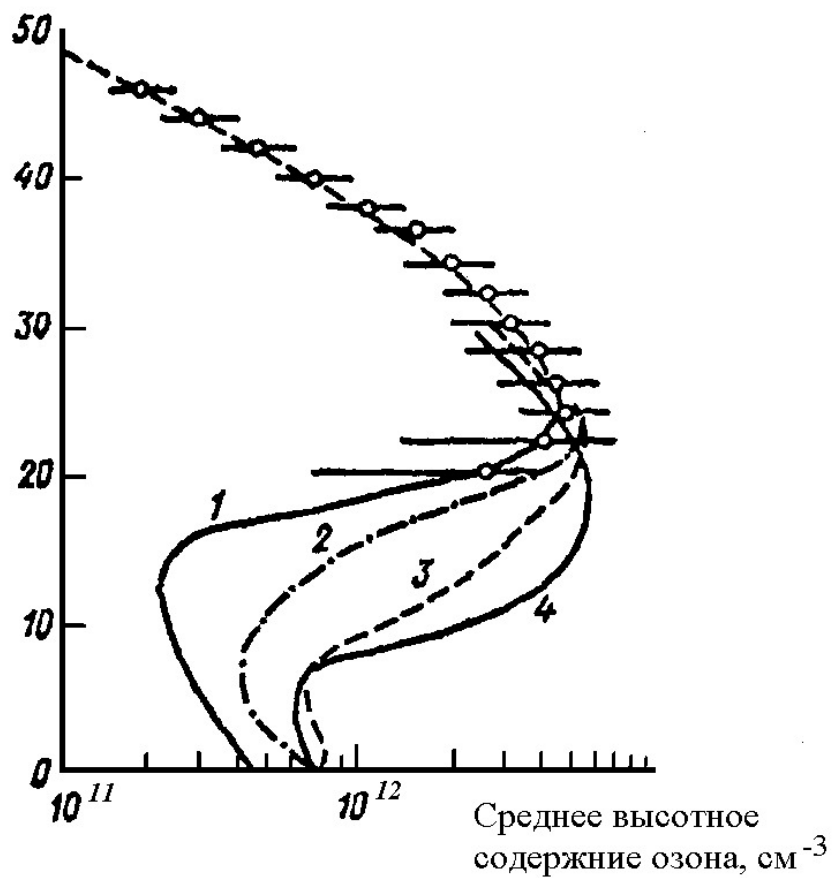


Рисунок 1 - Среднее высотное распределение содержания озона на различных широтах: 1 — 9°; 2 — 30°; 3 — 43°; 4 — 59° [29]

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 1 – Состав сухого воздуха в приземном слое атмосферы [27]

Газовый компонент	Объемное содержание, %	Молекулярная масса
N <sub>2</sub>	78.084± 0.004	28,016
O <sub>2</sub>	20.948±0.002	32,000
Ar	0.934±0.001	39,944
CO <sub>2</sub>	0.033±0.003	44,010
Ne	(1.821±0.004)*10 <sup>-3</sup>	20,183
He	(5.239±0.05)*10 <sup>-4</sup>	4,0030
Kr	(1.14±0.1)*10 <sup>-4</sup>	83,800
Xe	(8.7±0.1)*10 <sup>-6</sup>	131,30
H <sub>2</sub>	5*10 <sup>-5</sup>	2,0160
CH <sub>4</sub>	2*10 <sup>-4</sup>	16,000
N <sub>2</sub> O	5*10 <sup>-5</sup>	44,013

Таблица 2 - Значения показателя молекулярного рассеяния и полной оптической толщи земной атмосферы для спектрального диапазона 0,2 ...0,3 мкм [29]

$\lambda$ , мкм	$\sigma_R(\lambda)$ , км <sup>-1</sup>	$\tau_R(\lambda)$
0,20	9,202·10 <sup>-1</sup>	7,826
0,21	7,225·10 <sup>-1</sup>	6,145
0,22	5,781·10 <sup>-1</sup>	4,917
0,23	4,691·10 <sup>-1</sup>	3,990
0,24	3,859·10 <sup>-1</sup>	3,282
0,25	3,208·10 <sup>-1</sup>	2,728
0,26	2,690·10 <sup>-1</sup>	2,228
0,27	2,277·10 <sup>-1</sup>	1,937
0,28	1,940·10 <sup>-1</sup>	1,650
0,29	1,665·10 <sup>-1</sup>	1,416
0,30	1,437·10 <sup>-1</sup>	1,222

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

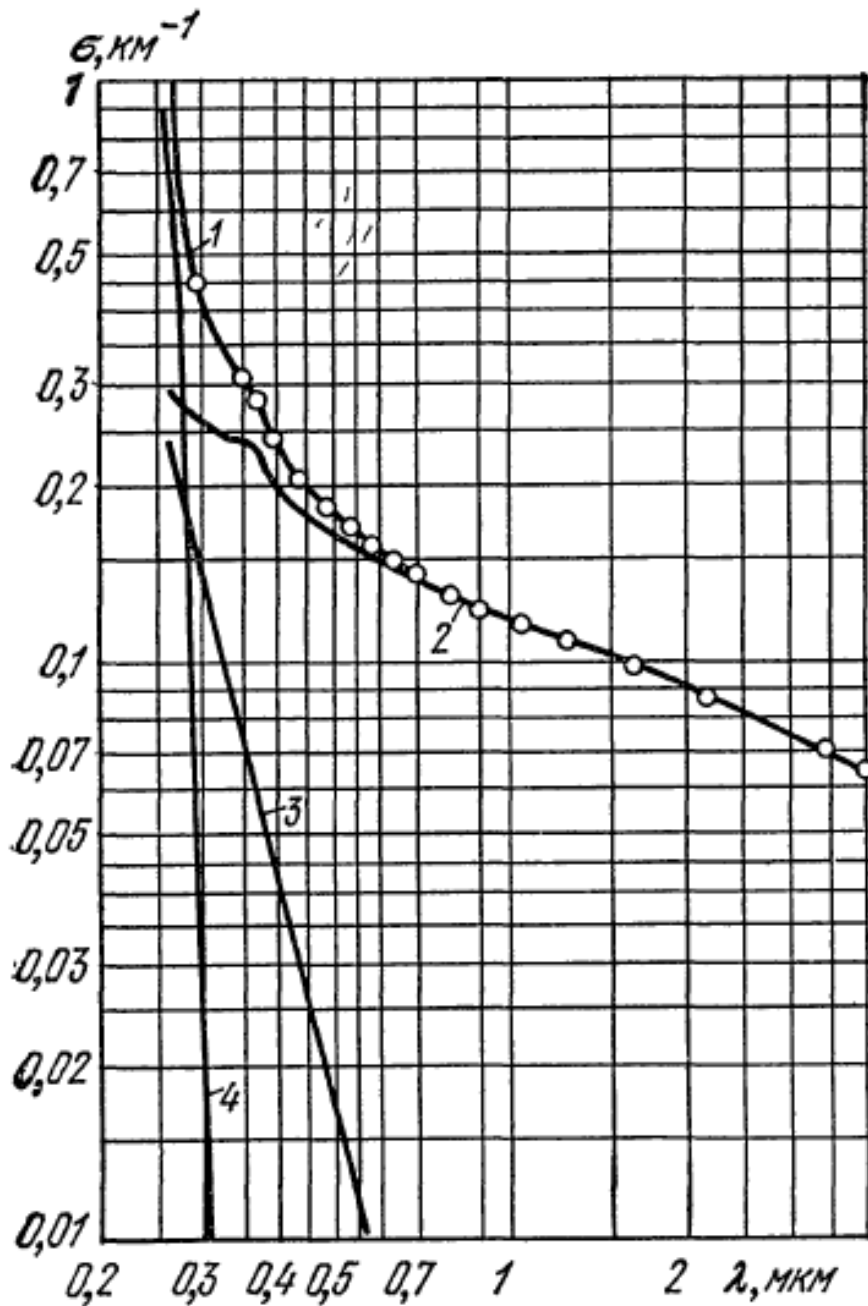


Рисунок 1 - Значения коэффициентов ослабления, рассчитанные для излучения, распространяющегося горизонтально на уровне моря в стандартной прозрачной атмосфере: 1 – суммарный коэффициент ослабления, 2 – рассеяние аэрозолями, 3 – релеевское рассеяние, 4 – поглощение озоном[26]

