

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИНФРАКРАСНОГО ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА

© 2021 г. И. Л. Фуфурин<sup>1\*</sup>, П. Е. Шлыгин<sup>2</sup>, А. А. Позвонков<sup>2</sup>, И. Б. Винтайкин<sup>1</sup>,  
С. И. Светличный<sup>3</sup>, Д. А. Бархатов<sup>2</sup>, О. А. Небритова<sup>1</sup>, А. Н. Морозов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

<sup>2</sup>33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт  
Министерства обороны Российской Федерации, Вольск-18, Россия

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: igfil@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021;  
после доработки 13.04.2021;  
принята в печать 20.04.2021

В работе получена аналитическая зависимость отношения сигнал/шум измеряемых интерферограмм инфракрасного (ИК) фурье-спектрометра от температурного контраста трассы наблюдения, а также физико-химических свойств исследуемого вещества. Получены аналитические зависимости минимально обнаружимых концентраций тестовых веществ от значения температурного контраста. Экспериментально показано, что теоретические оценки минимально обнаружимых концентраций с точностью порядка среднеквадратической ошибки измерения последних соответствуют экспериментальным значениям. Полученные аналитические зависимости позволяют для заданных физико-химических свойств веществ, параметров ИК-фурье-спектрометра и значений температурного контраста оценить минимально обнаружимую концентрацию вещества.

*Ключевые слова:* фурье-спектрометр, инфракрасная спектроскопия, дистанционное зондирование, обнаружение, идентификация.

DOI: 10.31857/S0207401X21100046

### ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная оптическая спектроскопия [1] (инфракрасная абсорбционная спектроскопия [2, 3], фотолюминесценция [4, 5], спектроскопия комбинационного рассеяния света [6, 7], терагерцовая спектроскопия [8], спектроскопия диффузного рассеяния [9, 10]) является мощным и общепризнанным методом исследования структуры и строения химических соединений. Для исследования веществ в газовой фазе как в лабораторных, так и натуральных условиях наиболее распространенным является метод инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии [11]. Лидирующие позиции по чувствительности идентификации веществ занимают методы масс-спектрометрии [12], что крайне важно, например, для биомедицинских приложений, однако необходимость пробоподготовки и значительное время получения спектра не позволяют применять масс-спектрометры для решения задач экспресс-анализа веществ в газовой фазе.

Метод инфракрасной фурье-спектроскопии обладает рядом преимуществ перед другими

спектроскопическими методами, в которых используется разложение в спектр, обусловленных энергетическими выигрышами (выигрыш Жакино и Фелжетта) [2, 11]. Этот метод получил широкое распространение для рутинных лабораторных исследований [13]. Высокая светосила метода позволяет создавать инфракрасные фурье-спектрорадиометры (ИК-ФСР), позволяющие по собственному тепловому излучению вещества зарегистрировать его инфракрасные спектры и, как следствие, провести обнаружение и идентификацию веществ [2, 14, 15]. Дистанционное зондирование является универсальным методом исследования поверхности Земли [16]. Метод дистанционной локализации химических соединений с помощью ИК-фурье-спектроскопии позволяет исследовать атмосферные трассы протяженностью до нескольких километров, однако условия метеонаблюдений оказываются определяющими для чувствительности метода наблюдения [17].

Применение инфракрасных фурье-спектрорадиометров принципиально ограничено эффективностью трассы регистрации спектров, что в

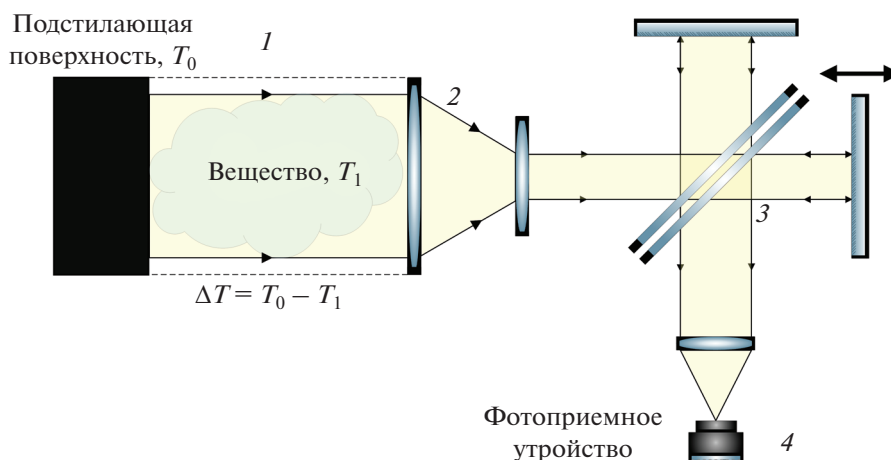


Рис. 1. Принципиальная схема регистрации спектров поглощения исследуемых веществ.

конечном счете определяет чувствительность метода идентификации [2, 18]. Знание минимально необходимого температурного контраста трассы наблюдения для обнаружения и идентификации веществ с заданными физико-химическими свойствами позволит рассчитать параметры ИК-ФСР для требуемых условий измерений. С другой стороны, зная технические характеристики основных ответственных элементов фурье-спектрометра, такие как обнаружительная способность фотоприемника, скорость сканирования и другие, а также физико-химические характеристики вещества (инфракрасный спектр для заданной концентрации, молярная масса, сечение поглощения на заданной длине волны), можно оценить минимально необходимый температурный контраст для идентификации вещества заданной концентрации.

В настоящей статье рассмотрена математическая модель переноса инфракрасного излучения в среде. С учетом данных о форме и положении спектральных линий исследуемого вещества, температурном контрасте трассы наблюдения, а также технических характеристик ИК-ФСР получены оценки для отношения сигнал/шум в регистрируемых спектрах, что напрямую определяет чувствительность метода идентификации. Приведены данные лабораторных и натуральных экспериментов для оценки предложенных моделей.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим схему регистрации спектров пропускания исследуемого вещества, приведенную на рис. 1. Подстилаящая поверхность, излучающая как абсолютно черное тело при температуре  $T_0$ , представляет собой термостабилизированный источник инфракрасного излучения. Исследуемое вещество при температуре  $T_1$  равномерно заполняет весь объем газовой камеры 1 (рис. 1). По-

сле прохождения через исследуемое вещество и через согласующую оптику 2 излучение попадает в интерферометр Майкельсона 3, являющийся ключевым узлом ИК-ФСР. После модуляции ИК-излучение попадает на фотоприемник 4.

Температурный контраст трассы наблюдения  $\Delta T = T_0 - T_1$  представляет собой разность температур подстилаящей поверхности,  $T_0$ , и исследуемого вещества,  $T_1$ , и является интегральной характеристикой потока энергии, который после прохождения через исследуемое вещество попадает в интерферометр, а затем – на фотоприемное устройство.

Запишем уравнение переноса инфракрасного излучения для схемы, показанной на рис. 1:

$$B(\nu) = P(T_0, \nu)e^{-D(\nu)} + P(T_1, \nu)(1 - e^{-D(\nu)}), \quad (1)$$

где  $B(\nu)$  – регистрируемый спектр мощности инфракрасного излучения,  $D(\nu)$  – оптическая плотность исследуемого вещества,  $P(T, \nu)$  – функция Планка энергетической светимости абсолютно черного тела. Выражение для спектрального коэффициента пропускания вещества из (1) запишется в виде [18]:

$$\tau(\nu) = e^{-D(\nu)} = \frac{B(\nu) - P(T_1, \nu)}{P(T_0, \nu) - P(T_1, \nu)}. \quad (2)$$

Тогда формула для определения отношения сигнал/шум  $\eta$  в зарегистрированном спектре запишется в следующем виде [2]:

$$\eta = \frac{\Delta P}{\delta B}, \quad \tau(\nu) = e^{-D(\nu)} = 1 - \frac{1}{\eta}, \quad (3)$$

где  $\delta B$  – среднеквадратичный шум в спектре,  $\Delta P = P(T_0, \nu) - P(T_1, \nu)$  – полезный сигнал в спектре. С учетом (2) и (3), а также уравнения Менделеева–Клапейрона концентрацию вещества, соот-

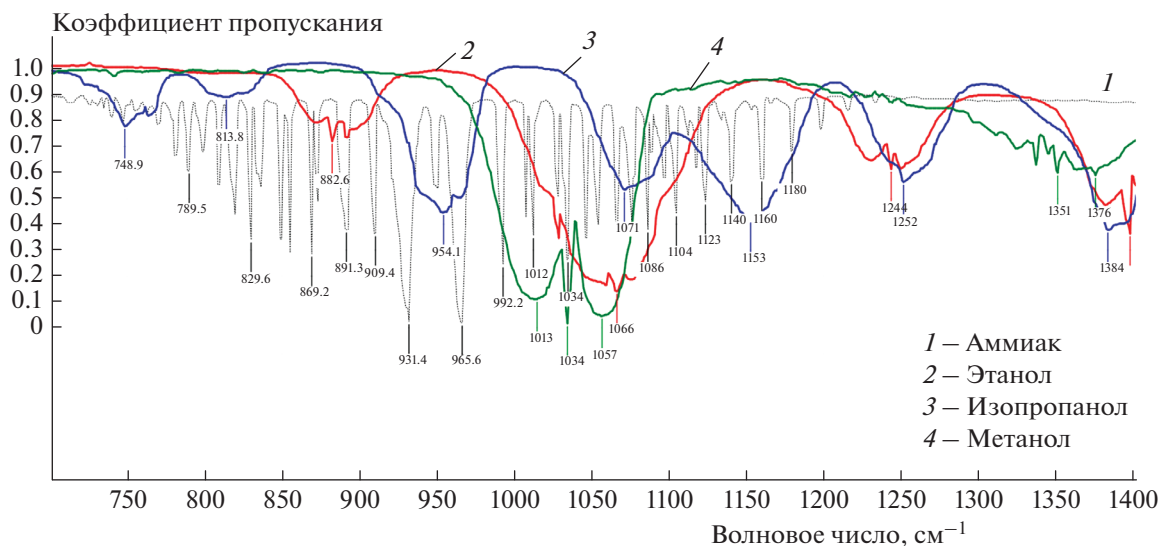


Рис. 2. Спектры пропускания этанола, метанола, изопропанола и аммиака в спектральном окне прозрачности атмосферы при 700–1400  $\text{см}^{-1}$ .

ветствующую измеренному спектру с отношением сигнал/шум  $\eta$ , можно записать как

$$C = -\frac{\mu}{\sigma N_A} \ln\left(1 - \frac{1}{\eta}\right), \quad (4)$$

где  $C$  – массовая концентрация исследуемого вещества,  $\sigma$  – сечение поглощения вещества на заданной длине волны,  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu$  – молярная масса вещества.

Положение и ширина спектральных линий являются характерными признаками каждого отдельного вещества. Далее рассмотрим отношение сигнал/шум в заданной спектральной полосе частот. На рис. 2 приведены спектры пропускания некоторых тестовых летучих веществ, рассмотренных в настоящей работе. Данные получены из открытой базы данных NIST [19].

Среднеквадратичное значение шума,  $\delta W$ , в полосе частот в измеренной интерферограмме фурье-спектрометра определяется как

$$\delta W = \frac{(S_{\text{ФПУ}} \Delta f)^{1/2}}{D^*},$$

где  $S_{\text{ФПУ}}$  – площадь чувствительной площадки фотоприемного устройства,  $\Delta f$  – полоса частотного диапазона полезного сигнала,  $\Delta f = 2V\Delta\nu$ ,  $V$  – скорость движения зеркала интерферометра,  $\Delta\nu$  – ширина диапазона спектра (спектральной линии),  $D^*$  – обнаружительная способность фотоприемника. С учетом зависимости полосы частот от ширины спектральной линии значение среднеквадратического шума можно представить в следующем виде:

$$\delta W = \frac{(S_{\text{ФПУ}} \cdot 2V\Delta\nu)^{1/2}}{D^*}. \quad (5)$$

Выражение для мощности полезного сигнала,  $\Delta W$ , излучаемой в спектральной полосе  $\Delta\nu$ , имеет вид

$$\Delta W = \Delta P \Delta\nu \alpha_{\text{опт}} \beta_\lambda S_{\text{ФПУ}} \frac{\Omega}{2\pi}.$$

Тогда формулу для определения отношения сигнал/шум в зарегистрированной интерферограмме,  $SNR$  (Signal-to-Noise Ratio), можно записать в следующем виде:

$$SNR = \frac{\Delta P \alpha_{\text{опт}} \beta_\lambda \Omega D^* (S_{\text{ФПУ}} \Delta\nu)^{1/2}}{2\pi (2V)^{1/2}}, \quad (6)$$

где  $\alpha_{\text{опт}}$  – среднее значение пропускания интерферометра в целом,  $\beta_\lambda$  – среднее значение спектральной чувствительности фотоприемника,  $\Omega$  – угол видимости (Field of View) фотоприемника. При оптимальном выборе шага интерферограммы, согласно теореме Котельникова, отношение сигнал/шум в интерферограмме и в спектре связаны как  $\eta = SNR / (2N)^{1/2}$ , где  $N$  – число точек в интерферограмме, минимально необходимых для построения спектра заданного спектрального разрешения.

Таким образом, зная параметры фотоприемника, интерферометра, значения температурного контраста наблюдения, а также физико-химические параметры исследуемого вещества, с использованием соотношений (4) и (6) можно оценить минимально обнаружимую концентрацию исследуемого вещества, что является пря-

Таблица 1. Технические характеристики фурье-спектрометра

Характеристика	Единицы измерения	Значение
Линейный размер площадки фотоприемника	мм	0.1
Обнаружительная способность фотоприемника	см · Гц <sup>1/2</sup> /Вт	10 <sup>-10</sup>
Скорость движения подвижного зеркала фотоприемника	см/с	1.0
Среднее значение пропускания интерферометра в целом	—	0.7
Среднее значение спектральной чувствительности фотоприемника	—	0.7
Угловое поле зрения фотоприемника	град	2 × 2

Таблица 2. Значения сечений поглощения тестовых веществ

Вещество	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Молекулярное сечение поглощения, 10 <sup>-19</sup> см <sup>2</sup>
Аммиак	930	4.65
Аммиак	966	5.84
Метанол	1033	3.15
Этанол	1065	2.59
Изопропанол	1155	1.82

мым признаком чувствительности метода идентификации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПРОВЕРОК

В настоящем разделе приведены результаты экспериментальных исследований в лабораторных и природных условиях, полученных для открытых атмосферных трасс. Природные эксперименты проведены в летнее время при условиях, близких к нормальным климатическим. Результаты получены для двух образцов инфракрасных фурье-спектрометров с близкими техническими характеристиками, приведенными в табл. 1.

#### Результаты лабораторных исследований

Рассмотрим экспериментальные результаты определения отношения сигнал/шум в энергетических спектрах для некоторых тестовых веществ, а также зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества от эффективности трассы наблюдения. Все измерения проводились на ИК-фурье-спектрометре, построенном на базе динамического интерферометра Майкельсона, основные технические характеристики которого приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены экспериментально измеренные значения сечений поглощения некоторых веществ.

С помощью двух образцов ИК ФСР, технические характеристики которых приведены в табл. 1, и согласно схеме эксперимента, приведенной на рис. 1, представлены эксперименты по определению

минимально обнаружимых концентраций веществ, а также по экспериментальному определению зависимости отношения сигнал/шум от значения температурного контраста. Температура исследуемого вещества  $T_1$  составляла  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Температура подстилающей поверхности  $T_0$  варьировалась для получения требуемого температурного контраста  $\Delta T$ . На рис. 3 представлены теоретические (метанол, этанол, изопропанол и аммиак) и экспериментальные зависимости (полиэтилентерефталат – ЛАВСАН) приведен-

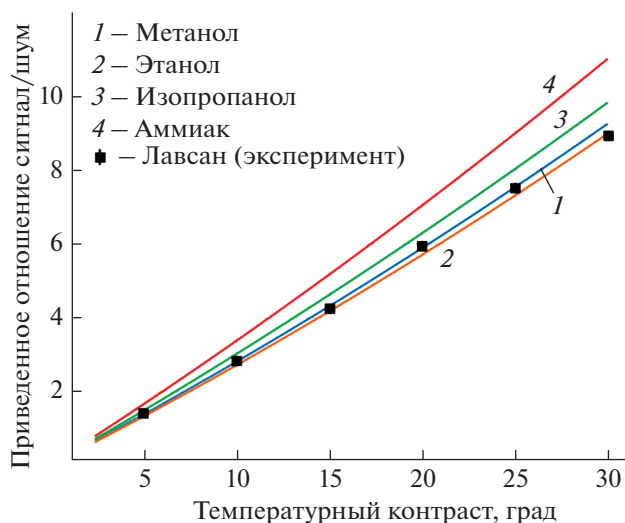
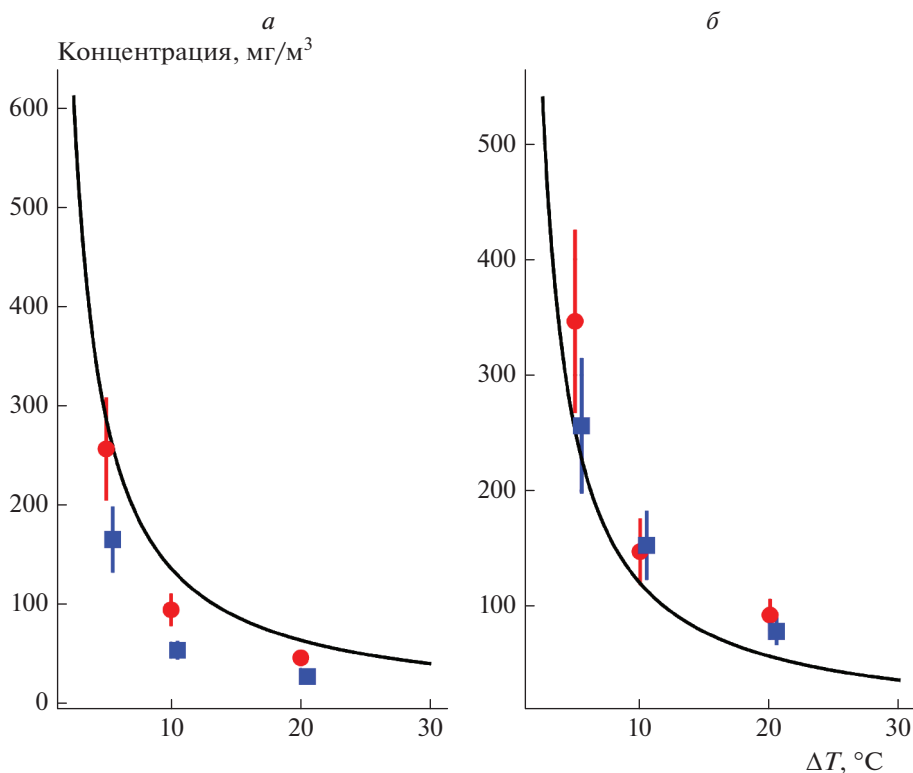


Рис. 3. Зависимость приведенного значения отношения сигнал/шум в спектрах от температурного контраста трассы наблюдения.



**Рис. 4.** Теоретические (сплошная кривая) и экспериментальные (● и ■) зависимости минимально обнаружимой концентрации этанола (а) и изопропанола (б), полученные с использованием двух образцов ФСР, от температурного контраста  $\Delta T$  трассы наблюдения.

ного отношения сигнал/шум  $SNR/\sqrt{\Delta\nu^*}$  ( $\Delta\nu^*$  – ширина характерной спектральной линии вещества на полувысоте) от значения температурного контраста трассы наблюдения  $\Delta T$ .

Соответствие теоретических зависимостей экспериментальным для метанола, этанола, изопропанола и лавсана видно из рис. 3. Некоторое несоответствие зависимостей наблюдается для аммиака ( $NH_3$ ), что обуславливается малой атомной массой вещества и, как следствие, практически на порядок меньшим значением ширины спектральной линии на полувысоте.

На рис. 4 и 5 приведены теоретические и экспериментальные зависимости минимально обнаружимой концентрации от температурного контраста. Из этих рисунков видно соответствие экспериментальных данных расчетным с точностью до среднеквадратичной погрешности измерения концентрации. С учетом (3) ошибки измерения оптической толщины вещества запишутся в виде

$$\delta D = \frac{1}{\eta} (1 + e^{2D})^{1/2}.$$

Тогда с учетом (4) и при условии  $\eta \gg 1$  относительная ошибка определения концентрации запишется в виде

$$\frac{\delta C}{C} = \frac{\sqrt{2}}{\eta}.$$

Для случая  $1/\eta \ll 1$  логарифмическую зависимость в (4) можно разложить в ряд Тейлора, а также представить функцию Планка в виде разложения в степенной ряд. Тогда зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества от температурного контраста трассы наблюдения запишется в явном виде, наиболее удобном для оценки эффективности практического применения фурье-спектрометров:

$$C(\Delta T) = -\frac{\mu \delta B}{\sigma N_A k \Delta T},$$

где  $\delta B$  – среднеквадратическое значение шума в измеряемом спектре,  $k$  – постоянная Больцмана.

#### Результаты натуральных экспериментов

Одним из практических приложений полученных зависимостей является их использование при оценке величины минимально обнаружимой концентрации паров веществ конкретным образцом фурье-спектрометра для заданного температурного контраста на трассе зондирования. Физические константы для индицируемого вещества

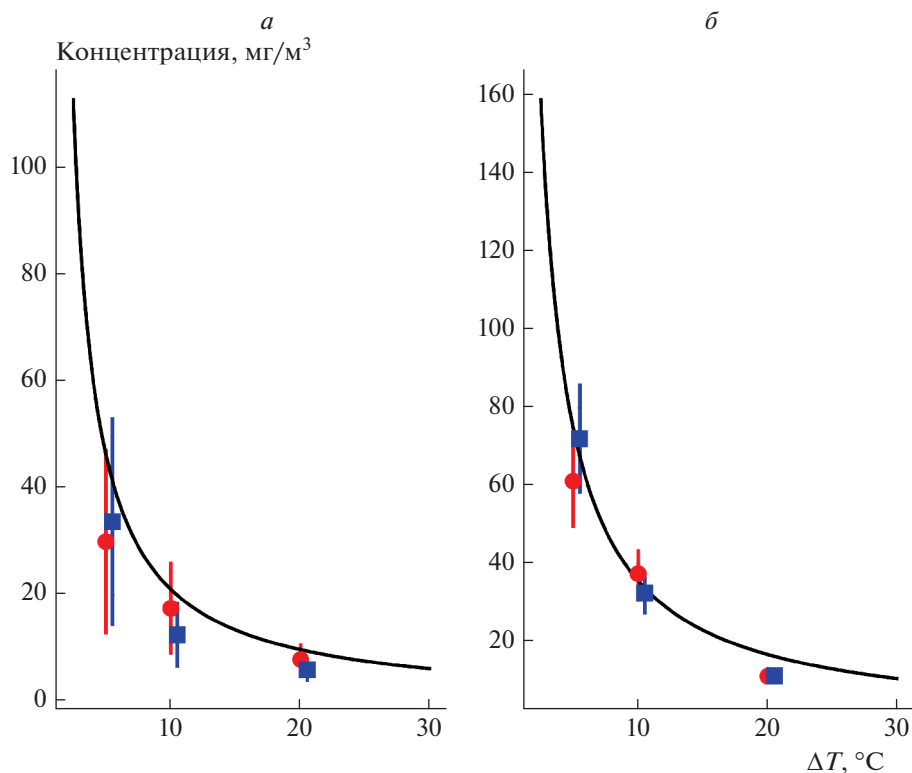


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но в случае аммиака (а) и метанола (б).

определяются по справочным данным, а средне-квадратическое значение шума в измеряемом спектре для используемого образца фурье-спектрометра определяется экспериментально и является практически постоянной характеристикой спектрометра. Эксперимент проводили в летнее время с использованием водного раствора аммиака, диспергируемого в приземном слое атмосферы с соблюдением равномерности распределения в границах площади поля зрения фурье-спектрометра на каждой из заданных дистанций. Результаты натурного эксперимента в полевых условиях представлены в табл. 3. Мы считаем, что порядка 10% аммиака из 20%-ного водного раствора переходит в паровую фазу при диспергировании в условиях натурного эксперимента. Также мы по-

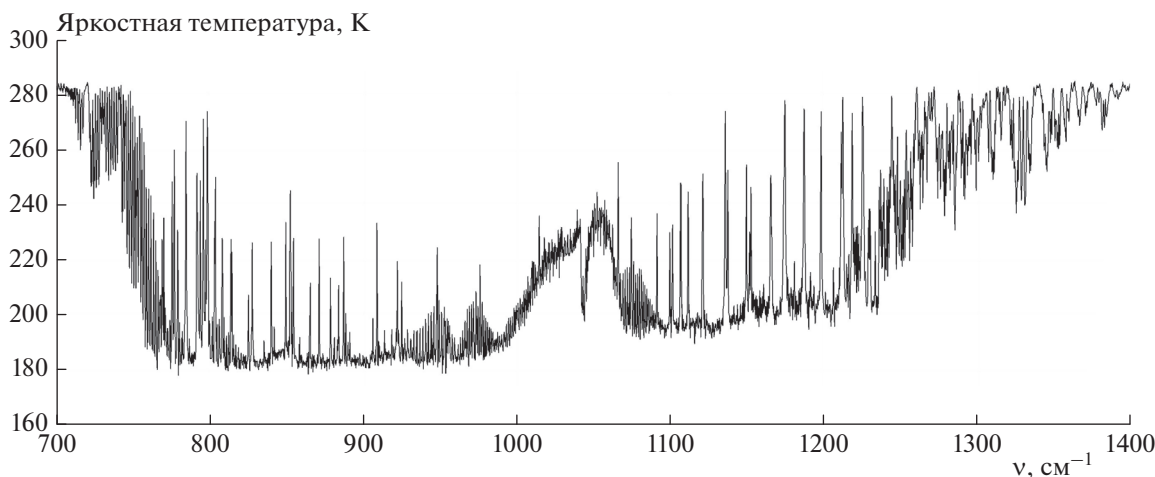
лагаем, что облако вещества заполняет все угловое поле зрения фурье-спектрометра.

Для оценки эффективного температурного контраста трассы контроля использовался портативный пирометр. Необходимо отметить, что угловое поле пирометра значительно шире, чем у рассматриваемого фурье-спектрометра, поэтому полученные значения температурного контраста являются приближенными.

В табл. 3 показано, что наряду с увеличением площади конического поля зрения ИК ФСР не отмечается ожидаемого увеличения количества обнаруживаемого вещества в той же пропорциональности и сохранения постоянного значения интегральной по площади поля зрения концентрации. Это обстоятельство объясняется положе-

Таблица 3. Результаты натурного эксперимента

Дистанция, км	Количество вещества в поле зрения ФСР, г	Диаметр поля зрения ФСР, м	Интегральная концентрация в пересчете на площадь поля зрения ФСР, мг/м <sup>2</sup>	Величина температурного контраста на трассе зондирования, °C
0.5	9.5	18	40	28
1.0	162.5	35	170	7
2.0	325.1	70	85	13



**Рис. 6.** Яркостная температура излучения безоблачного неба при спектральном разрешении  $0.5 \text{ см}^{-1}$  и наблюдении “в зенит” [2]; условия наблюдения:  $T_{\text{возд}} = +12^\circ\text{C}$ , относительная влажность – 20%.

нием линии визирования относительно линии горизонта при локации облака аммиака. В идеальных условиях угол между осью поля зрения фурье-спектрометра и горизонталью над поверхностью грунта ровной экспериментальной площадки при постоянной высоте места образования модельного облака аммиака должен увеличиваться по мере уменьшения расстояния до него. Соответственно, должен монотонно увеличиваться температурный контраст на трассе наблюдения, а значение минимально обнаруживаемой интегральной концентрации в рамках аналитической зависимости должно уменьшаться.

Зависимость угла места трассы определяется топографическими особенностями профиля рельефа местности в границах экспериментальной площадки по направлению к индицируемому веществу. В реальных условиях величина угла наклона трассы зондирования по отношению к линии горизонта зависит от перепада высот уровня местности в точке расположения фурье-спектрометра и на заданной дистанции от него.

В полевых условиях при выборе трасс с подстилающей поверхностью типа “чистое небо” представление спектра в виде планковской функ-

ции практически невозможно из-за сложного спектра трассы (см., например, рис. 6 [2]).

В табл. 4 для температурного контраста  $\Delta T \sim 12\text{--}14^\circ\text{C}$  с учетом равномерного заполнения веществом углового поля зрения ФСР приведены расчетные значения минимально обнаружимых концентраций вещества.

Из табл. 3 и 4 видно соответствие полученных значений интегральных концентраций для протяженности трассы в 2 км. Для остальных типов трасс из-за особенностей рельефа местности и, как следствие, сильного разброса в значениях температурного контраста провести сравнительный анализ не представляется возможным.

С точки зрения дистанционного зондирования лучшими являются трассы типа “чистое небо” при наблюдении в зенит, где разность яркостных температур может достигать величин в  $100^\circ\text{C}$ , а следовательно, и резко возрастает чувствительность метода детектирования веществ. Однако наиболее удобными с точки зрения точного определения яркостного зазора являются подстилающие поверхности типа “гранит”, “песок”, “облачное небо” и т.п. Более того, для этих трасс значимую роль играет применение тепловизионной техники, с помощью которой точность измерения темпера-

**Таблица 4.** Расчетные данные для натурального эксперимента

Дистанция, км	Количество вещества в поле зрения ФСР, г	Диаметр поля зрения ФСР, м	Интегральная концентрация в пересчете на площадь поля зрения ФСР, мг/м <sup>2</sup>
0.5	20.3	18	85
1.0	81.3	35	85
2.0	325.1	70	85

туры в диапазоне 7–12 мкм достигает значения, составляющего 30–50 мК.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена экспериментальная методика обнаружения и идентификации веществ с помощью инфракрасной фурье-спектроскопии. Получена теоретическая зависимость отношения сигнал/шум в регистрируемых интерферограммах и спектрах от температурного контраста трассы наблюдения. Полученные зависимости соответствуют экспериментальным значениям. Теоретически получена температурная зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества, которая определяется условиями регистрации, техническими характеристиками интерферометра и физико-химическими свойствами вещества. Полученные аналитические зависимости с точностью до ошибки восстановления концентраций соответствуют экспериментальным данным. Получена аппроксимационная зависимость минимально обнаружимой концентрации вещества от температурного контраста трассы наблюдения, что позволяет оценить возможность применения фурье-спектрометров для детектирования заданного количества вещества в определенных условиях наблюдения. В ходе натурных экспериментов получены зависимости обнаруженных интегральных концентраций от длины трассы наблюдения. С учетом топографических особенностей профиля рельефа местности на линии трассы наблюдения показана возможность применения полученных зависимостей для оценки минимально обнаружимых концентраций веществ.

Работа была поддержана Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (регистрационный номер АААА-А18-118112290069-6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980.
2. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрорадиометрии. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 2014.
3. Armerding W., Spiekermann M., Walter J. et al. // Appl. Opt. 1996. V. 35. P. 4206.
4. Бункин Н.Ф., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С. и др. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. 2019. № 1. С. 48.
5. Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Лобанов А.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 29; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18080149>
6. Винтайкин И.Б., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 20; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100118>
7. Бабенко В.А., Бункин Н.Ф., Сычев А.А. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 5. С. 782.
8. Gavidush A.A., Chernomyrdin N.V., Malakhov K.M. et al. // J. Biomed. Opt. 2019. V. 24. № 02. P. 1.
9. Голяк И.С., Морозов А.Н., Светличный С.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070057>
10. Fufurin I.L., Tabalina A.S., Morozov A.N. et al. // Opt. Eng. 2020. V. 59. № 6. P. 1.
11. Вагин В.А., Гершун М.А., Жижин Г.Н., Тарасов К.И. Светосильные спектральные приборы / Под ред. Тарасова К.И. М.: Наука, 1988.
12. Иванов Д.Г., Пеков С.И., Бочаров К.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39 № 6. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060035>
13. Apolonski A., Roy S., Lampe R. et al. // Appl. Opt. 2020. V. 59. № 17. P. E36.
14. Дворук С.К., Кочиков И.В., Морозов А.Н. и др. // Опт. журн. 2000. Т. 67. № 3. С. 37.
15. Кочиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И. и др. // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. № 5. С. 743.
16. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030055>
17. Зуев В.Е., Зуев В.В. Атмосферная оптика. Т. 8. Дистанционное оптическое зондирование атмосферы. С-Пб.: Гидрометеиздат, 1992.
18. Кочиков И.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. // Компьют. опт. 2012. Т. 36. № 4. С. 554.
19. Linstrom P. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database. 1997. V. 69.