

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 681.785.574; 543.421.422

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИЧЕСКОГО ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА  
ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ОТКРЫТОЙ АТМОСФЕРЕ

© 2021 г. И. Б. Винтайкин<sup>1,2</sup>, И. С. Голяк<sup>1,2\*</sup>, П. А. Королев<sup>2</sup>,  
А. Н. Морозов<sup>1,2</sup>, С. Е. Табалин<sup>1,2</sup>, Л. Н. Тимашова<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Центр прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

\*E-mail: [iliyagol@mail.ru](mailto:iliyagol@mail.ru)

Поступила в редакцию 26.03.2020;

после доработки 13.05.2020;

принята в печать 20.05.2020

Одной из актуальных задач спектроскопии инфракрасного излучения является дистанционное обнаружение, идентификация и определение наличия загрязняющих веществ в открытой атмосфере. Для решения этой задачи предложено использовать статические ИК-фурье-спектрометры, которые за счет отсутствия подвижных элементов обладают большой стабильностью и небольшими габаритами. Приведено описание разработанного и созданного экспериментального макета статического фурье-спектрометра для регистрации и анализа газовых соединений. Для проверки работоспособности макета проведены эксперименты по регистрации и восстановлению спектров инфракрасного поглощения тестового пленочного имитатора (лавсан) тестовых веществ (метанол, аммиак) в газовой фазе при температурном контрасте 20 °С и натурные испытания на открытой трассе при температурном контрасте 5–10 °С. Полученные результаты подтверждают возможность применения разработанного макета СФС для регистрации ИК-спектров поглощения химических соединений в открытой атмосфере.

**Ключевые слова:** инфракрасная спектроскопия, статический фурье-спектрометр, панорамный фурье-спектрометр, двумерные интерференционные картины, мониторинг атмосферы.

DOI: 10.31857/S0207401X21050137

## ВВЕДЕНИЕ

Для исследования химического состава веществ можно использовать различные методы, которые основаны на регистрации и анализе спектров комбинационного рассеяния света, люминесценции, инфракрасных спектров и т.д. [1–8]. Инфракрасная (ИК) спектроскопия широко применяется для исследования межмолекулярных взаимодействий, исследования структуры и состава химических соединений, в кинетических исследованиях химических реакций и т.д. [9–11]. Одна из задач, которая решается с использованием ИК-спектроскопии, связана с идентификацией химических веществ на открытых трассах наблюдения [9]. При этом анализ химического состава может проводиться как при применении активной подсветки ИК-излучением, так и при пассивном способе измерения – использовании собственного теплового излучения окружающей среды и топографических объектов.

Спектры ИК-излучения обычно регистрируются с применением динамических фурье-спек-

трорадиометров (ФСР) [9]. При этом ФСР, как правило, разрабатываются для работы в окнах прозрачности атмосферы. Наиболее перспективным является спектральный диапазон 7–13 мкм, для которого совмещены окно прозрачности атмосферы и максимум собственного излучения тел при естественных температурах атмосферы.

В настоящее время применяются серийно выпускаемые ФСР: JSLSCAD (ERDEC, США), RAM 2000 (EDO Corp., США), EM 27 (Bruker, Германия), ПХРДД-2 и ПХРДД-3 (ЦПФ МГТУ, Россия). Эти спектрометрические системы представляют собой одноканальные системы, работающие в небольшом угловом поле.

Также усилия разработчиков направлены на создание панорамных ИК-ФСР, позволяющих одновременно, за один скан или путем построчного сканирования, создать картину распределения облака исследуемого вещества в пространстве. Путем совмещения видео, тепловизионного и спектрального каналов и совместной обработки данных разрабатываются гиперспектральные при-

боры. Среди панорамных ИК-ФСР можно выделить приборы: PORTNOS (Block Engineering, США), HyperCam (Telops, Канада), iMCAD (Mesh Inc., США), SIGIS2 и HI90 (Bruker, Германия, США), ПХРД-4 (ЦФФ МГТУ, Россия).

Альтернативой использованию динамических фурье-спектрометров (ДФС) может стать применение статических фурье-спектрометров (СФС), в которых развертка интерференционной картины осуществляется в пространстве, а не во времени. Разработка таких спектрометров стала возможна с появлением многоэлементных фотоприемных устройств, в качестве которых могут использоваться микроболометрические матрицы, работающие при комнатной температуре. Фоточувствительный материал в таких приемниках – аморфный кремний ( $\alpha$ -Si) или оксид ванадия. Другим вариантом является применение охлаждаемых до температуры жидкого азота криогенных матриц на основе тройного соединения кадмий–ртуть–теллур.

Разработке экспериментальных макетов СФС посвящены работы [12–17]. Для построения макета СФС может использоваться схема на основе двухзеркального интерферометра [12], интерферометра Маха–Цандера (Mach–Zehnder) [13], двулучепреломляющего интерферометра [14], статического интерферометра Майкельсона (Michelson) [15–17]. В настоящей работе представлен макет статического фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона [15–17], предназначенный для регистрации ИК-спектров поглощения газов в открытой атмосфере.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МАКЕТ

Макет статического фурье-спектрометра построен на базе интерферометра Майкельсона, в котором за счет взаимного наклона зеркал возникает разность хода лучей в двух плечах интерферометра, что приводит к формированию интерференционной картины.

Оптическая схема разработанного экспериментального макета показана на рис. 1 и состоит из осветительной системы 1, которая предназначена для формирования потока излучения на входе статического интерферометра 2, и проекционного объектива 3, который формирует изображение двумерной интерференционной картины в плоскости фотоприемного устройства (ФПУ) 4. Система была рассчитана так, что в вертикальном сечении происходит формирование интерференционной картины, а в горизонтальном – она обеспечивает регистрацию излучения в восьми секторах с угловым полем каждого сектора  $3 \times 1.8$  град. Таким образом, система обеспечивает одновременную регистрацию сигнала в угловом поле  $3 \times 14$  град, что дает возможность в режиме реального времени осуществлять пространственное слежение за

исследуемым объектом, а макет отнести к классу панорамных фурье-спектрометров.

Осветительная система 1 состоит из трех цилиндрических линз и одного зеркала, которое позволяет изменять направления оптической оси системы. В вертикальном сечении осветительная система 1 работает как телескоп с коэффициентом углового увеличения равным трем, а оптическую силу имеют линзы 1.1, 1.2 (рис. 1). Входной угловой размер источника – 3 град. В горизонтальном сечении, в котором осуществляется пространственное сканирование по восьми секторам, оптическую силу имеет линза 1.3 (рис. 1).

Светоделитель 2.3 и опорные зеркала 2.1, 2.2 являются основными элементами интерферометра 2 и предназначены для формирования двумерной интерференционной картины. Светоделитель 2.3 включает в себя компенсатор, который предназначен для выравнивания оптической разности хода интерферирующих пучков разных длин волн.

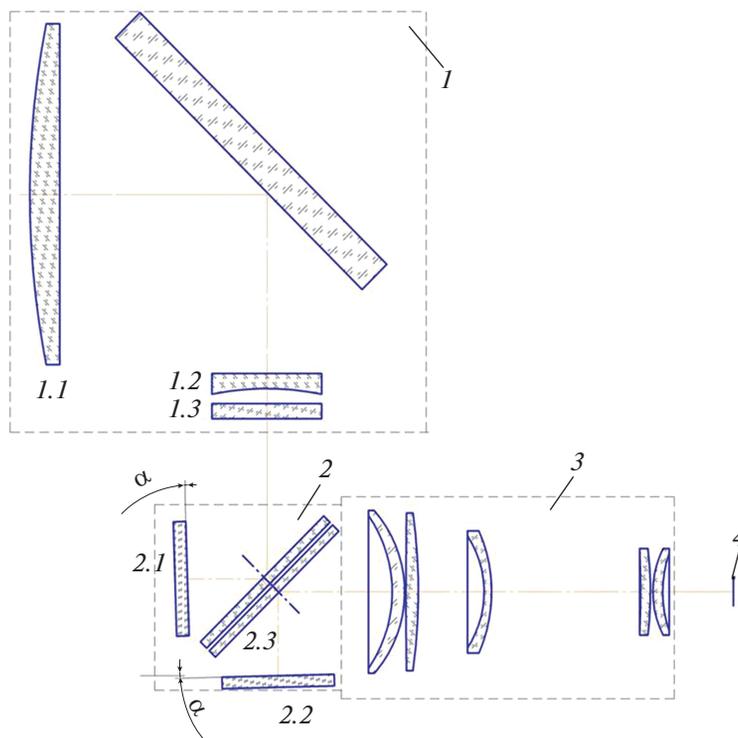
Излучение, входящее в интерферометр, делится светоделителем 2.3 на два когерентных потока: отраженный и прошедший. Отраженный пучок падает на зеркало 2.1, отражается от него и идет под небольшим углом в обратном направлении. После прохождения через светоделитель 2.3 отраженный пучок направляется проекционным объективом 3 на матричный приемник излучения. Проекционный объектив состоит из пяти сферических линз.

Прошедший поток отражается от юстируемого зеркала 2.2 и направляется назад на светоделитель 2.3. После отражения на нем излучение также направляется проекционным объективом 3 на матричный приемник 4. Таким образом, на зеркалах интерферометра 2.1, 2.2 формируется двумерная интерференционная картина, которая с помощью проекционного объектива 3 переносится в плоскость ФПУ 4 (микроболометрического приемника). В вертикальной плоскости матрицы происходит развертка интерферограммы, а в горизонтальной – распределение угловых полей по восьми сечениям, где каждому сечению сопоставляется 60 строк ФПУ.

Период интерференционной картины и число регистрируемых интерференционных полос определяются суммарным значением угла наклона зеркал. Максимальное спектральное разрешение  $\delta\nu$  статического фурье-спектрометра определяется числом регистрируемых интерференционных полос на ФПУ [18, 19] и вычисляется как

$$\delta\nu = \frac{\nu}{R_0},$$

где  $R_0$  – разрешающая способность,  $\nu$  – волновое число.



**Рис. 1.** Оптическая схема статического фурье-спектрометра: 1 – осветительная система (линзы 1.1–1.3), 2 – статический интерферометр (2.1, 2.2 – опорные зеркала, 2.3 – светоделитель), 3 – проекционный объектив, 4 – плоскость ФПУ (микроболометрическая матрица).

Регистрация интерференционной картины осуществляется с использованием матричного микроболометрического приемника ХТМ640 фирмы Xenics (Бельгия) с форматом изображения  $640 \times 480$ , что обеспечивает спектральное разрешение при регистрации двухсторонней интерференционной картины, равное  $10 \text{ см}^{-1}$ . В настоящее время применяются микроболометрические приемники с числом элементов  $1024 \times 768$  (Atom 1024 фирмы Sofradir, Франция). Их использование в СФС в качестве регистрирующего элемента позволит увеличить спектральное разрешение почти в два раза, до  $6 \text{ см}^{-1}$ .

Углы наклона  $\alpha$  отражающих граней интерферометра рассчитывались по следующей формуле при условии, что на ширину одной полосы приходится не менее двух фоточувствительных элементов при  $\nu = 1400 \text{ см}^{-1}$ :

$$\alpha = \lambda/4ml = 0.8^\circ,$$

где:  $l$  – размер фоточувствительного элемента;  $m$  – коэффициент, учитывающий критерий восстановления интерференционных полос в соответствии с теоремой Котельникова, равный 2.

Максимальный угол расходимости пучка лучей на входе в интерферометр ограничен следующим соотношением [18, 19]:

$$\varphi \leq \sqrt{2/R_0},$$

где  $R_0$  – теоретическая разрешающая способность фурье-спектрометра. При спектральном разрешении  $10 \text{ см}^{-1}$  значение максимального угла равняется  $\pm 6^\circ$ . Основные характеристики разработанного макета и используемого микроболометрического приемника (ФПУ) приведены в табл. 1, 2.

**Таблица 1. Технические параметры ИК-СФС**

Параметр	Значение параметра
Рабочий спектральный диапазон, мкм	8–13
Спектральное разрешение, $\text{см}^{-1}$	10
Поле зрения в горизонтальном сечении, град	14
Поле зрения в вертикальном сечении, град	3

Таблица 2. Технические параметры матричного ФПУ

Параметр	Значение параметра
Материал фоточувствительного элемента	$\alpha$ -Si
Спектральный диапазон, мкм	8–14
Размер элемента, мкм	17
Число элементов (формат изображения), пиксель	640 × 480
Температурная чувствительность (NETD), мК	80
Частота измерений, Гц	50

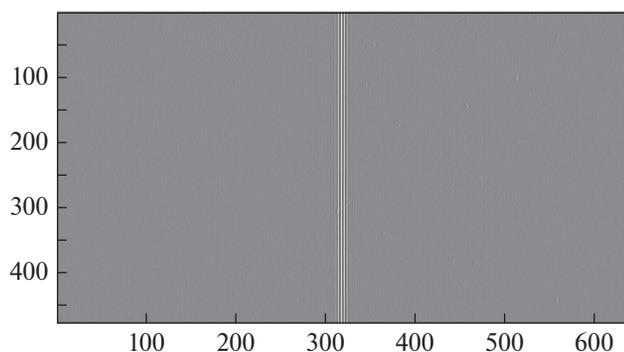
*Примечание:* Температурная чувствительность (NETD, Noise Equivalent Temperature Difference) равная минимальной эквивалентной шуму разности температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С применением разработанного макета СФС были получены тестовые двумерные интерференционные картины излучения абсолютно черного тела (АЧТ) и зарегистрированы спектры поглощения веществ в газообразной фазе. Пример регистрируемой интерференционной картины излучения АЧТ приведен на рис. 2. Полученная интерференционная картина приведена после процедуры устранения неравномерности фоновой засветки. На рис. 2 фотоприемная матрица развернута на  $90^\circ$  по отношению к реальному физическому ее расположению в СФС.

Приведенная интерференционная картина имеет ярко выраженный максимум, положение которого соответствует 320-му элементу ФПУ. Искривления формы интерференционных полос не наблюдается, что указывает на отсутствие перекосов в оптической системе и оптических искажений [20, 21].

На рис. 3 показана интерферограмма, полученная при регистрации излучения АЧТ. Она рассчита-



**Рис. 2.** Пример регистрируемой двумерной интерференционной картины излучения АЧТ. Числа по осям – номера элементов ФПУ.

на путем суммирования 60-ти центральных строк в интерференционной картине приведенной на рис. 2. Интерферограмма имеет симметричный вид с выраженным центральным максимумом, который соответствует нулевой оптической разности хода, и уменьшающейся амплитудой сигнала при увеличении разности хода между плечами интерферометра. Рассчитанное значение отношения сигнал/шум для приведенной интерферограммы равно 494.

Анализ веществ часто проводится при небольшом температурном контрасте и на больших расстояниях, когда уровень шума сопоставим с уровнем сигнала. Для увеличения отношения сигнал/шум проводилось дополнительное усреднение изображений по 50-ти кадрам, что позволяло увеличить отношение сигнал/шум в несколько раз. Так, при дополнительном усреднении по 50-ти интерферограммам излучения АЧТ, значение отношения сигнал/шум возрастает до 1460.

С помощью разработанного экспериментального макета СФС были зарегистрированы спектры пропускания лавсана и тестовых веществ в газообразной фазе. Эксперименты по регистрации спектров поглощения газов проводились в газовой камере при температурном контрасте  $20^\circ\text{C}$ , время регистрации интерференционной картины – 2 с.

Для получения ИК-спектров использовалось дискретное фурье-преобразование [22, 23] без применения фазовой коррекции [9]. Далее осуществлялась нормировка спектров на фоновую составляющую.

Для подтверждения правильности получения и восстановления ИК-спектров поглощения, зарегистрированных с помощью экспериментального макета СФС, осуществляется сравнение с эталонными ИК-спектрами, снятыми на ДФС. Спектральное разрешение ДФС составляло  $\delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 4 представлено сравнение зависимости спектрального коэффициента пропускания,  $T(\nu)$ ,

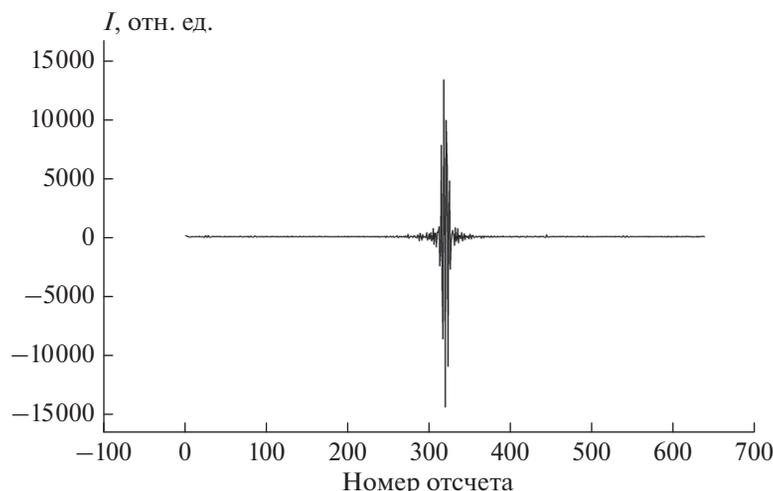


Рис. 3. Интерферограмма излучения АЧТ.

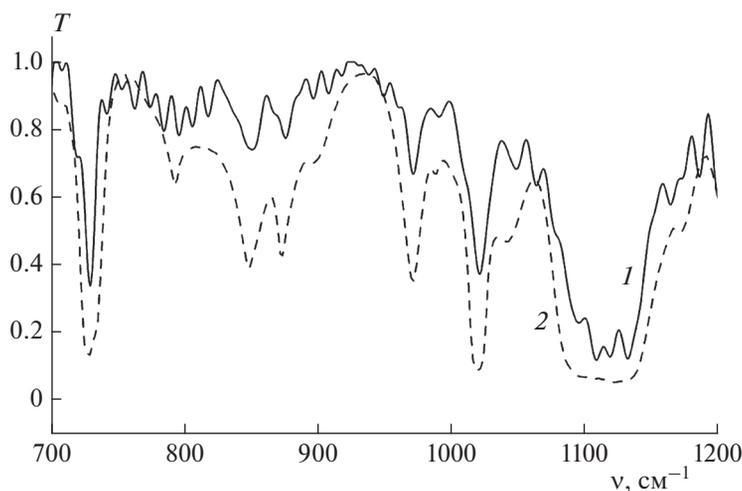


Рис. 4. Сравнение нормированного экспериментального спектра лавсана (тестовый имитатор), зарегистрированного на СФС (1), с эталонным спектром поглощения лавсана из базы данных (2).

полиэтилентерефталата (лавсан) (1) при температурном контрасте 20°C с эталонным спектром лавсана из базы данных (2).

Анализ приведенных на рис. 4 спектров показывает, что они не совпадают точно. В экспериментальном спектре лавсана присутствует шумовая компонента и небольшой сдвиг волновых чисел. В полученном спектре поглощения присутствуют характерные линии при волновых числах 970, 1019 см<sup>-1</sup> и широкая линия при 1113 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют положению линий в эталонном спектре поглощения лавсана. Эти пики указывают на валентные колебания связи С–О, присутствующие в тестовом имитаторе – полиэтилентерефталате. Максимальное значение уровня шума наблюдается в областях длин волн 700–850 см<sup>-1</sup> и

1100–1200 см<sup>-1</sup> и немного уменьшается при приближении к частоте 1000 см<sup>-1</sup>. Среднее значение уровня шума во всем спектре равняется 0.05, а рассчитанное значение отношения сигнал/шум в нормированном спектре лавсана равняется 17.6.

На рис. 5 приведен график спектрального коэффициента пропускания метанола (1) при температурном контрасте 20°C в сравнении с эталонным (2). На графике присутствует основная широкая линия при волновом числе 1060 см<sup>-1</sup>, которая соответствует эталонному. Шумовая компонента немного изменяет вид зарегистрированного спектра, но форма зарегистрированного спектра соответствует форме эталонного. Для спектра поглощения этанола наблюдается похожая ситуация: значение шума оказывается минимальным при 1000 см<sup>-1</sup> и на

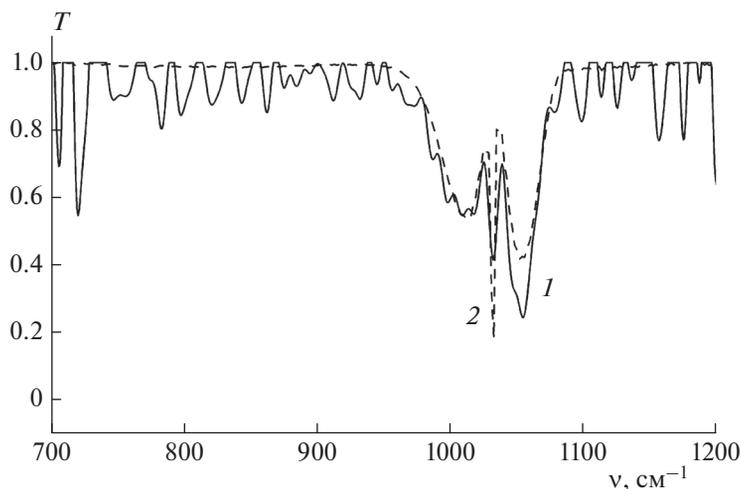


Рис. 5. Сравнение нормированного экспериментального спектра метанола, зарегистрированного на СФС (1), с эталонным спектром поглощения метанола из базы данных (2).

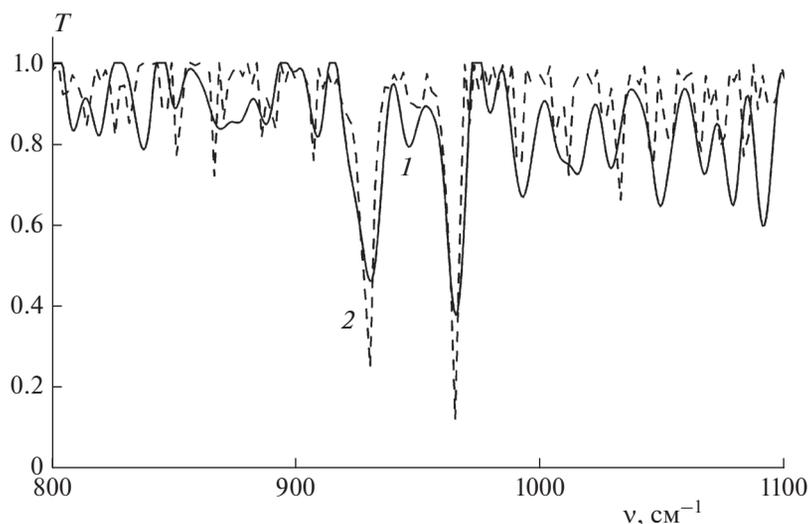


Рис. 6. Сравнение нормированного экспериментального спектра аммиака, зарегистрированного на СФС (1), с эталонным спектром поглощения аммиака из базы данных (2).

чинает увеличиваться при приближении к краям спектра. Рассчитанное значение отношения сигнал/шум в нормированном спектре метанола составляет 12.5.

График спектрального коэффициента пропускания аммиака (1) при температурном контрасте  $20^\circ\text{C}$  в сравнении с эталонным (2) изображен на рис. 6. В полученном спектре (1) присутствуют две основные линии поглощения при волновых числах  $931$  и  $960\text{ см}^{-1}$ , положение которых совпадает с положением линий в эталонном спектре. Спектральная ширина основных линий составляет  $\delta\nu = 10\text{ см}^{-1}$ , что соответствует расчетному значению спектрального разрешения макета СФС.

С использованием разработанного макета ИК-СФС были проведены полевые испытания по обнаружению паров тестовых веществ в открытой атмосфере при наблюдении их на фоне неба и температурном контрасте  $5\text{--}10^\circ\text{C}$ . Результат дистанционного измерения паров аммиака при распылении 20%-го раствора аммиака приведен на рис. 7. Из этого рисунка видно, что на экспериментальном спектре хорошо просматриваются спектральные линии и полосы паров регистрируемых веществ. Положение основных линий поглощения  $\nu = 931\text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 960\text{ см}^{-1}$  в зарегистрированном спектре аммиака (1) совпадает с положением линий поглощения в эталонном спектре аммиака (2).

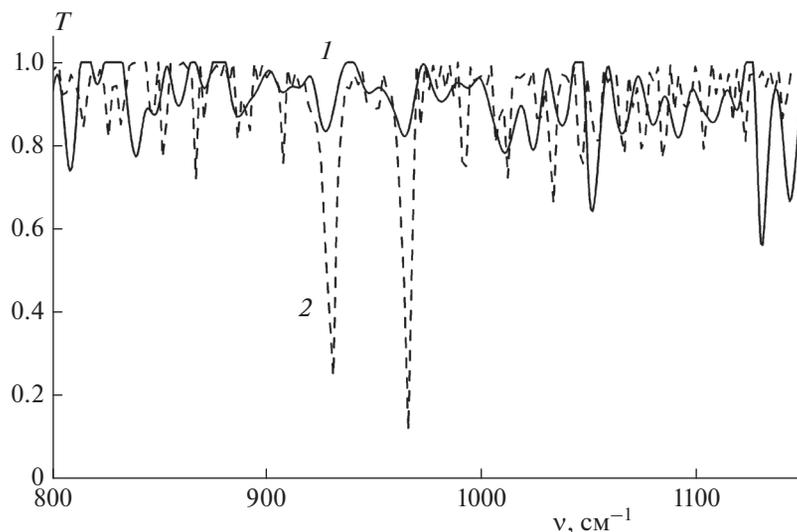


Рис. 7. Сравнение нормированного экспериментального спектра аммиака, измеренного на расстоянии 1000 м (1), с эталонным спектром поглощения аммиака из базы данных (2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан разработанный экспериментальный макет на базе статического фурье-спектрометра. Макет позволяет регистрировать ИК-спектры поглощения в диапазоне 800–1250 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 10 см<sup>-1</sup>.

С применением разработанного макета зарегистрированы интерференционные картины излучения АЧТ; получены и восстановлены спектры тестового объекта (лавсан) и тестовых химических соединений (метанол и аммиак). Регистрацию тестовых веществ проводили в газовой камере при температурном контрасте 20 °С и в открытой атмосфере при контрасте 5–10 °С. Проведено сравнение с эталонными ИК-спектрами поглощения веществ, которые были зарегистрированы на спектрометре с лучшим спектральным разрешением, и показано их качественное совпадение. Полученные экспериментальные результаты подтверждают возможность использования разработанного макета СФС для регистрации ИК-спектров поглощения химических соединений при решении задачи мониторинга воздушной среды в открытой атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-29-06009 мк).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith E., Dent G.* Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. Chichester (England): John Wiley & Sons, 2005.

2. *Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И.* Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972.

3. *Голяк И.С., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалина А.С., Фуфури И.Л.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 3.

4. *Голубков Г.В., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А., Голубков М.Г.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 47.

5. *Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Палкина Л.А., Васильев А.А. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 49.

6. *Голяк И.С., Есаков А.А., Васильев Н.С., Морозов А.Н.* // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 6. С. 990.

7. *Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 3.

8. *Неделько В.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л., Ларинова Т.С., Чапышев С.В., Захаров В.В.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 36.

9. *Морозов А.Н., Светличный С.И.* Основы фурье-спектрометрии. М.: Наука, 2014.

10. *Griffiths P.R., De Haseth J.A., Winefordner J.D.* Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd edition. Hoboken, NJ (USA): Wiley, 2007.

11. *Kauppinen J., Partanen J.* Fourier Transforms in Spectroscopy. Berlin: John Wiley & Sons, 2001.

12. *Winters D.G., Schlup P., Bartels R.A.* // Opt. Express. 2007. V.15. № 3. P. 1361.

13. *Junttila M.L., Kauppinen J., Ikonen E.* // J. Opt. Soc. Amer. 1991. V. 8. № 9. P. 1457.

14. *Kudenov M.W., Miskiewicz M.N., Escuti M.J., Dere-niak E.L.* // Opt. Lett. 2012. V. 37. № 21. P. 4413.

15. *Schardt M., Murr P.J., Rauscher M.S., Tremmel A.J., Wiesent B.R., Koch A.W.* // Opt. Express. 2016. V. 24. № 7. P. 7767.

16. *Винтайкин И.Б., Васильев Н.С., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Есаков А.А., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е., Фуфуруин И.Л.* // Изв. РАН. Энергетика. 2016. № 6. С. 144.
17. *Васильев Н.С., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Есаков А.А., Морозов А.Н., Табалин С.Е.* // ПТЭ. 2015. № 1. С. 181.
18. *Белл Р.Дж.* Введение в фурье-спектроскопию. Пер. с англ. М.: Мир, 1975.
19. *Стюард И.Г.* Введение в фурье-оптику. Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
20. *Балашов А.А., Вагин В.А., Голяк Ил.С., Морозов А.Н., Нестерук И.Н., Хорохорин А.И.* // Физические основы приборостроения. 2017. Т. 6. № 3. С. 83.
21. *Sheaehen T.P.* // Appl. Opt. 1974. V. 13. № 12. P. 2907.
22. *Васильев Н.С., Винтайкин И.Б., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Кочкиков И.В., Фуфуруин И.Л.* // Компьютерная оптика. 2017. Т. 41. № 5. С. 626.
23. *Глаголев К.В., Голяк Иг.С., Голяк Ил.С., Есаков А.А., Корниенко В.Н., Кочкиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е.* // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 486.