



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: Nauki ścisłe i przyrodnicze

DYSCYPLINA: Nauki fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Laserowa spektroskopia gazów z użyciem
antyrezonansowych światłowodów z pustym rdzeniem
oraz detekcji heterodynowej**

mgr inż. Grzegorz Gomółka

Promotor:

dr hab. inż. Michał Nikodem, prof. uczelni

Promotor pomocniczy:

-

Słowa kluczowe: laserowa detekcja gazów, spektroskopia laserowa, światłowodowe czujniki gazów, światłowody z pustym rdzeniem, światłowody antyrezonansowe, detekcja heterodynowa.

WROCŁAW 2024

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	5
2. Właściwości absorpcyjne gazów	7
2.1. Absorpcja światła przez cząsteczki gazu.....	7
2.1.1. Prawo Lamberta-Beera.....	8
2.2. Linie absorpcyjne gazów. Mechanizmy poszerzenia linii widmowych.....	9
2.2.1. Naturalne poszerzenie linii.....	9
2.2.2. Poszerzenie dopplerowskie.....	10
2.2.3. Poszerzenie spowodowane ciśnieniem (kolizyjne).....	10
2.2.4. Profil Voigta.....	11
2.3. Widma absorpcyjne gazów.....	12
2.3.1. Widma rotacyjne.....	12
2.3.2. Widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne.....	13
2.3.3. Widma elektronowe.....	15
3. Laserowa spektroskopia absorpcyjna gazów w podczerwieni	17
3.1. Spektroskopia absorpcyjna z użyciem przestrajalnych diod laserowych (TDLAS).....	18
3.1.1. Bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna (DAS).....	19
3.1.2. Spektroskopia modulacji długości fali (WMS). Detekcja fazoczuła.....	21
3.2. Światłowody z pustym rdzeniem w laserowej spektroskopii gazów.....	26
3.2.1. Rodzaje światłowodów z pustym rdzeniem.....	27
3.2.2. Przegląd zastosowań światłowodów z pustym rdzeniem w laserowej detekcji gazów.....	30
4. Nowe zastosowania technik absorpcyjnych do detekcji gazów we włóknach antyrezonansowych z pustym rdzeniem	34
4.1. Spektroskopia TDLAS metanu w średniej podczerwieni z użyciem lasera ICL oraz światłowodu AR-HCF.....	34
4.1.1. Spektroskopia DAS metanu oraz pary wodnej we włóknie AR-HCF.....	36
4.1.2. Wpływ długości światłowodu AR-HCF na jakość, czułość i szybkość detekcji metanu.....	37
4.1.3. Efekty związane z wykorzystaniem wysokiego ciśnienia do pompowania gazu do wnętrza światłowodów hollow-core.....	39
4.1.4. Pomiar wariancji Allana – ocena stabilności i limitu detekcji układu.....	40
4.1.5. Długoczasowe atmosferyczne pomiary pary wodnej oraz metanu we włóknie AR-HCF.....	42
4.1.6. Podsumowanie podrozdziału.....	44
4.2. Rozwiązania problemów związanych z laserową detekcją gazów w światłowodach z pustym rdzeniem.....	46
4.2.1. Metoda szczelnego łączenia światłowodów AR-HCF z konwencjonalnymi włóknami przy jednoczesnej możliwości łatwego napełniania ich gazem.....	46
4.2.2. Wielosegmentowy układ do detekcji gazów w AR-HCF o zredukowanym czasie odpowiedzi.....	48
4.2.3. Pomiary kształtu linii absorpcyjnych w warunkach gradientu ciśnienia na długości światłowodu AR-HCF.....	52
4.2.4. Wpływ kontrolowanego zginania światłowodów AR-HCF na redukcję prążków od interferencji modów wyższych rzędów.....	57
4.2.5. Podsumowanie podrozdziału.....	64
5. Nowe zastosowania detekcji heterodynowej oraz technik nieabsorpcyjnych w laserowej detekcji gazów	68
5.1. Nowe zastosowania heterodynowej spektroskopii absorpcyjnej oraz dyspersyjnej.....	68
5.1.1. Spektroskopia dyspersyjna z użyciem przestrajalnych diod laserowych (CLaDS).....	68
5.1.2. Światłowodowy odbiciowy układ do heterodynowej detekcji metanu w bliskiej podczerwieni metodą DAS oraz CLaDS.....	71
5.1.3. Dyspersyjna spektroskopia różnicowa tlenu w świetle widzialnym w celu detekcji nieabsorbujących gazów w powietrzu.....	75
5.2. Nowe metody i konfiguracje pomiarowe w spektroskopii fototermałnej wykorzystujące detekcję heterodynową.....	78
5.2.1. Spektroskopia fototermałna gazów (PTS).....	78
5.2.2. Światłowody z pustym rdzeniem jako komórki z gazem w spektroskopii fototermałnej.....	79
5.2.3. Detekcja heterodynowa jako ulepszenie interferometrii fototermałnej.....	80
5.2.4. Spektroskopia fototermałna metanu w bliskiej podczerwieni z heterodynową detekcją sygnału w światłowodzie AR-HCF.....	80
5.2.5. Fourierowska spektroskopia fototermałna z użyciem optycznych grzebienia częstotliwości z kwantowego lasera kaskadowego.....	84
5.3. Podsumowanie rozdziału.....	91
6. Konkluzje	94
Podziękowania.....	96
Spis publikacji.....	97
7. Bibliografia	98

Spis ważniejszych skrótów

AOM	ang. <i>acousto-optic modulator</i> , modulator akustooptyczny
AR-HCF	ang. <i>anti-resonant hollow-core fiber</i> , światłowód antyrezonansowy z pustym rdzeniem
ARROW	ang. <i>anti-resonant reflective optical waveguide</i> , antyrezonansowy falowód odbiciowy
BDFA	ang. <i>bismuth-doped fiber amplifier</i> , bizmutowy wzmacniacz światłowodowy
BI-HOMER	ang. <i>bending induced higher order mode extinction ratio</i> , współczynnik ekstynkcji modów wyższych rzędów wywołany zgięciem (WZ)
BI-Loss	ang. <i>bending induced loss</i> , straty wywołane zgięciem (WZ)
CLaDS	ang. <i>chirped laser dispersion spectroscopy</i> , spektroskopia dyspersyjna z użyciem przestrajalnych diod laserowych
CRDS	ang. <i>cavity ring down spectroscopy</i> , spektroskopia zaniku wnęki optycznej
CW	ang. <i>continuous wave</i> , praca w funkcji fali ciągłej (odnośnie lasera)
DAS	ang. <i>direct absorption spectroscopy</i> , bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna
DBR	ang. <i>distributed Bragg reflector</i> , rozłożony reflector Bragga
DCS	ang. <i>dual-comb spectroscopy</i> , spektroskopia dwugrzebieniowa
DFB	ang. <i>distributed feedback</i> , rozłożone sprzężenie zwrotne
DODiS	ang. <i>differential optical dispersion spectroscopy</i> , różnicowa spektroskopia dyspersyjna
EDFA	ang. <i>erbium-doped fiber amplifier</i> , erbowy wzmacniacz światłowodowy
FC-PTS	ang. <i>frequency comb photothermal spectroscopy</i> , spektroskopia fototermałna z użyciem grzebienia częstotliwości
ECDL	ang. <i>external cavity diode laser</i> , laser z zewnętrzną wnęką optyczną
FRS	ang. <i>Faraday rotation spectroscopy</i> , spektroskopia rotacji Faradaya
FSR	ang. <i>free spectral range</i> , swobodny zakres widmowy
FTIR	ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , spektroskopia fourierowska w podczerwienu
FTS	ang. <i>Fourier transform spectrometer</i> , spektrometr fourierowski
FWHM	ang. <i>full width at half maximum</i> , szerokość linii absorpcyjnej
HCF	ang. <i>hollow-core fiber</i> , światłowód z pustym rdzeniem
HC-PBGF	ang. <i>hollow-core photonic bandgap fiber</i> , światłowody z fotoniczną przerwą wzbronioną z pustym rdzeniem
HC-PCF	ang. <i>hollow-core photonic crystal fiber</i> , światłowód fotoniczny z pustym rdzeniem
HCW	ang. <i>hollow-core waveguide</i> , falowód z pustym rdzeniem
HPSDS	ang. <i>heterodyne phase sensitive dispersion spectroscopy</i> , heterodynowa fazoczuła spektroskopia dyspersyjna
HWHM	ang. <i>half width at half maximum</i> , szerokość połówkowa linii absorpcyjnej
IC	ang. <i>inhibited coupling</i> , osłabione sprzężenie (modów poprzecznych w AR-HCF)
ICL	ang. <i>interband cascade laser</i> , międzypasmowy laser kaskadowy
MFD	ang. <i>mode field diameter</i> , średnica pola modowego
MIR	ang. <i>mid-infrared</i> , średnia podczerwień
MPC	ang. <i>multi-pass cell</i> , komórka wielokrotnych przejść/odbić
MZI	ang. <i>Mach-Zehnder interferometer</i> , interferometr Macha-Zehndera
NANF	ang. <i>nested antiresonant nodeless fiber</i> , światłowód z niestykającymi się zagnieżdżonymi kapilarami
NCF	ang. <i>negative curvature fiber</i> , światłowód z ujemną krzywizną (in. AR-HCF)
NEA	ang. <i>noise equivalent absorbance</i> , absorbancja równa poziomowi szumu
NEAC	ang. <i>noise equivalent absorption coefficient</i> , współczynnik absorpcji równy poziomowi szumu
NIR	ang. <i>near-infrared</i> , bliska podczerwień
OHD	ang. <i>optical heterodyne detection</i> , optyczna detekcja heterodynowa
PBG	ang. <i>photonic bandgap</i> , fotoniczna przerwa wzbroniona
PML	ang. <i>perfectly matched layer</i> , idealnie dopasowana warstwa
ppb	ang. <i>parts per billion</i> , części na miliard
ppm	ang. <i>parts per million</i> , części na milion
PTS	ang. <i>photothermal spectroscopy</i> , spektroskopia fototermałna
PZT	ang. <i>piezoceramic transducer</i> , przetwornik piezoceramiczny
QCL	ang. <i>quantum cascade laser</i> , kwantowy laser kaskadowy
QCL-FC	ang. <i>quantum-cascade laser frequency comb</i> , grzebień częstotliwości z kwantowego lasera kaskadowego
RAM	ang. <i>residual amplitude modulation</i> , szczatkowa modulacja amplitudy
RF	ang. <i>radio frequency</i> , częstotliwości radiowe
SEM	ang. <i>scanning electron microscope</i> , skaningowy mikroskop elektronowy
SMF	ang. <i>single mode fiber</i> , światłowód jednomodowy
TDLAS	ang. <i>tunable diode laser absorption spectroscopy</i> , spektroskopia absorpcyjna z użyciem przestrajanych diod laserowych
TEC	ang. <i>thermo-electric cooler</i> , chłodzenie termoelektryczne
WMS	ang. <i>wavelength modulation spectroscopy</i> , spektroskopia modulacji długości fali

1. Wprowadzenie

Laserna detekcja gazów naleŹy do jednych z najczulszych i najbardziej selektywnych technik wykrywania lotnych związków chemicznych, dzieki czemu pełni waŹną rolę w wielu zastosowaniach praktycznych oraz naukowych. Przykładowe obszary, w których jest powszechnie stosowana to m. in. przemysł ciężki (górnictwo, gazownictwo), przemysł samochodowy, rolnictwo, ochrona środowiska naturalnego, a także ochrona zdrowia, czy badania naukowe. DuŹą zasługę w jej upowszechnieniu mają półprzewodnikowe Źródła i detektory światła. Blisko cztery dekady rozwoju tej technologii zaowocowały bardzo bogatym wyborem laserów pracujących w szerokim zakresie bliskiej i średniej podczerwieni, a także czułych detektorów chłodzonych termoelektrycznie, dzieki czemu współczesne układy pomiarowe potrafią wykrywać liczne molekuly w stęŹeniach nawet poniŹej poziomu pojedynczej cząsteczki na miliard. Ciągły rozwój technologiczny stawia jednak nowe wyzwania przed laserową spektroskopią gazów, przez co niezbędne jest poszukiwanie innowacji pozwalających sprostać wymaganiom współczesnego świata. Prezentowana rozprawa doktorska opisuje wyniki badań naukowych, których celem było rozwiązanie niektórych problemów napotykanych przy laserowej detekcji gazów z uŹyciem światłowodów z pustym rdzeniem oraz optycznej detekcji heterodynowej.

Światłowody z pustym rdzeniem (ang. *hollow-core fiber*, HCF) wzbudziły zainteresowanie naukowców jako alternatywa dla duŹych i ciężkich komórek wielokrotnych przejść, które wykorzystują układ zwierciadlany do wydłuŹenia drogi na której zachodzi oddziaływanie światła laserowego z cząsteczkami gazu. Podobnie do opisanych komórek, światłowody hollow-core również mogą zapewnić niezbędną długość drogi optycznej, a dodatkowo są lekkie i mogą zostać zwinięte w pętlę o średnicy nawet kilku centymetrów, a objętość próbki wymaganej do pomiaru jest mikroskopijna (w metrowym światłowodzie HCF mieści się zazwyczaj zaledwie kilka mikrolitrów gazu). Odmianą włókien hollow-core, która zyskała w trakcie ostatnich lat najwięcej zainteresowania są światłowody antyrezonansowe (ang. *anti-resonant hollow-core fiber*, AR-HCF). Do ich największych zalet w kontekście spektroskopii gazów zaliczyć można szerokie płaskie pasma transmisji od ultrafioletu po średnią podczerwień oraz stosunkowo duŹe wymiary pustego rdzenia co ułatwia napełnienie go próbką gazu. Zanim jednak możliwe będzie upowszechnienie się technologii włókien hollow-core w czujnikach gazów, niezbędne jest wykonanie badań naukowych nad różnymi konfiguracjami pomiarowymi oraz ocena, w których z nich uzyskuje się korzyści z zastosowania AR-HCF, a także identyfikacja oraz rozwiązanie problemów skojarzonych z tym nowym typem komórek gazowych. W tym celu niezbędne było zrozumienie podstaw fizycznych prowadzenia światła we włóknach AR-HCF i jego oddziaływanie z molekułami gazu, poznanie dynamiki wypełniania włókien gazem pod ciśnieniem oraz jej wpływu na mierzony widma spektroskopowe, a także modelowanie oraz eksperymentalna weryfikacja rozwiązań pozwalających na skuteczną pracę nowych układów do detekcji gazów. Niezbędne wprowadzenie do spektroskopii gazów w podczerwieni zawarto w rozdziale 2. W rozdziale 3. opisano technikę laserowej spektroskopii absorpcyjnej z uŹyciem przestrajalnych diod laserowych (ang. *tunable diode laser absorption spectroscopy*, TDLAS), a także umieszczono zarys historyczny zastosowań światłowodów HCF w spektroskopii gazów. Wyniki badań naukowych nad detekcją gazów w antyrezonansowych światłowodach hollow-core zawarto głównie w rozdziale 4., gdzie opisano zastosowanie tych włókien w spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. Główną metodą badawczą był tutaj eksperyment naukowy, który wspierano poprzez symulacje numeryczne. Pierwszym rezultatem badań było lepsze zrozumienie zjawisk fizycznych zachodzących podczas przeprowadzania pomiarów spektroskopowych w układach z AR-HCF. Pozwoliła na to dogłębna analiza możliwości oraz ograniczeń tych układów, którą wykonano w oparciu o konstrukcję czujnika metanu pracującego w średniej podczerwieni opisanego w podrozdziale 4.1. Drugim rezultatem prac badawczych było opracowanie rozwiązań zidentyfikowanych problemów oraz ich implementacja w czujnikach światłowodowych pracujących w bliskiej podczerwieni, co opisano w sekcji 4.2. Dostarczyło to nowej wiedzy technicznej, która wykorzystana być może do tworzenia układów do detekcji gazów o lepszych parametrach, niŹ wcześniej prezentowane czujniki gazów z AR-HCF.

Drugą grupą badań naukowych zaprezentowaną w rozprawie jest wykorzystanie optycznej detekcji heterodynowej (ang. *optical heterodyne detection*, OHD) do zademonstrowania nowych możliwości w laserowej detekcji gazów. OHD polega na obserwacji interferencji fali elektromagnetycznej z pasma optycznego z inną falą o różnej od niej częstotliwości, którą nazywa się lokalnym oscylatorem, w celu uzyskania informacji o pierwszej fali. Skupiając te fale na szybkim fotodetektorze uzyskuje się sygnał dudnienia na częstotliwości różnicowej. Dla stosunkowo nieduŹych różnic w częstotliwościach nakładanych fal, OHD pozwala na konwersję sygnału z częstotliwości optycznych (kilkaset THz) do pasma częstotliwości radiowych (ang. *radio frequency*, RF – rzędu pojedynczych GHz i mniej), gdzie może być on przetwarzany przez urządzenia elektroniczne. WaŹną cechą OHD jest fakt, iż umożliwia ona pomiar fazy fali elektromagnetycznych. Dodatkowo, lokalny oscylator może zostać uŹyty do wzmocnienia mierzonych

sygnału. W rozdziale 5. przedstawiono wyniki badań naukowych, w których zalety detekcji heterodynowej zostały wykorzystane do pokazania nowych metod oraz konfiguracji w spektroskopii laserowej. W podrozdziale 5.1.1. opisano jak OHD może umożliwić pracę światłowodowego czujnika gazów z AR-HCF w wersji odbiciowej, co jest dużym wyzwaniem z użyciem konwencjonalnych technik spektroskopowych. Następnie, w sekcji 5.1.2. zaprezentowano układ do laserowej detekcji tlenu. OHD umożliwiła tam wykrywanie zmian stężenia tlenu w jednym z ramion interferometru metodą różnicowego pomiaru dyspersji molekularnej. W tej konfiguracji mierzony sygnał pozwala wprost określić jakiego znaku jest ta zmiana, a jego amplituda jest niezależna od mocy optycznej oraz liniowa w szerokim zakresie stężeń, co daje mu pewne przewagi nad standardowym pomiarem absorpcji. W podrozdziale 5.2. pokazano z kolei, w jaki sposób detekcja heterodynowa może zostać użyta w spektroskopii fototermalnej do rozwiązania niektórych związanych z nią problemów. Eksperymenty naukowe w tej sekcji podzielono na dwie części. W pierwszej zaprezentowano światłowodowy interferometr fototermalny z AR-HCF do detekcji metanu z użyciem diod laserowych emitujących w bliskiej podczerwieni. Dzięki OHD oraz detekcji fazoczułej, ramiona interferometru nie musiały być aktywnie stabilizowane. W części drugiej natomiast detekcja heterodynowa użyta została w bardziej rozbudowanym układzie fototermalnym, w którym wykorzystany został kwantowy laser kaskadowy emitujący grzebień częstotliwości w średniej podczerwieni. Model detekcji heterodynowej zastosowano tu ze źródłem szerokopasmowym, co wymagało modulacji modów grzebienia na osobnych częstotliwościach, co osiągnięto za pomocą spektrometru fourierowskiego. Podobnie jak w przypadku badań z rozdziału 4., w tej części również dominującą metodą badawczą był eksperyment naukowy wspierany symulacjami komputerowymi. Rezultatem prac naukowych przedstawionych w rozdziale 5. było zdobycie nowej wiedzy z pogranicza fizyki, elektroniki i telekomunikacji oraz użycie jej do zaprezentowania nowych konfiguracji pomiarowych w detekcji gazów, w których detekcja heterodynowa zapewniała możliwości nieosiągalne przez prezentowane wcześniej układy.

Należy także podkreślić, że realizacja prac badawczych zaprezentowanych w niniejszej rozprawie nie byłaby możliwa bez wsparcia finansowego ze strony instytucji zewnętrznych. W szczególności, w okresie kształcenia w Szkole Doktorskiej doktorant był kierownikiem projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu „Diamentowy Grant” (numer projektu: DI 2019 0026 49), który poświęcony był tematyce laserowej detekcji wewnątrz światłowodów z pustym rdzeniem (głównie rozdział 4.). Działalność naukowa związana z zastosowaniem detekcji heterodynowej (głównie rozdział 5.) była finansowana w ramach projektu Preludium Bis (numer projektu: UMO-2019/35/O/ST7/04176) finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Środki te przeznaczone były także na pokrycie kosztów kształcenia w Szkole Doktorskiej. Środki uzyskane od Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej w ramach Zagranicznych Staży Doktorskich Preludium Bis pozwoliły na sfinansowanie półrocznego stażu doktoranta na Uniwersytecie Princeton. Ponadto, część wczesnych badań (podrozdział 5.2.4.) była współfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach projektu Opus (numer UMO-2018/29/B/ST7/01730).

2. Właściwości absorpcyjne gazów

2.1. Absorpcja światła przez cząsteczki gazu

Gaz jest stanem skupienia materii, w którym cząsteczki oddalone są od siebie o znaczne odległości, przez co mogą one swobodnie poruszać się na drogach znacznie dłuższych niż w cieczech i ciałach stałych. W klasycznej termodynamice do opisu stanu i właściwości gazu wykorzystuje się wielkości makroskopowe, dotyczące gazu jako układu termodynamicznego, np. temperaturę, objętość czy ciśnienie, a także wielkości mikroskopowe, dotyczące właściwości cząsteczek gazu, m. in. masa cząsteczkowa, czy prędkość ruchu cząsteczek. Za pomocą opisu klasycznego nie można jednak wyjaśnić wielu zjawisk zachodzących podczas oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z cząsteczkami gazu, takich jak absorpcja i emisja światła. Aby je opisać, konieczne jest przyjęcie modelu kwantowego, który uwzględni strukturę poziomów energetycznych cząsteczek gazu.

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, które w rozprawie zamiennie nazywać się będzie światłem¹, związana jest z przejściem cząsteczki gazu do wyższego poziomu energetycznego kosztem energii niesionej przez to promieniowanie. W modelu kwantowym zakłada się, że światło jest strumieniem fotonów, które niosą energię $E_f = h\nu$ proporcjonalną do częstotliwości ν związanej z nimi fali elektromagnetycznej, gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest stała Plancka h . Aby foton o danej energii mógł być zaabsorbowany przez cząsteczkę, to ilość energii musi być równa różnicy energii między dwoma stanami energetycznymi cząsteczki – końcowym i początkowym. Warunek ten nazywa się warunkiem rezonansu:

$$\Delta E = E_f = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

gdzie c jest prędkością światła, a λ jest długością fali elektromagnetycznej. Podobnie, promieniowanie elektromagnetyczne, które wzbudzone do wyższego poziomu energetycznego cząstka może wyemitować, również spełniać musi warunek rezonansu. Innymi słowy ilość wypromieniowanej energii musi być równa różnicy energii pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi cząstki. Widoczne jest więc, że procesy absorpcji oraz emisji światła przez cząsteczki gazu są procesami niezwykle selektywnymi, jeżeli chodzi o częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego.

Zjawiska absorpcji i emisji światła są ze sobą bezpośrednio związane, bo tak, jak podczas absorpcji cząsteczka pochłania kwant energii przechodząc na wyższy poziom energetyczny, to podczas emisji, cząsteczka przechodzi na któryś z niższych poziomów, wypromieniając przy tym pewną ilość energii. Pochłonięta energia nie musi jednak zostać wypromieniowana. Może również ulec rozproszeniu w wyniku procesów bezpromienistych, np. relaksacji termicznej. Procesy absorpcji i emisji w sposób probabilistyczny opisuje się za pomocą współczynników Einsteina. Rozpisując różnicę energii $\Delta E = E_2 - E_1$ możemy zdefiniować prawdopodobieństwa P_{12} , P_{21} oraz P_{21s} odpowiednio absorpcji, emisji wymuszonej oraz emisji spontanicznej. Prawdopodobieństwa P_{12} oraz P_{21} zróżniczkowane po czasie są proporcjonalne do koncentracji fotonów o spełniającej warunek rezonansu energii w jednostce objętości, a więc widmowej gęstości energii $\rho_\nu(\nu)$, a współczynnikiem proporcjonalności jest odpowiadający współczynnik Einsteina B_{12} lub B_{21} :

$$\frac{d}{dt} P_{12} = B_{12} \rho_\nu, \quad (2)$$

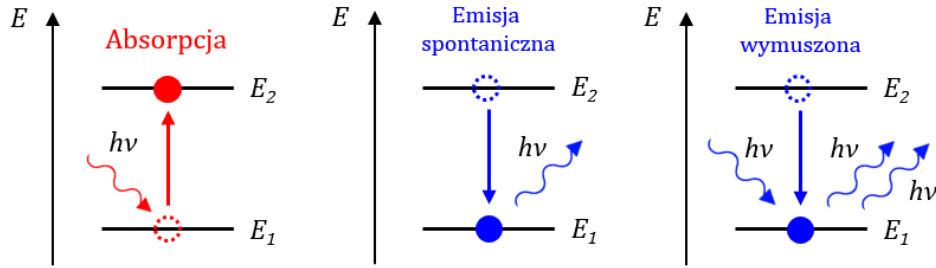
$$\frac{d}{dt} P_{21} = B_{21} \rho_\nu. \quad (3)$$

Proces emisji spontanicznej, często nazywaną fluorescencją, który opisuje współczynnik Einsteina A_{21} , jest niezależny od zewnętrznego strumienia fotonów, zatem powyższa zależność prezentuje się następująco:

$$\frac{d}{dt} P_{21s} = A_{21}. \quad (4)$$

Zjawiska absorpcji oraz emisji spontanicznej i wymuszonej przedstawiono w uproszczony sposób na diagramie Jabłońskiego na [Rysunku 1](#) [1].

¹ Poprzez światło rozumie się w rozprawie fale elektromagnetyczne o częstotliwości niekoniecznie przypadającej na zakres widzialny spektrum elektromagnetycznego (ok. 380-760 nm), zwany światłem widzialnym.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie zjawisk absorpcji oraz emisji spontanicznej i wymuszonej na diagramie Jabłońskiego.

Aby opisać ilościowo zjawisko absorpcji światła przez próbkę gazu, wprowadźmy pojęcie przekroju czynnego na absorpcję pojedynczej molekuly $\sigma(\nu)$, który zakłada, że cząsteczki mają pewną efektywną powierzchnię. Przekrój czynny na absorpcję jest funkcją częstotliwości fali elektromagnetycznej, zatem pozwala scharakteryzować prawdopodobieństwo zaabsorbowania przez cząsteczkę fotonu o energii $h\nu$. Z wielkością tą związane jest również natężenie (zwane też intensywnością) linii S , które wyraża się zależnością [2]:

$$S = \int \sigma(\nu) d\nu = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} A_{21}. \quad (5)$$

Natężenie linii absorpcyjnej jest więc równe polu pod krzywą profilu przekroju czynnego na absorpcję $\sigma(\nu)$, który zapisać można za pomocą iloczynu:

$$\sigma(\nu) = S \cdot \phi(\nu), \quad (6)$$

gdzie $\phi(\nu)$ jest funkcją opisującą kształt linii absorpcyjnej. Funkcja ta jest naturalnie znormalizowana w sensie powierzchni pod krzywą, zatem $\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\nu) d\nu = 1$. Więcej informacji o funkcjach kształtu linii oraz ich modyfikatorach związanych ze stanem gazu zamieszczono w podrozdziale 2.2. [3].

2.1.1. Prawo Lamberta-Beera

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez próbkę gazu objawia się spadkiem natężenia światła I_0 (lub mocy optycznej $P_0 = \int \int I_0(x, y) dx dy$) wiązki padającej po przejściu przez objętość gazu. Zgodnie z prawem Bougera, spadek ten ma charakter eksponencjalnego zaniku wraz z pokonaną przez światło drogą l :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma(\nu)Nl}, \quad (7)$$

gdzie: N – koncentracja cząsteczek gazu na jednostkę objętości. Koncentrację powiązać można z makroskopowymi wielkościami opisującymi stan gazu za pomocą równania Clapeyrona stanu gazu:

$$N = \frac{N_A n_g}{V} = \frac{p_g}{k_B T}, \quad (8)$$

gdzie: n_g – liczba moli absorbującego gazu (in. absorbera), p_g – ciśnienie cząstkowe absorbera. W równaniu (7), ze względów praktycznych, wykorzystuje się często współczynnik absorpcji $\alpha(\nu)$, zdefiniowany jako:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N. \quad (9)$$

Ułamek opisujący stosunek natężenia światła po przejściu przez próbkę gazu $I(\nu)$ do natężenia światła padającego $I_0(\nu)$ nazywa się transmitancją T , natomiast stosunek różnicy tych natężeń do natężenia $I_0(\nu)$ – absorpcją A :

$$T = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}, \quad (10)$$

$$A = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - T. \quad (11)$$

Żadna z powyższych wielkości nie jest liniowa względem koncentracji oraz długości drogi pokonanej przez wiązkę światła, dlatego wprowadzono pojęcie absorpcji, zwanej też czasem gęstością optyczną, zdefiniowanej jako $A'_{10} = -\log_{10} T$. Absorbancję można również powiązać ze współczynnikiem absorpcji, co daje powszechnie stosowane zależności:

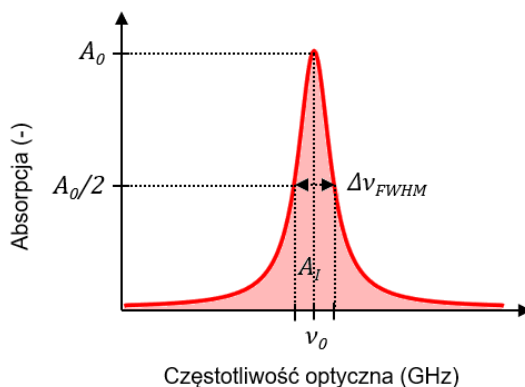
$$A'_{10}(\nu) = \frac{\sigma(\nu)Nl}{\ln 10} = \frac{\alpha l}{\ln 10} \approx 0,4343 \cdot \alpha l. \quad (12)$$

Liniowość prawa Lamberta-Beera jest z dobrym przybliżeniem zachowana jedynie dla słabo absorbujących ośrodków. Dla większych stężeń absorberów i w niektórych warunkach fizycznych, bądź reakcjach chemicznych, obserwuje się natomiast odstępstwo do liniowości absorpcji względem stężenia [4,5].

Niejednokrotnie w definicji absorpcji używa się nie logarytmu dziesiętnego, ale naturalnego, otrzymując $A'_e = -\ln T \approx 2.3026 \cdot A'_{10}$. Taka definicja jest stosowana częściej w spektroskopii cieczy lub ciał stałych, w spektroskopii gazów typowe jest jednak używanie logarytmu dziesiętnego. Ponadto, ponieważ w spektroskopii gazów pracujemy z materiałami charakteryzującymi się liniami absorpcyjnymi o względnie niewielkim stopniu pochłaniania (w stosunku do spektroskopii cieczy czy ciał stałych) częściej używane są pojęcia absorpcji i współczynnika absorpcji, niż absorpcji.

2.2. Linie absorpcyjne gazów. Mechanizmy poszerzenia linii widmowych

W poprzedniej sekcji wprowadzono funkcję opisującą kształt pojedynczej linii widmowej gazu $\phi(\nu)$. Na ostateczny kształt linii widmowej ma wpływ szereg czynników, m. in. temperatura i ciśnienie gazu. Istnieje wiele mechanizmów modyfikujących kształt linii absorpcyjnych gazów, a najbardziej istotne wśród nich są mechanizmy poszerzenia: naturalnego, dopplerowskiego oraz spowodowanego ciśnieniem (zwanego też kolizyjnym). Podstawowymi parametrami opisującymi pojedynczą linię absorpcyjną są intensywność linii S oraz jej położenie spektralne ν_0 . W wyniku działania wymienionych mechanizmów poszerzenia, zależnych od warunków pomiaru, dana linia może przybierać rozmaite kształty. Dodatkowe parametry powszechnie wykorzystywane w spektroskopii gazów to m. in. szczytowa wartość absorpcji A_0 , absorpcja integralna A_I rozumiana jako pole pod krzywą, czy szerokość linii spektralnej. Szerokość tę zazwyczaj mierzy się w połowie jej maksimum i podaje się jej pełną wartość $\Delta\nu_{FWHM}$ (ang. *full width at half maximum*, FWHM) lub wartość półowkową $\Delta\nu_{HWHM}$ (ang. *half width at half maximum*, HWHM).



Rysunek 2. Przykładowy kształt linii absorpcyjnej gazu dany profilem Lorentza z zaznaczonymi parametrami służącymi do jej opisu.

2.2.1. Naturalne poszerzenie linii

Występowanie na danej częstotliwości ν linii absorpcyjnej związane jest z istnieniem w strukturze energetycznej dwóch poziomów spełniających warunek $h\nu = E_2 - E_1$. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga $\Delta E \Delta t \geq h/4\pi$, istnieje pewna fundamentalna niepewność różnicy tych energii, która sprawia, że w sposób naturalny, linia absorpcyjna gazu nie może mieć nieskończenie małej szerokości (bo to wiązałoby się z zerową niepewnością tejże różnicy). Naturalny kształt linii absorpcyjnej, nie uwzględniający innych mechanizmów poszerzenia, jest dany funkcją Lorentza:

$$\phi_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_n/2}{(\gamma_n/2)^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (13)$$

gdzie ν_0 – częstotliwość rezonansowa, dla której występuje maksimum absorpcji, a γ_n – szerokość połówkowa wynikająca z naturalnego poszerzenia linii, którą zapisać można jako zależą od czasu życia emisji spontanicznej τ_{sp} :

$$\gamma_n = \frac{1}{4\pi \cdot \Delta t} = \frac{1}{4\pi \cdot \tau_{sp}}. \quad (14)$$

W formie podanej w równaniu (13), krzywa Lorentza jest znormalizowana względem pola pod krzywą.

Ponieważ w większości praktycznych zastosowań spektroskopii laserowej w detekcji gazów na kształt obserwowanych linii dominujący wpływ mają inne mechanizmy (poszerzenie dopplerowskie oraz ciśnieniowe), poszerzenie naturalne linii jest często pomijane zarówno w obliczeniach jak i symulacjach.

2.2.2. Poszerzenie dopplerowskie

Makroskopowe wielkości opisujące stan gazu, a więc temperatura i ciśnienie, mają znaczący wpływ na kształt linii absorpcyjnych gazu. Poszerzenie dopplerowskie związane jest z faktem, że cząsteczki gazu poruszają się z różnymi prędkościami o różnych składowych v_z prostopadłych do czoła fali elektromagnetycznej. Z punktu widzenia poruszających się cząsteczek gazu, prowadzi to do przesunięcia się częstotliwości fali w wyniku efektu Dopplera:

$$\Delta\nu_D = \nu - \nu_0 = \frac{v_z}{c} \nu_0. \quad (15)$$

Jako że rozkład prędkości cząsteczek jest dany funkcją Maxwella-Boltzmann'a i jest zależny od temperatury, przesunięcie dopplerowskie również przybierać będzie postać rozkładu, który może być opisany znormalizowaną funkcją Gaussa:

$$\phi_G(\nu, T) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2}, \quad (16)$$

gdzie γ_D – szerokość połówkowa wynikająca z poszerzenia dopplerowskiego, dana wzorem:

$$\gamma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}}. \quad (17)$$

2.2.3. Poszerzenie spowodowane ciśnieniem (kolizyjne)

Wzrost ciśnienia gazu związany jest ze zwiększoną koncentracją cząsteczek gazu na jednostkę objętości i prowadzi do zwiększenia liczby zderzeń pomiędzy molekułami. Zderzenia te sprawiają, że poziomy energetyczne cząsteczek ulegają perturbacjom. To natomiast prowadzi do poszerzenia linii widmowych poprzez zwiększenie zakresu częstotliwości fal świetlnych, które wzburzona molekula może zaabsorbować. Poszerzenie spowodowane ciśnieniem, zwane też poszerzeniem kolizyjnym, przyjmuje kształt znormalizowanej krzywej Lorentza:

$$\phi_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c/2}{(\gamma_c/2)^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (18)$$

gdzie γ_c – szerokość połówkowa równa:

$$\gamma_c = \gamma_0 \frac{p}{p_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}}. \quad (19)$$

Szerokość połówkowa γ_0 , to szerokość w warunkach normalnych (ang. *normal temperature and pressure*, NTP), które zgodnie ze standardem IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), wynoszą $T_0 = 273.15$ K oraz $p_0 = 1$ atm [6].

Poszerzenie kolizyjne może być związane ze zderzeniami cząsteczek tego samego gazu, którego linie absorpcyjną się rozważa, lub ze zderzeniami z molekułami innych gazów obecnych w mieszaninie. Można wówczas mówić o samoposzerzeniu linii (ang. *self-broadening*) lub poszerzeniu wzajemnym (ang. *cross-broadening*) pomiędzy gazami. Najczęściej rozpatruje się zjawisko samoposzerzenia kolizyjnego oraz poszerzenia w powietrzu, dla których definiuje się współczynniki odpowiednio γ_{0s} oraz γ_{0a} . W praktyce, całkowite poszerzenie wywołane ciśnieniem można aproksymować za pomocą średniej ważonej po ciśnieniu:

$$\gamma_c \cong \frac{p_s \gamma_{0s} + (p - p_s) \gamma_{0a}}{p_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (20)$$

2.2.4. Profil Voigta

Wymienione powyżej mechanizmy poszerzenia linii, mimo iż opisane oddzielnie, są w praktyce nierozłączne i wszystkie wpływają na ostateczny kształt linii absorpcyjnych gazów. W warunkach normalnych dominującym efektem jest poszerzenie spowodowane ciśnieniem, które sprawia, że linie absorpcyjne wiernie modelować można za pomocą profilu Lorentza, a szerokości linii w tych warunkach to zazwyczaj kilka GHz. Czasami jednak pomiarów spektroskopowych dokonuje się w warunkach obniżonego ciśnienia lub zwiększonej temperatury, gdzie szerokość linii wynikająca z poszerzenia dopplerowskiego γ_D jest już porównywalna z szerokością γ_c . Wówczas profil Lorentza nie odwzorowuje już poprawnie kształtu linii absorpcyjnych, więc konieczne są modyfikacje polegające na uwzględnieniu większej liczby zjawisk fizycznych w modelu.

Najpopularniejszym i najbardziej uniwersalnym profilem wykorzystywanym do opisu kształtu linii absorpcyjnych jest profil Voigta, który jest splotem profilu Lorentza i Gaussa i uwzględnia wszystkie wymienione wcześniej mechanizmy poszerzenia linii:

$$\phi_V(\nu) = \phi_L(\nu) \otimes \phi_G(\nu) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} V(x, a), \quad (21)$$

gdzie $V(x, a)$ – funkcja Voigta dana, dla argumentów $x = (\nu - \nu_0)/\gamma_D$ oraz $a = \gamma_c/\gamma_D$, wzorem:

$$V(x, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{a^2 + (x-u)^2} du. \quad (22)$$

Warto w tym momencie dodać, że złożoność procesów fizycznych warunkujących zjawiska absorpcji sprawiają, że w niektórych przypadkach konieczne jest rozszerzenie przedstawionego dotychczas formalizmu. Przykładowo, ze względu na fakt, iż zderzenia cząsteczek gazu mają wpływ na ich prędkość, rzeczywista szerokość linii jest często mniejsza niż wynikająca z poszerzenia dopplerowskiego. Efekt ten nazwano zwężeniem Dickego, a modele pozwalające uwzględnić wpływ zmieniających prędkość zderzeń to profile Galatry'ego (ang. *Galatry profile*, GP) oraz Nelkina-Ghataka (ang. *Nelkin-Ghatak profile*, NGP) [7]. Jeżeli jednak wpływ ten jest pomijalny, ale występuje korelacja między zderzeniami, a prędkością cząsteczek oraz uwzględnia się zależność parametrów poszerzenia linii od prędkości cząsteczek, wówczas zastosowany może być profil Voigta zależny od czasu (ang. *speed-dependent Voigt profile*, SDVP) [7,8]. Obecnie, jednym z bardziej zaawansowanych, a jednocześnie uniwersalnych profili rekomendowanym przez twórców bazy danych HITRAN jest profil Hartmanna-Trana (ang. *Hartmann-Tran profile*, HTP), który uwzględnia zarówno zmiany prędkości cząsteczek gazu, jak i zależności współczynników poszerzenia i przesunięcia linii od ich prędkości [9].

Wracając jednak do poprzednich rozważań, funkcja kształtu linii widmowej $\phi(\nu, T, p)$ jest w istocie funkcją wielu parametrów, co może znacząco modyfikować jej kształt w zależności od warunków fizycznych. Natężenie linii absorpcyjnej S również zależy od temperatury gazu, dlatego często zapisuje się ją jako funkcję $S(T)$. Pomiar kształtu linii absorpcyjnej może dostarczyć cennych informacji na temat stanu gazu – innymi słowy może on posłużyć do wyznaczenia licznych wielkości mikro i makroskopowych charakteryzujących gaz. Załóżmy, że dokonywany jest pomiar absorpcji A gazu na środku linii absorpcyjnej, tj. $\nu = \nu_0$, a gaz umieszczony jest w komórce o długości l . Zgodnie z równaniem (11), posługując się równaniami (6) i (8), prawo Lamberta-Beera zapisać możemy jako:

$$A = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - e^{-\sigma(\nu)Nl} = 1 - e^{-\frac{S(T)}{k_B T^p} g l} \cong \frac{S(T)}{k_B T^p} g l, \quad (23)$$

gdzie γ jest parametrem związanym z szerokością linii spektralnej gazu. Dla dominującego poszerzenia Dopplera, $\gamma = \gamma_D \sqrt{\pi}$, a gdy przeważające jest poszerzenie kolizyjne (ciśnieniowe) $\gamma = \gamma_c \pi$. Przekształcając równanie (23), uzyskać można zależność na ciśnienie cząstkowe gazu p_g (ang. *partial pressure*), związane bezpośrednio z koncentracją cząsteczek gazu, a więc ze stężeniem:

$$p_g \cong A\gamma \frac{k_B T l}{S(T)}. \quad (24)$$

Pomiary spektroskopowe w warunkach atmosferycznych lub zbliżonych do takowych komplikuje szereg czynników. Mierzona absorpcja oraz szerokość linii dla profili Lorentza i Voigta zależą od temperatury i ciśnienia, toteż do właściwego wyznaczenia stężenia gazu wymagana jest znajomość tych parametrów. Wykonywane są dlatego pomiary pomocnicze, często również są to pomiary spektroskopowe. Ponadto w spektroskopii gazów napotyka się powszechnie przypadki, w których linie absorpcyjne występują w swoim bezpośrednim sąsiedztwie, przez co nakładają się, tworząc bardziej złożone pasma. W spektroskopii gazów dopuszcza się jednak nazywanie tych pasm „liniami”, ponieważ często pomimo faktu, iż dane pasmo złożone jest w istocie z kilku linii, w warunkach atmosferycznych objawia się jako pojedynczy, czasem lekko niesymetryczny kształt, który w istocie wciąż przypomina linię absorpcyjną. Dotyczy to zwłaszcza niewielkich molekuł o nieskomplikowanych widmach absorpcyjnych, takich jak np. metan (CH₄), dwutlenek węgla (CO₂), czy tlenek diazotu (N₂O) [3].

2.3. Widma absorpcyjne gazów

Występowanie zjawiska absorpcji światła związane jest z pochłonięciem przez molekułę pewnej porcji energii (kwantu promieniowania). Od wielkości tej porcji energii zależy rodzaj przejścia, jakiego doświadczyć może molekuła. Fotony o najniższej energii – z zakresu dalekiej podczerwieni i mikrofal – mają dość energii, aby wprowadzić cząsteczki gazu o trwałym momencie dipolowym w ruch wirowy. Przejścia takie nazywa się rotacyjnymi. Nieco bardziej energetyczne promieniowanie z krótszego zakresu średniej podczerwieni oraz bliskiej podczerwieni jest w stanie wzbudzić cząsteczki do drgań – wówczas molekuła przechodzi do któregoś z wyższych stanów oscylacyjnych. W spektroskopii w podczerwieni typowe jest też występowanie przejść oscylacyjno-rotacyjnych, jako że dla różnych stanów oscylacyjnych występować może jednocześnie szereg stanów rotacyjnych. Gdy foton niesie ze sobą znaczną energię, a więc należy do pasma światła widzialnego² lub ultrafioletu, jeden z elektronów molekuły, która go zaabsorbuje może wykonać przejście elektronowe pomiędzy orbitalami atomowymi. Takie przejścia nazywa się przejściami elektronowymi.

2.3.1. Widma rotacyjne

Obecność wyższych stanów rotacyjnych w strukturze energetycznej cząsteczki związana jest z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z trwałym momentem dipolowym molekuły. Liczne molekuły są zatem pozbawione czysto rotacyjnych widm absorpcyjnych w rejonie mikrofal, pomimo iż energia promieniowania spełnia warunek rezonansu dany równaniem (1). Nie oznacza to, że molekuły te nie mogą wykonywać rotacji. Może to następować np. w wyniku zderzeń i konwersji części energii na energię ruchu obrotowego. Rotacje te nie objawiają się natomiast w widmie absorpcyjnym cząsteczki.

Indukowaną światłem rotację molekuł opisuje się względem trzech prostopadłych do siebie osi głównych przechodzących przez środek ciężkości cząsteczki. Dla każdej z tych osi wyznaczyć można moment bezwładności cząsteczki, który determinować będzie energię ruchu obrotowego względem tej osi. Dla cząsteczek dwuatomowych oraz liniowych cząsteczek symetrycznych przyjąć można, że moment bezwładności względem osi przechodzącej przez wszystkie atomy równy będzie zeru, a momenty bezwładności obliczone dla dwóch pozostałych osi będą równe, dlatego też cząsteczki te posiadać będą tylko jedną serię przejść rotacyjnych. Dla wielu innych cząsteczek można wykorzystać podobne zasady symetrii, aby przewidzieć wygląd ich widm rotacyjnych.

Do opisu ruchu obrotowego cząsteczek gazu posłużyć się można modelem rotatora sztywnego. Energię rotacji molekuły wyrazić można następująco:

$$E_{rot} = B \cdot J(J + 1), \quad (25)$$

² Niektóre źródła zaliczają do częstotliwości światła zdolnego do wzbudzania przejść elektronowych również krótsze fale należące do bliskiej podczerwieni (do ok. 1 μm) [3].

gdzie: B – stała rotacji równa $h^2/8\pi^2I$ (I – moment bezwładności molekuly), J – kwantowa liczba rotacji ($J = 0, 1, 2, \dots$).

Przykładem cząsteczki niesymetrycznej, posiadającej trwały moment dipolowy oraz różne momenty bezwładności dla każdej z osi głównych, jest np. para wodna (H_2O), która posiada bogate widmo rotacyjne w dalekiej podczerwieni. Właściwości silnego pochłaniania przez wodę mikrofal oraz zamiany ich energii w energię kinetyczną ruchu obrotowego oraz, poprzez tarcie, w ciepło, wykorzystuje się powszechnie w kuchenkach mikrofalowych, do podgrzewania jedzenia i napojów.

2.3.2. Widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne

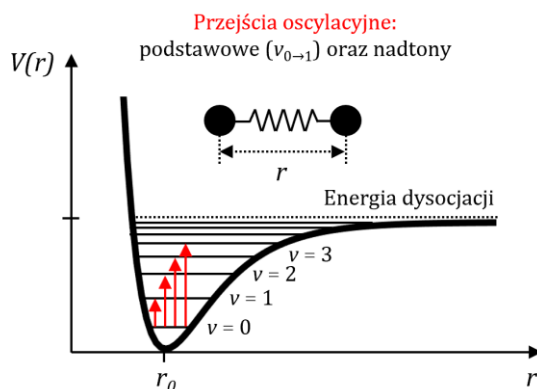
Przejścia oscylacyjne związane są z możliwością występowania drgań, w które zaabsorbowana energia jest w stanie wprowadzić molekuly. W celu wyjaśnienia tego zjawiska posłużyć można się analogią pomiędzy atomami i wiązaniami między nimi, a masami połączonymi sprężynami, czyli oscylatorem harmonicznym. Uwzględnivszy kwantowanie energii takiego oscylatora uzyskać możemy rozkład równoodległych poziomów energetycznych:

$$E_{osc} = hf \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (26)$$

gdzie: f – częstotliwość drgań, v – kwantowa liczba oscylacji ($v = 0, 1, 2, \dots$). Model ten funkcjonuje jednak dobrze tylko w pobliżu minimum funkcji energii potencjalnej $V(r)$ od długości wiązania r (patrz [Rysunek 3](#)). W miarę oddalania się od tego minimum, należy uwzględnić anharmoniczność drgań, czyli założenie, że poziomy energetyczne nie są równoodległe, tak jak w przypadku oscylatora harmonicznego. Uzyskujemy wówczas model, który dość wiernie oddaje zachowanie prawdziwych molekuly gazów. Wartości poziomów energetycznych oscylatora anharmonicznego zapisać można jako:

$$E_{osc_a} = hf_a \left(v + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_a \left(v + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (27)$$

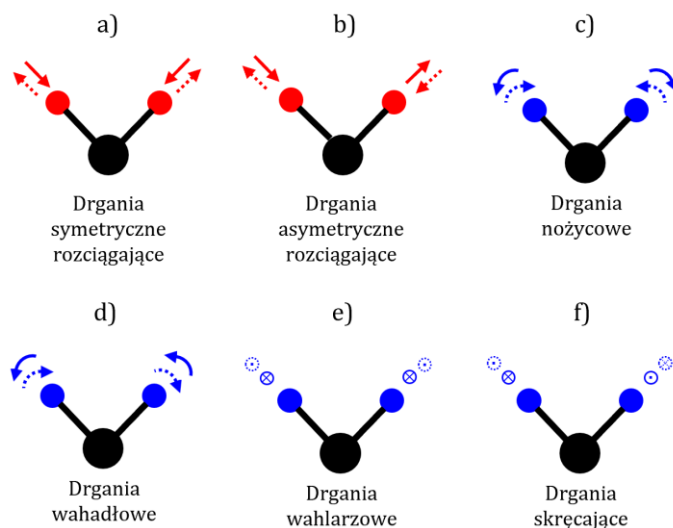
gdzie: f_a – częstotliwość drgań anharmonicznych, x_a – współczynnik anharmoniczności. W warunkach normalnej temperatury populacja wyższych stanów oscylacyjnych ($v \geq 1$) jest niewielka, dlatego też prawdopodobieństwo zachodzenia przejść z i na te stany jest znikome. Istotne mogą być one w warunkach wysokiej temperatury gazu, dlatego też nazywane są często pasmami gorącymi (ang. *hot bands*). Do głównych przejść oscylacyjnych zaliczyć więc możemy przejście fundamentalne ($0 \rightarrow 1$) oraz pierwszy ($0 \rightarrow 2$) i drugi ($0 \rightarrow 3$) nadton. Fundamentalne przejścia oscylacyjne dla wielu gazów leżą w średniej podczerwieni, podczas gdy nadtony tych przejść najczęściej zlokalizowane są w bliskiej podczerwieni.



Rysunek 3. Prezentacja wyższych poziomów oscylacyjnych na krzywej energii potencjalnej w funkcji długości wiązania.

Powyższe rozumowanie można zastosować do każdego z drgań własnych danej molekuly gazu, których liczba jest bezpośrednio związana z jej strukturą atomową (oznacza to także, że nadtony mogą powstawać również z kombinacji różnych typów drgań własnych). W ogólności cząsteczka posiadająca w swojej strukturze N atomów posiada $3N - 6$ stopni swobody. Wyjątkiem są tu cząsteczki liniowe (np. dwutlenek węgla, CO_2), dla którego liczba ta wynosi $3N - 5$, ponieważ nie wyróżnia się dla nich rotacji wokół osi przechodzącej przez wszystkie atomy. Wśród drgań własnych wyróżnić można $N - 1$ drgań rozciągających (patrz [Rysunek 4a-b](#)), a reszta z nich to drgania zginające ([Rysunek 4c-f](#)). Charakterystyczną

cechą drgań własnych jest ich wzajemna ortogonalność polegająca na tym, że dany rodzaj drgań nie jest w stanie wzbudzić żadnego z pozostałych drgań własnych. Nie oznacza to jednak, że molekula nie może wykonywać drgań będących pewną kombinacją drgań własnych. Nie każde drgania molekuly będą się jednak objawiać w jej widmie oscylacyjnym. Warunkiem koniecznym do aktywności danego drgania w podczerwieni jest zmiana momentu dipolowego cząsteczki, co nie zachodzi np. dla drgań symetrycznych rozciągających liniowych cząsteczek gazów. Drgania nieaktywne w podczerwieni mogą natomiast wchodzić w skład złożonych drgań molekuly, efektywnie zwiększając energię odpowiadających im stanów energetycznych [3,10].



Rysunek 4. Drgania własne niesymetrycznej cząsteczki złożonej z 3 molekuł (strzałki ciągłe oznaczają pierwszą fazę drgań, podczas gdy strzałki przerywane – drugą).

Dla każdego ze stanów oscylacyjnych molekula może równolegle wykonywać rotacje. Wówczas dochodzi do oddziaływania światła z momentem dipolowym wyindukowanym w wyniku tychże drgań oraz mówić można o widmach oscylacyjno-rotacyjnych. Podobnie, jak w przypadku drgań, cząsteczki mogą wykonywać rotacje złożone o energiach będących sumą rotacji składowych. Sumować mogą się również energie stanów oscylacyjnych oraz rotacyjnych. W tym przypadku można mówić o serii linii rotacyjnych dla każdej z linii wibracyjnych obserwowanych w widmie absorpcyjnym molekuly, co z kolei nazywa się jej widmem oscylacyjno-rotacyjnym.

W przybliżeniu oscylatora harmonicznego dla ruchu oscylacyjnego oraz rotatora sztywnego dla ruchu obrotowego molekuly, energię stanów oscylacyjno-rotacyjnych wyrazić można poprzez sumę energii dwóch ruchów składowych:

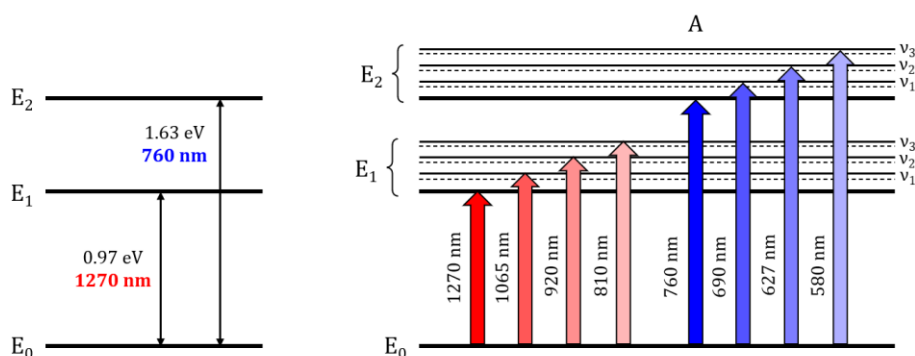
$$E(v, J) = E_{osc} + E_{rot} = hf \left(v + \frac{1}{2} \right) + B \cdot J(J + 1). \quad (28)$$

Podobnie jak w przypadku przejść oscylacyjnych zmianie ulega kwantowa liczba oscylacji v , tak w przypadku przejść rotacyjnych zmianie ulega J . W zależności od charakteru tej zmiany, linie absorpcyjne związane z danym przejściem należą do jednej z gałęzi widma oscylacyjno-rotacyjnego: P (dla $\Delta J = -1$), Q (dla $\Delta J = 0$) lub R (dla $\Delta J = +1$). Podczas gdy wszystkie molekuly wykazują obecność gałęzi P oraz R, gałąź Q występuje jedynie dla molekuł wieloatomowych, dla których zmiana kwantowej liczby rotacji $\Delta J = 0$ następuje dla dwóch różnych poziomów oscylacyjnych. Warto nadmienić, że w przybliżeniu rotatora sztywnego linie absorpcyjne należące do pasm P i R są równoodległe, a wszystkie przejścia należące do pasma Q mają tę samą częstotliwość. Przybliżenie to nie sprawdza się jednak w praktyce, ze względu na niestałość stałej rotacji B spowodowaną obecnością izotopów, oscylacjami zrębów atomowych, działaniem siły odśrodkowej, czy sprzężeniami pomiędzy oscylacjami i rotacjami [10].

2.3.3. Widma elektronowe

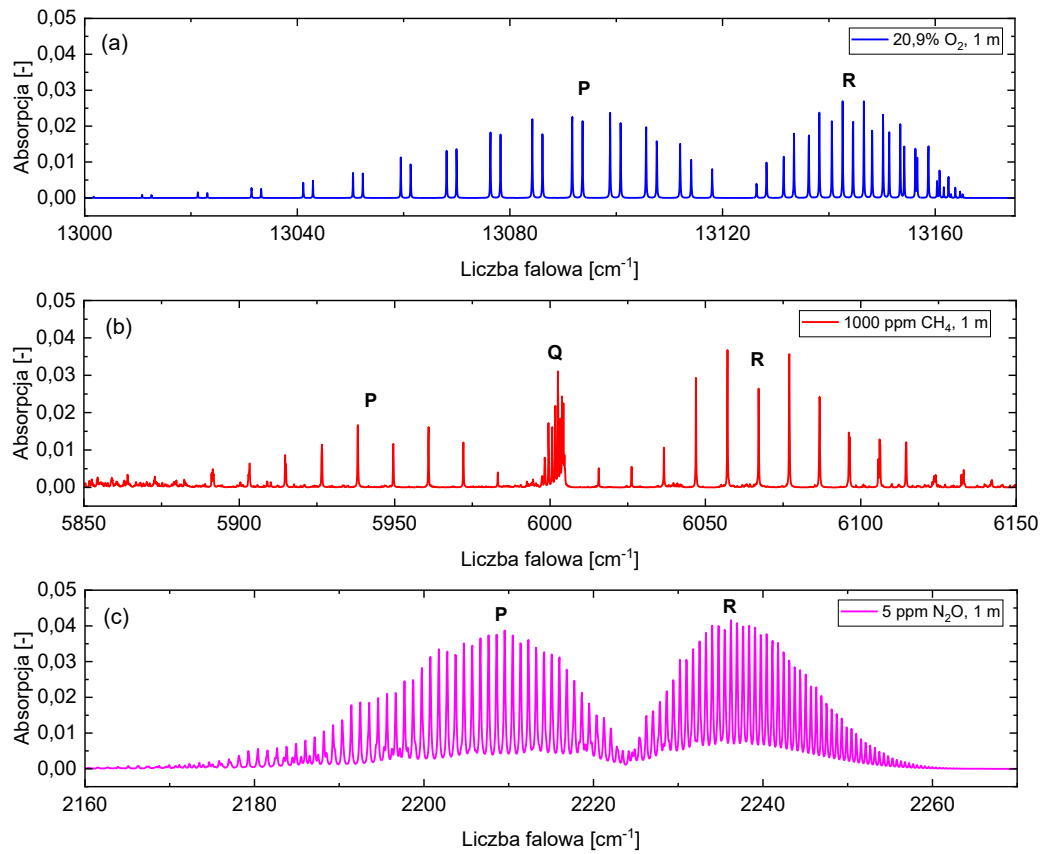
Przejścia elektronów na orbitale o wyższej energii możliwe są we wszystkich cząsteczkach, pod warunkiem, że dostarczone zostanie promieniowanie elektromagnetyczne o dostatecznie dużej energii, z zakresu ultrafioletu oraz światła widzialnego. W zależności od zajmowanego przez elektron orbitalu, wyróżnia się przejścia elektronów z wiązań pojedynczych (σ), wielokrotnych (π) oraz z wolnych par elektronowych (n). W wyniku wzbudzenia elektrony przechodzą na orbitale antywiążące σ^* lub π^* . Największej energii, odpowiadającej promieniowaniu z zakresu dalekiego ultrafioletu (100-200 nm) wymaga wzbudzenie elektronów z grupy σ . W spektroskopii UV-VIS, obejmującej promieniowanie od ok. 200 do 1100 nm, obserwuje się przejścia elektronów z grup π oraz n .

Widma czysto elektronowe są charakterystyczne dla pojedynczych atomów (np. dla gazów szlachetnych), gdyż nie mają one stałego momentu dipolowego. Podobnie jak atomy, homonuklearne molekuly dwuatomowe (jak np. wodór (H_2), azot (N_2) czy tlen (O_2)), również nie mają momentu dipolowego, a ich oscylacje nie są w stanie wywołać jego zmian. To oznacza, że molekuly te nie absorbują w podczerwieni. Ich widma elektronowe mogą natomiast być zmodyfikowane przez oscylacje oraz rotacje molekuli. Dla każdego z wyższych stanów elektronowych wyróżnia się bowiem szereg stanów oscylacyjnych, a dla każdego ze stanów oscylacyjnych, szereg stanów rotacyjnych. Zostało to schematycznie przedstawione na diagramie Jabłońskiego dla cząsteczki O_2 na Rysunku 5. Na uproszczonym diagramie po lewej stronie zaprezentowano poziom podstawowy (E_0) oraz dwa najniższe wyższe poziomy elektronowe (E_1 i E_2) z zaznaczoną różnicą energii pomiędzy tymi poziomami. Na diagramie po prawej stronie z kolei uwzględniono wyższe poziomy oscylacyjne ($v_i, i = 1, 2, \dots$) oraz rotacyjne (symbolicznie zaznaczone linią przerywaną). Wielką literą „A” oznaczono również pasmo absorpcji tlenu na granicy światła widzialnego przy 760 nm, które jest powszechnie wykorzystywane w laserowej detekcji tego gazu [3,10].



Rysunek 5. Fragment struktury pasmowej cząsteczki tlenu O_2 uwzględniający poziom podstawowy oraz dwa najniższe wyższe poziomy elektronowe, skojarzone z nimi poziomy oscylacyjne oraz rotacyjne.

Na Rysunku 6 przedstawiono przykładowe widma absorpcyjne trzech molekuli: tlenu (O_2), metanu (CH_4) oraz tlenku diazotu (N_2O) w warunkach atmosferycznych ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 296 \text{ K}$) w trzech różnych zakresach widmowych, odpowiednio: świetle widzialnym, bliskiej (ang. *near-infrared*, NIR) i średniej podczerwieni (ang. *mid-infrared*, MIR). Widma zostały wygenerowane za pomocą bazy danych HITRAN [11,12]. Stężenia gazów w symulacji zostały dobrane tak, aby każdy z gazów wykazywał podobną absorpcję dla długości drogi optycznej równej 1 m. Warto zwrócić uwagę na różnice w koncentracjach gazów: dla tlenu było to stężenie atmosferyczne, czyli 20,9% (aż 209 000 cząsteczek na milion (ang. *parts per million*, ppm)), dla metanu w NIR – 1000 ppm, a dla tlenku diazotu zaledwie 5 ppm. Dobrze obrazuje to relacje między natężeniami linii absorpcyjnych gazów występujących w tych trzech zakresach spektralnych. Ponadto uwidocznione są gałęzie P oraz R dla wszystkich trzech gazów, a dla metanu obecna jest również gałąź Q. Nie występuje ona w widmach absorpcyjnych tlenu oraz tlenku diazotu, co wynika z ich struktury cząsteczkowej.



Rysunek 6. (a) Widmo absorpcyjne tlenu w świetle widzialnym – okolice 760 nm (tzw. pasmo A), (b) widmo absorpcyjne metanu w bliskiej podczerwieni – okolice 1650 nm oraz (c) widmo absorpcyjne tlenku diazotu w średniej podczerwieni – okolice 4,5 μm.

3. Laserowa spektroskopia absorpcyjna gazów w podczerwieni

Spektroskopia zajmuje się oddziaływaniem światła z materią i badaniem struktury poziomów energetycznych materii. Jak opisano we wcześniejszym rozdziale, struktura energetyczna cząsteczek gazów jest ściśle związana z rozkładem elektronów na powłokach i strukturą przestrzenną molekuł oraz składa się ze skwantowanych poziomów energetycznych. Ponieważ każda cząsteczka ma swój własny unikalny rozkład poziomów, to analizując charakterystyczne regiony jej widma można określić z jaką molekułą gazu ma się do czynienia oraz określić jej stężenie.

Spektroskopia gazów miała swoje początki jako tak zwana szerokopasmowa spektroskopia absorpcyjna z użyciem potężnego naturalnego źródła światła – Słońca. Podczas gdy Isaac Newton jako pierwszy zademonstrował i opisał rozszczepienie światła słonecznego na kolory w XVII w., to początki spektroskopii absorpcyjnej miały miejsce prawie dwa stulecia później. Początkami spektroskopii były niezależne obserwacje Williama Wollastona (1802 r.) oraz Josepha von Fraunhofera (1814 r.) linii absorpcyjnych w widmie światła słonecznego, które zostały precyzyjnie scharakteryzowane przez tego drugiego i nazwane później na jego cześć liniami Fraunhofera. Spektroskop Fraunhofera był też doskonalszy dzięki zastąpieniu pryzmatu siatką dyfrakcyjną, która gwarantowała lepszą rozdzielczość spektralną. Kilkadziesiąt lat później Robert Bunsen i Gustav Kirchhoff ustalili, że długości fali podane przez Fraunhofera opowiadają liniom emisyjnym niektórych pierwiastków obecnych w laboratoryjnych źródłach światła. August Beer opisał zależność ilości zaabsorbowanego światła od stężenia substancji oraz udoskonalił wcześniejsze spektroskopy tworząc prosty spektrofotometr – urządzenie umożliwiające dodatkowo ocenę natężenia światła. Dziewiętnastowieczni naukowcy kontynuowali prace zapoczątkowane przez wcześniej wymienionych, ale przełomowe dla spektroskopii było sformułowanie na początku XX w. reguł mechaniki kwantowej. Prace Johna Nicholsona oraz Nielsa Bohra opisujące model atomu pozwoliły na ostateczne powiązanie linii Fraunhofera z widmami absorpcyjnymi gazów atmosferycznych. Dzięki licznym kontrybucjom innych naukowców spektroskopia optyczna stała się w XX w. niezwykle precyzyjnym narzędziem w badaniu struktur i właściwości materii [13,14].

W optycznej detekcji gazów dominuje obecnie zakres podczerwieni, ze względu na lokalizację w tym regionie silnych linii absorpcyjnych gazów. W fizyce atomowej i molekularnej podczerwień można podzielić na: bliską podczerwień (NIR) przypadającą na ok. 760-3000 nm, średnią podczerwień (MIR) o długościach fali ok. 3-30 μm oraz daleką podczerwień (ang. *far-infrared*, FIR), do której zalicza się fale o długości powyżej 30 μm . Wiele gazów o złożonych cząsteczkach wykazuje najsilniejszą absorpcję w rejonie średniej i dalekiej podczerwieni. Tam zlokalizowane są fundamentalne przejścia oscylacyjne i rotacyjne, tworzące charakterystyczne widma absorpcyjne służące do ich identyfikacji. Dlatego też zakres ten nazywa się powszechnie regionem *fingerprint* (ang. odcisk palca) [15].

Chronologicznie pierwszą techniką spektroskopową była szerokopasmowa spektroskopia absorpcyjna z użyciem monochromatora na bazie pryzmatu lub siatki dyfrakcyjnej. W spektroskopii w podczerwieni jako źródła światła wykorzystywano najczęściej szerokie spektralnie źródła termiczne, takie jak np. lampy żarowe oraz wyładowcze oraz Globar – rodzaj lampy z rdzeniem wykonanym z węgliku krzemu, który rozgrzewany jest poprzez przepływ prądu elektrycznego. Globar jest obecnie powszechnie stosowany w spektrometrach fourierowskich (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR), które wyznaczają wciąż tzw. „złoty standard” w spektroskopii gazów w podczerwieni. W spektrometrze FTIR widmo obliczane jest za pomocą transformacji Fouriera interferogramu rejestrowanego w układzie interferometru Michaelsona. Elementy tej techniki omówione zostaną przy okazji użycia spektrometru FTIR do szerokopasmowej spektroskopii fototermałnej w podrozdziale 5.2.5.

Kamieniem milowym w spektroskopii było wynalezienie w latach 60-tych lasera, czyli źródła zdolnego generować światło dzięki wykorzystaniu zjawiska emisji wymuszonej. Promieniowanie laserowe cechuje wysoka monochromatyczność, koherencja, ustalony jednolity stan polaryzacji, wspólny kierunek propagacji fotonów oraz możliwość osiągnięcia bardzo wysokiego natężenia wiązki. Lasery zrewolucjonizowały wiele gałęzi technologii i przemysłu. Nie inaczej było ze spektroskopią optyczną. Lasery stanowiły doskonałe źródła światła do optycznej detekcji gazów w wąskim zakresie spektralnym, często dokonując detekcji poprzez pomiar i analizę pojedynczej linii absorpcyjnej. Od pierwszego momentu zastosowania lasera do detekcji gazów, zaczęto mówić o laserowej spektroskopii gazów, której rozwój znacząco poszerzył możliwości pomiarowe względem znanej wcześniej spektroskopii szerokopasmowej. Pod pojęciem laserowej detekcji gazów kryją się dziś dziesiątki różnych technik, z których wybrane zostaną omówione w kolejnych częściach tego rozdziału, a inne w kolejnych częściach, prezentujących wyniki prac eksperymentalnych związanych z tymi metodami.

3.1. Spektroskopia absorpcyjna z użyciem przestrajalnych diod laserowych (TDLAS)

Rewolucję w spektroskopii gazów, podobnie jak w wielu innych dziedzinach, przyniosło wynalezienie lasera w latach sześćdziesiątych XX w., w szczególności laserów półprzewodnikowych, zwanych też diodami laserowymi. Generację laserów półprzewodnikowych zapoczątkowało zaprezentowanie niemal równoległe przez Halla i in. oraz Nathana i in. w 1962 r. emisji koherentnego promieniowania ze złącz $p-n$ wykonanych z arsenku galu [16,17]. Diody laserowe szybko znajdowały różne zastosowania, a jednym z nich była nowa technika detekcji gazów, którą potem nazwano spektroskopią absorpcyjną z użyciem przestrajalnych diod laserowych (ang. *tunable laser diode absorption spectroscopy*, TDLAS). Pierwsze udane demonstracje eksperymentalne ukazały się w latach 1971-1972 w czasopiśmie *Science* i dotyczyły zastosowań diod na solach ołowiu emitujących w średniej podczerwieni do pomiarów linii absorpcyjnych gazów takich jak amoniak, etylen oraz para wodna [18,19]. W latach 90-tych intensywnie rozwijano technologię diod laserowych na zakres bliskiej podczerwieni na potrzeby rynku optoelektronicznego oraz telekomunikacyjnego. Dzięki nowym ośrodkom aktywnym oraz inżynierii struktur pasmowych półprzewodników, diody laserowe dostępne są obecnie w większości zakresów spektralnych od ultrafioletu po granicę bliskiej podczerwieni.

Z punktu widzenia spektroskopii gazów bardzo istotnymi cechami laserów półprzewodnikowych są ich właściwości spektralne, mianowicie niezbędne jest uzyskanie emisji w pojedynczym modzie podłużnym lasera (in. praca jednoczęstotliwościowa) oraz możliwości jego przestrajania. Jako, że jednoczęstotliwościowa praca jest trudno osiągalna w laserach typu Fabry-Pérot, zazwyczaj stosuje się w diodach laserowych dodatkowe mechanizmy mające ją zapewnić. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie zewnętrznej wnęki optycznej (ang. *external cavity*, EC), która zapewnia optyczne sprzężenie zwrotne, co pozwala przestrajając laser w szerokim zakresie (nawet setek nm) a dzięki długiej wnęce, linii emisyjnej zawęzić się do szerokości poniżej 1 MHz. Wadą laserów EC jest z kolei zjawisko przeskakiwania modu (ang. *mode hopping*) polegające na zmianie modu podłużnego emisji lasera na inny podczas przestrajania. Innym rozwiązaniem jest nanoinżynieria samej struktury lasera. W laserach DBR (ang. *distributed Bragg reflector*, DBR), do zapewnienia pracy jednoczęstotliwościowej wykorzystuje się siatki Bragga o wysokim kontraście współczynnika załamania umieszczone poza obszarem aktywnym lasera. Zaletą tych laserów jest stosunkowo wysoka moc wyjściowa i szeroki zakres strojenia (kilkadziesiąt nm), a do wad zaliczyć można *mode hopping* podczas przestrajania. Wolnym od przeskakiwania modu rozwiązaniem są diody laserowe z tzw. rozłożonym sprzężeniem zwrotnym (ang. *distributed feedback*, DFB), w których umieszcza się w strukturze lasera fazową siatkę dyfrakcyjną o niskim kontraście współczynnika załamania na całej długości ośrodka aktywnego, np. poprzez wytrawienie jej w falowodzie bezpośrednio przylegającym do tego ośrodka. W takiej konfiguracji długości fali lasera odpowiadają w przybliżeniu długościom fali Bragga:

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda, \quad (29)$$

gdzie: n_{eff} – efektywny współczynnik załamania dla propagującego modu, Λ – okres siatki dyfrakcyjnej. Typowe wartości mocy wyjściowej laserów DFB to $\sim 10^0$ - 10^1 mW, a szerokość linii emisyjnej może wynosić nawet kilka MHz ($\sim 10^{-4}$ cm⁻¹). Wadą laserów DFB jest z kolei dość wąski zakres przestrajania – typowe zakresy są rzędu pojedynczych cm⁻¹, ale porównawszy tę wartość z szerokością połówkową linii absorpcyjnej gazu warunkach atmosferycznych (ok. 4 GHz = 0.13 cm⁻¹) uzyskamy wartość wystarczającą do obserwacji przynajmniej jednej linii bądź wąskiego pasma. Lasery DFB są obecnie najpopularniej stosowane w laserowej detekcji gazów [3,20,21].

Długość fali emitowana przez diodę laserową przestrajają się poprzez zmianę temperatury złącza, co wpływa na wymiary siatki Bragga, bądź poprzez zmianę prądu przepływającego przez złącze diody, co z kolei modyfikuje współczynniki załamania struktury poprzez zmianę gęstości nośników w złączu. Zwyczajowo diodę DFB przestrajają się modulując prąd płynący przez złącze sygnałem piłokształtnym w pewnym zakresie, a temperaturę pracy lasera dobiera się tak, aby długość fali, dla której występuje maksimum linii absorpcyjnej przypadła na wartość środkową tego zakresu prądu. Z punktu widzenia pomiaru kształtu linii absorpcyjnej gazu można przyjąć, że dla tak wąskopasmowego źródła, jakim jest laser DFB, spadek poziomu sygnału obserwowanego na detektorze odpowiada wprost absorpcji światła przez gaz dla chwilowej wartości długości fali przestrajanego lasera. Spektroskopia TDLAS pozwala więc na zmierzenie widma absorpcyjnego gazu w niewielkim zakresie spektralnym, ale z bardzo wysoką rozdzielczością spektralną [3].

Jak wspomniano wcześniej, diody laserowe są obecnie dostępne dla wielu długości fali z różnych zakresów spektrum elektromagnetycznego, od ultrafioletu, poprzez światło widzialne aż do bliskiej podczerwieni. Z punktu widzenia detekcji gazów najważniejszym rejonem są jednak fale w średniej

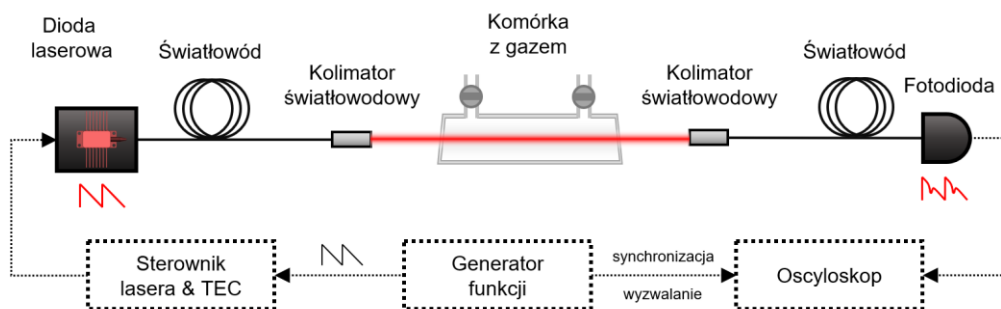
podczerwieni (powyżej 3 μm). Produkcja diod laserowych emitujących dłuższe fale jest problematyczna ze względu na brak dostępności półprzewodników o odpowiednich strukturach pasmowych. Dla średniej podczerwieni dostępne są z kolei bardzo wydajne międzypasmowe lasery kaskadowe (ang. *interband cascade laser*, ICL) na zakres ok. 3-6 μm oraz kwantowe lasery kaskadowe (ang. *quantum cascade laser*, QCL) dostępne w zakresie powyżej 3.5 μm . Choć lasery ICL i QCL formalnie nie są diodami laserowymi, to z praktycznego punktu widzenia zazwyczaj są tak traktowane, stąd też nazwa TDLAS stosowana jest także do układów wykorzystujących lasery kaskadowe. Dzięki dynamicznemu postępowi technologicznemu w ciągu ostatnich trzech dekad, jednoczęstotliwościowe źródła ICL i QCL są dostępne komercyjnie w praktycznie każdym zakresie spektralnym interesującym z punktu widzenia laserowej detekcji gazów. W konsekwencji, wybór pasma optycznego motywowany jest zwykle konfiguracją układu czujnika, jego ceną lub wymaganą czułością, a nie dostępnością samego źródła [22,23].

3.1.1. Bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna (DAS)

W celu wykonania najprostszego pomiaru absorpcji, czyli ułamka określającego ilość pochłoniętego przez materię światła, wymagany jest bezpośredni pomiar natężenia przed i po przejściu przez próbkę. Metoda ta znana jest w polskiej nomenklaturze pod pojęciem spektroskopii absorpcyjnej, lecz należy zaznaczyć, że współcześnie jest to termin bardzo szeroki ze względu na bogactwo wariantów i technik pomiarowych. Metodę, w której absorpcja wyznaczana jest na podstawie pomiaru natężenia światła, nazywana będzie w rozprawie bezpośrednią spektroskopią absorpcyjną (ang. *direct absorption spectroscopy*, DAS).

Spektroskopię DAS wykonać można z użyciem zarówno szerokopasmowego źródła światła jak i wąskopasmowego lasera, a od wyboru źródła uzależniona będzie budowa układu detekcyjnego oraz analiza danych. W przypadku źródeł szerokopasmowych wymagane jest zastosowanie po stronie detekcyjnej elementów dyspersyjnych takich jak np. siatki dyfrakcyjne lub użycie układów pozwalających rozdzielić informację spektralną w inny sposób – ma to miejsce np. w spektrometrze fourierowskim. Zastosowanie przestrajalnych jednoczęstotliwościowych diod laserowych pozwala natomiast na wykonywanie pomiarów spektroskopowych w wąskim zakresie spektralnym z użyciem jako detektora prostej fotodiody. Dzięki możliwości przestrajania długości fali emisji lasera możliwe jest bowiem zakodowanie informacji spektralnej w dziedzinie czasu. Strategia ta znacząco upraszcza układ pomiarowy, a pomiar cechuje wysoka czułość i rozdzielczość spektralna.

Rysunek 7 prezentuje przykładowy układ do laserowej detekcji gazów z użyciem techniki DAS. Zasadniczymi jego elementami składowymi są: przestrajalna dioda laserowa, komórka z gazem oraz fotodetektor. Niezbędne są również elementy umożliwiające prowadzenie wiązki, czyli np. światłowody bądź zwierciadła. Bardzo istotną rolę odgrywają również urządzenia elektroniczne obsługujące komponenty optyczne, czyli sterownik lasera z termoelektrycznym układem chłodzenia (ang. *thermo-electric cooler*, TEC) oraz generator funkcji, a także oscyloskop (lub karta akwizycji danych z przetwornikiem analogowo-cyfrowym). Przedstawiony na Rysunku 7 układ detektora pracuje w trybie skanującym, tzn. długość fali diody laserowej jest periodycznie przestrajana przez linię absorpcyjną gazu. W praktyce eksperymentalnej jest to najczęściej wymagane, aby uzyskać pełną informację o kształcie linii absorpcyjnej. Pomiar szczytowej wartości absorpcji w warunkach, gdy długość fali emisji lasera nie jest przestrajana i odpowiada środkowi linii absorpcyjnej niesie za sobą spore niepewności wynikające z możliwości odstrojenia się długości fali od założonej wartości w czasie. Technika pomiaru na środku linii wykorzystywana jest za to w modulacyjnych technikach spektroskopowych (np. opisanej w kolejnym pod-



Rysunek 7. Przykładowy układ do laserowej spektroskopii gazów w bliskiej podczerwieni wykorzystujący komponenty światłowodowe oraz technikę DAS.

rozdziale spektroskopii modulacji długości fali), gdzie wykorzystywana jest dodatkowa aktywna stabilizacja długości fali (ang. *line-locking*).

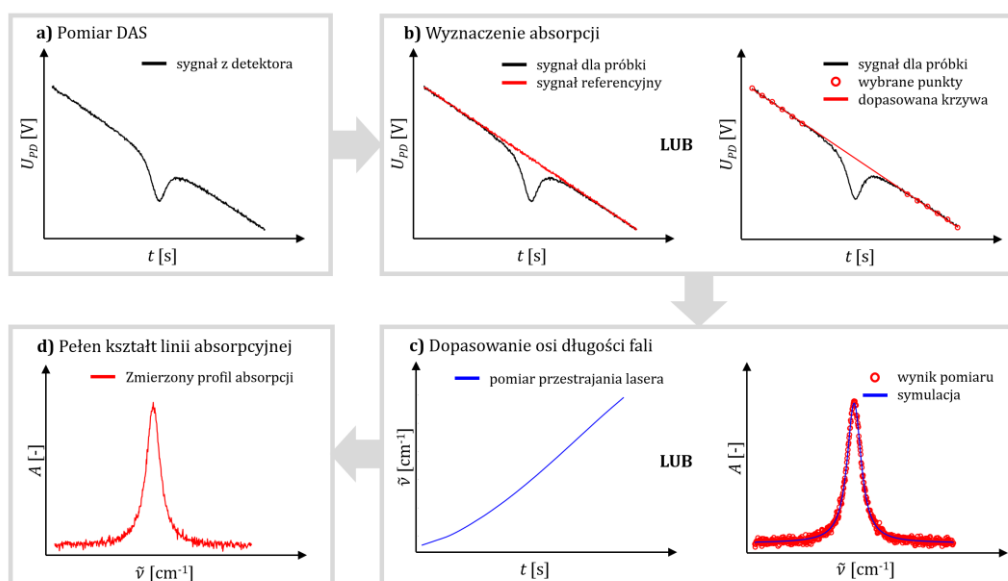
Długość fali emisji źródła półprzewodnikowego typu DFB zależy od temperatury struktury lasera. Z tego powodu każdy laser półprzewodnikowy typu DFB posiada zintegrowany moduł Peltiera lub inny układ kontroli temperatury, który pozwala na precyzyjną stabilizację warunków jego pracy za pomocą odpowiedniej pętli sprzężenia zwrotnego. Zazwyczaj dostosowuje się temperaturę pracy tak, aby laser pracował na środku linii absorpcyjnej dla umiarkowanej wartości prądu płynącego przez złącze (typowo bliskiej średniej z wartości prądu progowego oraz prądu maksymalnego). Laser następnie przestrasza się modulując prąd przepływający przez diodę sygnałem trójkątnym lub piłokształtnym, zwykle o częstotliwości od kilku herców do kilku kiloherców. W chwili, gdy długość fali przechodzi przez linię absorpcyjną, na detektorze obserwowany jest charakterystyczny spadek fotoprądu, będący odzwierciedleniem kształtu linii absorpcyjnej. Przestraszanie długości fali za pomocą prądu przemiennego o małych częstotliwościach ma głównie charakter termiczny, a dla sygnałów trójkątnych lub piłokształtnych ma przebieg quasi-liniowy z wyraźnym odstępstwem od liniowości dla niskich prądów [3]. Przykładową charakterystykę przestraszania diody laserowej przedstawiono na [Rysunku 8c](#).

Pomiar i metodę analizy sygnału zarejestrowanego podczas spektroskopii DAS przedstawia [Rysunek 8](#). Aby wyznaczyć profil absorpcji próbki gazu na podstawie pomiarów DAS niezbędne jest porównanie zarejestrowanego sygnału z sygnałem referencyjnym, jak jest to wskazane we wzorze (11). W układzie zaprezentowanym na [Rysunku 7](#) można w tym celu wykonać dwa pomiary: pierwszy, referencyjny, gdy komórka jest pusta lub wypełniona gazem nieposiadającym właściwości absorpcyjnych w zakresie emisji diody laserowej (typowo używa się do tego azotu), a następnie drugi, właściwy, gdy komórka wypełniona jest próbką gazu. Warunkiem koniecznym do takiego podejścia jest niezmienniczość właściwości transmisyjnych układu w czasie, co w praktyce często jest trudne do uzyskania. W układach spektroskopowych bowiem powszechną bolączką jest występowanie dryftów mechanicznych, w wyniku których poziom sygnału na detektorze zmienia się w czasie. W konsekwencji, pomiar referencyjny może nie być idealnym odzwierciedleniem tła dla wykonywanego chwilę później pomiaru właściwego. Dodatkowo, częstym problemem układów do laserowej detekcji gazów jest występowanie prążków interferencyjnych będących wynikiem tworzenia się w układzie niepożądanego etalonów (rezonatorów typu Fabry-Pérot). Dobroć takich wnęk jest zazwyczaj mała, co spowodowane jest niewielkimi współczynnikami odbicia od powierzchni optycznych w układzie, dlatego też ich transmitancja przypomina sinusoidalne prążki o okresie danym przez swobodny zakres widmowy ν_{FSR} (ang. *free spectral range*, FSR), który dla etalonu o długości L wypełnionego materiałem o współczynniku złamania n wynosi:

$$\nu_{FSR} = \frac{c}{2nL}. \quad (30)$$

Widoczne jest zatem, że prążki te nie muszą być stałe w czasie, gdyż zarówno n jak i L mogą ulegać zmianom na skutek działania warunków zewnętrznych takich jak np. temperatura. Prążki bywają niestabilne zarówno w układach otwartych (ang. *free-space*) jak też w układach światłowodowych, jak zostanie to zaprezentowane w dalszej części rozprawy. Alternatywą dla pomiaru referencyjnego, gdy tło nie jest wystarczająco stabilne, może być aproksymowanie go w późniejszej obróbce sygnału, tak jak zostało to pokazane na [Rysunku 8b](#).

Niezależnie od metody uzyskania tła (zwanego też linią bazową) umożliwia ono uzyskanie sygnału absorpcji zarejestrowanego w dziedzinie czasu. Translacja do dziedziny długości fali wymaga dodatkowej wiedzy o charakterystyce przestraszania źródła. Standardem jest wykonanie takiego pomiaru przed lub nawet w trakcie rejestracji widm DAS. Do tego celu można użyć dzielnika wiązki (lub sprzęgacza światłowodowego) i umieszczenie w nowopowstałym drugim ramieniu etalonu o znanym ν_{FSR} , bądź innego rezonatora optycznego. Dzięki analizie interferogramu zarejestrowanego na drugim detektorze możliwe jest uzyskanie informacji o względnej długości fali lasera w danej chwili czasu. Bezwzględne wartości długości fali z kolei otrzymać można poprzez zakotwiczenie wartości względnych na pewnej znanej wartości długości fali, którą może być np. środek mierzonej linii (wartość tę można uzyskać z literatury lub z odpowiedniej bazy danych spektroskopowych). Alternatywą dla referencyjnego pomiaru prążków etalonu może być procedura dopasowania uzyskanego profilu absorpcji w dziedzinie czasu do symulowanego profilu absorpcji wygenerowanego na podstawie danych z uznanej bazy danych HITRAN [11]. Jak jednak opisano to w rozdziale 2., kształt linii absorpcyjnej zależy może od bardzo wielu czynników, dlatego też parametry te muszą być wcześniej zmierzone i uwzględnione w symulacji. Ponadto procedura wykorzystująca dopasowanie linii absorpcyjnej wymaga założenia liniowego profilu przestraszania źródła co nie w każdym przypadku jest zgodne z rzeczywistością. Etap uzyskania dla pomiaru DAS wiarygodnej informacji o długości fali może więc być nieco bardziej problematyczny niż samo wyznaczenie absorpcji. Dla wielu zastosowań natomiast nie jest on bezwzględnie wymagany. Bardzo często



Rysunek 8. Schemat analizy danych spektroskopowych w technice DAS: **a)** Pomiar DAS – napięcie fotodiody; **b)** Wyznaczenie absorpcji – dzięki pomiarowi referencyjnemu lub z dopasowaną krzywą reprezentującą ten pomiar; **c)** Konwersja osi czasu do osi długości fali – dzięki pomiarowi przestrajania lasera (np. z etalonem) lub dzięki dopasowaniu danych do symulacji; **d)** Kompletna informacja o kształcie mierzonej linii absorpcyjnej.

analiza wyniku pomiaru absorpcji uzyskanego w technice DAS opiera się o porównanie ze wzorcem, którym może być np. sygnał zarejestrowany dla próbki o znanym stężeniu³ lub wynik symulacji, wykonanej na podstawie bazy danych HITRAN.

3.1.2. Spektroskopia modulacji długości fali (WMS). Detekcja fazoczuła.

W zastosowaniach polegających na detekcji śladowej ilości gazów (ang. *trace gas detection*), dla linii poszerzonych ciśnieniowo (np. rejestrowanych dla ciśnienia atmosferycznego) bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna może być techniką trudną do implementacji. W warunkach małych stężeń gazów absorpcja jest niewielka i prawidłowe usunięcie tła stanowi duże wyzwanie. W takiej sytuacji korzystne może być zastosowanie technik modulacyjnych takich jak spektroskopia modulacji długości fali (ang. *wavelength modulation spectroscopy*, WMS) lub dużo mniej popularna w praktyce eksperymentalnej bliźniacza do niej spektroskopia modulacji częstotliwości (ang. *frequency modulation spectroscopy*, FMS) [24].

Spektroskopia modulacyjna została po raz pierwszy użyta w układach z laserami barwnikowymi, dla których możliwości ich szybkiego przestrajania i modulacji badano już w latach 70-tych XX w. [25]. Osiągnięte zakresy przestrajania były bardzo duże, co przy wąskiej linii spektralnej rzędu 10^{-3} nm pozwalało na przeprowadzenie tzw. spektroskopii różniczkowej (ang. *derivative spectroscopy*) zarówno gazów, jak i cieczy oraz ciał stałych. Dzięki intensywnemu rozwojowi półprzewodnikowych diod laserowych w latach 80-tych, techniki modulacyjne zaczęły być również stosowane w wąskim zakresie do spektroskopii gazów [26]. Diody laserowe charakteryzują się bowiem łatwością przestrajania i modulacji długości fali za pomocą modulacji prądu je zasilającego. Podobną cechę posiadają również lasery ICL i QCL powszechnie stosowane w detekcji gazów.

W spektroskopii modulacji długości fali WMS modulację realizuje się poprzez dodanie do prądu zasilającego źródła składowej sinusoidalnej o częstotliwości modulacji f_m . W takiej sytuacji prąd dany jest zależnością:

$$I(t) = I_0 + I_s(t) + I_m \cos(2\pi f_m t). \quad (31)$$

Prąd ten jest sumą trzech składowych:

- I_0 – składowa stała – zazwyczaj dobiera się ją tak, aby długość fali emitowana przez laser pokrywała się ze środkiem wybranej linii absorpcyjnej gazu;

³ Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, zależność absorpcji od stężenia można skutecznie interpolować, bądź ekstrapolować, o ile operuje się wciąż w reżimie liniowości prawa Lamberta-Beera. Dla zwiększenia dokładności zalecane jest wykonanie krzywej kalibracyjnej dla co najmniej kilku próbek o znanym stężeniu i używanie jej do interpolacji.

- $I_s(t)$ – składowa wolnozmienna – jest to prąd odpowiedzialny za skanowanie długości fali tak, aby periodycznie przechodziła ona przez linię absorpcyjną. Zazwyczaj używa się do tego sygnału piłokształtnego lub trójkątnego o częstotliwości w zakresie od ułamka herca do kilkunastu herców;
- $I_m \cos(2\pi f_m t)$ – składowa szybkozmienna – inaczej modulacja prądu częstotliwością f_m , która moduluje również długość fali lasera w niewielkim zakresie z częstotliwością zwykle z zakresu od kilkuset herców do kilkudziesięciu kiloherców.

Przy założeniu, że krzywa zależności mocy optycznej emitowanej przez diodę od prądu płynącego przez złącze lasera $P(I)$ jest w przybliżeniu liniowa, moc optyczną modulowanego lasera możemy zapisać jako:

$$P(v, t) = P_0(v) + \Delta P(v) \cos(2\pi f_m t), \quad (32)$$

gdzie $P(v)$ oraz $\Delta P(v)$ są funkcjami chwilowej częstotliwości optycznej $v(t)$ emitowanej przez laser, ze względu na możliwe nieliniowości krzywej $P(I)$. Sama częstotliwość $v(t)$ może być wyrażona jako:

$$v(t) = v_0 + \Delta v \cdot \cos(2\pi f_m t + \varphi_v), \quad (33)$$

gdzie v_0 związane jest z przestrajaniem liniowym lasera, a Δv jest głębokością modulacji. Dla danej głębokości modulacji Δv oraz szerokości mierzonej linii absorpcyjnej definiuje się współczynnik modulacji m , będący ich stosunkiem:

$$m = \frac{\Delta v}{\Delta v_{HWHM}} = \frac{\Delta v_{pp}}{\Delta v_{FWHM}}, \quad (34)$$

gdzie Δv_{pp} jest międzyszczytową głębokością modulacji, tzn. $\Delta v_{pp} = 2\Delta v$. Modulacja prądu lasera wiąże się zarówno z modulacją mocy optycznej jak i częstotliwości optycznej emitowanej przez laser. Modulacja częstotliwości jest przesunięta w fazie o wartość φ_v , na skutek bezwładności zjawisk termicznych zachodzących w strukturze lasera. Modulacja mocy optycznej zwana też szczątkową modulacją amplitudy (ang. *residual amplitude modulation*, RAM) jest często efektem niepożądanym w metodzie WMS, dlatego też w literaturze zaproponowano metody jej ograniczenia [3,27].

Korzystając z prawa Lamberta-Beera, zapisać można moc wyjściową po przejściu światła lasera przez próbkę gazu:

$$P_{out}(v, t) = [P_0(v) + \Delta P(v) \cos(2\pi f_m t)][1 - \alpha_0 \phi(v)L], \quad (35)$$

gdzie α_0 jest wartością współczynnika absorpcji na środku linii, a $\phi(v)$ pełni rolę kształtu linii absorpcyjnej. Zgodnie z rozważaniami w rozdziale 2., kształt linii absorpcyjnej jest zależny od warunków pomiaru (np. ciśnienia, temperatury), lecz w celu zachowania zwięzłości zapisu, jest to tutaj pominięte. Rozwijając $\phi(v)$ w szereg Fouriera uzyskujemy harmoniczne częstotliwości modulacji f_m :

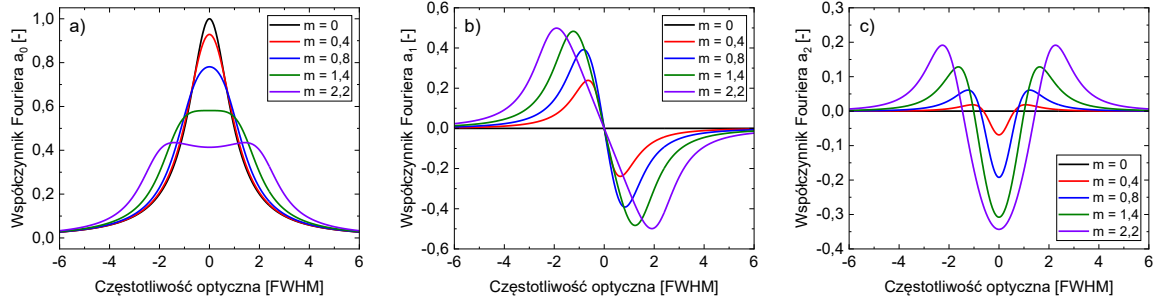
$$\phi(v) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f_m t + n\varphi_v) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\theta), \quad (36)$$

a współczynniki Fouriera dane są zależnościami:

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \phi(v) d\theta, \quad (37)$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \phi(v) \cos(n\theta) d\theta. \quad (38)$$

Dla bardzo małych wartości współczynnika modulacji $m \ll 1$, zachodzi $a_0 \approx \phi(v)$, a kolejne współczynniki Fouriera a_n są proporcjonalne do kolejnych pochodnych funkcji kształtu linii absorpcyjnej $\phi^n(v)$, co można wykazać rozwijając funkcję $\phi(v)$ w szereg Taylora. Z tego względu spektroskopię WMS nazywało się czasami spektroskopią różniczkową (ang. *derivative spectroscopy*). Trzeba jednak podkreślić, że dla większych wartości m , a_0 maleje drastycznie na skutek spłaszczenia kształtu linii wskutek modulacji częstotliwości optycznej v . Sygnały harmoniczne WMS wciąż jednak przypominają kształtem kolejne pochodne kształtu linii absorpcyjnej. Pierwsze trzy współczynniki Fouriera przedstawiono na [Rysunku 9](#) jako funkcję częstotliwości optycznej wyrażonej w szerokościach linii absorpcyjnej z wartością zero na środku linii. Na [Rysunku 9a](#) widoczne jest rozmycie kształtu linii absorpcyjnej w skutek modulacji długości fali, co zachodzi również dla współczynników wyższych rzędów ([Rysunek 9b-c](#)).



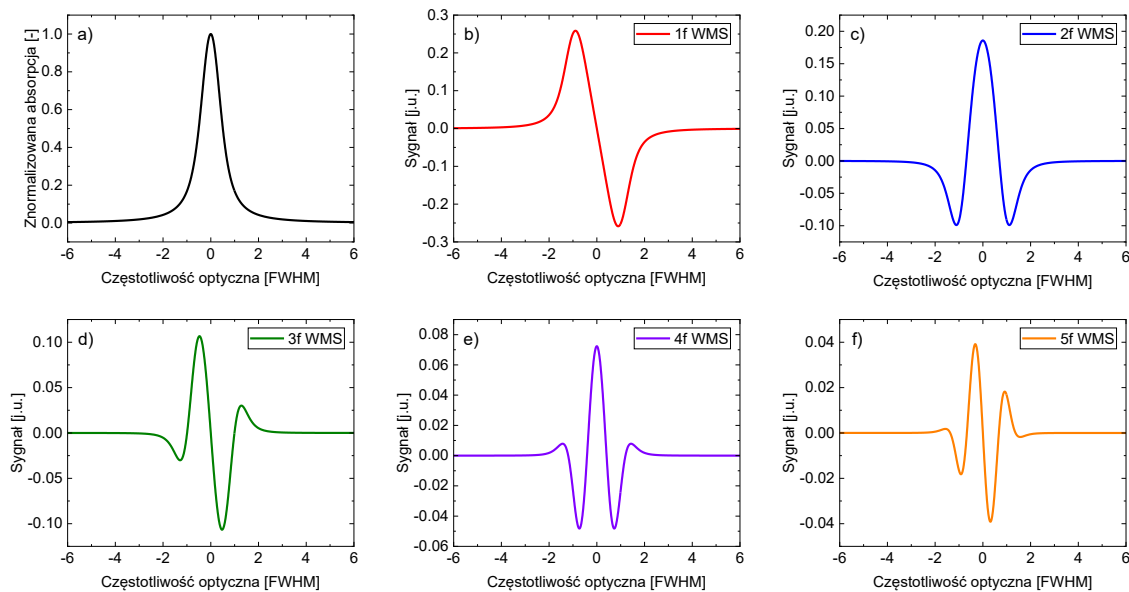
Rysunek 9. Pierwsze trzy współczynniki Fouriera dla profilu Lorentza linii absorpcyjnej przedstawione jako zależność częstotliwości optycznej wykreślone dla pięciu wartości współczynnika modulacji. Częstotliwość optyczna podana jest jako wartość liczona względem środka linii absorpcyjnej.

Łącząc równania (35) oraz (36), uzyskujemy sygnały harmoniczne $n f_m$ WMS:

$$\begin{aligned}
 P_{out}(v, t) &= [P_0(v) + \Delta P(v) \cos(2\pi f_m t)] \{1 - \alpha_0 L[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f_m t + n\varphi_v)]\} = \\
 &= P_0(v)(1 - \alpha_0 L a_0) + P_0(v) \alpha_0 L \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f_m t + n\varphi_v) + \\
 &+ \Delta P(v) \cos(2\pi f_m t) (1 - \alpha_0 L a_0) - \Delta P(v) \cos(2\pi f_m t) \alpha_0 L \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f_m t + n\varphi_v).
 \end{aligned} \tag{39}$$

Istotną obserwacją wynikającą z powyższego równania jest występowanie w sygnale wyjściowym licznych składowych dwóch modulacji: natężenia i długości fali. Pierwszy człon rozwinięcia równania (39) odpowiada za bezpośrednią absorpcję w skutek modulacji długości fali, przy czym czynnik a_0 sprawia, że obserwowany profil absorpcji odbiega od spodziewanego kształtu linii w miarę zwiększania głębokości modulacji. Drugi człon odpowiada za sygnały harmoniczne WMS będące modulacją natężenia w wyniku tylko i wyłącznie modulacji długości fali. Jak wspomniano wcześniej, w metodzie WMS są to jedyne pożądane sygnały, lecz w równaniu (39) występują również dodatkowe człony odpowiedzialne kolejno za bezpośrednią absorpcję oraz sygnały harmoniczne, lecz tym razem spowodowane modulacją natężenia powiązaną nierozdzielnie z modulacją długości fali.

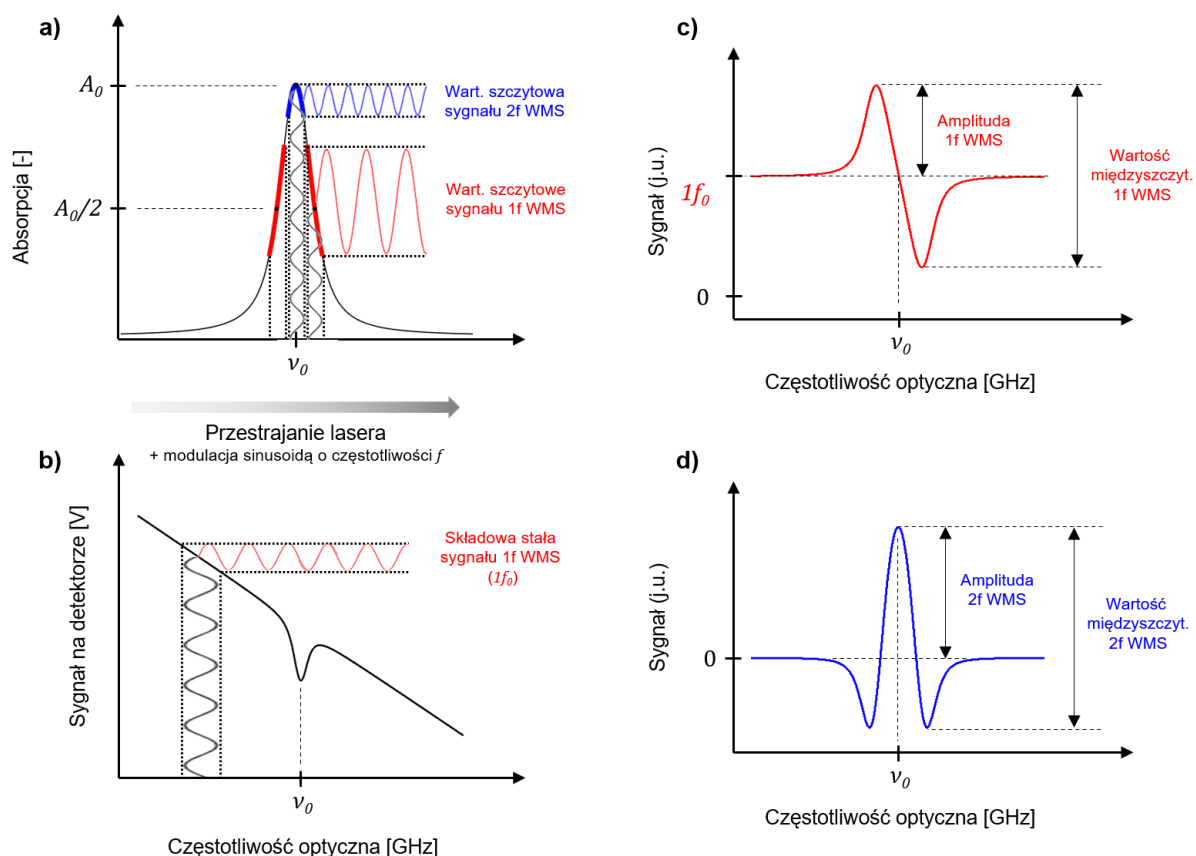
Kolejne sygnały harmoniczne zwykle nazywać się w literaturze jako 1f WMS, 2f WMS, 3f WMS, itd. Przykładowe symulowane kształty sygnałów harmonicznych dla kształtu linii absorpcyjnej danej profilem Voigta przedstawiono na **Rysunku 10**. Amplitudy (oraz składowa stała sygnału 1f WMS; patrz dalej) harmo-



Rysunek 10. a) Symulowany profil Voigta linii absorpcyjnej; **b-f)** kolejne symulowane sygnały harmoniczne powstałe wskutek czystej modulacji długości fali. Częstotliwość optyczna podana jest jako wielokrotność szerokości połówkowej linii absorpcyjnej liczona względem środka linii.

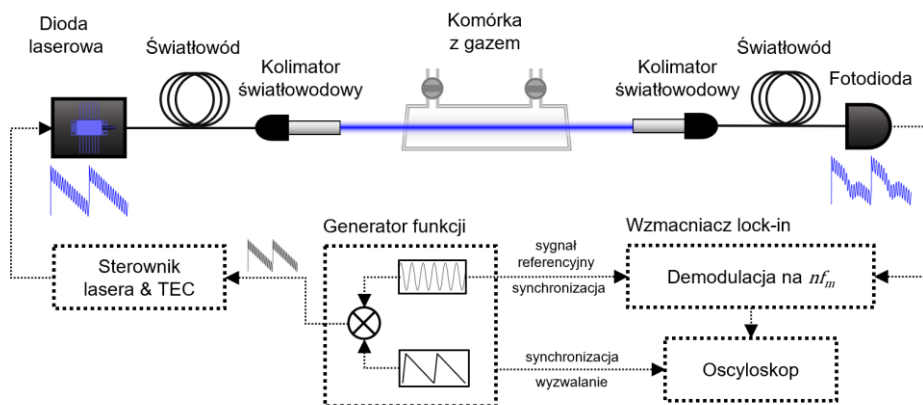
nicznych są proporcjonalne do mocy optycznej sygnału oraz do absorpcji próbki. Jako, że w symulacji wykorzystano profil linii absorpcyjnej nie posiadający składowej stałej oraz uwzględniono jedynie modulację długości fali, uzyskane sygnały harmoniczne (łącznie z sygnałem 1f WMS) są wolne od tła, a ich amplitudy wyraźnie maleją w miarę zwiększania rzędu harmonicznej. Nieparzyste harmoniczne przyjmują na środku linii absorpcyjnej wartość równą zero, natomiast parzyste harmoniczne – wartości ekstremalne – w zależności od tego, czy demodulacji dokonuje się w fazie, czy w przeciwfazie, mogą to być maksima, bądź minima.

Na [Rysunku 11a-b](#) przedstawiono schematy objaśniające generację sygnałów harmonicznych 1f WMS oraz 2f WMS, które są najczęściej wykorzystywane w technice WMS. Na [Rysunku 11a](#) zaznaczono modulację długości fali jako sinusoidę o częstotliwości f , która przesuwa się okresowo w górę osi częstotliwości optycznej, jako że laser jest dodatkowo przestrajany w szerokim zakresie. Generacja sygnałów harmonicznych zachodzi w trybie ciągłym, ale na rysunku zaznaczono jej wynik w pozycjach spektralnych, gdzie sygnały te przyjmują wartości ekstremalne – dla sygnału 1f WMS jest to połowa szerokości linii absorpcyjnej (HWHM) liczona względem środka linii, a dla sygnału 2f WMS – środek linii. [Rysunek 11b](#) przedstawia z kolei modulację długości fali lasera w rzeczywistym przypadku, w którym sygnał detektora maleje w miarę przestrajania, co sprawia, że linia absorpcyjna obserwowana jest na zboczach sygnału piłokształtnego. Modulacja na skosie zbocza przekłada się na składową stałą sygnału 1f WMS, która nie występuje na wyższych harmonicznych⁴. Składowej tej można użyć do normalizacji amplitudy sygnałów harmonicznych do mocy (na środku linii absorpcyjnej sygnał 1f WMS jest równy składowej stałej – patrz [Rysunek 11c](#)) [28].



Rysunek 11. (a) Schemat objaśniający generację sygnałów pierwszej (1f WMS) i drugiej harmonicznej (2f WMS) na pozycjach spektralnych, w których sygnały te przyjmują wartości szczytowe; (b) schemat wyjaśniający pochodzenie składowej stałej w sygnale 1f WMS; sygnał 1f WMS (c) oraz 2f WMS (d) z zaznaczonymi wielkościami powszechnie używanymi w analizie: amplitudą oraz wartością międzyszczytową.

⁴ Wyższe składowe harmoniczne mogą zwierać szczytkowe składowe stałe na skutek nieliniowości np. krzywej przestrajania długości fali, lecz są one zazwyczaj tak małe, że pomijalne.



Rysunek 12. Przykładowy schemat układu do spektroskopii WMS w bliskiej podczerwieni. Generator funkcji podaje sterownikowi lasera sygnał modulowany, którego składowa sinusoidalna trafia równoległe do wzmacniacza lock-in jako sygnał referencyjny. Lock-in demoduluje w oparciu o tę referencję sygnał z detektora generując harmoniczne nf_m .

Przykładowy układ detekcyjny wykorzystujący spektroskopię WMS zaprezentowano na [Rysunku 12](#). Zasadniczą różnicą w stosunku do układu z bezpośrednim pomiarem absorpcji (patrz [Rysunek 7](#)) jest fakt, że prąd przepływający przez diodę ma dodatkową składową odpowiedzialną za modulację na częstotliwości f_m , a sygnał z detektora jest demodulowany przez wzmacniacz fazoczuły (ang. *lock-in amplifier*), zwany też często w skrócie „lock-in”. Wzmacniacz ten jest urządzeniem powszechnie stosowanym do detekcji słabych sygnałów periodycznych w warunkach dużego zaszumienia, których wykrycie w szerokim paśmie częstotliwości nie byłoby możliwe. Dokonuje się to za sprawą demodulacji sygnału wejściowego na wybranej częstotliwości referencyjnej (zazwyczaj podawanej zewnętrznie, choć może też być generowana w urządzeniu, pod warunkiem że generator i lock-in są zsynchronizowane). Poniżej zaprezentowano działanie wzmacniacza fazoczułego demodulującego sygnał sinusoidalny wykorzystywany w spektroskopii WMS.

Niech $U_s(t)$ – sygnał wejściowy o amplitudzie U_{s0} oraz częstotliwości f_m ; $U_r(t)$ – sygnał referencyjny o amplitudzie U_{r0} oraz tej samej częstotliwości oraz fazie $\Delta\phi$ względem sygnału $U_s(t)$. Wzmacniacz fazoczuły wymnaża te dwa sygnały stosując mikser częstotliwości. Sygnał wzmacniacza fazoczułego $U_l(t)$ zapisać następująco:

$$U_l(t) = U_{s0}U_{r0} \cdot \sin(2\pi f_m t) \cdot \sin(2\pi f_m t + \Delta\phi) \quad (40)$$

Korzystając z tożsamości trygonometrycznej na iloczyn sinusów:

$$U_l(t) = -\frac{1}{2}U_{s0}U_{r0} \cdot \cos(\Delta\phi) + \frac{1}{2}U_{s0}U_{r0} \cdot \cos(4\pi f_m t + \Delta\phi) \quad (41)$$

Sygnał generowany przez lock-in ma dwie składowe. Pierwszy człon jest składową niezależną od czasu, która jest sygnałem użytecznym. Drugi człon to składowa zależna od czasu o częstotliwości $2f_m$, którą filtruje się pomocą filtra dolnoprzepustowego. Pozostała część sygnału niesie informację o amplitudzie mierzonego sygnału o częstotliwości f_m . Sygnał wzmacniacza fazoczułego zależy od różnicy faz $\Delta\phi$ pomiędzy sygnałem mierzonym, a referencyjnym, a z równania (41) wynika, że przyjmuje on wartość największą, gdy sygnały te będą w fazie, bądź w przeciwfazie, naturalnie z różnicą znaku. W praktyce, we wzmacniaczu fazoczułym sygnał wejściowy $U_s(t)$ wymnażany jest przez sygnał referencyjny w fazie (ang. *in-phase*) oraz w kwadraturze (ang. *quadrature*), tzn. przesunięty o 90° względem oryginału, przez co generowane są dwa sygnały zwyczajowo nazywane X oraz Y , które utożsamiać możemy ze współrzędnymi na płaszczyźnie kartezjańskiej. Poprzez przekształcenie do współrzędnych biegunowych, otrzymujemy sygnały R (amplitudę) oraz θ (fazę):

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (42)$$

$$\theta = \text{atan2}(Y, X), \quad (43)$$

gdzie $\text{atan2}(Y, X)$ jest dwuargumentową funkcją arcus tangens o zbiorze wartości $\theta \in [-\pi, \pi]$ [29].

Główną zaletą techniki WMS jest rejestracja sygnału wolnego od tła. Dodatkowo, dzięki przesunięciu pasma sygnału w stronę wyższych częstotliwości, możliwe jest zredukowanie szumów, których głównym

składnikiem jest tzw. szum $1/f$, którego widmowa gęstość mocy jest odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości. Znaczącą zaletą techniki WMS, jest także możliwość aktywnego strojenia długości fali emisji lasera do środka linii absorpcyjnej (ang. *line-locking*) dzięki pętli sprzężenia zwrotnego wykorzystującej któryś z nieparzystych sygnałów harmonicznym [30]. Typowo wykorzystuje się do tego sygnał $3f$ WMS, ponieważ w przeciwieństwie do sygnału $1f$ WMS, jest on zwykle pozbawiony tła i na środku linii jego wartość jest równa zeru. Wraz z odstrojeniem długości fali sygnał trzeciej harmonicznym rośnie lub maleje, w zależności od kierunku odstrojenia i tego, czy sygnał demodulowany jest w fazie, czy przeciwfazie. Uzyskuje się w ten sposób sygnał błędu, który jest następnie wykorzystywany do sterowania regulatorem PID, który podłączony jest do wejścia sterownika lasera półprzewodnikowego. Naturalnie, aby aktywne strojenie było możliwe, laser nie może pracować w trybie skanującym. Przykładowa realizacja takiego zabiegu zaprezentowana będzie w kolejnym rozdziale, przy okazji detekcji metanu w średniej podczerwieni techniką WMS [31].

Układy pracujące w trybie *line-locked* wykorzystują często jednocześnie technikę $2f/1f$ WMS, aby znormalizować mierzony sygnał do mocy, która może się zmieniać w czasie. Alternatywnie, wykorzystając można do tego celu uśrednioną po czasie wartość poziomu mocy na detektorze.

3.2. Światłowody z pustym rdzeniem w laserowej spektroskopii gazów

Laserowa detekcja gazów wymaga zazwyczaj umieszczenia gazu w pewnego rodzaju kontenerze. Wykorzystuje się w tym celu zazwyczaj różnego rodzaju komórki gazowe, które w najprostszym postaci są np. szklanymi lub metalowymi cylindrami wyposażonymi w okna optyczne, przez które przechodzi światło lasera. Rozwiązania te sprawdzają się często w czujnikach spektroskopowych w roli pomocniczej – próbka gazu umieszczona w takiej komórce stanowi referencję dla właściwego pomiaru, bądź wykorzystywana jest do aktywnego strojenia długości fali lasera do linii absorpcyjnej wykrywanego gazu. W detektorach śladowych ilości gazów (ang. *trace gas detection*) wykorzystuje się z kolei zazwyczaj zwierciadlane komórki wielokrotnych odbić/przejsć (ang. *multi-pass cells*, MPCs), jako że potrafią one zapewnić znaczną długość drogi optycznej, na której zachodzi oddziaływanie światła z cząsteczkami gazu, co przekłada się na wzmocnienie absorpcji. Można dzięki temu wykrywać niższe stężenia analitu bez znaczącego zwiększania wymiarów czujnika. W zależności od wersji, komórki MPC pozwalają uzyskać długość drogi optycznej od kilku do kilkudziesięciu metrów. Komórki te mają również wiele wad: są duże i masywne, wprowadzają istotne straty do układu optycznego (np. 100 odbić od zwierciadła o wsp. odbicia 98% to straty na poziomie 86,7%) oraz wymagają precyzyjnego justowania, które może wymagać korekcji wskutek drgań i zmian temperatury. Od lat poszukiwane są alternatywy dla komórek wielokrotnych przejsć, a jedną z nich są światłowody z pustym rdzeniem, które mogą zarówno prowadzić światło jak i przechowywać gaz, z którym będzie ono oddziaływać.

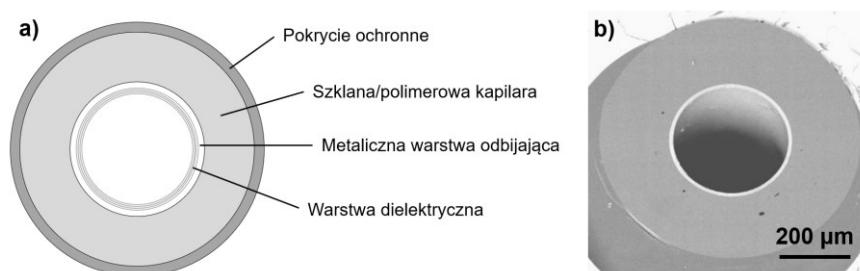
Wynalezienie i opracowanie technologii światłowodów optycznych w latach sześćdziesiątych XX wieku umożliwiło rozpoczęcie ery telekomunikacji optycznej. Charles Kao, który za swoje osiągnięcia na rzecz rozwoju telekomunikacji światłowodowej otrzymał Nagrodę Nobla w 2009 roku, wykazał, że możliwe jest wyprodukowanie szkieł wysokiej czystości o tłumienności niższej niż 20 dB/km w tzw. pierwszym oknie transmisyjnym (dla długości fali ok. 850 nm), co określił jako minimalną wartość niezbędną do praktycznych zastosowań w transmisji informacji [32]. Późniejsze udoskonalenia technologii wytwarzania preform światłowodowych w latach 70-tych i 80-tych zaowocowały znacznie lepszymi parametrami niż te postulowane przez Kao oraz odkryciem dwóch nowych okien transmisyjnych: drugiego na 1310 nm (współcześnie ok. 0.33 dB/km) oraz trzeciego na 1550 nm (współcześnie ok. 0.17 dB/km) [33].

Prowadzenie światła w tradycyjnym szklanym włóknie optycznym możliwe jest dzięki zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia w rdzeniu wykonanym ze szkła o wyższym współczynniku załamania niż otaczający go płaszcz. Najpowszechniej stosuje się do produkcji światłowodów szkło krzemionkowe (tlenek krzemu (IV), SiO_2), a popularne domieszki zwiększające współczynnik załamania rdzenia to np. tlenek germanu (IV), GeO_2 oraz tlenek fosforu (V), P_2O_5 . Światłowody mogą też być wykonywane ze szkieł egzotycznych, np. szkła fluorkowe: ZBLAN, InF_3 , co pozwala na prowadzenie światła w zakresach spektralnych niedostępnych dla szkła krzemionkowego (tzn. powyżej ok. 2.3 μm).

Całkowicie odrębną grupę stanowią światłowody, które prowadzą światło nie wewnątrz stałego rdzenia, tylko w pustej przestrzeni wewnątrz włókna – w tzw. pustym rdzeniu. Światłowody takie nie prowadzą naturalnie światła na zasadzie całkowitego wewnętrznego odbicia, lecz w oparciu o prawa z pogranicza klasycznej optyki oraz mechaniki kwantowej i fizyki ciała stałego.

3.2.1. Rodzaje światłowodów z pustym rdzeniem

Historycznie pierwszym rozwiązaniem pozwalającym na prowadzenie światła w pustym, powietrznym rdzeniu były puste cylindryczne falowody wykonane z metali, bądź dielektryków (ang. *hollow-core waveguide*, HCW). Pomysł wykorzystania takich struktur do prowadzenia światła opublikowany został w czasopiśmie technicznym Bell Labs w 1964 roku [34], lecz w pracy tej wskazywano, że rozwiązanie to prawdopodobnie nie sprawdzi się w prowadzeniu światła na długich dystansach ze względu na bardzo wysokie straty zgięciowe. Konieczne udoskonalenia wykonano i zaprezentowano w latach 70-tych, co pozwoliło na uzyskanie skutecznego prowadzenia średniej podczerwieni o długości fali 10.6 μm emitowanej przez laser CO₂ w pustych falowodach z germanową warstwą odbijającą [35,36]. W latach 80-tych z kolei zaproponowano również puste falowody z dodatkowymi licznymi dielektrycznymi warstwami odbijającymi, działającymi na zasadzie odbicia Bragga [37] lub płaszczem ze szkła tlenkowych pozbawionym metalicznej warstwy odbijającej [38]. Intensywny okres rozwoju technologii falowodów z pustym rdzeniem przypada na lata 90-te XX w. dzięki czemu współcześnie dostępne falowody oferują szerokie okna transmisyjne w licznym zakresie spektralnym, począwszy od dalekiego ultrafioletu po średnią i daleką podczerwień.

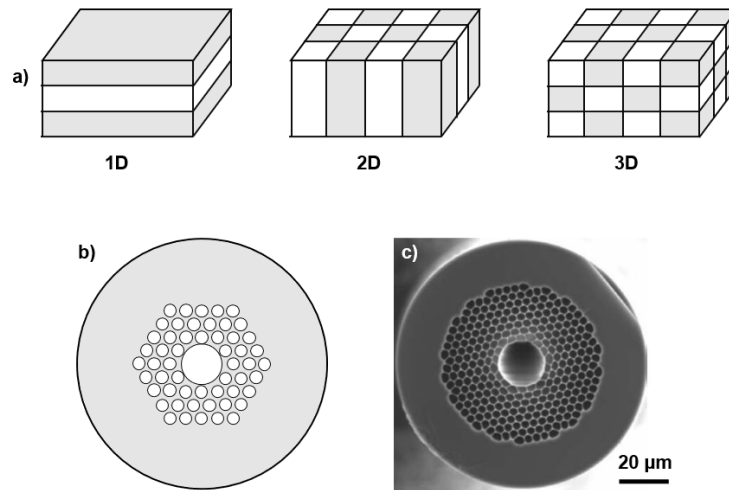


Rysunek 13. (a) Schemat struktury warstwowej przykładowego falowodu z pustym rdzeniem z warstwą dielektryczną oraz metaliczną; (b) zdjęcie SEM przekroju falowodu z pustym rdzeniem z warstwą metaliczną (umieszczono za zgodą wyd. Springer, źródło: [39])

Innym typem światłowodów z pustym rdzeniem są światłowody fotoniczne. Kryształy fotoniczne oraz ich działanie zostały opisane w przełomowych pracach Johna [40] i Yablonowitcha [41] w 1987 r. Na przełomie XX oraz XXI w. zespół Russela zademonstrował światłowody wykorzystujące dwuwymiarowe kryształy fotoniczne do prowadzenia światła wewnątrz otoczonego nimi szklanego rdzenia [42,43]. Kryształy te stanowiły periodyczne struktury utworzone ze szkła z kanałami powietrznymi zaaranżowanymi we wzór plastra miodu. Struktura taka oddziałuje podobnie na fotony, co periodycznie zmieniający się potencjał elektryczny na elektrony w strukturach półprzewodnikowych, stąd mechanizm prowadzenia światła w tych włóknach nazwa się zjawiskiem fotonicznej przerwy wzbronionej (ang. *photonic band gap*, PBG). Równoległe do opracowania włókien ze stałym, szklanym rdzeniem, naukowcy z grupy Russela pracowali nad światłowodami fonicznymi z pustym rdzeniem (ang. *hollow-core photonic crystal fibers*, HC-PCFs, lub inaczej: światłowodami z foniczną przerwą wzbronioną z pustym rdzeniem (ang. *hollow-core photonic band gap fibers*, HC-PBGFs) [44].

Aby wyjaśnić prowadzenie światła w tych światłowodach za pomocą klasycznej optyki, można posłużyć się pojęciem kryształu fotonicznego oraz zjawiskiem odbicia Bragga. Zdefiniujmy kryształ foniczny jako mikrostrukturę dielektryczną składającą się z dwóch rodzajów domen o różnych wartościach współczynnika załamania występujących naprzemiennie. W zależności od geometrii takiego obiektu, kryształy fotoniczne mogą być 1-wymiarowe (na przemian występujące warstwy ośrodków), 2-wymiarowe (okresowo zestawione kolumny wykonane z dwóch ośrodków) lub 3-wymiarowe. Ideowo przedstawione jest to na [Rysunku 14a](#).

Rozważmy jednowymiarowy kryształ foniczny o naprzemiennie występujących warstwach dielektrycznych o grubościach d_1 i d_2 oraz różnych wartościach współczynnika załamania $n_1 > n_2$. Światło propagujące w takiej strukturze napotykać będzie okresowo granice ośrodków, co sprawiać będzie, że na granicach tych zachodzić będą odbicia. Aby uzyskać konstruktywną interferencję fali odbitej od powierzchni warstwy o współczynniku załamania n_1 z innymi odbitymi falami, grubości warstw muszą być dobrane w taki sposób, aby różnica dróg optycznych fal odbitych od sąsiadujących warstw o współczynniku załamania n_1 była równa $m \cdot \lambda$, podczas gdy dla warstw o współczynniku załamania n_2 musi być to $(m + \frac{1}{2}) \cdot \lambda$ (co spowodowane jest faktem, że podczas odbicia od ośrodka o niższym współczynniku załamania nie obserwuje się przesunięcia fazy o π). Naturalnie, dla danej struktury kryształu fonicznego (ustalone d_1 , d_2 , n_1 oraz n_2), efekt odbicia Bragga zależny będzie od kąta padania światła. W zależności od wartości tego kąta, odbicie Bragga obserwowane będzie dla różnych długości fali światła. Jeżeli tak zdefiniowaną strukturu-

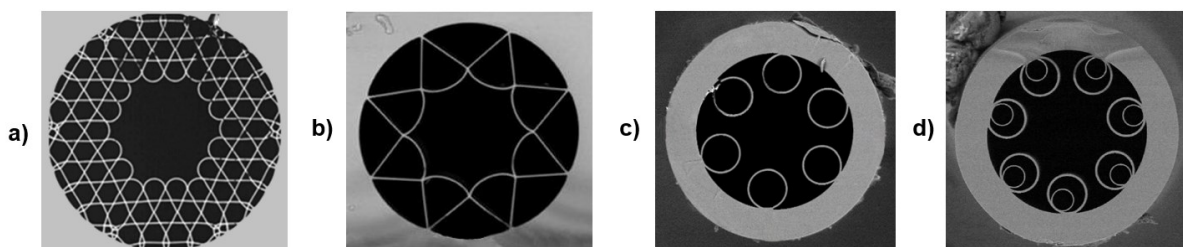


Rysunek 14. (a) Klasyfikacja kryształów fotonicznych ze względu na wymiarowość; (b) schemat struktury oraz (c) zdjęcie SEM światłowodu z fotoniczną przerwą wzbronioną (umieszczone za zgodą wyd. IEEE, źródło: [45]).

rę wyobrazimy sobie w dwóch wymiarach, uzyskamy „płaszcz” światłowodu fotonicznego, który więzi wewnątrz rdzenia światło z wybranych zakresów spektralnych, przypadających na fotoniczne przerwy wzbronione włókna [45].

Kolejną generacją światłowodów z pustym rdzeniem, która płynnie wyewoluowała z grupy światłowodów fotonicznych były włókna ze strukturą Kagomé, które zaprezentowano w 2002 r. [46]. Włókna te nie prowadziły światła na zasadzie fotonicznej przerwy wzbronionej, lecz dzięki osłabionemu sprzężeniu modów rdzeniowych do modów płaszczowych (ang. *inhibited coupling*, IC). Idea ta została zaproponowana przez grupę Benabida z Bath University w 2007 r. [47]. Od tamtego czasu zaprezentowano liczne nowe wzory światłowodów Kagomé, których współczesne wersje cechują się bardzo dobrym przewodzeniem światła od głębokiego ultrafioletu po średnią podczerwień [48,49].

W roku 2010 oraz 2011 zaprezentowano kolejną nową odmianę światłowodów z pustym rdzeniem, mianowicie włókien Kagomé o wewnętrznym pierścieniu w kształcie hipocykloidy – krzywej, którą określa punkt mniejszego okręgu toczącego się bez poślizgu wewnątrz większego okręgu [52,53]. Ten wzór nowego włókna optycznego został następnie nazwany światłowodem o ujemnej krzywiznie⁵ (ang. *negative curvature fiber*, NCF) lub światłowodem antyrezonansowym (ang. *anti-resonant hollow-core fiber*, AR-HCF). Wkrótce później zaprezentowano światłowody antyrezonansowe typu „rewolwer” – od struktury, w którą układały się cylindryczne kapilary tworzące płaszcz. W początkowych projektach kapilary te stykały się, później zaś pokazano, że lepsze przewodzenie światła można uzyskać dla kapilar niestykających się [54]. Zaprezentowano też nowe struktury światłowodów antyrezonansowych, takie jak np. „gwiazda”, zwana też czasem „rożek do lodów” (ang. *ice-cream-cone*) [55], czy światłowód z niestykającymi się zagnieżdżonymi kapilarami (ang. *nested antiresonant nodeless fiber*, NANF) [56].



Rysunek 15. Różne warianty światłowodów antyrezonansowych z pustym rdzeniem: (a) światłowód ze strukturą Kagomé (umieszczono za zgodą wyd. OPTICA oraz Chinese Laser Press, źródło: [50]), (b) światłowód antyrezonansowy typu „gwiazda” (umieszczono za zgodą wyd. OPTICA, źródło: [51]), (c) światłowód antyrezonansowy typu „rewolwer” (mat. własne) oraz (d) światłowód antyrezonansowy typu „rewolwer” z zagnieżdżonymi dodatkowymi kapilarami (NANF) (mat. własne).

⁵ Określenie „ujemna krzywizna” dotyczy fizycznej granicy rdzenia włókna, która, patrząc od środka przekroju poprzecznego włókna ma ujemny promień krzywizny

Znaczną część rozprawy doktorskiej poświęcono nowym konfiguracjom pomiarowym w laserowej detekcji gazów, w których wykorzystuje się antyrezonansowe włókna z pustym rdzeniem w roli komórek gazowych. Z tego względu, poświęcono szczególną uwagę objaśnieniu mechanizmu prowadzenia światła właśnie w tym rodzaju światłowodów.

Światło prowadzone jest w pustej przestrzeni antyrezonansowego światłowodu hollow-core dzięki dwóm mechanizmom:

- antyrezonansowi optycznemu, tożsamemu z warunkiem interferencji destruktywnej dla fal przechodzących przez cienką warstwę optyczną, jaką jest ścianka kapilary płaszczowej.
- osłabionemu sprzężeniu modów rdzeniowych do modów płaszczowych, do których w przypadku tego rodzaju włókna zalicza się mody propagujące w kapilarach (zarówno szkle jak i w powietrzu) oraz przestrzeniach międzykapilarowych.

W falowodzie antyrezonansowym (ang. *anti-resonant reflective optical waveguide*, ARROW), jakim jest światłowod NCF, światło prowadzone jest w pustym rdzeniu, który jest ośrodkiem o niższym współczynniku załamania niż otaczające go szklane kapilary. Jest to możliwe dzięki silnemu odbiciu promieniowania od cienkiej warstwy, którą stanowi ścianka kapilary. Warunek interferencji destruktywnej dla fal przechodzących (a zatem również konstruktywnej dla fal odbitych) spełniony będzie, gdy różnica faz fali przechodzącej bezpośrednio, oraz przechodzącej po odbiciach wewnątrz ścianki równa będzie nieparzystej wielokrotności π :

$$\Delta\varphi = (2m - 1)\pi, \quad (44)$$

gdzie: m – liczba naturalna dodatnia. Grubość ścianki kapilary t musi być dobrana razem z wartością współczynnika załamania szkła n_1 tak, aby spełniony był ten warunek. Szereg długości fal λ_a , dla których zachodzić będzie warunek antyrezonansu, opisać można jako:

$$\lambda_a(m) = \frac{(m - \frac{1}{2})t}{2\sqrt{n_1^2 - n_0^2}}, \quad (45)$$

gdzie: n_0 – współczynnik załamania powietrza. Formalizm ten jest uniwersalny dla różnych geometrii falowodów. Planarne i/lub paskowe falowody antyrezonansowe zaprezentowano już w 1986 r. [57]. Nieco później zaprezentowano falowody wykorzystujące prowadzenie antyrezonansowe w pojedynczej kapilarze, tożsame z falowodami z pustym rdzeniem (HCW) opisanymi wcześniej [58]. Najnowszą generacją są zaś światłowod o granicy rdzenia w kształcie hipocykloidy, których płaszcz składa się ze zbioru szklanych kapilar, na granicy których uzyskuje się odbicie antyrezonansowe. To właśnie ten kształt zapewnia najniższe w grupie włókien antyrezonansowych straty związane z wyciekaniem modów rdzeniowych do płaszczu (ang. *leakage loss*). Preferowaną konfiguracją jest wzór o niestykających się kapilarach, gdyż w przeciwnym wypadku w punktach styku tworzą się warunki do propagowania rozchodzących się w szkle modów, co znacząco zwiększa straty włókna [59].

Drugim warunkiem koniecznym do skutecznego prowadzenia światła w światłowodach antyrezonansowych jest osłabione sprzężenie energii z modów rdzeniowych do modów płaszczowych. Idea ta została zaproponowana pierwotnie do wytłumaczenia prowadzenia światła w światłowodach ze strukturą Kagome, której rdzeń otoczony był szklaną powierzchnią w kształcie hipocykloidy [60]. Efekt osłabionego sprzężenia uzyskuje się to dzięki dwóm czynnikom. Pierwszy z nich polega na maksymalnej izolacji przestrzennej tych modów, czyli sytuacji, w której całka przykrycia pól modowych (ang. *field overlap integral*, FOI) jest możliwie najniższa. Całkę tę oblicza się dla rozkładów pól elektrycznych $E_1(x,y)$ oraz $E_2(x,y)$ całkując po powierzchni S w następujący sposób:

$$FOI = \frac{|\iint_S E_1(x,y) \cdot E_2^*(x,y) dx dy|^2}{\iint_S |E_1(x,y)|^2 dx dy \cdot \iint_S |E_2(x,y)|^2 dx dy}, \quad (46)$$

gdzie $E_2^*(x,y)$ jest sprzężeniem zespolonym rozkładu pola $E_2(x,y)$. Mody o niskiej wartości całki FOI nie mogą efektywnie sprzęgać między sobą energii. Drugim czynnikiem, dodatkowo polepszającym niską skuteczność sprzęgania energii modów rdzeniowych do modów płaszczowych jest niedopasowanie ich stałych propagacji. Dla danego modu prowadzonego stałą propagacji β definiuje się następująco:

$$\beta = k_0 n_{eff} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{eff}, \quad (47)$$

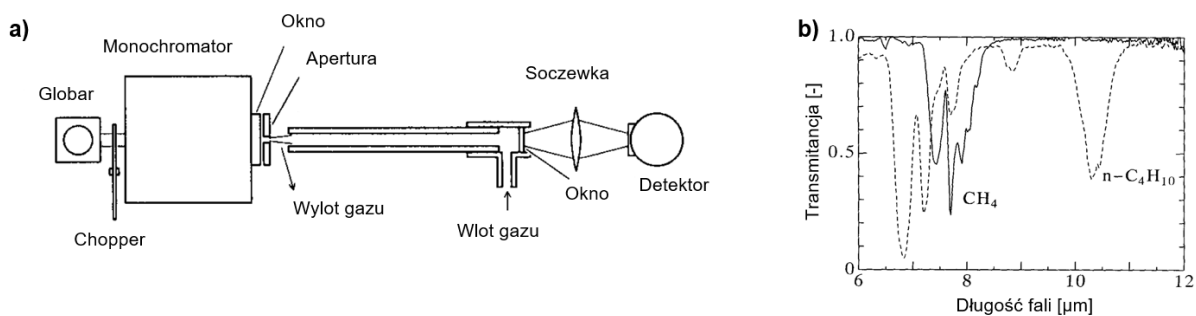
gdzie: k_0 – wektor falowy w próżni, n_{eff} – efektywny współczynnik załamania modu, λ_0 – długość fali w próżni. Osłabione sprzężenie modów rdzeniowych do płaszczowych uzyskuje się poprzez dobór odpowiednich wymiarów kapilar płaszczowych w stosunku do rdzenia, a także ich liczby i wzajemnej odległości. W zależności od wybranej grubości ścianki kapilar, która warunkuje położenie pasm transmisyjnych, wymienione wcześniej parametry mogą być bardzo różne, choć w wielu publikacjach zawarto pewne zbiory dobrych praktyk przy projektowaniu światłowodów antyrezonansowych [61–63].

Włókna AR-HCF posiadają wiele zalet, do których zaliczyć można szerokie płaskie pasma transmisji i możliwość prowadzenia światła od dalekiego ultrafioletu (ok. 250 nm [64]) do średniej podczerwieni (ok. 6 μm dla szkła krzemionkowego, a dla włókien ze szkła chalcogenkowych nawet do ok. 12 μm [65]), a także niskie straty zgięciowe, niską dyspersję i wysoki próg zniszczenia, co umożliwia dostarczanie impulsów promieniowania o bardzo wysokiej mocy szczytowej. Zalety te sprawiają, że włókna antyrezonansowe są obecnie najprężniej badaną i rozwijaną technologią światłowodów z pustym rdzeniem, co przekłada się również na wiele demonstracji ich zastosowań w wielu dziedzinach nauki, m. in. telekomunikacji, optyce ultraszybkich impulsów laserowych, a także optyce nieliniowej i spektroskopii laserowej gazów umieszczonych w ich wnętrzach [63].

3.2.2. Przegląd zastosowań światłowodów z pustym rdzeniem w laserowej detekcji gazów

W poniższym podrozdziale skupiono się na przeglądzie literaturowym laserowej detekcji gazów przy użyciu światłowodów z pustym rdzeniem. W zestawieniu opisane są początki zastosowań HCF w spektroskopii gazów, wpływ wynalezienia różnych typów włókien z pustym rdzeniem na możliwości opracowania nowych technik i układów do detekcji gazów, a także opisaniu trendów oraz przyszłych wyzwań i perspektyw stojących przed tą dziedziną.

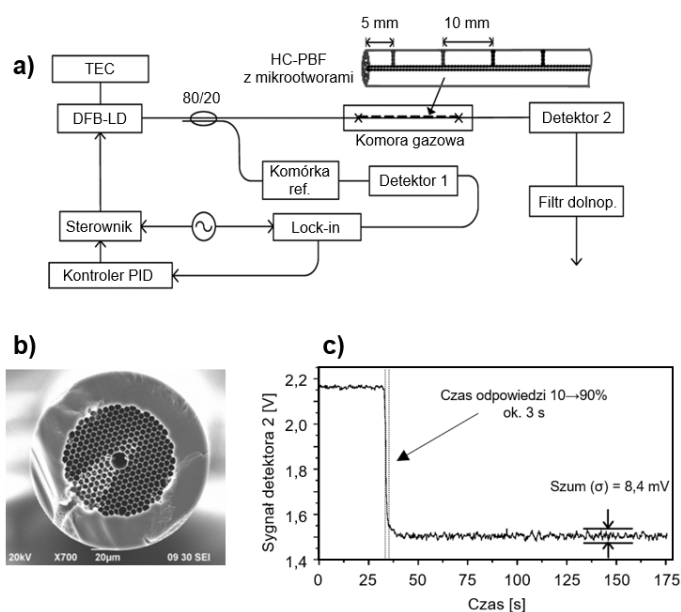
Możliwość wypełnienia rdzenia światłowodów hollow-core gazem w celu obserwacji jego oddziaływania z propagującym wewnątrz światłem dostrzeżono już w latach 90-tych XX w., kiedy falowody z pustym rdzeniem (HCWs) prowadzące w zakresie średniej podczerwieni były już powszechnie znaną technologią. Jedną z pierwszych demonstracji optycznej detekcji gazów w HCW była szerokopasmowa spektroskopia absorcyjna w średniej podczerwieni (ok. 6–12 μm) przy użyciu szerokopasmowego źródła typu Globar oraz monochromatora [66]. Układ eksperymentalny oraz przykładowe widma zaprezentowano na [Rysunku 16](#). W innej demonstracji zaproponowano użycie spektrometru fourierowskiego (ang. *Fourier transform spectrometer*, FTS) [67]. Zaprezentowano detekcję i identyfikację gazów takich jak np. metan (CH_4), dwutlenek siarki (SO_2), dwutlenek azotu (NO_2) oraz dwutlenku węgla (CO_2), lecz pomiary te miały niską rozdzielczość spektralną na poziomie 4–6 cm^{-1} , co uniemożliwiało rozdzielenie linii absorpcyjnych. Znacznie lepszą rozdzielczość (0,125 cm^{-1}) uzyskano w roku 2000, kiedy pokazano laserową spektroskopię etenu w HCW w okolicy 10 μm przy użyciu kilkumodowego kwantowego lasera kaskadowego (QCL) na bazie arsenku galu (GaAs) [68]. Znaczącym ulepszeniem było również wykorzystanie technik spektroskopii laserowej (DAS, FMS) w średniej i bliskiej podczerwieni, z użyciem diody laserowej na solach ołowiu (5,2 μm) do detekcji tlenku azotu (NO) oraz telekomunikacyjnej diody laserowej (1,516 μm) do spektroskopii tlenku diazotu (N_2O) [69]. Wkrótce potem opublikowano pracę opisującą wykorzystanie techniki WMS z diodą laserową emitującą w bliskiej podczerwieni, w okolicy 1,5 μm , do laserowej detekcji CO_2 oraz amoniaku (NH_3) w falowodzie z pustym rdzeniem [70]. Kolejne lata XXI w. przyniosły wiele nowych prac opisujących przykłady detekcji gazów w innych konfiguracjach w kolejnych zakresach spektralnych. Interesującą demonstracją było przeprowadzenie pomiarów techniką pulsacyjnej spektroskopii zaniku wnęki optycznej (ang. *pulsed cavity ring-down spectroscopy*, P-CRDS) we wnęce pow-



Rysunek 16. Jeden z pierwszych układów do detekcji gazów w falowodzie z pustym rdzeniem: **(a)** układ do szerokopasmowej detekcji gazów w średniej podczerwieni ze źródłem niekoherentnym, 1993 r.; **(b)** pomiar transmitancji falowodu wypełnionego gazami (metan, *n*-butan) (umieszczono za zgodą wyd. OPTICA oraz Society for Applied Spectroscopy, na podst. [66]).

stałej z braggowskiego falowodu HCW zakończonego zwierciadłami o wysokim współczynniku odbicia (~99,6%), gdzie osiągnięto limit detekcji metanu na 3,27 μm na poziomie poniżej pojedynczych części na miliard (ang. *parts per billion*, ppb) [71]. Do ciekawszych eksperymentów zaliczyć można również prezentację spektroskopii modulacyjnej Zeemana tlenu na granicy światła widzialnego i bliskiej podczerwieni (2012 r.) [72], czy spektroskopii fototermalnej (ang. *photothermal spectroscopy*, PTS) N_2O w średniej podczerwieni (2017 r.) [73]. Pomimo początkowej dominacji pasma średniej podczerwieni w układach do detekcji gazów w HCW, z biegiem lat demonstrowano spektrometry laserowe pracujące w wielu zakresach spektrum elektromagnetycznego, co pozwoliło na detekcję bardzo licznych gazów tą techniką, często symultanicznie. Znaczącą zaletą włókien HCW, która umożliwiła ten sukces to ich wyjątkowo szeroka transmisja, przez co są one bardzo uniwersalne. Jednocześnie jednak włókna HCW często charakteryzują się prowadzeniem wielu modów (zwłaszcza w zakresie krótszych fal), które mogą ze sobą interferować, co przekłada się na obecność prążków interferencyjnych w rejestrowanych sygnałach absorpcyjnych. Nierzadko prążki te mają porównywalną szerokość, co mierzone linie absorpcyjne gazów, co bardzo negatywnie wpływa na możliwość precyzyjnej detekcji gazów [74].

Laserowa detekcja gazów w pasmie fal krótszych niż średnia podczerwień zyskała na popularności wraz z wynalezieniem światłowodów z fotoniczną przerwą wzbronioną (HC-PBGF) na przełomie XX i XXI w. Już w pierwszych pracach poświęconych tym włóknom wskazywano na możliwość wypełnienia ich gazem lub cieczą w celu przeprowadzenia pomiarów spektroskopowych [44]. Ich zasadniczą przewagą nad włóknami HCW było prowadzenie światła w bliskiej podczerwieni ze znacznie mniejszymi stratami, a także dużo lepsza kompatybilność z istniejącymi technologiami światłowodowymi. Włókna HC-PBGF mają bowiem porównywalne rozmiary, szczególnie rdzenia, do standardowych światłowodów jednomodowych (ang. *single mode fiber*, SMF), co umożliwia skuteczne sprzężanie światła pomiędzy nimi, a także są wykonywane ze szkła krzemionkowego co umożliwia łączenie ich na stałe poprzez spawanie. W 2004 r. zaprezentowano szerokopasmową optyczną detekcję gazów takich jak etyn/acetylen (C_2H_2), cyjanowodor (HCN), czy metan (CH_4) w bliskiej podczerwieni, w pobliżu telekomunikacyjnych okien transmisyjnych [75]. Wkrótce potem zademonstrowano wiele udanych przykładów laserowej spektroskopii gazów w światłowodach fotonicznych pracujących w bliskiej podczerwieni [76–78]. Ciekawe możliwości zaoferowały również światłowody fotoniczne prowadzące w średniej podczerwieni, co w przypadku HC-PBGF stanowiło niemałe wyzwanie. W 2007 r. opublikowano jedną z nielicznych prac w tym obszarze, w której zaprezentowano szerokopasmową spektroskopię metanu w HC-PBGF w okolicy 2,9-3,3 μm , wykorzystując spektrometr FTS oraz optyczny oscylator parametryczny (ang. *optical parametric oscillator*, OPO) [79]. Do innych ciekawszych demonstracji spektroskopii w HC-PBGF zaliczyć można układ przedstawiony na [Rysunku 17](#). Za pomocą lasera femtosekundowego wypalono w strukturze włókna szereg mikrootworów, przez które gaz mógłby wchodzić/wychodzić z wnętrza światłowodu [80],



Rysunek 17. (a) Układ do detekcji metanu w bliskiej podczerwieni w 7-centymetrowym światłowodzie HC-PBGF z mikrootworami; (b) zdjęcie SEM czoła światłowodu hollow-core oraz (c) Pomiar czasu napełniania włókna gazem (próbka: 5% CH_4 , $L = 0,07$ m) (umieszczono za zgodą wyd. IEEE, na podst. [81]).

co wkrótce potem wykorzystano do zaprezentowania czujników o znacznie skróconym czasie odpowiedzi [81]. W drugiej dekadzie XXI w. w światłowodach fotonicznych z pustym rdzeniem eksperymentowano również z różnymi nieabsorpcyjnymi technikami optycznej detekcji gazów, takimi jak np. spektroskopia Ramana [82], spektroskopia rotacji Faradaya (ang. *Faraday rotation spectroscopy*, FRS) [83], spektroskopia fototermałna (PTS) [84], czy spektroskopia dyspersyjna (ang. *chirped laser dispersion spectroscopy*, CLaDS, *heterodyne phase-sensitive dispersion spectroscopy*, HPSDS) [85–88].

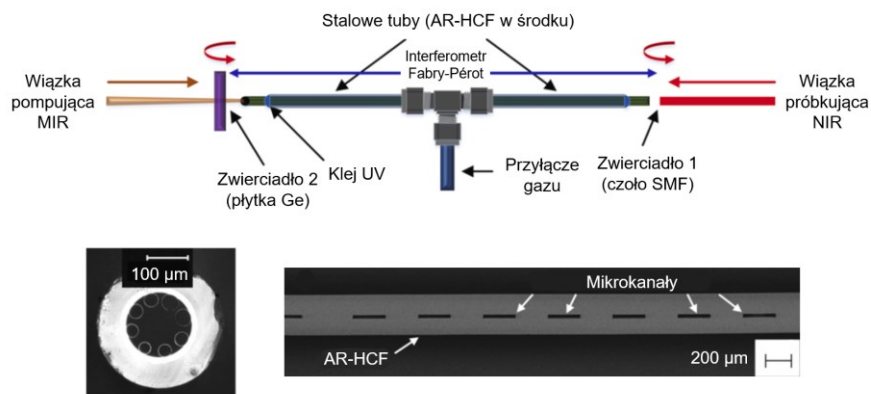
W przypadku światłowodów fotonicznych poważnym wyzwaniem był długi czas potrzebny na wypełnienie wnętrza włókna mieszaniną gazów, co spowodowane było mikroskopijnymi rozmiarami rdzenia (ok. 10 μm) i kapilar płaszczowych ($<1 \mu\text{m}$). W pracy eksperymentalnej badającej możliwości napełniania tych włókien gazami pod ciśnieniem ustalono, że uzyskanie czasu poniżej 1 minuty możliwe jest dla światłowodów HC-PBGF krótszych niż 1 m dla ciśnienia ok. 2 bar na wejściu i 1 bar na wyjściu włókna [78]. Istotny wkład w tę tematykę miały również prace obliczeniowe, mające na celu poznanie dynamiki przepływu gazów przez puste przestrzenie światłowodów HC-PBGF [89,90], co pozwoliło lepiej zrozumieć wpływ stosowanych technik konstrukcji komórek światłowodowych i ich napełniania na uzyskiwane wyniki spektroskopowe. Poza wspomnianą już techniką wypalania mikrootworów w światłowodzie HC-PBGF, w celu skrócenia czasu odpowiedzi zaproponowano również ideę podziału włókna na segmenty, aby ułatwić infiltrację wnętrza światłowodu przez gaz na drodze dyfuzji.

Drugim istotnym problemem towarzyszącym pomiarom spektroskopowym w światłowodach z fotoniczną przerwą wzbronioną było również występowanie prążków interferencyjnych w rejestrowanych sygnałach absorpcyjnych. Ich obecność związana jest w światłowodach HC-PBGF z dwoma zjawiskami:

- odbiciami światła na granicach szkło/powietrze tworzonych w torze optycznym przez światłowód HC-PBGF wstawiony między konwencjonalne włókna optyczne (najczęściej jednomodowe), co prowadzi do powstania etalonu Fabry-Pérot o długości włókna fotonicznego;
- propagacją we wnętrzu światłowodu fotonicznego modów wyższych rzędów, a także modów powierzchniowych rozchodzących się w szkło na granicy powietrznego rdzenia, które mogą zostać pobudzone na wejściu włókna, a także wymieniać energię po drodze, co prowadzi do interferencji międzymodowej.

W wielu pracach zgłaszano występowanie mniej lub bardziej utrudniających pomiarów spektroskopowe prążków oraz zaproponowano kilka metod ograniczenia ich wpływu, takich jak kolapsowanie części mikrostruktury fotonicznej włókna HC-PBGF na wejściu poprzez spawanie z włóknem jednomodowym [84], uważne wprowadzenie światła do wnętrza HC-PBGF za pomocą zewnętrznego układu optycznego [92] lub stosowanie bardziej zaawansowanych technik nieabsorpcyjnych, takich jak np. spektroskopia dyspersyjna (CLaDS) [85], czy spektroskopia rotacji Faradaya (FRS) [83].

W ostatnich latach najpowszechniej stosowaną w spektroskopii gazów grupą włókien hollow-core są światłowody antyrezonansowe (AR-HCF). Posiadają one liczne zalety np. szerokopasmową transmisję i niskie straty (również zgięciowe). Ponadto, w odpowiednio zaprojektowanym światłowodzie mody wyższych rzędów są silnie tłumione, a przy odpowiednim pobudzeniu możliwe jest uzyskanie propagacji tylko w modzie podstawowym, co znacząco zmniejsza problem związany z występowaniem prążków interferencyjnych, jaki jest powszechny np. w przypadku włókien HC-PBGF. Dodatkowo, światłowody AR-HCF charakteryzują się zwykle stosunkowo dużą średnicą rdzenia co przekłada się na krótsze czasy napełniania wnętrza włókna próbką gazu, zwłaszcza w porównaniu do światłowodów z fotoniczną przerwą wzbronioną. Obecnie włókna antyrezonansowe mają zdecydowanie status technologii wiodącej w demonstracjach laserowej detekcji gazów w światłowodach, o czym świadczy duża liczba publikacji z ostatnich pięciu lat [93], przy jednoczesnym zmniejszeniu się liczby publikowanych prac z udziałem włókien HCW i HC-PBGF [94]. Dzięki unikalnym właściwościom AR-HCF oraz fakcie, iż techniki laserowej detekcji gazów w światłowodach hollow-core były w momencie wzrostu ich popularności i dostępności już dość dobrze ugruntowaną dziedziną badań, w krótkim czasie zaprezentowano użycie AR-HCF w laserowej spektroskopii wielu gazów w licznych zakresach spektralnych od światła widzialnego na 760 nm (tlen, O_2) [95] aż po średnią podczerwień nawet do 10,5 μm (eten, C_2H_4) w światłowodach AR-HCF ze szkieł chalcogenkowych [96]. Do najpowszechniej stosowanych metod pomiarowych zaliczyć można techniki absorpcyjne TDLAS: DAS i WMS [31,97–100]. Widocznym trendem w badaniach dotyczących spektroskopii gazów w AR-HCF z ostatnich lat jest również rosnące wykorzystanie optycznego heterodynowania do polepszenia jakości detekcji gazów [88,101,102], jak również opracowania nowych technik spektroskopowych i konfiguracji pomiarowych, które poszerzają wachlarz możliwości światłowodowych czujników gazów. Heterodynowymi technikami detekcji gazów stosowanymi obecnie w układach z AR-HCF są spektroskopia dyspersyjna (CLaDS i bliźniacza do niej HPSDS) [86,87,103] oraz spektroskopia fototermałna (PTS), w której zaprezentowano kilka nowych technik i konfiguracji wykorzystujących świa-



Rysunek 18. Światłowodowy interferometr Fabry-Pérot do fototermalnej detekcji gazu (umieszczono za zgodą wyd. Elsevier, na podst. [106]).

łowodowy AR-HCF, m. in. fototermalną spektroskopię różnicy faz modów poprzecznych (ang. *mode-phase-difference photothermal spectroscopy*, MPD-PTS) [104], czy fototermalną spektroskopię dwugrzebieniową (ang. *dual-comb photothermal spectroscopy*, DC-PTS) [105]. Do niektórych demonstracji PTS wykorzystano komórki bazujące na wnękach typu Fabry-Pérot o małej lub średniej finezji (ang. *finesse*), powstałych z połączenia włókna z pustym rdzeniem i światłowodów konwencjonalnych. Tak powstałe komórki wykorzystują od kilku- do kilkudziesięciocentymetrowe AR-HCF, co znacząco skraca czas odpowiedzi. Przykładową realizację takiej komórki przedstawiono na [Rysunku 18](#). Z drugiej strony, praca tak zbudowanego interferometru w kwadraturze, tj. na zboczu prążka interferencyjnego, może być osiągnięta wyłącznie dzięki aktywnemu strojeniu lasera próbkującego, co zwiększa stopień złożoności układu czujnika [105,106].

W ciągu ostatnich lat, liczba publikacji na temat laserowej spektroskopii gazów z wykorzystaniem światłowodów antyrezonansowych stale rośnie, co jest najlepszym wyznacznikiem zainteresowania środowiska naukowo-technologicznego tą dziedziną oraz jej potencjału aplikacyjnego. Widoczny jest również rosnący udział pasma średniej podczerwieni w prezentowanych czujnikach gazów, na co wpływ ma większa dostępność źródeł i detektorów na ten zakres, a także coraz lepsze właściwości jej prowadzenia we włóknach AR-HCF. Badania nad udoskonaleniem technik wytwarzania włókien AR-HCF, aby dalej ulepszać ich właściwości prowadzenia światła oraz obniżyć ich koszt, a także popularyzacja ich stosowania w układach do laserowej detekcji gazów, są prawdopodobnymi kierunkami rozwoju w ciągu najbliższego dziesięciolecia. Bezpośrednią korzyścią z tych badań może być powstanie i ekspansja nowej generacji czujników o zredukowanych wymiarach, masie i poborze energii, przy zachowaniu wysokiej jakości detekcji gwarantowanej przez zaimplementowane techniki spektroskopowe [93,94,107,108].

4. Nowe zastosowania technik absorpcyjnych do detekcji gazów we włóknach antyrezonansowych z pustym rdzeniem

Laserowa spektroskopia absorpcyjna jest bardzo dobrze ugruntowaną techniką detekcji gazów. Cechuje ją wysoka czułość i selektywność oraz bardzo dobra liniowość w zakresie niskich absorpcji. Wszystkie te zalety sprawiają, że jest to jedna z najpowszechniej stosowanych technik w czujnikach spektroskopowych do detekcji gazów stosowanych w przemyśle (np. górnictwo, petrochemia, przemysł zbrojeniowy), rolnictwie i gospodarce odpadami, medycynie, czy ochronie środowiska [109–112]. Nowe wyzwania związane z rozwojem technologicznym będą wymagały od absorpcyjnych czujników gazów coraz większej dostępności, a także miniaturyzacji i zredukowanych kosztów produkcji, a także rzetelnej bezobsługowej pracy. Światłowody hollow-core (HCF) mogą pomóc spełnić te wymagania i stanowią obecnie poważną alternatywę dla komórek wielokrotnych przejść (MPC), których główne wady to przede wszystkim znaczne rozmiary, wysoka cena oraz duża niestabilność mechaniczna.

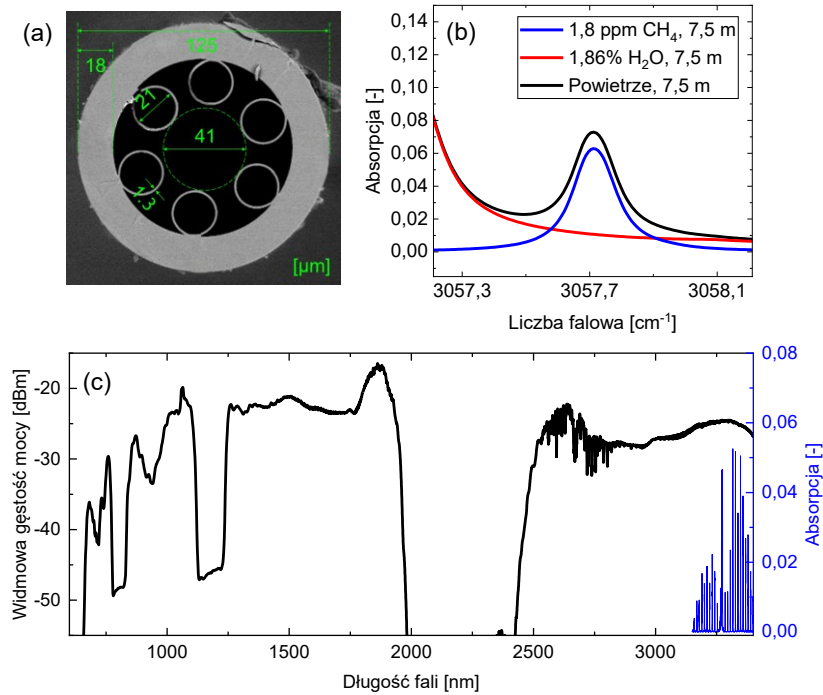
Ten rozdział rozprawy doktorskiej podzielony jest na dwie części. W pierwszej z nich zaprezentowano światłowody czujnik metanu oraz pary wodnej pracujący w średniej podczerwieni (ok. 3,27 μm), wykorzystujący światłowód antyrezonansowy z pustym rdzeniem w roli komórki z gazem. Opracowany detektor wykorzystany był w rzeczywistych warunkach pomiarowych – był w stanie przez około tydzień mierzyć stężenie metanu w powietrzu, które było zasysane do wnętrza światłowodu w trybie ciągłym. Zgodnie z najlepszą wiedzą doktoranta, była to pierwsza demonstracja praktycznego użycia włókien AR-HCF w laserowej detekcji gazów do pomiaru próbek pozalaboratoryjnych, w celu określenia wcześniej nieznanego stężenia określonych związków.

W drugiej części rozdziału pochyłono się nad rozwiązaniami pewnych problemów związanych z użyciem włókien antyrezonansowych w laserowych czujnikach gazów, które napotkano podczas realizacji prac opisanych w części pierwszej. Opracowanie tych rozwiązań wymagało zrozumienia fizycznych podstaw prowadzenia światła i gazu w światłowodach AR-HCF, a także modelowania procesów zachodzących podczas pracy czujników światłowodowych. Pozwoliło to na zaprojektowanie metod łączenia światłowodów AR-HCF w bardziej złożone w pełni światłowodowe (ang. *all-fiber*) czujniki gazów, skrócenie czasu napełniania włókien gazem, właściwe modelowanie kształtów mierzonych linii absorpcyjnych w warunkach niejednorodnego poszerzenia ciśnieniowego, czy wreszcie ograniczenie szkodliwego wpływu interferencji modów wyższych rzędów prowadzonych w AR-HCF na sygnały mierzone przez czujnik. Prace nad udoskonaleniem detekcji gazów w światłowodach AR-HCF prowadzone były w paśmie bliskiej podczerwieni, w którym dostępność komponentów światłowodowych jest dużo większa, co pozwalało na ułatwione prototypowanie nowych rozwiązań.

4.1. Spektroskopia TDLAS metanu w średniej podczerwieni z użyciem lasera ICL oraz światłowodu AR-HCF

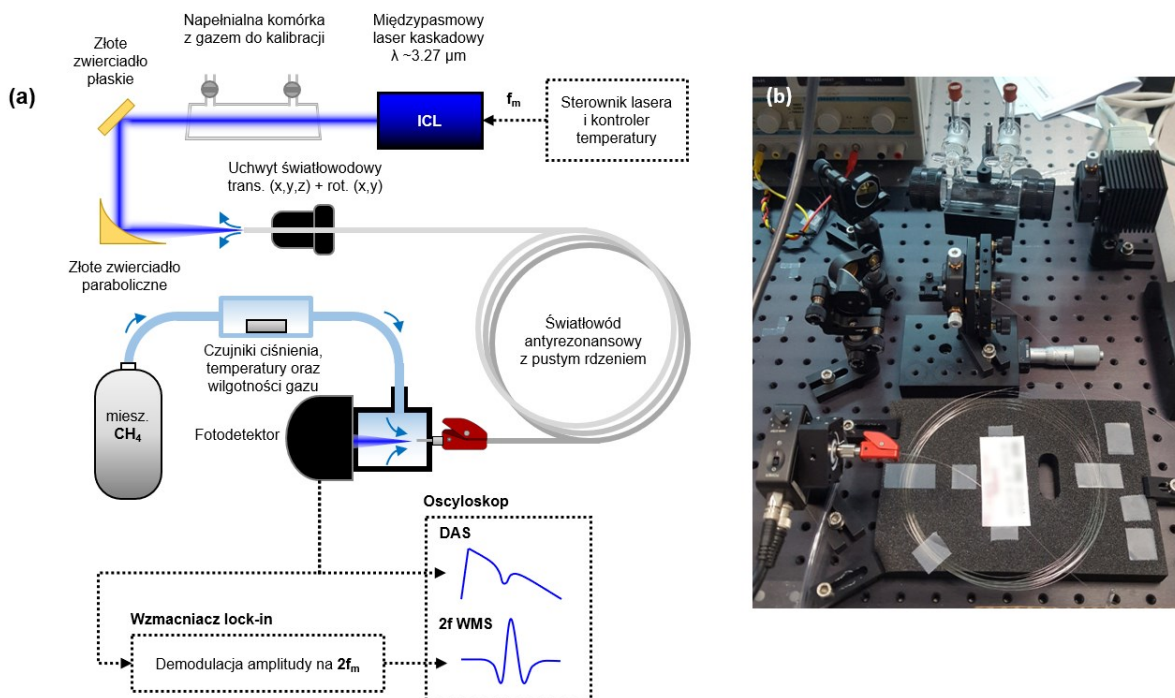
Celem opisanej poniżej serii eksperymentów było zaprezentowanie laserowej detekcji metanu w światłowodzie antyrezonansowym typu hollow-core w konfiguracji wykazującej potencjał aplikacyjny w monitorowaniu stężenia atmosferycznego metanu w powietrzu. W celu zapewnienia odpowiedniej czułości układu, wybrano międzypasmowy laser kaskadowy (ang. *interband cascade laser*, ICL) pracujący w pobliżu 3.27 μm , który pozwolił na wykrywanie metanu technikami TDLAS na jednej z najsilniejszych linii absorpcyjnych CH_4 , która nie pokrywa się z liniami innych związków zwykle występujących w powietrzu, co ma kluczowe znaczenie w pomiarach atmosferycznych (patrz [Rysunek 19b](#)).

Do eksperymentów wykorzystano dwa odcinki światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem typu rewolwer (mod. AF6B/1), który wykonany był ze szkła krzemionkowego i posiadał liczne szerokie okna transmisyjne w bliskiej i średniej podczerwieni. Włókno zostało zaprojektowane w Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki (Sieć Badawcza Łukasiewicz). Światłowód wytworzono z preformy z czystego szkła krzemionkowego (SiO_2) metodą *stack-and-draw* [63]. Wnętrze światłowodu składało się z sześciu niestykających się ze sobą szklanych kapilar o cienkich ściankach. Wybrane wymiary przestrzenne włókna zostały zaznaczone na zdjęciu czoła światłowodu wykonanym za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM) przedstawionym na [Rysunku 19a](#). Na [Rysunku 19c](#) zaprezentowano z kolei widmo lasera typu superkontinuum po przejściu przez 7.5 m odcinek włókna, zmierzone za pomocą optycznego analizatora widma (Yokogawa, mod. AQ6370 oraz AQ6376) oraz spektrum absorpcji metanu w średniej podczerwieni w paśmie 3,15–3,45 μm , które przypada na szerokie gładkie okno transmisyjne światłowodu HCF. W konfiguracji z 7,5-metrowym włóknem HCF, detektor metanu wykazywał czułość na poziomie pojedynczych ppb, co pozwoliło na obserwację cyklu dobowego stężenia metanu we wrocławskim powietrzu (ok. 2 ppm).



Rysunek 19. (a) Zdjęcie SEM czola światłowodu AR-HCF z zaznaczonymi kluczowymi wymiarami przestrzennymi, (b) profil linii absorpcyjnej metanu na 3057,71 cm⁻¹ w warunkach obecności pary wodnej oraz jej braku oraz (c) zmierzone widmo światła superkontinuum po przejściu przez 7,5-metrowy światłowód AR-HCF z zaznaczonym pasmem absorpcji atmosferycznego metanu w średniej podczerwieni, w okolicach 3,3 μm.

Na **Rysunku 20a** przedstawiono układ pomiarowy światłowodowego czujnika metanu pracującego w średniej podczerwieni metodami TDLAS. Przejrzysty międzypasmowy laser kaskadowy (firmy Nanoplus) z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym (DFB), pracujący w pobliżu 3,27 μm, wykorzystano do cyklicznego skanowania linii absorpcyjnej metanu przy 3057,71 cm⁻¹. Do techniki DAS laser przestrajano za pomocą rampy o częstotliwości 5 Hz, do WMS natomiast laser modulowano dodatkowo sinusoidą o czę-



Rysunek 20. (a) Schemat układu eksperymentalnego czujnika do detekcji metanu w średniej podczerwieni przy użyciu lasera ICL oraz światłowodu AR-HCF; (b) zdjęcie układu.

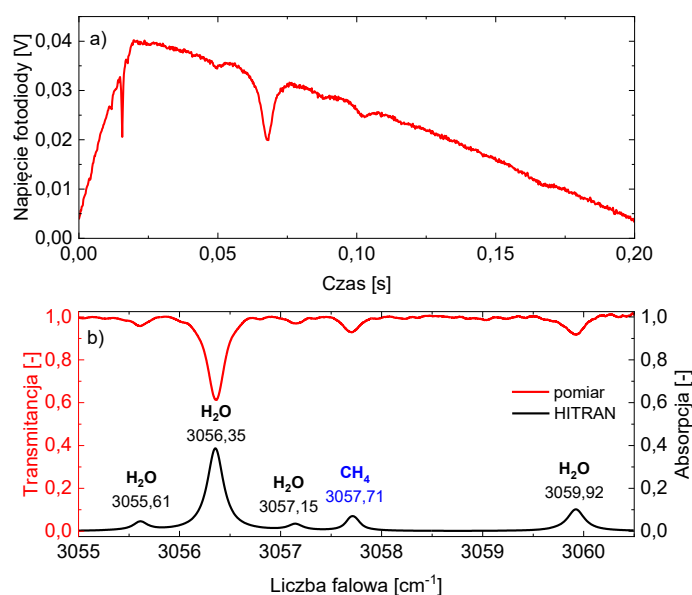
stotliwości $f_m = 20$ kHz. Światło opuszczające laser w postaci skolimowanej wiązki sprzęgane było przy użyciu zwierciadła parabolicznego (Thorlabs, mod. MPD129-M01) do światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem, który z jednej strony zamontowany był w uchwycie umożliwiającym ruch w trzech osiach oraz pochylenie czoła włókna w dwóch kierunkach. Drugi koniec światłowodu zakończony był uszczelnioną tymczasową złączką światłowodową (Thorlabs, mod. BFT1) i zamontowany w szczelnej obudowie detektora, do której dołączone było z kolei doprowadzenie gazu. Mieszanina metanu wpompowywana była do wnętrza włókna HCF pod ciśnieniem, a w komorze przepływowej umieszczono czujniki ciśnienia, temperatury oraz względnej wilgotności gazu. Światło wychodzące ze światłowodu HCF padało na detektor HgCdTe (in. MCT, Thorlabs, mod. PDAVJ5). Sygnał z detektora trafiał zarówno wprost na oscyloskop cyfrowy oraz do wzmacniacza fazoczułego (Zurich Instruments, mod. UHFLI), który demodulował amplitudę sygnału na częstotliwości f_m , bądź $2f_m$, dając w ten sposób sygnały odpowiednio 1f WMS oraz 2f WMS. Zasadniczą część układu pomiarowego przedstawiono na zdjęciu na [Rysunku 20b](#).

4.1.1. Spektroskopia DAS metanu oraz pary wodnej we włóknie AR-HCF

Wykorzystanie międzypasmowego lasera kaskadowego emitującego w pobliżu $3,27 \mu\text{m}$ pozwala na mierzenie absorpcji metanu na jednym z najsilniejszych przejść oscylacyjno-rotacyjnych tej molekuly. Na tej długości fali, nawet bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna jest w stanie dostarczyć silnych sygnałów absorpcyjnych dla śladowych ilości metanu (np. na poziomie atmosferycznym wynoszącym około 2 ppm) już przy kilkumetrowej drodze oddziaływania. W celu scharakteryzowania właściwości absorpcyjnych w regionie przestrajania lasera wykonano pomiar DAS dla powietrza umieszczonego wewnątrz 7,5-metrowego światłowodu AR-HCF. Wynik pomiaru przedstawiony jest na [Rysunku 21](#).

Linia metanu, którą wykrywano w tym i kolejnych eksperymentach z tego podrozdziału zlokalizowana jest na $3057,71 \text{ cm}^{-1}$ i położona jest centralnie w skanie DAS, co wynika z dobrania odpowiedniej temperatury pracy lasera. W jej bezpośrednim sąsiedztwie znajdują się silne linie absorpcyjne pary wodnej, które jednak dla typowych stężeń nie pokrywają się z linią metanu. Jest to dobrze widoczne na [Rysunku 19b](#), gdzie stężenie pary wodnej w symulacji wynosiło 1,86% (wartość przyjęta w bazie HITRAN w modelu „USA model, mean latitude, summer, $H=0^\circ$ ”).

Na podstawie zmierzonej absorpcji pary wodnej stężenie H_2O w powietrzu z laboratorium oszacowano na ok. 0,51%. Takie stosunkowo niskie stężenie wynika z faktu, że pomiary prowadzone były jesienią, gdy stężenie pary wodnej w powietrzu jest mniejsze niż latem (przykładowo, w bazie HITRAN w modelu „USA model, mean latitude, winter, $H=0^\circ$ ” przyjęte stężenie pary wodnej to 0,432%). Bliskość linii absorpcyjnych wody, w połączeniu z szerokim zakresem przestrajania lasera ICL, można uznać za dodatkową zaletę. Stwarza to bowiem możliwość jednoczesnej detekcji obu związków: CH_4 oraz H_2O .



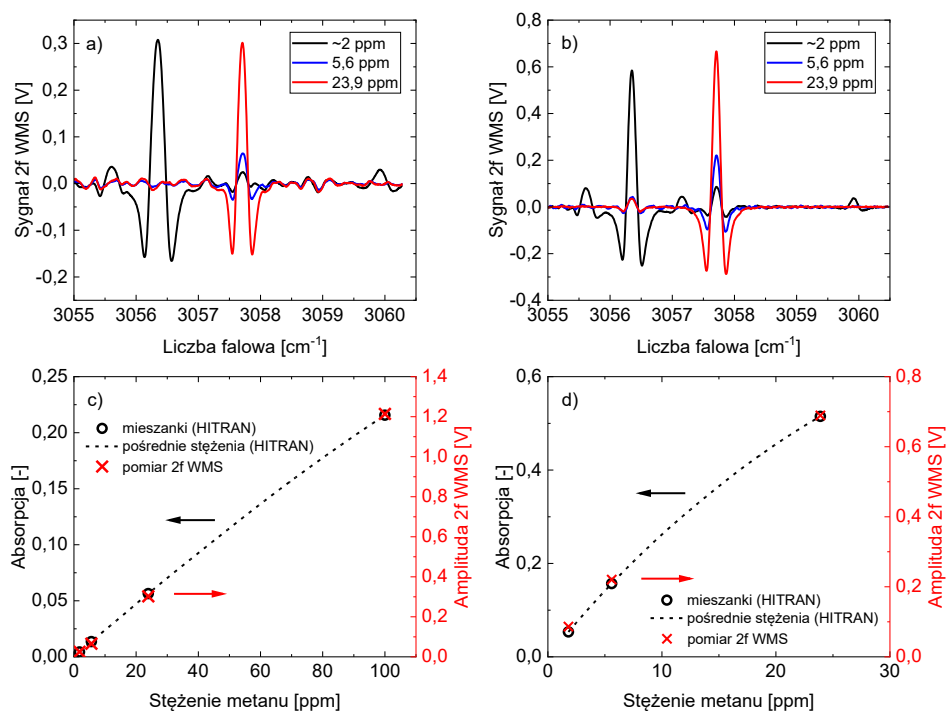
Rysunek 21. (a) Pomiar napięcia fotodetektora MCT podczas przestrajania lasera ICL w pełnym zakresie przy transmisji przez 7,5-m AR-HCF wypełniony powietrzem oraz (b) zmierzona transmitancja oraz symulowana absorpcja dla 7,5 m powietrza z 1,8 ppm CH_4 oraz 0,51% H_2O z opisanymi liniami absorpcyjnymi.

4.1.2. Wpływ długości światłowodu AR-HCF na jakość, czułość i szybkość detekcji metanu

Przy charakterystyce czujników gazów podaje się często parametry takie jak absorbancja odpowiadająca wartości szumu (ang. *noise equivalent absorbance*, NEA), czy współczynnik absorpcji odpowiadający wartości szumu (ang. *noise equivalent absorption coefficient*, NEAC). W spektroskopii absorpcyjnej kluczowymi czynnikami determinującymi intensywność zjawiska absorpcji są natężenia linii widmowych, stężenie substancji oraz długość drogi oddziaływania światła z materią. W typowych układach detekcyjnych wykorzystujących światłowody hollow-core wielkością tą jest po prostu długość włókna optycznego. Dlatego też dla danej konfiguracji czujnika (na którą składają się liczne czynniki takie jak metoda detekcji, używane źródło i związana z nim długość fali, rodzaj i jakość detektorów i urządzeń elektronicznych), zasadniczo im dłuższy jest światłowód HCF, tym lepsza będzie czułość detekcji rozumiana jako najniższa mierzalna absorpcja.

Aby zademonstrować wady i zalety stosowania krótkich i długich odcinków światłowodów HCF w roli komórek z gazem, układ pomiarowy z [Rysunku 20](#) zestawiono w dwóch wersjach: z krótszym, 60-centymetrowym odcinkiem włókna HCF oraz z dłuższym, 7,5-metrowym światłowodem. Podstawowa różnica pomiędzy tymi dwoma wersjami układu detekcyjnego polega na znacząco różnej drodze oddziaływania światła z cząsteczkami gazu umieszczonymi w rdzeniu światłowodu. Do pomiarów użyto czystego azotu (N_2), dla którego dla każdego z układów zmierzono referencyjne widmo 2f WMS; powietrza, w którym obecne jest około 2 ppm metanu (CH_4); oraz trzech skalibrowanych mieszanek metanu: 5,6 ppm, 23,9 ppm oraz 100 ppm w syntetycznym powietrzu (20,9% O_2 dopełnione N_2). Na [Rysunkach 22a-b](#) zaprezentowane zostały zarejestrowane sygnały 2f WMS. [Rysunki 22c-d](#) przedstawiają natomiast zmierzoną amplitudę sygnału 2f WMS dla danych mieszanek wraz z symulowaną absorpcją dla różnych stężeń. Dla obydwu konfiguracji obserwuje się odstępstwo od liniowości zależności absorpcji od stężenia, co jest spodziewane dla absorpcji większych niż $\sim 10\%$. Zauważyć należy, że dla dłuższego światłowodu, znaczące odstępstwo następuje dla stężenia znacznie niższego, co może być w niektórych sytuacjach ograniczające. Jeżeli w danym zastosowaniu wskazane jest unikanie nieliniowej odpowiedzi czujnika to dobierając długość światłowodu należy wziąć pod uwagę zarówno spodziewany zakres badanych stężeń jak też właściwości absorpcyjne gazu na długości fali stosowanego lasera pamiętając, że obserwowana absorpcja nie powinna być wyższa niż ok. 10%.

Podstawowa zaleta dłuższych odcinków włókien AR-HCF jest uwidoczniła na [Rysunkach 22a-b](#), gdzie zaprezentowano sygnały 2f WMS obserwowane w odpowiednio 60-cm oraz 7,5-m światłowodzie. Te



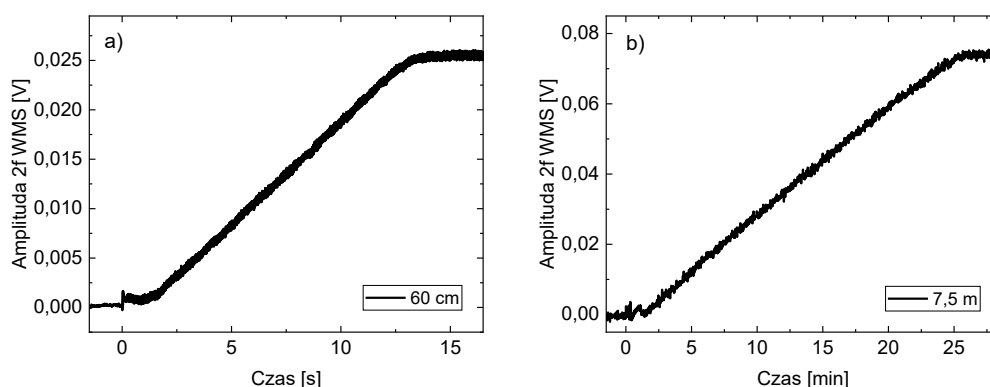
Rysunek 22. Sygnały 2f WMS zarejestrowane dla mieszanek 1,8; 5,6 oraz 23,9 ppm metanu w światłowodzie 60 cm **(a)** i 7,5 m **(b)** oraz symulowane wartości absorpcji dla mieszanek i stężeń pośrednich i zmierzone wartości amplitudy sygnału 2f WMS dla danych mieszanek umieszczonych w światłowodzie 60 cm **(c)** i 7,5 m **(d)**.

pierwsze charakteryzuje mniejsza amplituda sygnału oraz wyraźniejsze tło w kształcie sinusoidalnych prążków, skutkujące mniejszym stosunkiem amplitudy sygnału do tła. Obserwowane prążki są wynikiem propagacji w światłowodzie modów wyższych rzędów które interferują po opuszczeniu włókna, a wynik tej interferencji zależy od długości fali światła.

Mody wyższych rzędów (ang *higher order modes*, HOMs) można łatwo pobudzić we włóknach AR-HCF poprzez nieprawidłowe wprowadzenie światła do rdzenia. W opisywanej pracy światło lasera ICL sprzęgane było do rdzenia AR-HCF przy użyciu zwierciadła parabolicznego, które cechuje dyfrakcyjna wielkość plamki ok. 20 μm (średnica modu podstawowego włókna AR-HCF to ok. 35 μm). Zastosowanie takiego elementu skupiającego ma swoje zalety, gdyż zwierciadło jest szerokopasmowe oraz nie wprowadza dodatkowych niepożądanych odbić Fresnela, które występują w przypadku soczewek, ale jednocześnie sprawia, że trudno jest uzyskać kształt plamki, który zapewni pobudzenie jedynie modu podstawowego w światłowodzie. Dlatego też w praktyce, w pewnym stopniu, mody wyższych rzędów we włóknach AR-HCF zawsze będą się wzbudzały, a ograniczenie tego zjawiska wymaga stosowania bardziej skomplikowanych układów optycznych dopasowujących sprzęgany mod do modu prowadzonego (ang. *mode matching*) [92,99]. Gdy jednak mody wyższych rzędów zostaną już pobudzone, ich propagacja w światłowodzie HCF zazwyczaj⁶ obciążona jest wyższymi stratami niż propagacja modu podstawowego. Wówczas dłuższe włókno ma przewagę nad krótszym odcinkiem gdyż światłowód AR-HCF może samoczynnie filtrować mody wyższych rzędów, co w konsekwencji może dodatkowo redukować poziom tła w obserwowanych sygnałach absorpcyjnych.

Kolejnym parametrem układu do detekcji gazów związanym bezpośrednio z rodzajem i długością zastosowanego włókna, jest czas odpowiedzi czujnika, tzn. czas potrzebny do napełnienia światłowodu w całości mieszaniną gazu, która ma podlegać pomiarowi. W kilku pracach zbadano czas dyfuzji gazu w światłowodach z fotoniczną przerwą wzbronioną, lecz prezentowane wyniki pozostawiały wiele do życzenia w kontekście praktycznej detekcji gazów. Dla włókien kilkunastocentymetrowych czas dyfuzji potrafił wynosić kilkanaście minut, podczas gdy światłowody kilkumetrowe potrzebowały nawet kilkunastu godzin [113,114]. Należy jednak zwrócić uwagę, że światłowody hollow-core z fotoniczną przerwą wzbronioną mają zwykle znacznie mniejsze wymiary powietrznego rdzenia niż światłowody antyrezonansowe. Stąd też dla tych drugich możemy się spodziewać krótszych czasów wypełniania. Nie mniej jednak, z powodów praktycznych, układom do spektroskopii gazów wykorzystujących HCF towarzyszą zawsze układy pneumatyczne umożliwiające podawanie gazu do wnętrza włókna z pomocą nadciśnienia (pompowanie gazu) lub podciśnienia (zasysanie gazu). W przypadku omawianego układu do detekcji metanu w średniej podczerwieni gaz włączany był pod ciśnieniem do szczelnej obudowy detektora, z której następnie gaz płynął do rdzenia światłowodu hollow-core. W przypadku skalibrowanych mieszanek gazów źródłem nadciśnienia była butla z gazem z właściwym reduktorem. Stosowane ciśnienia pompowania wynosiły od nieco ponad 1 bar do ok. 5 bar. W przypadku pomiarów próbek powietrza gaz był pompowany za pomocą prostej membranowej pompki wytwarzającej ciśnienie o średniej wartości ok. 1,2 bar. Podawane wartości ciśnienia są wartościami absolutnymi.

Na [Rysunkach 23a-b](#) przedstawiono amplitudę sygnału 2f WMS mierzoną na środku linii absorpcyjnej metanu na 3057,71 cm^{-1} mierzoną podczas napełniania 60-cm oraz 7,5-m włókna AR-HCF powietrzem przy



Rysunek 23. Amplituda sygnału 2f WMS mierzona na środku linii absorpcyjnej metanu podczas napełniania światłowodu AR-HCF o długości 60 cm **(a)** oraz 7,5 m **(b)**.

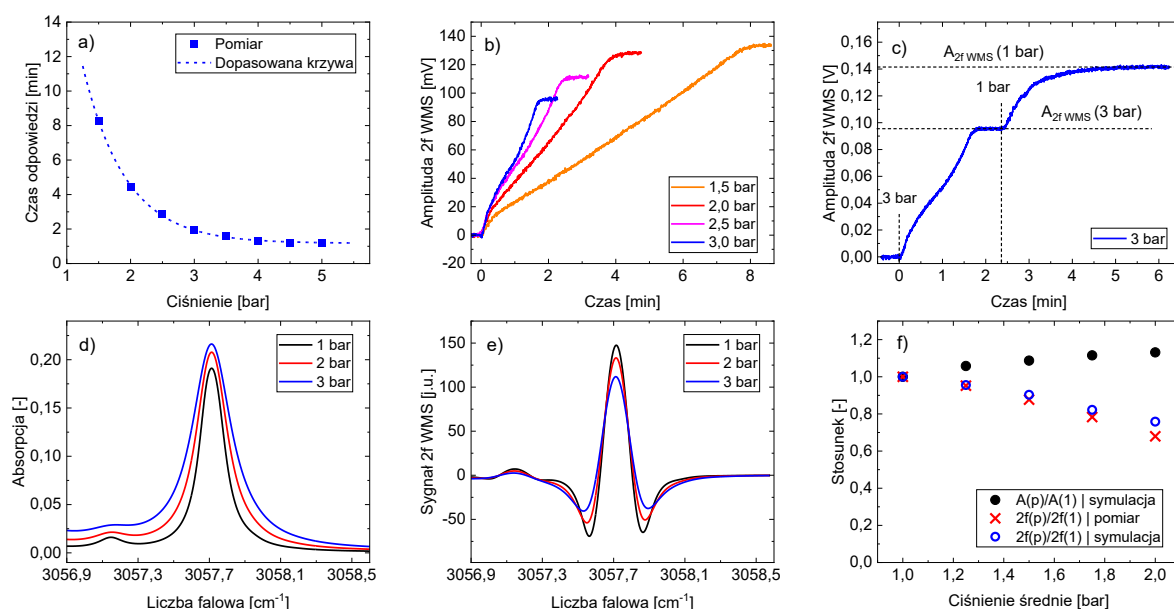
⁶ Zazwyczaj, bo niektóre światłowody z pustym rdzeniem są celowo projektowane tak, aby światło propagowało się w nich głównie w którymś z modów wyższych rzędów.

pomocy pompki membranowej dającej średnie ciśnienie na poziomie 1,2 bar. Przed startem napełniania światłowód został wypełniony czystym azotem. Podczas gdy krótszy ze światłowódów można wypełnić w stosunkowo krótkim czasie (ok. 16 s), to w tych samych warunkach wypełnienie dłuższego włókna daną mieszaniną gazów zajmowało ok. 26 min. Dysproporcja jest znaczna, dlatego też gdy istotny jest szybki czas odpowiedzi czujnika, należy pamiętać iż użycie długiego włókna HCF może nie być wskazane. Z drugiej strony, gdy od detektora gazów wymaga się wysokiej czułości, użycie dłuższego włókna może być niezbędne. Wówczas czas odpowiedzi może zostać skrócony np. poprzez użycie większego gradientu ciśnień pomiędzy końcami światłowodu z pustym rdzeniem, jak zaprezentowano to w kolejnym podrozdziale.

4.1.3. Efekty związane z wykorzystaniem wysokiego ciśnienia do pompowania gazu do wnętrza światłowódów hollow-core

Główną motywacją do wykorzystania wysokiego ciśnienia do napełniania światłowodu z pustym rdzeniem jest skrócenie czasu odpowiedzi czujnika gazu. Do demonstracji efektów tego podejścia w opisywanym układzie czujnika metanu wykorzystano konfigurację z dłuższym, 7,5-metrowym odcinkiem AR-HCF, a do pomiarów wykorzystano skalibrowane mieszanki metanu w syntetycznym powietrzu oraz czysty azot. Dzięki zwiększonym wartościom ciśnienia (do 3 bar dla mieszanek CH₄ oraz do 5 bar dla N₂) możliwe było zbadanie efektów związanych z powstaniem znacznego gradientu ciśnień pomiędzy końcami światłowodu hollow-core. Podawane wartości ciśnienia podawane będą jako wartości absolutne.

Na [Rysunku 24a](#) przedstawiono zależność czasu odpowiedzi czujnika metanu od przyłożonego ciśnienia. Czas odpowiedzi został zdefiniowany jako czas, po którym sygnał 2f WMS ustabilizował się na wartości końcowej (szczytowej dla CH₄ i zerze dla N₂) dla danego napełniania. Pomiarów dokonano dla napełniania 7,5-m światłowodu azotem ze względu na większy zakres osiągalnych ciśnień. Empiryczna zależność ma charakter eksponencjalny o czym świadczy dobra jakość dopasowania zanikającej eksponenty ($\sim e^{-p/k}$, gdzie p – ciśnienie, k – współczynnik). Charakter ten zgłaszali również inni naukowcy studiujący tematykę czujników gazów używających włókien HCF [97,115], choć niektóre zespoły wskazywały również na wierne modelowanie zjawiska za pomocą funkcji wymiernej ($\sim 1/p$) [114]. W pewnym zakresie ciśnień obydwa modele wydają się zgodnie opisywać charakter zjawiska. Istotnym wnioskiem płynącym z niego jest fakt, iż skuteczne skrócenie czasu odpowiedzi czujnika gazów z HCF jest wykonalne tylko do pewnego



Rysunek 24. (a) Zależność czasu odpowiedzi czujnika z 7,5-metrowym AR-HCF od przyłożonego ciśnienia na wejściu światłowodu; (b) Amplitudy sygnału 2f WMS mierzone podczas napełniania AR-HCF mieszaną gazów pod ciśnieniami; (c) Krzywa napełniania AR-HCF mieszaną gazów pod ciśnieniem 3 bar przed i po odjęciu ciśnienia; (d) Symulowane profile absorpcji oraz (e) symulowane sygnały 2f WMS metanu dla trzech wartości ciśnień na wejściu AR-HCF; (f) Stosunki wartości szczytowych profili absorpcji (A) oraz mierzonych i symulowanych sygnałów 2f WMS ($2f$) dla danego ciśnienia średniego (p) do odpowiadających im wartości w warunkach braku nadciśnienia (1).

stopnia, ponieważ po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia dalszy postęp jest zanedbywalnie mały. W przypadku naszego włókna tą wartością ciśnienia jest ok. 4,5 bar.

Na [Rysunku 24b](#) zaprezentowano pomiar amplitudy sygnału 2f WMS podczas napełniania światłowodu AR-HCF mieszanką 5,6 ppm CH₄ dla kilku wartości ciśnienia na wejściu włókna. Można zaobserwować, że dla rosnących wartości ciśnienia mierzona amplituda sygnału jest coraz niższa. Efekt ustępuje, gdy odejmiemy się ciśnienie od wejścia światłowodu z pustym rdzeniem, wtedy też amplituda rośnie do poziomu, który przyjmuje dla ciśnienia atmosferycznego (1 bar). Efekt ten dobrze uwidoczony jest na [Rysunku 24c](#), gdzie zaznaczono liniami przerywanymi momenty przyłożenia (3 bar) i odjęcia (1 bar) ciśnienia, a także poziomy sygnały obserwowane w warunkach nadciśnienia oraz przy neutralnym ciśnieniu.

Efekt ten związany jest ze specyfiką metody WMS oraz faktem, iż w warunkach zwiększonego ciśnienia linie spektralne ulegają poszerzeniu, tak jak zostało to przedstawione na [Rysunku 24d](#) podczas gdy głębokość modulacji podczas pomiarów była utrzymywana na stałym poziomie. W takiej sytuacji następuje odstępstwo od warunku gwarantującego maksimum sygnału 2f WMS ($m = \Delta v / \Delta v_{HWHM} = 2,2$), co skutkuje spadkiem mierzonej amplitudy. Zjawisko to, zaobserwowane w eksperymencie, zostało przestudiowane za pomocą symulacji numerycznych wykonanych przy pomocy bazy danych HITRAN. Do symulacji założono ciśnienie będące średnią arytmetyczną wartości ciśnienia na wejściu światłowodu hollow-core oraz na jego wyjściu (przykładowo dla ciśnienia pompującego 2 bar symulację wykonano dla ciśnienia 1,5 bar). Symulowane sygnały 2f WMS dla ustalonej głębokości modulacji i zmiennych profili linii (patrz [Rysunek 24d](#)) pokazano na [Rysunku 24e](#). Na [Rysunku 24f](#) z kolei pokazano zgodność wyników pomiaru i symulacji. Na osi pionowej przedstawiono stosunek amplitudy sygnału 2f WMS dla danego ciśnienia średniego do amplitudy tego sygnału w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Za pomocą zaproponowanego powyżej modelu ciśnienia gazu wewnątrz włókna hollow-core uzyskano dobrą zgodność eksperymentu i symulacji komputerowej dla niskich ciśnień. Sugeruje to, że gradient ciśnienia na długości światłowodu z pustym rdzeniem nie jest skokowy, lecz ma charakter liniowy lub kwazi-liniowy, czego dowodem jest zgodność eksperymentu i symulacji dla średniej wartości ciśnień na końcach włókna. Dla wyższych wartości ciśnienia obserwuje się jednak odstępstwo od tej reguły. Oznacza to, że rzeczywisty gradient ciśnienia na długości HCF przybiera najprawdopodobniej inną, nieliniową postać, której scharakteryzowanie jest niezbędne do właściwego modelowania linii absorpcyjnych mierzonych w światłowodach z pustym rdzeniem w warunkach różnicy ciśnień między jego końcami. Tematyka gradientów ciśnień zostanie pogłębiona w podrozdziale 4.2.3. rozprawy.

4.1.4. Pomiar wariancji Allana - ocena stabilności i limitu detekcji układu

Wariancja Allana (ang. *Allan variance*) jest rodzajem wariancji dwupunktowej służącej pierwotnie do oceny stabilności wzorców częstotliwości, np. zegarów i oscylatorów [116]. Werle zaproponował aby wariancję Allana wykorzystywać także do charakteryzacji laserowych czujników gazu [117]. Od tego czasu pomiar wariancji Allana jest powszechnie stosowany w środowisku do analizy zarówno limitów detekcji jak też długoterminowej stabilności czujników.

Aby matematycznie zdefiniować wariancję Allana wprowadźmy mierzony sygnał będący funkcją czasu $s(t)$ w postaci dyskretnej próbkowany co okres t_0 :

$$s_k = s(kt_0), \quad (48)$$

gdzie: $k \in \{1, 2, \dots, K\}$. Sygnał ten rejestrowany jest przez skończoną ilość czasu, stąd całkowita liczba próbek K również jest skończona. Próbkę sygnału dzieli się na N klastrów o wielkości κ próbek każdy. Liczbę N obliczyć można ze wzoru $\lfloor K/\kappa \rfloor$. Następnie, dla każdego klastra oblicza się średnią arytmetyczną próbek w danym klastrze \bar{s}_n , gdzie n – numer klastra. Każdej wartości liczby κ przyporządkować można odpowiadającą mu długość czasu $\tau = \kappa \cdot t_0$, zwaną czasem uśredniania. Wariancję Allana dla danego czasu uśredniania τ oblicza się następująco:

$$\sigma_A^2(\tau) = \frac{1}{2(N-1)} \sum_{n=1}^{N-1} (\bar{s}_{n+1}(\tau) - \bar{s}_n(\tau))^2 \quad (49)$$

Naturalnie, wraz ze wzrostem liczebności próbek w klastrach κ , proporcjonalnie wzrastać będzie również czas uśredniania τ , a zmniejszeniu ulegnie całkowita liczba klastrów N . Z wariancją Allana skojarzone jest również pojęcie odchylenia Allana (ang. *Allan deviation*), które dane jest zależnością:

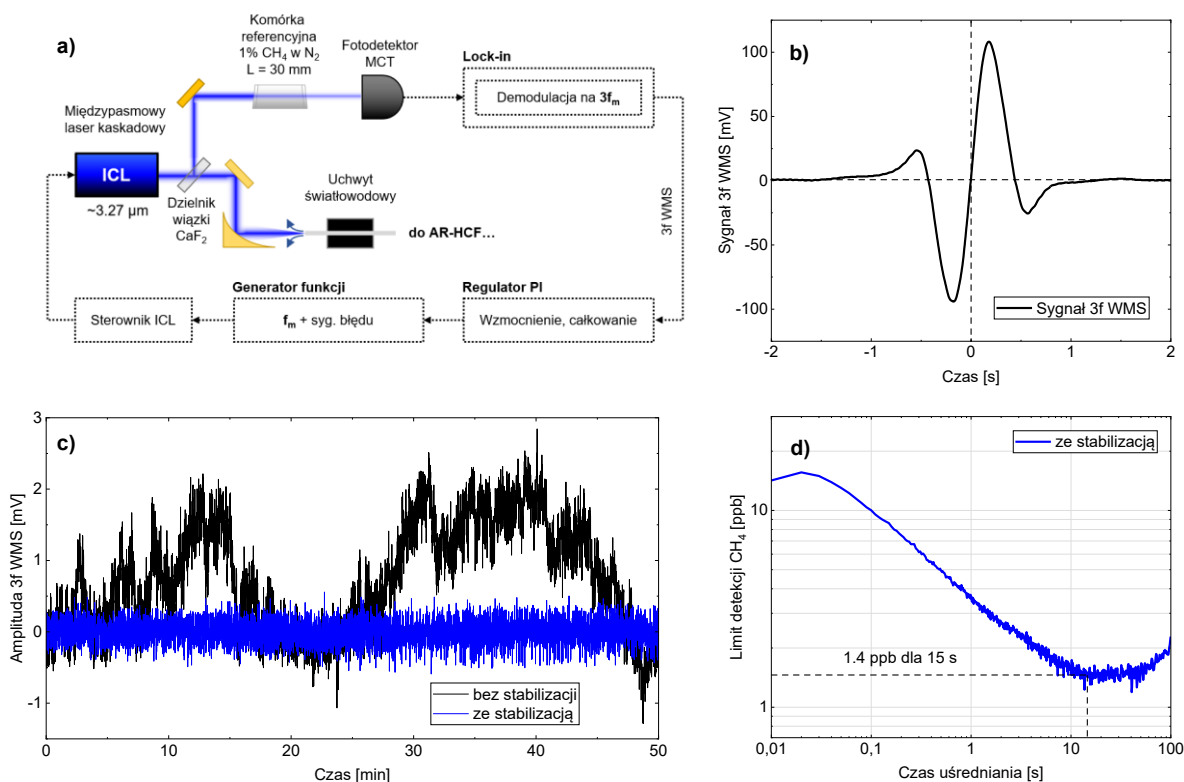
$$\sigma_A(\tau) = \sqrt{\sigma_A^2(\tau)}. \quad (50)$$

Odchylenie Allana daje przede wszystkim informację o stabilności pomiaru. Dodatkowo, wartość odchylenia może też służyć do oceny poziomu szumu dla wybranego czasu uśredniania próbek sygnału. Aby wykorzystać tę informację do oceny limitu detekcji czujnika gazu, należy skorelować wyznaczoną wartość odchylenia z minimalną wartością stężenia, która mu odpowiada. Do tego celu można wykorzystać pomiar amplitudy S_z dla pewnego znanego stężenia c_z , o którym wiadomo, że jest w zakresie liniowości prawa Lamberta-Beera [5]. Wówczas, limit detekcji dla $SNR = 1$ (0 dB) (tzn. stężenie dla którego amplituda sygnału jest równa poziomowi szumu) wyznaczyć można z prostej proporcji:

$$c_l = \frac{\sigma_A \cdot c_z}{S_z} \quad (51)$$

Należy przy tym podkreślić, że wyznaczona w ten sposób wartość „limitu detekcji” jest pewną miarą pozwalającą porównywać między sobą układy pomiarowe. Jednak w praktyce laboratoryjnej mierzenie sygnałów dla stężeń porównywalnych do limitu detekcji wynikającego z analizy odchylenia Allana będzie bardzo trudne. Wartość SNR wynosząca 1 oznacza bowiem, że obserwowany sygnał jest *de facto* zatopiony w szumie. Stąd też w niektórych publikacjach spotyka się określanie limitu detekcji dla SNR wynoszącego 2 lub 3 (odpowiednio 3,0 lub 4,8 dB), co lepiej przekłada się na rzeczywiste możliwości pomiarowe układu detekcyjnego.

Aby dokonać pomiaru długoczasowego pozwalającego na poprawne wyznaczenie limitu detekcji czujnika metanu metodą analizy odchylenia Allana, wykorzystano układ z dłuższym, 7,5-metrowym światłowodem AR-HCF oraz wprowadzono jedną modyfikację, dzięki której długość fali lasera mogła być aktywnie strojona do środka linii absorpcyjnej CH_4 na $3057,71 \text{ cm}^{-1}$. Modyfikacja układu przedstawiona jest na [Rysunku 25a](#). Międzypasmowy laser kaskadowy pracował na wartości prądu, która odpowiadała w przybliżeniu środkowi linii metanu, a dodatkowo jego długość fali była modulowana z częstotliwością $f_m = 20 \text{ kHz}$. Wiązka lasera ICL dzielona była w stosunku 50:50 na dzielniku wiązki wykonanym z CaF_2 . Wiązka przechodząca kierowana była do światłowodu AR-HCF, natomiast wiązka odbita przechodziła przez trzycentymetrową komórkę z 1% CH_4 w N_2 (szczytowa wartość absorpcji wynosiła ok. 70%) oraz padała na dodatkowy detektor MCT (VIGO Photonics, model MIP-100-250M). Z tego detektora uzyskiwano sygnał



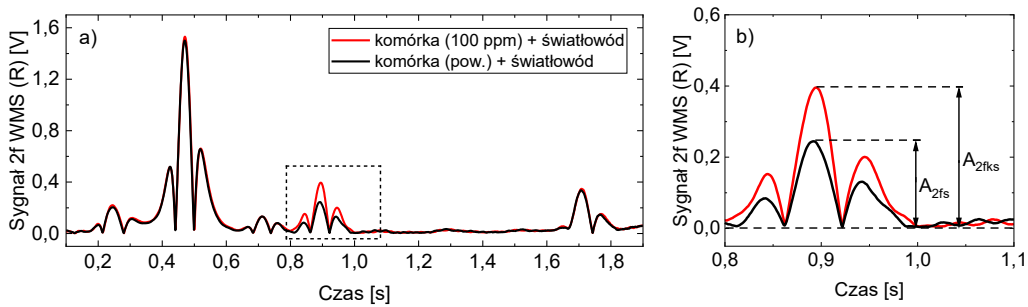
Rysunek 25. (a) Schemat modyfikacji układu pomiarowego służącej do stabilizacji długości fali lasera ICL; (b) sygnał trzeciej harmonicznej 3f WMS zmierzony podczas przestrajania długości fali przez linię metanu – oś czasu została dobrana tak, aby środek linii przypadł dla $t = 0$; (c) pomiar amplitudy sygnału 3f WMS na środku linii bez oraz z aktywną stabilizacją; (d) limit detekcji czujnika metanu wyznaczony na podstawie odchylenia Allana w warunkach aktywnej stabilizacji ICL.

3f WMS, na częstotliwości 60 kHz, który przyjmuje wartość zerową na środku linii, natomiast dla odstrojenia od środka linii przyjmuje wartości przeciwnych znaków (patrz [Rysunek 25b](#)). Nadaje się więc doskonale jako sygnał błędny do stabilizacji długości fali lasera ICL tak, aby mieć pewność, że laser zawsze pracuje na środku linii metanu. Sygnał 3f WMS kierowany był do regulatora typu PI (tzn. zawierającego człony proporcjonalny P i całkujący I) zbudowanego z 3 wzmacniaczy operacyjnych, który generował odpowiedni sygnał błędny. Działanie układu stabilizującego długość fali ICL prezentuje [Rysunek 25c](#).

Na [Rysunku 25d](#) przedstawiono wykres zależności granicznej wartości stężenia metanu uzyskaną na podstawie odchylenia Allana dla SNR = 1 w funkcji czasu uśredniania. Na podstawie tego wykresu określić można minimum na poziomie 1,4 ppb występujące dla $\tau = 15$ s. Oznacza to, że nawet dla relatywnie bardzo krótkich czasów uśredniania sygnału detektor może zagwarantować czułość znacznie lepszą niż wymagana do pomiarów atmosferycznego metanu, którego typowe stężenia atmosferyczne wynoszą około 2-3 ppm.

4.1.5. Długoczasowe atmosferyczne pomiary pary wodnej oraz metanu we włóknie AR-HCF

Konfiguracja układu detekcyjnego z dłuższym, światłowodem AR-HCF o długości $L_s = 7,5$ m wykazywała czułość wystarczającą do obserwacji atmosferycznego metanu przy ok. 6,5% absorpcji na linii zlokalizowanej przy $3057,71 \text{ cm}^{-1}$. Dany poziom absorpcji znajduje się w reżimie liniowości prawa Lamberta-Beera, a uwzględnivszy limit detekcji na poziomie pojedynczych części na miliard, pozwala to na skuteczną detekcję wahań stężenia atmosferycznego metanu w powietrzu. Aby jednak poprawnie wyznaczyć stężenie gazu na podstawie zmierzonej amplitudy sygnału 2f WMS, czujnik należało skalibrować w oparciu o mieszanekę o znanym stężeniu. W tym celu wykorzystano napełnianą komórkę o długości $L_k = 12$ cm z oknami z CaF_2 , która umieszczona była przed wejściem wiązki lasera ICL do światłowodu hollow-core. Z punktu widzenia pomiaru, układ taki można było traktować jako dwie szeregowo połączone komórki z gazem: komórkę kalibracyjną oraz światłowód z pustym rdzeniem. Komórkę tę wypełniano do kalibracji mieszanek $c_k = 100$ ppm CH_4 w syntetycznym powietrzu (20,9% O_2 dopełnione N_2). W konsekwencji, obserwowany sygnał wzrastał proporcjonalnie do absorpcji metanu w komórce kalibracyjnej, tak jak jest to przedstawione na [Rysunku 26](#).



Rysunek 26. (a) Sygnał 2f WMS (składowa R) zmierzony podczas gdy napełniania komórka wypełniona była mieszaneką 100 ppm metanu oraz gdy komórka wypełniona była powietrzem; (b) zbliżenie na linię metanu na 3057.71 cm^{-1} .

Jako, że wartość absorpcji po wzroście wciąż mieściła się w zakresie liniowości prawa Lamberta-Beera, stężenie metanu c_s w światłowodzie AR-HCF można było wyznaczyć korzystając z własności proporcji dla amplitudy sygnału 2f WMS (A_{2f}):

$$A_{2f_{ks}} - A_{2f_s} \leftrightarrow c_k L_k, \quad (52)$$

$$A_{2f_s} \leftrightarrow c_s L_s,$$

gdzie: A_{2f_s} – amplituda sygnału 2f WMS dla samego światłowodu AR-HCF, $A_{2f_{ks}}$ – amplituda sygnału 2f WMS dla komórki kalibracyjnej oraz światłowodu. Po przekształceniach uzyskujemy:

$$c_s = \frac{A_{2f_s} c_k L_k}{L_s (A_{2f_{ks}} - A_{2f_s})}, \quad (53)$$

Długoterminowy monitoring stężenia metanu i pary wodnej wymagał zasysania atmosferycznego powietrza do wnętrza światłowodu w trybie ciągłym, co realizowane było przez pompkę membranową,

zapewniającą ciśnienie ok. 1,2 bar na wejściu AR-HCF. Pomiary spektroskopowe przeprowadzane były w trybie skanującym, tzn. rejestrowane były pełne spektra 2f WMS (składowa R) takie, jak pokazano wcześniej na [Rysunku 26](#). Dodatkowo rejestrowany był też sygnał 1f WMS (także składowa R) w celu zniwelowania wahań sygnału spowodowanych niestałością poziomu mocy metodą 2f/1f WMS [118]. Pojedynczy skan trwał 2 sekundy. Każde kolejne 16 skanów było uśrednianych, a co pięć minut zapisywany był plik zawierający dane skanów oraz dodatkowe dane: czas pomiaru oraz temperaturę (T [K]), ciśnienie (p [Pa]) i wilgotność względną (h_R [%]) podawanego do AR-HCF powietrza. Ostatnie trzy parametry mierzone były w komorze poprzedzającej wejście do światłowodu od strony detektora (patrz [Rysunek 20a](#)). Rejestrowanie pełnych skanów WMS umożliwiało jednocześnie monitorowanie stężenia pary wodnej. Jednocześnie, stężenie to można było uzyskać na podstawie mierzonych parametrów stanu gazu stosując model gazu doskonałego oraz tabelę konwersji wilgotności względnej na bezwzględną h_A [119] na drodze interpolacji (\Rightarrow):

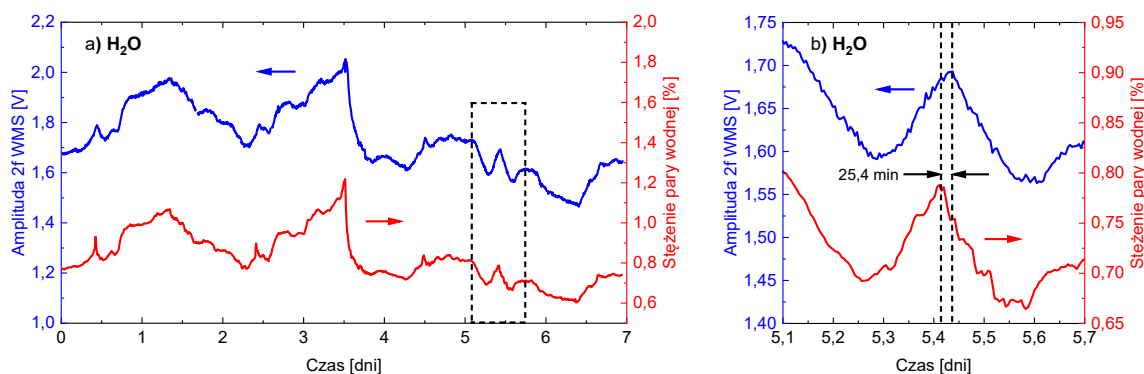
$$(p, T, h_R) \Rightarrow h_A \left[\frac{g}{m^3} \right] = \frac{m_{H_2O}}{V}, \quad (54)$$

$$pV = n_p RT \rightarrow p \frac{m_{H_2O}}{h_A} = \frac{m_p}{\mu_p} RT, \quad (55)$$

gdzie: m_{H_2O} – masa pary wodnej, n_p – liczba moli powietrza, R – uniwersalna stała gazowa, m_p – masa powietrza, μ_p – masa molowa powietrza liczona jako średnia ważona głównych jego składników ($\mu_p = 28,977$ g/mol). Z powyższego stężenie pary wodnej c_{H_2O} w powietrzu wyznaczyć można jako:

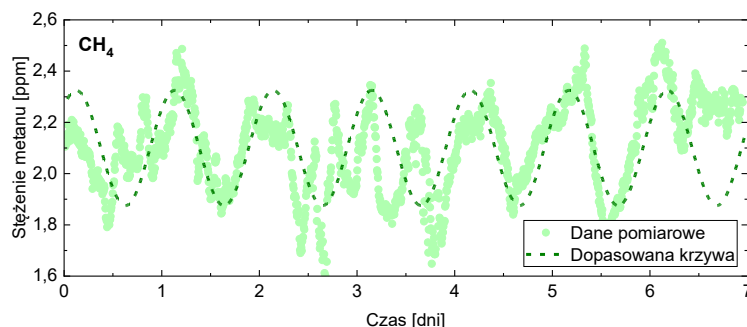
$$c_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_p} = \frac{h_A RT}{p \cdot \mu_p}. \quad (56)$$

Pomiar amplitudy sygnału 2f WMS mierzonej dla linii pary wodnej na $3056,35 \text{ cm}^{-1}$ (lokalnie najsilniejsza linia, okolice 0,48 s na [Rysunku 26a](#)) przedstawiono na jednym wykresie razem ze stężeniem pary wodnej uzyskanym z pomiarów (p, T, h_R) na [Rysunku 27](#). Wyniki uzyskane dwoma niezależnymi metodami wykazują bardzo dobrą korelację. [Rysunek 27b](#) przedstawia zbliżenie na próbki zebrane szóstego dnia pomiarów. Widoczne jest tam przesunięcie czasowe – pomiar 2f WMS jest opóźniony względem pomiaru (p, T, h_R) o 25,4 min, co jest wartością bliską zmierzonym wcześniej czasowi odpowiedzi czujnika z 7,5-metrowym światłowodem AR-HCF (ok. 26 min, patrz [Rysunek 23b](#)), kiedy wykorzystano do napełniania tę samą pompkę membranową.



Rysunek 27. (a) Pomiar amplitudy sygnału 2f WMS (R) najsilniejszej linii pary wodnej na 3056.35 cm^{-1} oraz stężenie pary wodnej uzyskane z parametrów stanu gazu (p, T, h_R); (b) zbliżenie na wyniki pomiarów z szóstego dnia, z zaznaczonym przesunięciem wynikającym z czasu odpowiedzi 7,5-metrowego światłowodu AR-HCF.

Na [Rysunku 28](#) zaprezentowano zmierzone stężenie metanu w atmosferycznym powietrzu zasysanym przez tydzień do wnętrza 7,5-m światłowodu AR-HCF. Wartość stężenia została uzyskana z amplitudy sygnału 2f/1f WMS zgodnie ze wzorem (53). Przez większość dni w tygodniu stężenie metanu wykazywało cykl dobowy, który staje się lepiej widoczny po dopasowaniu do zebranych danych sinusoidy o okresie 1 dnia. Wyniki tych obserwacji są zgodne z wynikami wcześniej opublikowanych prac, które wykorzystywały inne systemy i techniki pomiarowe [120,121]. Przyczyną niezachowania trendu w okolicy trzeciego dnia pomiaru była najprawdopodobniej wietrzna pogoda, która występowała tego dnia we Wrocławiu i która powodowała chaotyczne mieszanie się mas powietrza (04.11.2021 r.).



Rysunek 28. Zmierzone stężenie metanu w powietrzu wykazujące cykl dobowy.

4.1.6. Podsumowanie podrozdziału

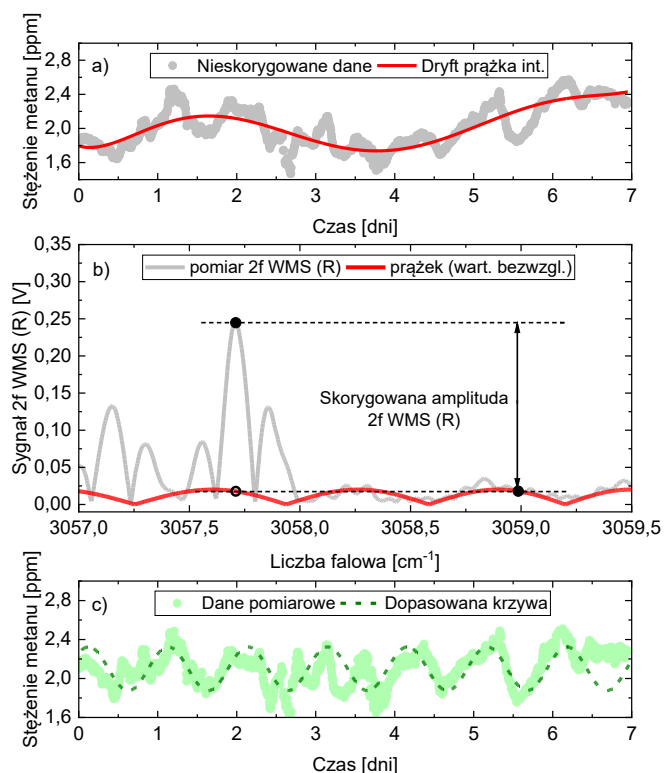
W powyższym podrozdziale zaprezentowano obszerną charakterystykę wysoce czułego laserowego sensora metanu i pary wodnej pracującego oraz opisano jego zastosowanie w praktycznej detekcji gazów w atmosferze. Układ czujnika wykorzystywał międzypasmowy laser kaskadowy emitujący przy $3,27\ \mu\text{m}$ oraz światłowód antyrezonansowy z pustym rdzeniem w roli napełnianej komórki na gaz. Pracę czujnika zaprezentowano w dwóch metodach pomiarowych – bezpośredniej spektroskopii absorpcyjnej (DAS) oraz spektroskopii modulacji długości fali (WMS). Realizacja prac badawczych opisanych w tym podrozdziale pozwoliła na zademonstrowanie zalet antyrezonansowych światłowodów z pustym rdzeniem w układach do detekcji gazów: są one lekkie i dają się zwijać w pętle o niewielkiej średnicy, co pozwala na miniaturyzację układu, wykazują wysoką optomechaniczną stabilność (podczas ok. miesięcznego cyklu pomiarów atmosferycznych układ nie potrzebował interwencji poza okresową kalibracją) oraz pozwalają prowadzić światło w całości wewnątrz powietrznego rdzenia, dzięki czemu unika się problemów związanych z rozbieżnością wiązki. Artykuł w czasopiśmie *Optics Express* [31] będący raportem z prac badawczych stanowił pierwszy opublikowany przypadek zastosowania tej nowej technologii w rzeczywistym scenariuszu pomiarowym – rejestracji naturalnych zmian stężenia metanu oraz pary wodnej w powietrzu. Przeniesienie technologii znanej wcześniej tylko z demonstracji laboratoryjnych do realnych warunków okazało się sukcesem, o czym świadczyła zarówno bardzo wysoka czułość sensora na poziomie pojedynczych ppb CH_4 , jak i możliwość obserwacji dziennego cyklu stężenia metanu w powietrzu spoza laboratorium. Zdobyto również cenne doświadczenie oraz zidentyfikowano pewne problemy związane z wykorzystaniem komórek gazowych opartych o światłowody HCF, których rozwiązania należało opracować, aby przygotować czujniki nowej generacji na realne wyzwania pomiarowe.

Pierwszą potencjalną wadą czujników opartych o światłowody z pustym rdzeniem może być stosunkowo długi czas napełniania dłuższych, kilkumetrowych odcinków włókien. W niektórych zastosowaniach, takich jak monitorowanie gazów niebezpiecznych, toksycznych, łatwopalnych czy wybuchowych, odczyt stężenia gazu wymagany jest natychmiast i niedopuszczalne jest kilkuminutowe oczekiwanie na odpowiedź czujnika. Wnętrze światłowodów HCF traktować można jako szklaną kapilarę o długości znacznie przewyższającej wymiary przekroju poprzecznego. Przykładowo, w 7,5-metrowym włóknie AR-HCF użytym w opisywanym badaniu powierzchnia przekroju jego pustej części wynosi ok. $5,67 \cdot 10^{-3}\ \text{mm}^2$, co daje stosunek długości włókna do tego pola rzędu 10^6 . Objętość gazu we wnętrzu takiego światłowodu to zaledwie $42,5\ \text{mm}^3 = 42,5\ \mu\text{l}$, co w pewnych zastosowaniach może być nieocenioną zaletą, bo jest to ilość nieporównywalnie mniejsza od zapotrzebowania komórek wielokrotnych przejść (MPCs). Z drugiej jednak strony opory przepływu w tak długiej i cienkiej kapilarze sprawiają, że wypełnienie jej gazem, nawet przy użyciu znacznej różnicy ciśnień jest procesem czasochłonnym. Ponadto, jak pokazano to na [Rysunku 24a](#), po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia na wejściu światłowodu, dalsze jego zwiększanie nie przynosi już skrócenia czasu odpowiedzi. Jednocześnie, użycie krótszego światłowodu nie zawsze jest możliwe, ponieważ oznaczać to będzie niższą czułość sensora. Tematyka czasu odpowiedzi czujnika gazu opartego o HCF omówiona szerzej będzie w podrozdziale 4.2.2., w którym opisana będzie również propozycja rozwiązania tego problemu.

Potencjalną trudnością pomiarową, związaną z detekcją gazów w układzie światłowodowym w trybie ciągłego przepływu gazu przez HCF, jest fakt, że uzyskanie i utrzymanie takiego przepływu wymaga wykorzystania różnicy ciśnień pomiędzy dwoma końcami włókna, co wprowadza niejednorodny rozkład ciśnienia na długości drogi oddziaływania światła z cząsteczkami gazu. Skutkuje to niejednorodnym poszerzeniem lub zawężeniem linii absorpcyjnej, co wpływa znacząco na mierzone sygnały absorpcyjne. Właściwa interpretacja danych spektroskopowych, w celu np. wyznaczenia stężenia, wymaga wiedzy

o stanie gazu – jego temperaturze i ciśnieniu. Gradient ciśnienia na długości HCF jest, zgodnie z badającymi to zjawisko pracami symulacyjnymi [115,122], nieliniową funkcją odległości od jednego z końców włókna. Rozkład ten można modelować w oparciu o wartości brzegowe ciśnienia na końcach światłowodu, lecz obecnie nie zaproponowano eksperymentu w którym rozkład ten można by rzetelnie zmierzyć eksperymentalnie. Naturalnie, w celu przeprowadzenia pomiaru spektroskopowego ciśnienie może zostać odjęte, a po czasie kilku sekund nastąpi wyrównanie ciśnienia na długości włókna, dzięki czemu problem przestanie występować. Podobnie jak w przypadku poprzedniego problemu, czasami w detekcji gazów liczy się możliwie najszybsza odpowiedź czujnika, dlatego pożądana byłaby możliwość wykonywania pomiaru w warunkach przepływu ciągłego. W podrozdziale 4.2.3. opisano eksperymentalną demonstrację zgodności kształtów mierzonych linii absorpcyjnych metanu z modelem przewidującym rozkład ciśnienia na długości włókna AR-HCF oraz wykorzystującym dane z bazy HITRAN.

Kolejnym istotnym problemem związanym z detekcją gazów w światłowodach HCF zgłaszanym w raportach wielu zespołów badawczych [91,100,123], i od którego nie jest wolny również układ opisany w tym podrozdziale, są prążki interferencyjne (ang. *interference fringes*, *optical fringes*) obserwowane jako tło w sygnałach absorpcyjnych. Prążki te są szczególnie widoczne w sygnałach 2f WMS obserwowanych w krótszym, 60-centymetrowym światłowodzie AR-HCF (patrz [Rysunek 22a](#)). Jak wcześniej wspomniano w podrozdziałach 3.2.2. oraz 4.1.2., obecność prążków w sygnałach spektroskopowych związana jest z wielomodową propagacją światła w światłowodach hollow-core. Mody wyższych rzędów mają inny efektywny grupowy współczynnik załamania, przez co podczas propagacji we włóknie powstaje różnica faz, która przekłada się na pewien wynik interferencji między modami. Mody wyższych rzędów mają zazwyczaj wyższe tłumienie niż mod podstawowy, dlatego problem jest często mniej uciążliwy w dłuższych odcinkach światłowodów HCF (patrz [Rysunek 22b](#)), które czasami wykorzystuje się nawet jako filtry modowe [124]. Obecność prążków zidentyfikować można często gołym okiem, oceniając jakość rejestrowanych sygnałów absorpcyjnych. Prążki objawiają się również w wariacji Allana jako dryft skutkujący wzrostem wartości wariancji dla dłuższych czasów uśredniania sygnału. Efekt takiego dryftu widoczny jest na [Rysunku 25d](#) dla czasu uśredniania powyżej 50 s.



Rysunek 29. (a) Stężenie metanu we wrocławskim powietrzu wyznaczone na podstawie nieskorygowanych danych z zaznaczonym szacowanym dryftem prążka interferencyjnego; (b) schemat objaśniający metodę usuwania wpływu dryftu na wyznaczaną amplitudę sygnału 2f WMS (R) – opis w tekście; (c) stężenie metanu wyznaczone na podstawie skorygowanego sygnału (kopia [Rysunku 28](#)).

Istnieją różne strategie eksperymentalne oraz obliczeniowe pozwalające niwelować wpływ interferencji międzymodowej na mierzone sygnały, choć w wielu przypadkach zadanie nie jest to trywialne. Popularnie stosowane metody numeryczne to: uśrednianie, filtracja fourierowska, czy dopasowywanie i odejmowanie prążków, np. za pomocą sumy sinusoid [22]. W podrozdziale 4.2.4. zaprezentowana została metoda filtracji modów wyższych rzędów polegającą na wprowadzeniu kontrolowanego zgięcia światłowodu AR-HCF. Natomiast w przypadku zaprezentowanych tutaj pomiarów atmosferycznych zdecydowano się na korekcję numeryczną. Była ona niezbędna gdyż obecność prążka o niewielkiej amplitudzie oraz jego dryft wprowadzał do rejestrowanej amplitudy 2f WMS wolnozmiennie tło, które uwidoczniło na [Rysunku 29a](#) linią czerwoną. Zaproponowana metoda polegała na obliczaniu różnicy sygnału 2f WMS na środku linii metanu (ok. $3057,7 \text{ cm}^{-1}$) oraz w miejscu poza liniami absorpcyjnymi CH_4 i H_2O , w odległości spektralnej będącej wielokrotnością okresu prążka (ok. $3059,0 \text{ cm}^{-1}$) tak, jak ilustruje to [Rysunek 29b](#) (prążek reprezentowany jest jako funkcja $|\sin_x|$, ponieważ rejestrowana była składowa R sygnału 2f WMS, która z definicji jest nieujemna – patrz wzór (42)). Dzięki temu podejściu dryft prążka w dziedzinie długości fali nie kontrybuował już do rejestrowanej amplitudy sygnału 2f WMS, ponieważ dwa punkty w odległości równej okresowi prążka są zawsze w fazie. Zatem wzrost/spadek amplitudy związany z przesunięciem prążka prawo/lewo jest taki sam dla obydwu tych punktów. Finalnie otrzymuje się dane skorygowane, widoczne na [Rysunku 30c](#) i przedstawione wcześniej także na [Rysunku 28](#).

4.2. Rozwiązania problemów związanych z laserową detekcją gazów w światłowodach z pustym rdzeniem

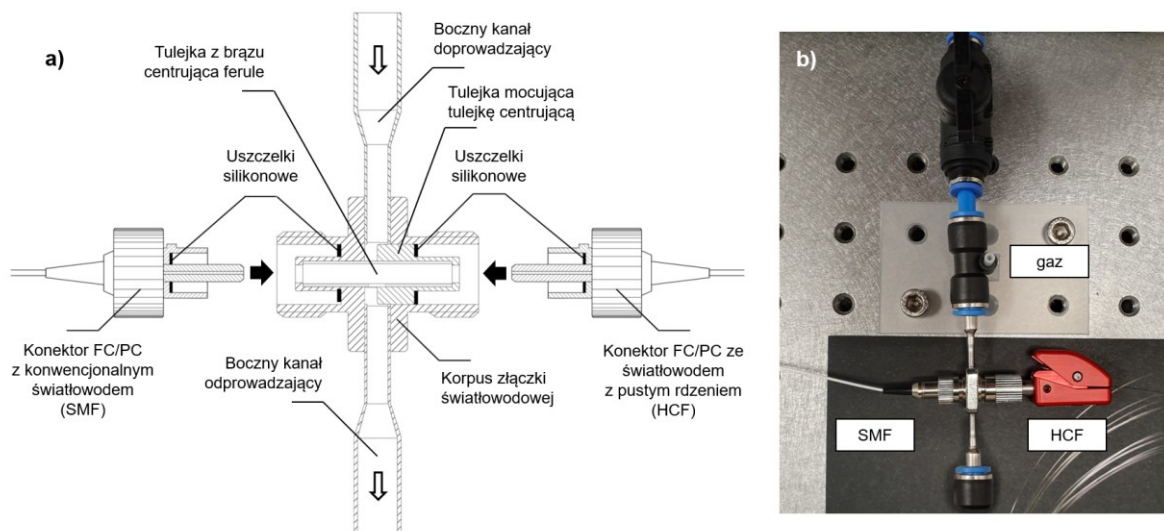
W poprzednim podrozdziale zaprezentowano szczegółowy raport z zastosowania laserowej spektroskopii gazów w antyrezonansowym światłowodzie z pustym rdzeniem w praktycznych pomiarach atmosferycznego metanu, mających na celu długoczasowe monitorowanie stężenia tego gazu w powietrzu. Praca ta pozwoliła na zidentyfikowanie kilku problemów związanych z wykrywaniem gazów w antyrezonansowych światłowodach z pustym rdzeniem. Problemy te to przede wszystkim długie czasy napełniania kilkumetrowych włókien gazem oraz obecności w rejestrowanych sygnałach absorpcyjnych prążków od interferencji modów wyższych rzędów w włóknach hollow-core. Ponadto zwrócono uwagę, że stosowanie różnicy ciśnień w celu wymuszenia ciągłego przepływu gazu przez światłowód prowadzi do powstania gradientu ciśnienia na długości światłowodu co w konsekwencji prowadzi do zmiany kształtu obserwowanych linii absorpcyjnych w stosunku do linii dla jednej wartości ciśnienia.

W poniższym podrozdziale opisane są autorskie rozwiązania adresujące te problemy, zweryfikowane numerycznie i/lub eksperymentalnie podczas laserowej detekcji metanu w bliskiej podczerwieni. W tym zakresie spektralnym zlokalizowane są słabsze nadtony fundamentalnych przejść oscylacyjno-rotacyjnych ale jednocześnie zakres ten jest dużo bogatszy niż średnia podczerwień pod względem dostępności rozmaitych komponentów światłowodowych, co znacząco ułatwia i przyspiesza prototypowanie nowych układów do detekcji gazów.

4.2.1. Metoda szczelnego łączenia światłowodów AR-HCF z konwencjonalnymi włóknami przy jednoczesnej możliwości łatwego napełniania ich gazem

Zasadniczym problemem związanym z zastosowaniem światłowodów z pustym rdzeniem w układach do laserowej detekcji gazów jest wprowadzanie do nich światła. Powszechnie wykorzystuje się do tego celu pewnego rodzaju objętościowy układ optyczny (zestaw soczewek, zwierciadło, obiektyw mikroskopowy) oraz stolik optyczny ze śrubami mikrometrycznymi do precyzyjnego justowania elementów. Elementy takie są względnie kosztowne, odpowiednie zestawienie układu jest procesem czasochłonnym, a sam układ może być podatny na dryft mechaniczny. Zdecydowanie prostszym rozwiązaniem jest wprowadzenie światła do włókna HCF przy użyciu innego światłowodu, najlepiej z wykorzystaniem standardowych złączy światłowodowych.

Z punktu widzenia czujników gazów, złączki światłowodowe mają jednak pewne wady. Nie są szczelne, więc gaz umieszczony wewnątrz światłowodu HCF będzie mógł ulatywać na połączeniach z innymi światłowodami, zwłaszcza w warunkach różnicy ciśnień między końcami włókna HCF. W podstawowych wersjach nie posiadają też doprowadzenia gazu, którego można by użyć do pompowania lub zasysania próbki do wnętrza światłowodu HCF. Aby zaadresować te problemy, zaprojektowano i wykonano nowy rodzaj złączy światłowodowych kompatybilnych ze standardami FC/PC oraz FC/APC. Zaproponowano też metodę uszczelniania złączy oraz wyposażania adaptera łączącego złączki w boczne kanały umożliwiające doprowadzanie i odprowadzenie gazu do i z wnętrza włókna z pustym rdzeniem. Projekt oraz zdjęcie gotowego rozwiązania przedstawiono na [Rysunku 30](#). Złączka składa się z pięciu elementów: korpusu, kanałów doprowadzających i odprowadzających gaz, tulejki wykonanej z brązu centrującej ceramiczne



Rysunek 30. (a) Schemat objaśniający budowę złączki światłowodowej z bocznymi przyłączami gazu; **(b)** zdjęcie przedstawiające złączkę światłowodową użytą do połączenia światłowodu jednomodowego (SMF) ze światłowodem z pustym rdzeniem (HCF).

ferulki konektorów, w których znajdują się łączone światłowody oraz tulejki mocującej wcześniej wymienioną tulejkę w korpusie. W gotowej złączce wszystkie te elementy są połączone na stałe za pomocą żywicy epoksydowej. Kluczowymi elementami złączki są również uszczelki silikonowe. W przeprowadzonych eksperymentach uzyskano szczelność zarówno w warunkach podciśnienia do ok. 5 Torr, jak też nadciśnienia do ok. 5 bar. Zestawienie połączenia światłowodowego z użyciem tak wykonanej złączki jest bardzo proste i nie wymaga od użytkownika doświadczenia w dziedzinie optyki. Uszczelki silikonowe w konektorach można z powodzeniem zastąpić gumowymi O-ringami, dzięki czemu rozwiązanie jest kompatybilne z praktycznie wszystkimi kablami światłowodowymi wykonanymi w standardzie FC/PC lub FC/APC. Co istotne, połączenie to nie jest połączeniem stałym, wymagającym klejenia czy spawania światłowodów, co umożliwia łatwe rozłączenie w celach rewizyjnych, a także znacząco skraca czas potrzebny na przygotowanie prototypów nowych światłowodowych układów do detekcji gazów.

Napełnianie światłowodu z pustym rdzeniem, który umieszczony jest w jednym z konektorów FC/PC jest możliwe poprzez pompowanie gazu pod ciśnieniem przez kanał doprowadzający, podczas gdy w drugim konektorze umieszczony jest konwencjonalny światłowód ze stałym rdzeniem (np. światłowód jednomodowy, SMF). Gdy kanał odprowadzający jest zamknięty, jedyną drogą ucieczki gazu jest wnętrze światłowodu HCF i tam też jest on wtłaczany. Ważnym zadaniem bocznego kanału odprowadzającego jest umożliwienie przedmuchania objętości gazu zalegającej w rurach doprowadzających. Jest to bardzo istotna funkcja, gdyż objętość gazu w rurach jest nieporównywalnie większa niż objętość gazu we wnętrzu włókna HCF. Przykładowo, w 1 m światłowodu antyrezonansowego mieści się ok. 5 μl gazu, co odpowiada objętości rurki o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości zaledwie 0,5 mm. Bez możliwości usunięcia zalegającego w rurkach gazu, czas oczekiwania na przepłynięcie tej objętości przez włókno HCF mógłby być rzędu dziesiątek minut lub nawet godzin.

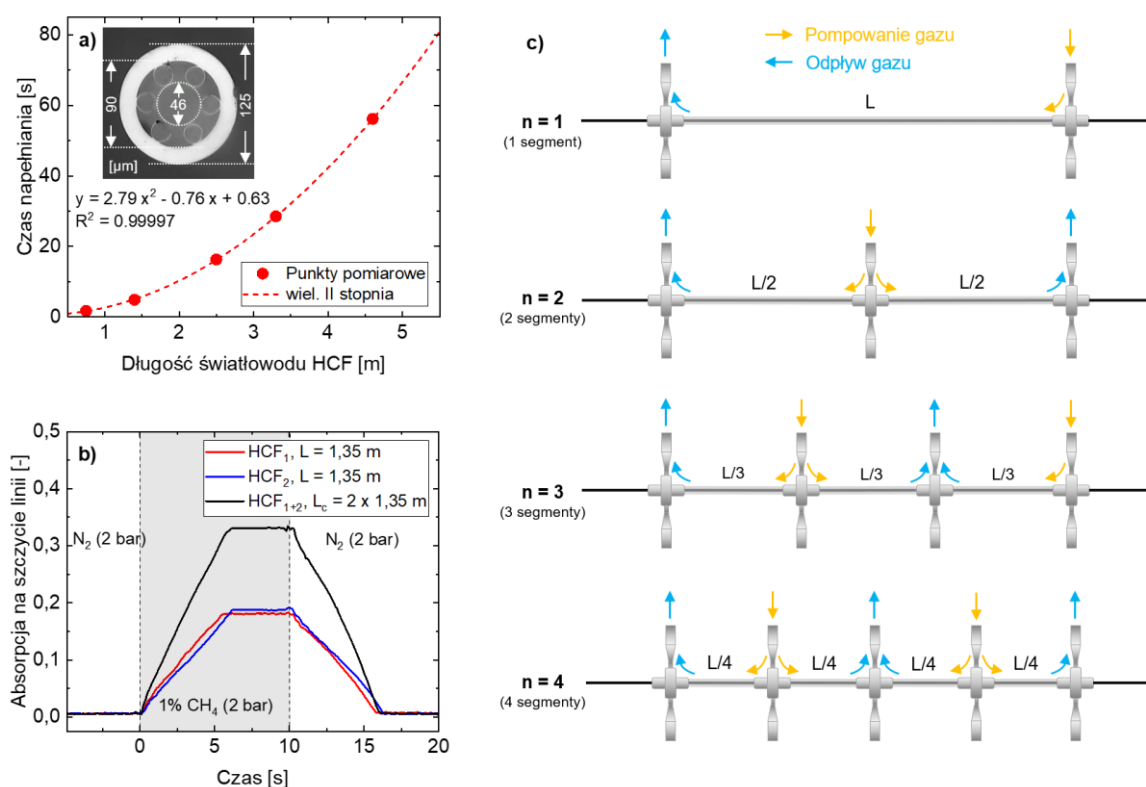
Złączki opisane powyżej są szczególnie przydatne przy projektowaniu czujników gazów pracujących w regionie bliskiej podczerwieni, w którym dostęp komponentów światłowodowych jest najbogatszy. Zastosowanie ich pozwoliło na zbudowanie w pełni światłowodowych czujników metanu w paśmie 1,651 μm oraz 1,687 μm opisanych w dalszej części tego rozdziału. Złączki stanowiły kluczowy element tych układów, a ich wszechstronność pozwoliła na opracowanie prototypów czujników wolnych od powszechnie występujących problemów technicznych związanych z laserową detekcją gazów w światłowodach z pustym rdzeniem.

Złączka światłowodowa opisana powyżej została zgłoszona do ochrony patentowej w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej w kwietniu 2022 r. i uzyskała ochronę prawną 14.11.2023 r [125].

4.2.2. Wielosegmentowy układ do detekcji gazów w AR-HCF o zredukowanym czasie odpowiedzi

W pierwszej z opisanych konfiguracji światłowodowych czujników gazów odniesiono się do problemu długiego napełniania gazem dłuższych odcinków włókien hollow-core. Zaproponowanym rozwiązaniem jest wielosegmentowa światłowodowa komórka gazowa powstała z połączenia szeregowego włókien składowych za pomocą opracowanych złączek. Dzięki temu, zamiast wypełniać pojedynczy długi odcinek światłowodu można wypełniać symultanicznie kilka krótszych jego odcinków. Ponieważ czas wypełniania światłowodu z pustym rdzeniem rośnie wraz ze wzrostem długości włókna, podział długiego odcinka na kilka krótszych napełnianych jednocześnie powinien znacząco skracać czas odpowiedzi czujnika.

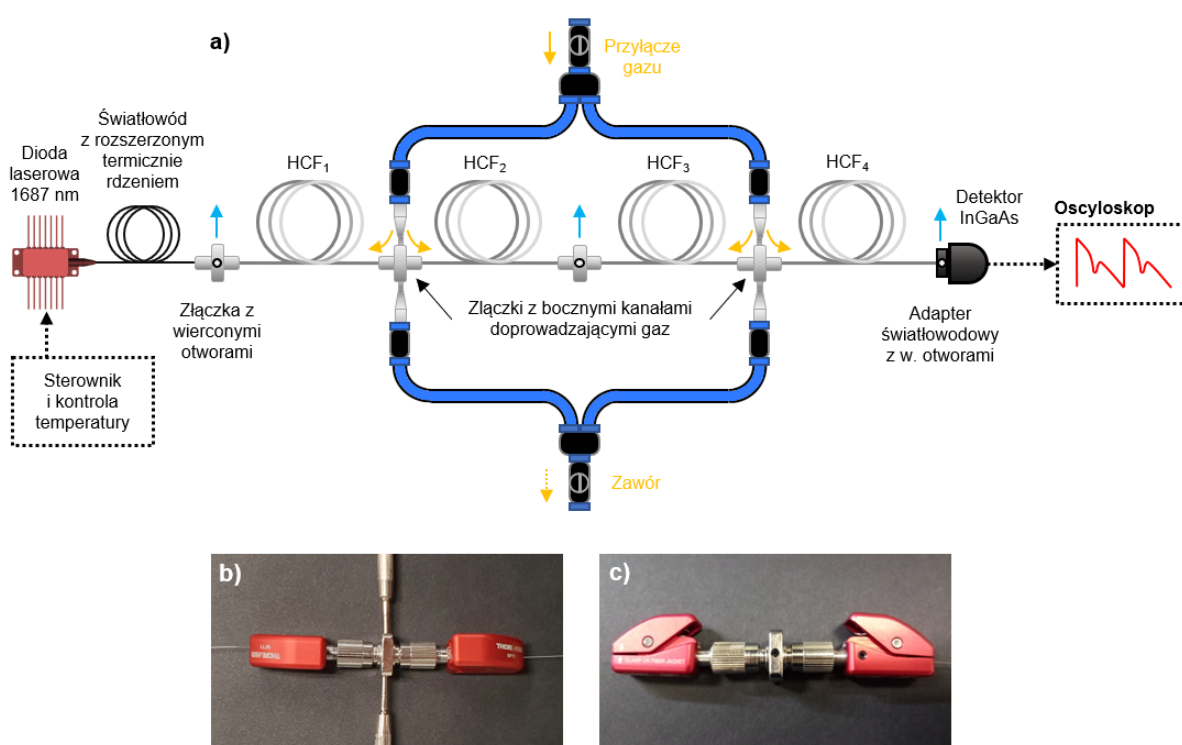
Na [Rysunku 31a](#) przedstawiono empiryczną zależność czasu napełniania światłowodu antyrezonansowego AF6A/1 od długości włókna. Widoczne jest, że dla wykorzystanego w eksperymencie światłowodu AR-HCF o geometrii przedstawionej na zdjęciu wstawionym w [Rysunek 31a](#) jest to zależność nieliniowa, którą wiernie aproksymować można wielomianem drugiego stopnia. Na [Rysunku 31b](#) przedstawiono pomiar szczytowej wartości absorpcji linii metanu na 1687 nm techniką DAS z częstotliwością skanowania 10 Hz w trzech sytuacjach: gdy napełniane było pierwsze włókno o długości 1,35 m (HCF_1), następnie gdy napełniane było drugie włókno o tej samej długości (HCF_2) oraz gdy napełniany był zespół złożony z tych dwóch włókien połączonych złączką z przyłączem gazu (HCF_{1+2}) o łącznej długości $2 \times 1,35$ m. Światłowody napełniane były mieszaniną gazu pod ciśnieniem absolutnym 2 barów (ciśnienie w miejscach ujścia gazu równe było atmosferycznemu – 1 bar). Widoczne jest, że dla tak powstałej komórki dwusegmentowej czas napełniania (ok. 6 s) równy jest czasowi, który wymagany jest do napełnienia segmentów składowych (również ok. 6 s). Na podstawie wykresu na [Rysunku 31a](#) można interpolować czas napełniania pojedynczego odcinka światłowodu AR-HCF o długości 2,7 m – jest to ok. 19 s, co przy czasie napełniania układu dwusegmentowego o tej samej łącznej długości włókna AR-HCF równym ok. 6 s, jest czasem ponad trzykrotnie dłuższym. Na [Rysunku 31c](#) zaprezentowano proponowaną ideę podziału długiego włókna na segmenty w sposób schematyczny. W najprostszym przypadku światłowodową komórkę z gazem stanowi pojedyncze włókno HCF (1 segment). W celu skrócenia czasu napełniania, można je podzielić na n segmentów, które połączone są za pomocą złączek z przyłączami gazu.



Rysunek 31. (a) Eksperymentalna zależność czasu napełniania gazem światłowodu AR-HCF od długości włókna oraz zdjęcie mikroskopowe czoła włókna; (b) krzywa napełniania zmierzona dla dwóch pojedynczych segmentów HCF_1 oraz HCF_2 równej długości oraz dla komórki dwusegmentowej złożonej z HCF_1 i HCF_2 o długości łącznej składowych segmentów; (c) schematyczne przedstawienie metody skrócenia czasu odpowiedzi dzięki wielosegmentowej konstrukcji komórki z gazem dla pierwszych czterech n .

Dzięki pompowaniu gazu na co drugim łączeniu włókien AR-HCF napełniane są one jednocześnie, a czas odpowiedzi jest równy czasowi, który wymagany jest do napełnienia pojedynczego segmentu.

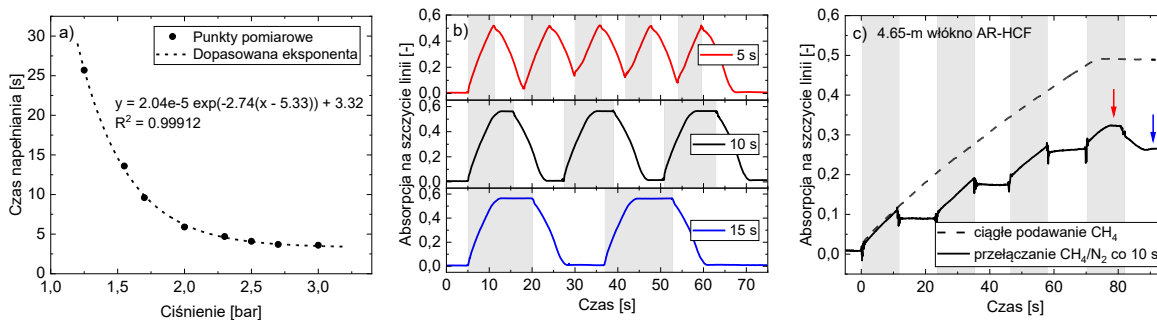
W celu eksperymentalnej demonstracji pracy układu wykonano czterosegmentową komórkę na gaz składającą się z odcinków światłowodu AR-HCF przedstawionego na [Rysunku 31a](#) o długości 1,35 m każdy. Do połączenia światłowodów wykorzystano zarówno złączki z bocznymi przyłączami gazu, które były używane do podawania gazu pod ciśnieniem, jak również ich prostsze wersje z wywierconymi otworami, przez które gaz mógł ulatywać. Końcówki włókien HCF umieszczone zostały w uszczelnionych tymczasowych konektorach światłowodowych (Thorlabs, mod. BFT1 z elementem B30128C3). Straty przy przejściu z jednego segmentu HCF do drugiego wahały się od 2 do 3 dB, co było wartością akceptowalną przy konstrukcji czterosegmentowej, której łączne straty dla długości fali 1687 nm wynosiły 10,1 dB. Metodą pomiarową wykorzystaną do charakterystyki pracy układu była wspomniana już spektroskopia bezpośredniej absorpcji (DAS) z wykorzystaniem przestrajalnej diody laserowej 1687 nm (Eblana Photonics, mod. EP1687-3-DM-B06-FA), która skanowała z częstotliwością 10 Hz stosunkowo złożony profil absorpcji metanu przy $5926,6 \text{ cm}^{-1}$. W układzie wykorzystano detektor InGaAs (Thorlabs, mod. PDA10CS2), a sygnał wejściowy zapisywany był za pomocą oscyloskopu cyfrowego. Schemat układu przedstawiono na [Rysunku 32](#).



Rysunek 32. (a) Układ pomiarowy do demonstracji działania czterosegmentowej komórki na gaz w całkowicie światłowodowym układzie do laserowej detekcji metanu metodą DAS; (b) zdjęcie połączenia światłowodów HCF za pomocą złączki z bocznymi kanałami doprowadzającymi; (c) zdjęcie połączenia światłowodów HCF za pomocą złączki z wywierconymi otworami bocznymi.

Światło diody laserowej zostało wprowadzone do pierwszego światłowodu AR-HCF przy pomocy kabla światłowodowego z termicznie rozszerzonym rdzeniem (do ok. $20 \mu\text{m}$), który użyty został w roli adaptera pola modowego (Thorlabs, mod. P5-1550TEC-2). Jest to istotny zabieg pomagający znacznie zwiększyć skuteczność sprzężenia światła do powietrznego rdzenia włókna antyrezonansowego HCF, dla którego średnica modu podstawowego wynosiła około $40 \mu\text{m}$. Ponadto, powierzchnia czołowa rozszerzonego rdzenia SMF pokryta była powłoką antyrefleksyjną o współczynniku odbicia ok. 0,2% dla długości fali 1687 nm. Dzięki temu, straty wtrąceniowe przy przejściu promieniowania z SMF do HCF zredukowano do ok. 2 dB. Dla porównania, połączenie SMF-HCF wykonane przy pomocy standardowego włókna SMF-28 (o średnicy pola modowego około $9 \mu\text{m}$) skutkowało stratami nawet do ok. 10 dB.

Przyłącze gazu w układzie zrealizowano tak, aby móc jednocześnie podawać gaz do miejsc połączenia światłowodów HCF₁ i HCF₂ oraz HCF₃ i HCF₄. Rolą zaworu w dolnej części schematu na [Rysunku 32a](#) było umożliwienie „przedmuchania” objętości gazu zalegającej w rurach układu pneumatycznego. Jak zostało to podkreślone w poprzednim podrozdziale, objętość gazu wewnątrz włókien HCF jest rzędu wielkości mniej-



Rysunek 33. (a) Zależność czasu napełniania układu czterosegmentowego od ciśnienia podawanego gazu; **(b)** krzywe odpowiedzi układu czterosegmentowego na naprzemiennie podawanie mieszaniny 1% CH₄ (szare tło) oraz N₂ (białe tło) dla trzech czasów przełączania; **(c)** krzywe odpowiedzi układu jednosegmentowego ze światłowodem HCF o długości 4,65 m w warunkach ciągłego podawania CH₄ oraz naprzemiennego podawania CH₄ oraz N₂ co ok. 10 s.

sza od objętości gazu w rurach, więc w pomiarach czasu napełniania niezbędne jest zapewnienie możliwości usunięcia tego gazu tak, aby badana próbka znajdowała się od razu bezpośrednio przed wejściem światłowódów AR-HCF.

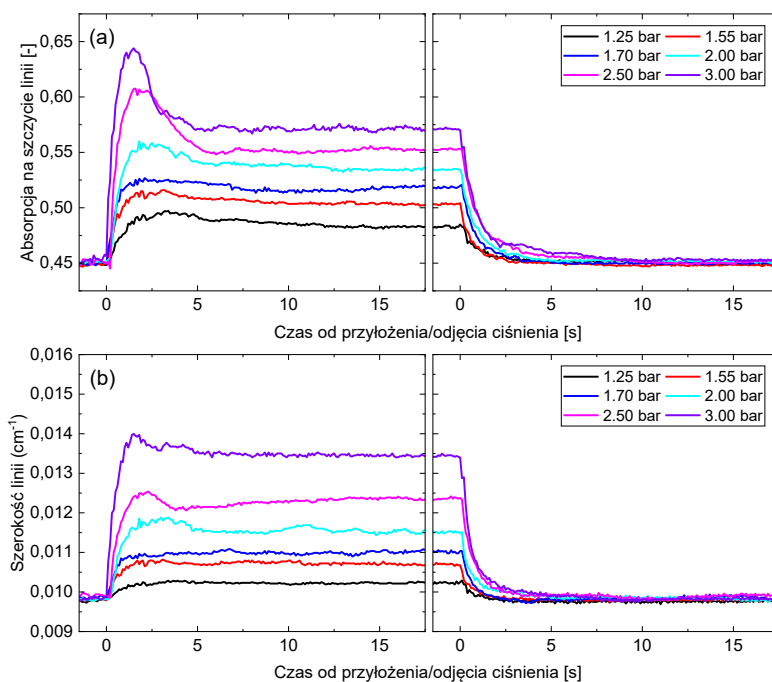
Czterosegmentowy układ światłowodowy napełniano mieszkanką metanu dla różnych ciśnień wejściowych. Wynik przedstawiono na [Rysunku 33a](#). Podobnie jak w przypadku pojedynczego włókna HCF (patrz [Rysunek 24a](#)), w przypadku układu wielosegmentowego czas odpowiedzi maleje eksponencjalnie wraz ze wzrostem ciśnienia na wejściu. Dla ciśnienia 2 bar czas napełniania czterech kolejnych segmentów wynosił 6 s, a więc dokładnie tyle samo, co w przypadku układu dwusegmentowego zbudowanego z włókien o tej samej długości. Ekstrapolując dane z [Rysunku 31a](#) można założyć, że 5,4-metrowy monolityczny światłowód AR-HCF tego samego rodzaju napełniałby się pod ciśnieniem 2 bar przez około 78 s, zatem przy podziale na cztery równe segmenty uzyskuje się 13-krotne skrócenie czasu odpowiedzi. Stosując wyższe ciśnienie (3 bar) czas napełniania można było dodatkowo skrócić do 3,6 s, co jest wartością porównywalną z czasem napełniania komórek wielokrotnych przejść, które są standardem w laserowej detekcji gazów.

Skrócony czas odpowiedzi jest cechą bardzo pożądaną w zastosowaniach takich jak wykrywanie gazów niebezpiecznych: toksycznych, wybuchowych lub palnych. Aby zademonstrować przewagę układu czterosegmentowego nad układem wykorzystującym pojedyncze włókno AR-HCF o długości 4,65 m, przeprowadzono pomiar DAS w warunkach naprzemiennego podawania mieszaniny 1% metanu oraz nieabsorbującego azotu pod ciśnieniem 2 bar. Zmiana gazu realizowana była dzięki użyciu przełącznika pneumatycznego, a po każdej zmianie otwierano na ok. 0,5-1,0 s zawór ewakuacyjny, aby przedmuchać z rur zalegający gaz. Krzywe odpowiedzi układu czterosegmentowego dla trzech różnych czasów przełączania przedstawiono na [Rysunku 33b](#). Czas przełączania równy 5 s był krótszy od zmierzonych dla ciśnienia 2 bar sześciu sekund, dlatego widoczne jest, że absorpcja nie osiągała wartości maksymalnej przy podawaniu CH₄, podobnie jak nie osiągała zera dla N₂. Zwiększenie czasu przełączania do 10 s pozwoliło już zaobserwować saturację, która wskazuje na to, że wszystkie segmenty zostały całkowicie wypełnione podawanym gazem.

Na [Rysunku 33c](#) z kolei zaprezentowano krzywą napełniania dla układu jednosegmentowego z włóknem o długości 4,65 m. Linią przerywaną zakreślono odpowiedź czujnika dla ciągłego podawania mieszaniny CH₄, z której odczytać można czas odpowiedzi światłowodu – około 73 s. Linią ciągłą wykreślono odpowiedź na naprzemiennie podawaną mieszaninę metanu i azot, z czasem przełączania ok. 10 s. Zaobserwować można, iż podawane porcje CH₄ oraz N₂ poruszają się przez światłowód HCF w porcjach, bez znaczącego mieszania swoich objętości. Dowodem na to może być wysycenie sygnału absorpcji około 75 s (czerwona strzałka), pomimo podawania metanu aż do ok. 82-giej sekundy pomiaru. Wytłumaczyć można to faktem, iż podawana objętość mieszaniny metanu kompensowana była poprzez objętość metanu wypływającą ze światłowodu w tym samym czasie. Podobne zachowanie zaobserwować można podczas podawania azotu (niebieska strzałka).

Pomiar kształtu linii absorpcyjnych w warunkach pompowania gazu pod ciśnieniem związany jest ze zjawiskiem poszerzenia linii. To samo stężenie badanego związku wykazywać będzie wyższą absorpcję w warunkach wyższego ciśnienia, co ma wpływ na odczyt czujnika gazu. Przykładowo, zgodnie z danymi zaczerpniętymi z bazy HITRAN, szczytowa wartość absorpcji linii metanu na 1687 nm, zmierzona dla 1% CH₄ na drodze 5,4 m wynosi w ciśnieniu atmosferycznym 0,462, podczas gdy dla ciśnienia 2 atm jest to 0,568 (+23%), a dla 3 atm już 0,604 (+31%). Możemy więc stwierdzić, że dla światłowodowego czujnika gazu wykorzystującego włókno HCF stabilizowanie się odczytu czujnika wymaga nie tylko pełnego

wypełnienia światłowodu gazem ale także osiągnięcia przez ciśnienie wewnątrz włókna HCF stanu stacjonarnego. Z faktu tego można nie zdać sobie sprawy, jeżeli czas napełniania światłowodu gazem jest znacznie dłuższy niż czas stabilizacji rozkładu ciśnienia we włóknie. Konstrukcja wielosegmentowa pozwala jednak znacząco obniżyć czas napełniania tak, że proces stabilizowania się rozkładu ciśnienia staje się wyraźnie widoczny. Aby określić czas stabilizacji ciśnienia w układzie czterosegmentowym wykonano pomiary wartości szczytowej absorpcji oraz szerokości linii (FWHM) metanu na $5926,6\text{ cm}^{-1}$ podczas gdy układ był wypełniony mieszaniną 1% CH_4 w dwóch scenariuszach: gdy przyłożono ciśnienie 2 bar na wejście przyłącza gazu, oraz gdy odjęto ciśnienie od przyłącza poprzez otwarcie zaworu ewakuacyjnego. W ten sposób scharakteryzowano zarówno czas wzrostu ciśnienia jak i jego spadku. Podobnie jak poprzednio, dioda skanowała linię metanu z częstotliwością 10 Hz. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunku 34.



Rysunek 34. (a) Szczytowa wartość absorpcji linii metanu na 5926 cm^{-1} podczas przyłożenia oraz odjęcia ciśnienia od przyłącza gazu; (b) Szerokość linii (FWHM) metanu podczas przyłożenia oraz odjęcia ciśnienia od przyłącza gazu.

Krzywe odpowiedzi dla przyłożenia ciśnienia charakteryzuje gwałtowny wzrost zarówno absorpcji na szczycie linii jak i szerokości linii powyżej poziomu stabilizacji. Zjawisko to można wytłumaczyć ściśliwością gazu – zaraz po skokowym wzroście ciśnienia na wejściu średnia wartość ciśnienia w światłowodach HCF jest wyższa niż ta, która odpowiada stanowi ustalonemu (na podstawie aproksymacji z poprzednich eksperymentów odpowiada ona w przybliżeniu średniej arytmetycznej wartości ciśnień po dwóch stronach światłowodu, w tym przypadku pojedynczego segmentu).

Wyniki pomiarów nie dały jednoznacznej zależności czasu stabilizacji rozkładu ciśnienia w segmentach światłowodu AR-HCF od ciśnienia na wejściu. Zauważyć można, że dla wyższych wartości ciśnienia, czas ten jest nieco dłuższy. Wartości czasu stabilizacji wahały się od około 5 do około 10 s, ze średnią wartością 8,5 s. Warto zaznaczyć, że jest to czas dłuższy niż zmierzony wcześniej czas napełniania równy ok. 6 s dla ciśnienia 2 bar, czy 3,6 s dla 3 bar.

W oparciu o powyższe, czas stabilizacji rozkładu ciśnienia wewnątrz światłowodów HCF składających się na układ wielosegmentowy uznano za czynnik krytyczny ograniczający efektywny czas odpowiedzi czujnika, który zdefiniować można jako mniejszy spośród czasu napełniania oraz czasu stabilizacji ciśnienia. Odkrycie tego limitu możliwe było dzięki zaproponowaniu przez doktoranta konfiguracji pomiarowej, która umożliwiła osiągnięcie czasu napełniania niższego niż czas stabilizacji ciśnienia.

Wyniki prac badawczych związanych z tym osiągnięciem zostały opublikowane w artykule w czasopiśmie *Optical Fiber Technology* [126].

4.2.3. Pomiary kształtu linii absorpcyjnych w warunkach gradientu ciśnienia na długości światłowodu AR-HCF

Jak wspomniano we wcześniejszej części pracy, pomiar kształtu linii absorpcyjnych w warunkach podwyższonego lub obniżonego ciśnienia związany jest z obserwacją działania odpowiednio poszerzenia lub zawężenia linii. Światłowody z pustym rdzeniem są nietypowym rodzajem komórek gazowych, ponieważ ich długość jest o rzędy wielkości większa niż pole przekroju poprzecznego. Mikroskopijne rozmiary pustego rdzenia sprawiają, że można je traktować jak bardzo długie kapilary. Podczas, gdy przypadek, w którym ciśnienie jest wyrównane na całej długości włókna, jest prosty do uwzględnienia w analizie spektroskopowej, to przypadek ciągłego przepływu gazu przez włókno jest nietrywialny. Uzyskanie sprawnego przepływu gazu przez HCF wymaga utrzymywania różnicy ciśnień pomiędzy końcami włókna, co sprawia, że na długości światłowodu powstaje gradient ciśnienia. Z punktu widzenia pomiarów spektroskopowych oznaczać to będzie, że kształt linii absorpcyjnej będzie zmieniać się na długości włókna, a na wyjściu obserwowany będzie jedynie wynikowy profil absorpcji zależny od gradientu ciśnienia. W tym podrozdziale zaprezentowano metodę uzyskiwania profili poszerzonych oraz zawężonych linii absorpcyjnych wewnątrz światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem w oparciu o aproksymowany analityczny rozkład ciśnienia na długości włókna, wykorzystujący wartości ciśnień na brzegach HCF. Symulowane w ten sposób kształty linii wykazały dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi, co potwierdza przydatność modelu przy pomiarach absorpcyjnych w warunkach ciągłego przepływu gazu.

Model analityczny pozwalający obliczyć rozkład ciśnienia na długości światłowodu z pustym rdzeniem został zaczerpnięty z publikacji objaśniającej zjawisko powstawania gradientu ciśnienia w cienkich kapilarach używanych w spektrometrii mas [127]. Zgodnie z nim, ciśnienie $p(z)$ wewnątrz światłowodu HCF o długości L , w punkcie osiowym o współrzędnej $z \in [0, L]$ zapisać można w warunkach różnicy ciśnień między końcami jako:

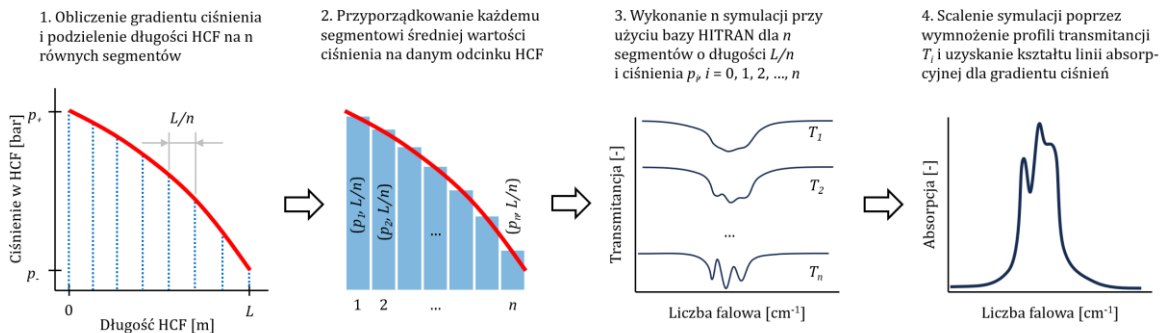
$$p(z) = p_{wej} \sqrt{1 - \frac{z}{L} \left[1 - \left(\frac{p_{wyj}}{p_{wej}} \right)^2 \right]}, \quad (57)$$

gdzie: p_{wej} – wartość ciśnienia na wejściu światłowodu HCF, p_{wyj} – wartość ciśnienia na wyjściu światłowodu HCF. W tym podrozdziale wejściem światłowodu nazywać się będzie jego wejście optyczne, a więc koniec bliższy źródłu światła, podczas gdy wyjściem będzie koniec dalszy od źródła (patrz [Rysunek 37a](#)).

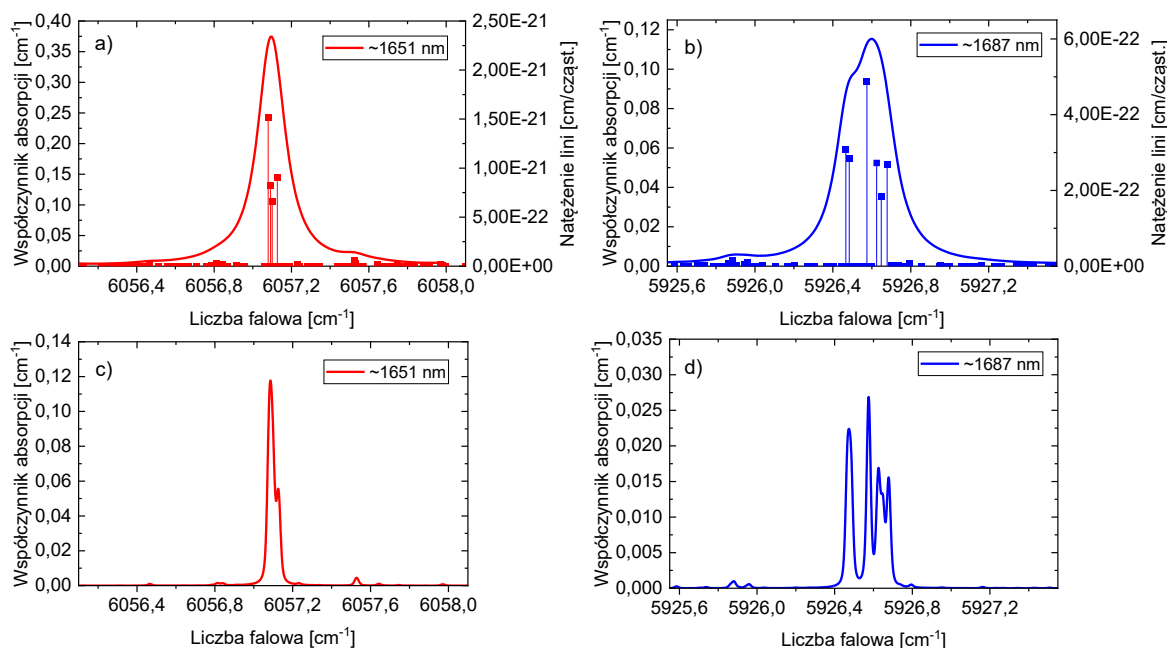
Procedura uzyskania profilu poszerzonych lub zawężonych linii absorpcyjnych w światłowodzie HCF w warunkach różnicy ciśnień między końcami włókna obejmuje kroki przedstawione na [Rysunku 35](#). Światłowód o długości L dzieli się na n segmentów równej długości. Obliczony na podstawie równania (57) rozkład ciśnienia wykorzystuje się do wyznaczenia średnich wartości ciśnienia dla każdego z segmentów. Następnie, dla każdego z segmentów wykonuje się symulację profilu transmitancji T_i , który zależy od kształtu linii absorpcyjnej uzyskanego dzięki danym z bazy HITRAN. Finalnie, wypadkowy profil transmitancji T_w dla całego włókna w warunkach gradientu ciśnienia oblicza się zgodnie ze wzorem:

$$T_w = \prod_{i=1}^n T_i, \quad (58)$$

Wypadkowy kształt linii absorpcyjnej dany jest zależnością $A_w = 1 - T_w$, zgodnie ze wzorem (11).



Rysunek 35. Metoda symulacji profilu absorpcji w warunkach gradientu ciśnień wewnątrz światłowodu HCF.

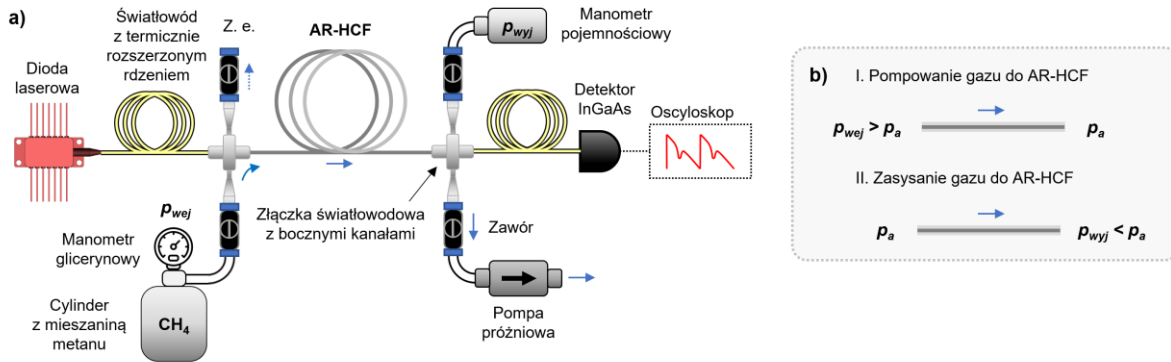


Rysunek 36. (a-b) Profil współczynnika absorpcji w warunkach atmosferycznych oraz położenie i natężenie linii metanu dla linii położonych w pobliżu odpowiednio 6057,1 cm⁻¹ lub 5926,6 cm⁻¹ (1651 nm oraz 1687 nm); **(c-d)** profil współczynnika absorpcji tych samych linii w warunkach ciśnienia 50 Torr (ok. 0,07 bar).

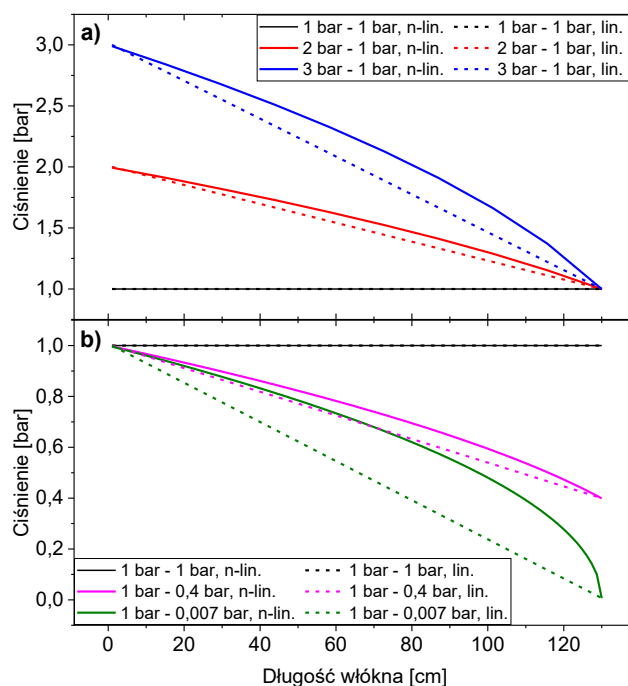
Do eksperymentalnej weryfikacji metody przeprowadzono pomiary kształtu linii absorpcyjnych metanu w bliskiej podczerwieni przy 6057,1 cm⁻¹ lub 5926,6 cm⁻¹. Każda z linii, która w ciśnieniu atmosferycznym objawia się jako pojedynczy profil absorpcji o pozycji pików danej wymienionymi liczbami falowymi, w rzeczywistości składa się z kilku (odpowiednio: czterech i sześciu) linii absorpcyjnych, które przedstawiono na [Rysunkach 36a-b](#). Symulowane profile współczynnika absorpcji tych linii dla czystego metanu w ciśnieniu atmosferycznym oraz w warunkach niskiego ciśnienia (50 Torr) przedstawiono odpowiednio na [Rysunkach 36a-b](#) oraz [36c-d](#).

Układ eksperymentalny do pomiaru kształtu linii absorpcyjnych metanu w bliskiej podczerwieni przedstawiono na [Rysunku 37a](#). Jako źródła wykorzystano przestrajalne półprzewodnikowe diody laserowe: 1651 nm, NTT Electronics, mod. NLK1U5FAAA oraz 1687 nm, Eblana Photonics, mod. EP1687-3-DM-B06-FA. Do eksperymentów wykorzystano ten sam światłowód AR-HCF, co do konstrukcji zaprezentowanego w poprzednim podrozdziale układu wielosegmentowego (mod. AF6A/1, tym razem używając pojedynczego segmentu o długości 1,3 m). Również podobnie jak poprzednio, do skutecznego wprowadzania i wyprowadzania światła podczerwonego ze światłowodu AR-HCF wykorzystano kabel światłowodowy z termicznie rozszerzonym rdzeniem i powłoką antyrefleksyjną. Użyta dioda laserowa była przestrajana przez linię absorpcyjną z częstotliwością 200 Hz, dzięki czemu możliwe było mierzenie szybkich zmian kształtu linii w warunkach zmiany ciśnienia na końcach włókna HCF. Jako, że linia metanu na 6057,1 cm⁻¹ jest ok. trzykrotnie silniejsza od linii 5926,6 cm⁻¹, to dla pomiarów w okolicy 1651 nm (6057,1 cm⁻¹) wykorzystano mieszaninę 0,44% CH₄, a w pomiarach na 1687 nm (5926 cm⁻¹) – 1% CH₄, a obydwa stężenia zbalansowano syntetycznym powietrzem (20,9% O₂ w N₂) Przedstawiony na [Rysunku 37a](#) układ wykorzystano do pomiarów w jednej z dwóch konfiguracji:

- Pompowania gazu do AR-HCF, w której mieszanina metanu podawana była wprost z cylindra a wartość ciśnienia wejściowego odczytywana była za pomocą manometru. W tej konfiguracji zawór przy pompie próżniowej był zakręcany, a drugi manometr na wyjściu (MKS Instruments, mod. a-Baratron AA01A) był odłączany, aby umożliwić ujście pompowanemu gazowi. Oznacza to, że ciśnienie z drugiej strony włókna równe było ciśnieniu atmosferycznemu p_a ;
- Zасыwania gazu do AR-HCF, w której mieszanina metanu z cylindra była początkowo umieszczana w rurze doprowadzającej gaz ze zbiornika do włókna HCF, a jej ciśnienie było wyrównywane do ciśnienia atmosferycznego za pomocą zaworu ewakuacyjnego („Z. e.” na [Rysunku 37a](#)). W ten sposób rura na wejściu pełniła rolę rezerwuaru gazu. Następnie gaz ten zasysany był do włókna dzięki pompie próżniowej wytwarzającej z drugiej strony światłowodu podciśnienie, którego wartość mierzona była w czasie rzeczywistym przez czuły manometr pojemnościowy.



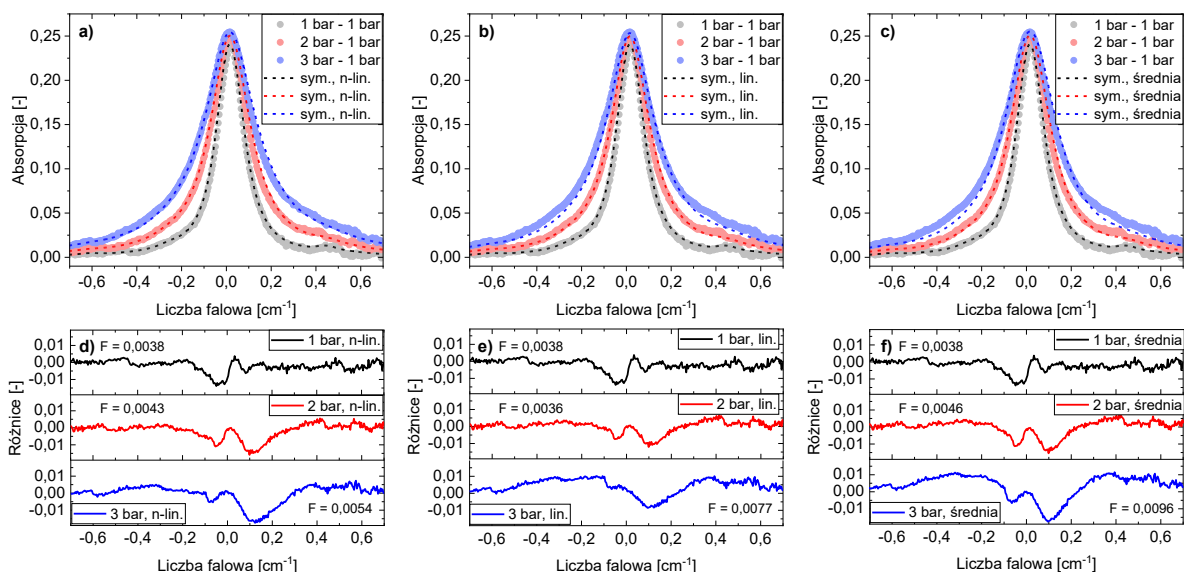
Rysunek 37. (a) Światłowodowy układ do pomiaru kształtu linii absorpcyjnych metanu wewnątrz włókna AR-HCF w warunkach gradientu ciśnienia na długości włókna oraz **(b)** schematyczne objaśnienie dwóch konfiguracji układu.



Rysunek 38. Obliczone analitycznie rozkłady ciśnienia w warunkach pompowania gazu do 130-cm światłowodu AR-HCF **(a)** oraz zasysania gazu do światłowodu **(b)**, dla trzech warunków ciśnienia na końcach światłowodu.

Na **Rysunku 38** przedstawiono nieliniowe (n-lin.) rozkłady ciśnienia na długości 130-cm odcinka włókna AR-HCF uzyskane za pomocą analitycznego wzoru (57) oraz rozkłady liniowe (lin.) zakładające równomierny spadek ciśnienia na długości włókna. Rozkłady te zostały wykorzystane w procedurze przedstawionej na **Rysunku 35** w celu uzyskania symulowanych profili absorpcji w warunkach gradientu ciśnienia na długości światłowodu. Liczba segmentów, na które podzielono długość włókna wynosiła 10, zatem każda z 10 wartości ciśnienia symulowana była na odcinku 13 cm. Do symulacji wykorzystano również model, zakładający stałą wartość ciśnienia na całej długości światłowodu, która była równa średniej arytmetycznej wartości brzegowych ciśnienia. Na **Rysunkach 39a-c** zestawiono zmierzone oraz symulowane kształty wspomnianej linii absorpcyjnej metanu w warunkach pompowania gazu do światłowodu AR-HCF, podczas gdy na **Rysunkach 39d-f** wykreślono różnice pomiędzy zmierzonymi a symulowanymi kształtami linii. Oś pozioma wyskalowana jest w liczbach falowych liczonych względem środka linii metanu przypadającego na $6057,1 \text{ cm}^{-1}$. Do oceny jakości dopasowania symulowanych profili absorpcji do zmierzonych kształtów linii w warunkach gradientu ciśnienia wykorzystano współczynnik dopasowania F definiowany jako:

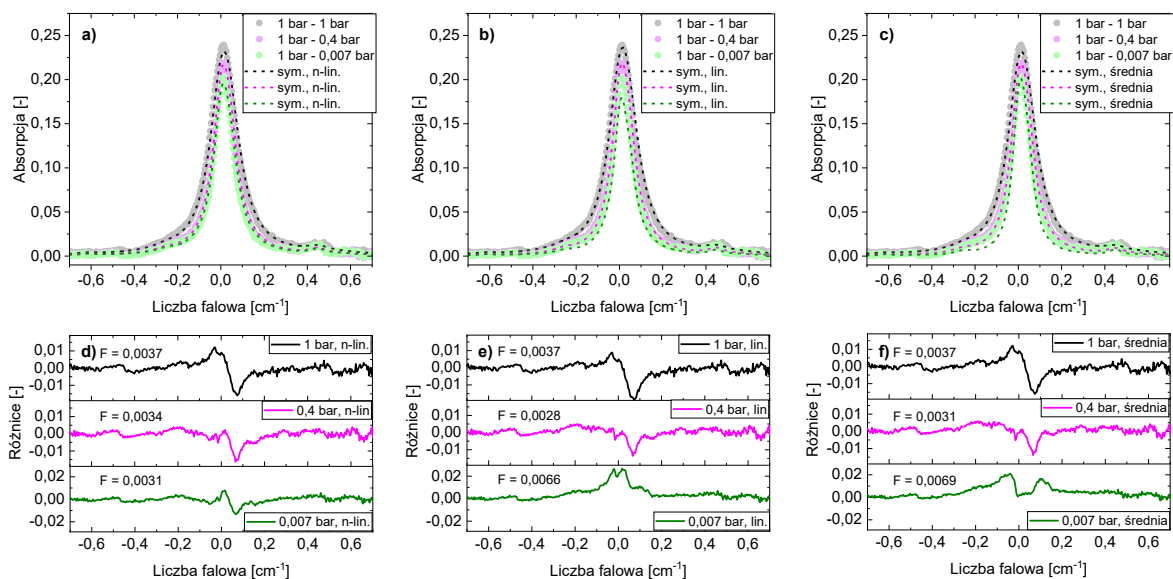
$$F = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} |A_r| d\tilde{\nu}, \quad (59)$$



Rysunek 39. Zmierzone profile absorpcji linii metanu przy 1651 nm oraz symulowane kształty linii w warunkach pompowania gazu do AR-HCF przy użyciu podziału na segmenty oraz nieliniowego (a) lub liniowego (b) rozkładu ciśnienia, a także średniej wartości ciśnienia na całej długości włókna (c); różnice zmierzonych oraz symulowanych kształtów linii dla wymienionych modeli ciśnienia (d-f).

gdzie A_r to wartości różnic wynikających z dopasowania profili symulowanych do eksperymentalnych, a $\tilde{\nu}_1$ oraz $\tilde{\nu}_2$ to graniczne wartości liczb falowych.

Widoczne jest, że model zakładający nieliniowy gradient ciśnienia na długości włókna antyrezonansowego w najlepszym stopniu oddaje kształt linii absorpcyjnej metanu przy 1651 nm mierzony w warunkach pompowania gazu do światłowodu pod znacznym ciśnieniem (gradient 3 bar – 1 bar). Pozostałe modele mają w tych warunkach problem z właściwym odwzorowaniem kształtu skrzydeł mierzonej linii. Dla niższego ciśnienia pompowania gazu (gradient 2 bar – 1 bar) model gradientu liniowego oraz model wykorzystujący średnią wartość ciśnienia mają porównywalną jakość odwzorowania zmierzonego kształtu linii, co model nieliniowy. Na podstawie gradientów ciśnienia przedstawionych na [Rysunku 38a](#) zauważyć można, że w warunkach niskiego nadciśnienia na wejściu włókna, rozkład może być traktowany jako w przybliżeniu liniowy, co tłumaczy stosunkowo dobrą jakość dopasowania kształtu linii przy użyciu prostszych modeli.

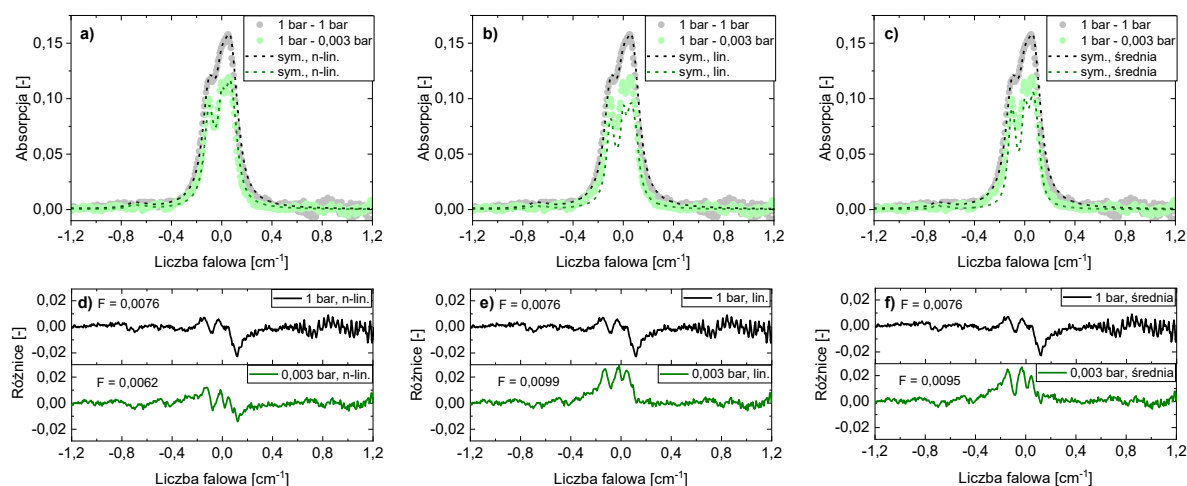


Rysunek 40. Zmierzone profile absorpcji linii metanu przy 1651 nm oraz symulowane kształty linii w warunkach zasysania gazu do AR-HCF przy użyciu podziału na segmenty oraz nieliniowego (a) lub liniowego (b) rozkładu ciśnienia, a także średniej wartości ciśnienia na całej długości włókna (c); różnice zmierzonych oraz symulowanych kształtów linii dla wymienionych modeli ciśnienia (d-f).

Podobne rezultaty uzyskano dla serii pomiarów i symulacji w warunkach, gdy gaz był zasysany do wnętrza światłowodu AR-HCF za pomocą pompy próżniowej, co zaprezentowane zostało na [Rysunku 40](#). Ponownie, z użyciem modelu 10-segmentowego oraz nieliniowego rozkładu ciśnienia jakość dopasowania była zdecydowanie najlepsza, co widoczne jest, gdy ciśnienie na wyjściu włókna antyrezonansowego obniżone zostało do ok. 0,007 bar (5 Torr). W tych warunkach model liniowy wyraźnie nie jest w stanie odwzorować właściwej wartości szczytowej absorpcji, ponieważ zakłada stanowczo za niską wartość ciśnienia w stosunku do modelu nieliniowego (patrz [Rysunek 38b](#)). Model zakładający średnią wartość z kolei nie pozwala na wierne odtworzenie kształtu skrzydeł linii. W przypadku słabszego gradientu 1 bar – 0,4 bar jakość dopasowania dla każdego z modeli jest porównywalna.

Model uwzględniający nieliniowy gradient ciśnienia na długości światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem pozwalał również na wierne symulowanie bardziej skomplikowanych profili absorpcji w warunkach gradientu ciśnienia, co zaprezentowano porównując wyniki obliczeń ze zmierzonymi kształtami linii absorpcyjnych metanu w okolicy 1687 nm ($5926,6 \text{ cm}^{-1}$) w warunkach, gdy gaz był zasysany do włókna. Na [Rysunku 41](#) zaprezentowano zmierzone oraz symulowane profile absorpcji dla modelu nieliniowego oraz liniowego gradientu ciśnienia, a także modelu zakładającego wartość średnią ciśnienia na całej długości światłowodu. Zauważalne jest, że dwa ostatnie modele nie są w stanie odtworzyć wiernie kształtu złożonej linii metanu, co widoczne jest zwłaszcza w zbyt niskiej szczytowej wartości absorpcji oraz szerokości linii. Oznacza to, że modele te zakładają zbyt niskie, w stosunku do rzeczywistych, wartości ciśnienia na długości włókna, co widoczne jest również w rozkładach na [Rysunku 38b](#). Podczas gdy stwierdzenie to jest prawdziwe zarówno w warunkach pompowania jak i zasysania gazu, dla złożonych profili absorpcji, gdzie występuje kilka stosunkowo odległych od siebie linii spektralnych, efekty niedopasowania kształtu linii w wyniku zanizonego ciśnienia w modelach liniowego gradientu i wartości średniej ciśnienia są bardziej widoczne w przypadku zasysania gazu do światłowodu z pustym rdzeniem, co związane jest z zawężeniem linii absorpcyjnych. Ponadto, widmo absorpcji metanu w okolicach 1687 nm składa się z większej liczby bardziej oddalonych od siebie linii niż linia przy 1651 nm, dlatego na tej długości fali w warunkach zawężenia linii absorpcyjnych model zakładający średnią wartość ciśnienia nie jest już w stanie przewidzieć właściwych wartości szczytowych absorpcji (pomimo, że na 1651 nm wykazywał stosunkowo dobrą zgodność).

W momencie składania rozprawy doktorskiej artykuł podsumowujący badania nad zgodnością kształtów zmierzonych linii metanu w bliskiej podczerwieni z symulowanymi profilami absorpcji w warunkach gradientu ciśnienia na długości włókna AR-HCF jest na etapie recenzji w czasopiśmie *Optics Communications*.



Rysunek 41. Zmierzone profile absorpcji linii metanu przy 1687 nm oraz symulowane kształty linii w warunkach zasysania gazu do AR-HCF przy użyciu podziału na segmenty oraz nieliniowego (a) lub liniowego (b) rozkładu ciśnienia, a także średniej wartości ciśnienia na całej długości włókna (c); różnice zmierzonych oraz symulowanych kształtów linii dla wymienionych modeli ciśnienia (d-f).

4.2.4. Wpływ kontrolowanego zginania światłowodów AR-HCF na redukcję prążków od interferencji modów wyższych rzędów

Światłowodowy antyrezonansowy w ogólności są światłowodami wielomodowymi, lecz projektowane są w sposób, pozwalający uzyskać efektywnie jednomodową pracę dzięki wysokiemu tłumieniu modów wyższych rzędów [128]. Niedoskonałości procesu produkcyjnego, a czasem też celowe działanie projektantów, sprawiają że rzeczywiste włókna zazwyczaj prowadzą też mody wyższych rzędów o niższym efektywnym grupowym współczynniku załamania n_{eff} . Oznacza to, że fazy pobudzonych na wejściu włókna modów podstawowego oraz wyższych rzędów będą na wyjściu włókna różne, co z kolei oznacza, że obserwowana będzie tam ich interferencja, podobnie jak ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych światłowodów kilku- lub wielomodowych [129]. Wynik interferencji zależy od szeregu czynników takich jak naprężenia i związane z nimi odkształcenia włókna, czy długość fali oraz związana z nią dyspersja współczynnika załamania. W pomiarach spektroskopowych gazów problem ten jest szczególnie uciążliwy, gdyż nawet w tak wąskim zakresie spektralnym, który wykorzystuje się do pomiaru pojedynczej linii absorpcyjnej (w warunkach atmosferycznych szerokość linii ν_{FWHM} jest równa ok. $\sim 4-5$ GHz), zaobserwować można wynik tej interferencji w postaci prążków interferencyjnych w mierzonych sygnałach absorpcyjnych. Często zdarza się, że okres prążków w dziedzinie długości fali jest porównywalny z szerokością linii spektralnej, więc metody obliczeniowe takie jak filtracja, czy dopasowywanie są zwykle nieskuteczne. W wielu pracach autorzy wskazywali obecność prążków interferencyjnych jako główny czynnik ograniczający czułość układu detekcyjnego [100,117,130].

W literaturze zaproponowano również metody pozwalające na ograniczenie skutków szkodliwej interferencji modów wyższych rzędów w światłowodach z pustym rdzeniem. W światłowodach z fotoniczną przerwą wzbronioną, popularnym problemem była interferencja modów rdzeniowych oraz modów powierzchniowych rozchodzących się w szklanej strukturze dwuwymiarowego kryształu fotonicznego tworzącego płaszc. Metodami pozwalającymi zniwelować, bądź częściowo ograniczyć pobudzenie modów wyższych rzędów były przykładowo: zoptymalizowanie wprowadzenia światła ze światłowodów jednomodowych do HC-PBGF tak, aby pobudzić w maksymalnym stopniu mod podstawowy, co realizowane było np. poprzez precyzyjne justowanie pozycji światłowodów [123], użycie soczewkowych układów optycznych precyzyjnie dopasowujących rozmiary i kształt wiązki do gaussowskiego pola modu podstawowego [92] czy kolapsowanie struktury kryształu fotonicznego poprzez spawanie ze światłowodem jednomodowym [84]. W światłowodach antyrezonansowych, które mają znacznie większe wymiary rdzenia oraz związane z tym większe pola modowe, wprowadzanie światła za pomocą optyki refrakcyjnej oraz refleksyjnej jest znacząco ułatwione. Podobnie jednak jak w przypadku włókien HC-PBGF, skuteczne wprowadzenie wiązki bez pobudzenia modów wyższych rzędów wymaga precyzyjnego pozycjonowania oraz kontroli nad kształtem oraz polem modowym wiązki [99,131]. Wymienione rozwiązania, z wyjątkiem spawania włókien⁷, nie są jednak możliwe do zastosowania w przypadku w pełni światłowodowych czujników gazów. Tutaj użyte mogą być zminiaturyzowane komponenty światłowodowe umożliwiające dopasowanie pól modowych włókna doprowadzającego oraz światłowodu z pustym rdzeniem. Przykładem takich adapterów mogą być przewężone światłowodowy stożkowe (ang. *fiber tapers*) [132,133], światłowodowy z termicznie rozszerzonym rdzeniem (ang. *thermally expanded core*) [134], czy wreszcie układy mikrosoczewkowe mocowane do czół konwencjonalnych światłowodów optycznych [135,136]. Rozwiązania te, w zależności od użytego włókna i jakości adaptera, potrafią uzyskać straty wtarceniowe na poziomie zaledwie $\sim 0,1$ dB. Ich wadą jest jednak fakt, iż projektowane są specjalnie na potrzeby wprowadzenia światła o konkretnej długości fali do konkretnego rodzaju włókna HCF, co czyni je mało uniwersalnymi. Wymagają też również precyzyjnego justowania, co oznacza, że mody wyższych rzędów mogą być wciąż pobudzone na wejściu włókna HCF, pomimo lepszego dopasowania pola modowego.

W przypadku światłowodów antyrezonansowych, podobnie jak w przypadku konwencjonalnych włókien wielomodowych, propagacja pobudzonych modów wyższych rzędów może być skutecznie tłumiona poprzez kontrolowane zgięcie światłowodu [61,137]. Efekt filtracji modowej w włóknach AR-HCF może zostać wytłumaczony dzięki dwóm zjawiskom. Po pierwsze, zginanie światłowodu antyrezonansowego skutkuje zmianą geometrii włókna, co wpływa na wartości efektywnych współczynników załamania modów płaszczyznowych, co z kolei umożliwia sprzężanie energii pomiędzy niskostratnymi modami rdzeniowymi, a wysokostratnymi modami prowadzonymi wewnątrz kapilar (zarówno w szkle, jak i w objętości kapilar) oraz w przestrzeniach międzykapilarowych. Po drugie, zgięcie włókna skutkuje oczywiście wzrostem strat dla wszystkich modów prowadzonych, lecz jest to efekt

⁷ Spawanie włókien jest połączeniem stałym, które odbiera dostęp do wnętrza światłowodu z pustym rdzeniem z przynajmniej jednej strony. Nie zaprezentowano również skuteczności tej techniki w tłumieniu modów wyższych rzędów dla innych włókien niż HC-PBG [84].

znacznie silniejszy dla modów wyższych rzędów, dzięki czemu zmniejszając wartość promienia zgięcia R_b , pierwsze odfiltrowywane są właśnie mody wyższych rzędów. Finalnie, ta metoda filtracji modowej jest niedoskonała z tego względu, że zakłada wprowadzenie pewnych strat optycznych. Jej niewątpliwą zaletą jest jednak prostota i praktycznie zerowy koszt, oraz relatywna uniwersalność i szerokopasmowy zakres operacji.

W celu demonstracji korzystnego wpływu tłumienia modów wyższych rzędów propagujących w światłowodzie AR-HCF (mod. AF6B/1) na jakość laserowej spektroskopii gazów w szerokim oraz wąskim zakresie spektralnym przeprowadzono dwuczęściowe badanie. Zaobserwowany pierwotnie w eksperymencie efekt zbadano analitycznie oraz numerycznie metodą elementów skończonych w celu określenia warunków przy których spodziewane jest efektywne tłumienie propagacji modów wyższych rzędów. Następnie, dokonano eksperymentalnej weryfikacji i zaprezentowano skuteczność metody w laserowej detekcji metanu w bliskiej podczerwieni.

Analityczne oraz numeryczne badanie wpływu zganiania światłowodu AR-HCF na tłumienność i czystość modową prowadzonego światła

Efekty zginania światłowodów antyrezonansowych o geometrii identycznej do tej włókien użytych w tym badaniu (typ „rewolwer”, 6 kapilar płaszczowych) zostało opisane w sposób analityczny w pracy [138]. Analizowany mechanizm tłumienia modów wyższych rzędów zakłada sprzężanie energii z liniowo spolaryzowanych modów wyższych rzędów LP_{pq} do modu podstawowego LP_{01} propagujących w kapilarach płaszczowych na skutek obniżenia kontrastu współczynnika załamania spowodowanego wygięciem włókna. Zgięcie światłowodu w płaszczyźnie x z promieniem R_b skutkuje liniową zmianą wartości współczynnika załamania n (zarówno w powietrzu, jak i we szkle) zgodnie ze wzorem [139]:

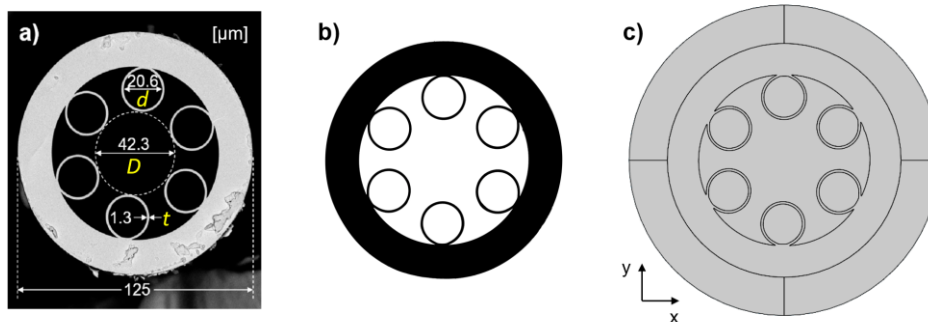
$$n(x, y) = n_0(x, y) \left(1 + \frac{x}{R_b}\right), \quad (60)$$

gdzie $n_0(x, y)$ to bazowa wartość współczynnika załamania. Podczas zgięcia włókna efektywnie wzrasta wartość współczynnika wewnątrz kapilar i przestrzeni międzykapilarowych leżących po zewnętrznej stronie łuku światłowodu, dzięki czemu możliwe jest efektywne sprzężanie energii między modami rdzeniowymi a płaszczowymi. Dla danego modu LP_{pq} zdefiniować można krytyczną wartość promienia zgięcia, przy którym dany mod jest silnie tłumiony w wyniku opisanego wyżej mechanizmu:

$$R_{bc}^{pq} = \frac{D^3}{\lambda^2} \cdot \frac{\pi^2 \left(1 + \frac{d}{D}\right)}{\left(u_{01}^2 \frac{D}{d}\right)^2 - u_{pq}^2} \cos(\theta), \quad (61)$$

gdzie: d – średnica wewnętrzna kapilary płaszczowej, D – średnica powietrznego rdzenia rozumiana jako średnica okręgu wpisanego w przestrzeń pomiędzy kapilarami płaszczowymi (patrz [Rysunek 42a](#)), λ – długość fali światła, u_{pq} – q -te zero funkcji Bessla J_p , a θ – kąt rotacji włókna względem płaszczyzny y , równy zeru, gdy środki dwóch naprzeciwległych kapilar leżą w płaszczyźnie y (co odpowiada orientacji włókna ukazanej np. na [Rysunkach 42b-c](#)). Wykorzystując tę zależność wyznaczyć można wartości promieni R_{bc}^{11} dla modu LP_{11} , który często charakteryzuje się najniższą tłumiennością spośród modów wyższych rzędów. I tak, przy założeniu idealnej symetrii geometrii włókna o wymiarach z [Rysunku 42a](#) oraz długości fali 1687 nm uzyskuje się wartości 40,2 mm i 34,8 mm, dla kątów θ odpowiednio 0 oraz 30°. Jak zostanie pokazane później, wartości te pozostają w dość dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi na drodze symulacji numerycznych i demonstracji eksperymentalnych dla rzeczywistego włókna.

Do obliczeń numerycznych wykorzystano narzędzie *Mode Analysis* z pakietu *Electromagnetic Waves, Frequency Domain* środowiska COMSOL Multiphysics 5.6. Narzędzie to, dla danej struktury dwuwymiarowej, rozwiązuje równanie Helmholtza dla pól elektrycznych i poszukuje rozwiązań w postaci fal propagujących w osi z poza płaszczyznę modelu. Wykorzystuje do tego celu metodę elementów skończonych oraz solver zagadnienia własnego [140]. Model rzeczywistej struktury 2D przekroju światłowodu AR-HCF (mod. AF6B/1) został utworzony w programie przy pomocy geometrii zdjętej ze zdjęcia SEM czoła światłowodu wykonanego w wysokiej rozdzielczości (25 px/ μ m). Przed importem, zdjęcie zostało poddane drobnym korektom oraz binaryzacji za pomocą programu graficznego GIMP (v. 2.10.34). Kolejne etapy konwersji zdjęcia SEM światłowodu do jego modelu w programie COMSOL przedstawiono na [Rysunku 42](#). Do otrzymanego na podstawie zdjęcia modelu geometrii 2D światłowodu została dodana dodatkowa domena reprezentująca perfekcyjnie dopasowaną warstwę (ang. *perfectly matched layer*, PML). Jest to ośrodek nie będący fizyczną domeną włókna, którego zadaniem jest absorbowanie energii dochodzącej z modelu do jego granicy, a jego cechą szczególną jest to, że na jego gra-



Rysunek 42. (a) Zwymiarowane zdjęcie SEM czola światłowodu AR-HCF, (b) Zbinaryzowany obrócony obraz czola włókna oraz (c) geometria światłowodu w programie COMSOL Multiphysics (na zewnątrz włókna znajduje się perfekcyjnie dopasowana warstwa, PML).

nicy nie zachodzi odbicie. PML jest reprezentowany na [Rysunku 42c](#) jako zewnętrzny pierścień podzielony na 4 domeny.

Efekt zgięcia światłowodu zamodelowano w programie jako liniową zmianę współczynnika załamania zgodnie z równaniem (60). Bazowy współczynnik załamania powietrza n_{op} wypełniającego wnętrze włókna antyrezonansowego wynosił 1, a współczynnik załamania szkła krzemionkowego n_{os} obliczony został dla długości fali użytej do analizy (1,687 μm) na podstawie równania Sellmeiera:

$$n_{os}(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}} \quad (62)$$

o następujących współczynnikach: $B_1 = 0,6961663$, $B_2 = 0,4079426$; $B_3 = 0,8974794$ oraz $\lambda_1 = 0,0684043 \mu\text{m}$; $\lambda_2 = 0,1162414 \mu\text{m}$; $\lambda_3 = 9,0896161 \mu\text{m}$.

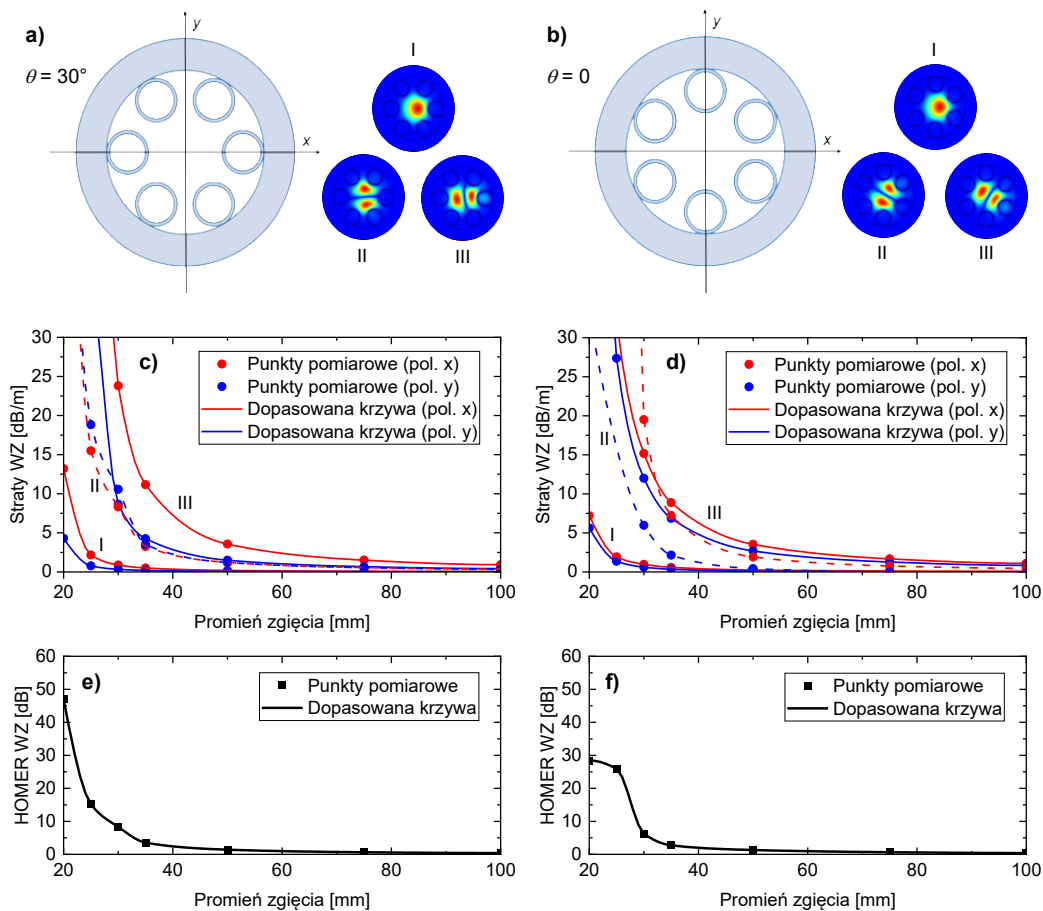
Aby zbadać wpływ zginania światłowodu na propagację modów o polaryzacjach ustawionych zgodnie do osi x oraz y , a także przyspieszyć obliczenia numeryczne, do rozwiązywania równań użyto jedynie prawą połowę geometrii przedstawionej na [Rysunku 42c](#). Aby znajdować za pomocą solwera mody o danych polaryzacjach, na lewej ścianie (leżącej na osi y) definiowano jeden z dwóch warunków brzegowych: *Perfect Electric Conductor*, bądź *Perfect Magnetic Conductor*. Rozwiązania dla obydwu warunków były następnie zbierane razem.

Rezultatem obliczeń było znalezienie przez solwer zbioru modów mogących propagować w zdefiniowanym wcześniej ośrodku. Pośród wielu parametrów obliczanych dla każdego z modów wyróżnianych za pomocą wartości efektywnego współczynnika załamania zapisywano tłumienność modu w [dB/m]. Obserwacja zmian tego właśnie parametru pozwoliła na zidentyfikowanie warunków zgięcia, dla których obserwuje się skuteczną filtrację modów wyższych rzędów. Do oceny ilościowej tego zjawiska wykorzystano następujące parametry:

- straty wywołane zgięciem (WZ) (ang. *bending induced loss*, BI-Loss) – obliczane jako wartość stałej tłumienności włókna zgiętego minus wartość stałej tłumienności włókna prostego;
- współczynnik ekstynkcji modów wyższych rzędów wywołany zgięciem (ang. *bending induced higher order mode extinction ratio*, BI-HOMER) – obliczany jako wartość HOMER dla włókna zgiętego minus wartość HOMER dla włókna prostego. HOMER definiuje się jako różnicę strat dla najsłabiej tłumionego modu wyższego rzędu oraz strat modu podstawowego⁸ [137].

Wyniki obliczeń numerycznych dla różnych wartości promienia zgięcia z zakresu [20, 100] μm przedstawiono na [Rysunku 43](#). Na [Rysunkach 43a-b](#) przedstawiono dwie zbadane orientacje włókna AR-HCF. W pierwszym przypadku, kapilary włókna ustawione były tak, że środki dwóch z nich znajdowały się na osi x ($\theta = 30^\circ$), w drugim zaś, środki te znajdowały się na osi y ($\theta = 0$). Dodatkowo, obok tych dwóch rysunków przedstawiono obliczone rozkłady norm pola elektrycznego trzech pierwszych modów prowadzonych w włóknie (modu podstawowego oraz dwóch modów wyższych rzędów) dla promienia zgięcia równego 50 μm . W celach wizualizacyjnych obliczenia wykonano na całości przekroju włókna AR-HCF. Resztę obliczeń kontynuowano dla prawej połowy geometrii, jak opisano to wcześniej.

⁸ Definicje w liście punktowanej są prawdziwe dla strat wyrażonych w skali logarytmicznej [dB], a więc różnice odpowiednich wartości w skali liniowej należało by zastąpić ilorazami.



Rysunek 43. (a-b) Dwie orientacje włókna względem osi y oraz rozkłady 2D normy pola elektrycznego dla modu podstawowego oraz dwóch pierwszych modów wyższych rzędów propagujących w AR-HCF, obliczone dla całości przekroju włókna; (c-d) straty wywołane zgięciem (WZ) w zależności od promienia zgięcia przez solver, oznaczonych rzymskimi cyframi I-III, dla orientacji odpowiednio (a-b), dla dwóch polaryzacji x i y (dla modu II krzywe zaznaczono linią przerywaną); (e-f) Współczynnik HOMER wywołany zgięciem (WZ) w zależności od promienia zgięcia dla dwóch orientacji, odpowiednio (a-b).

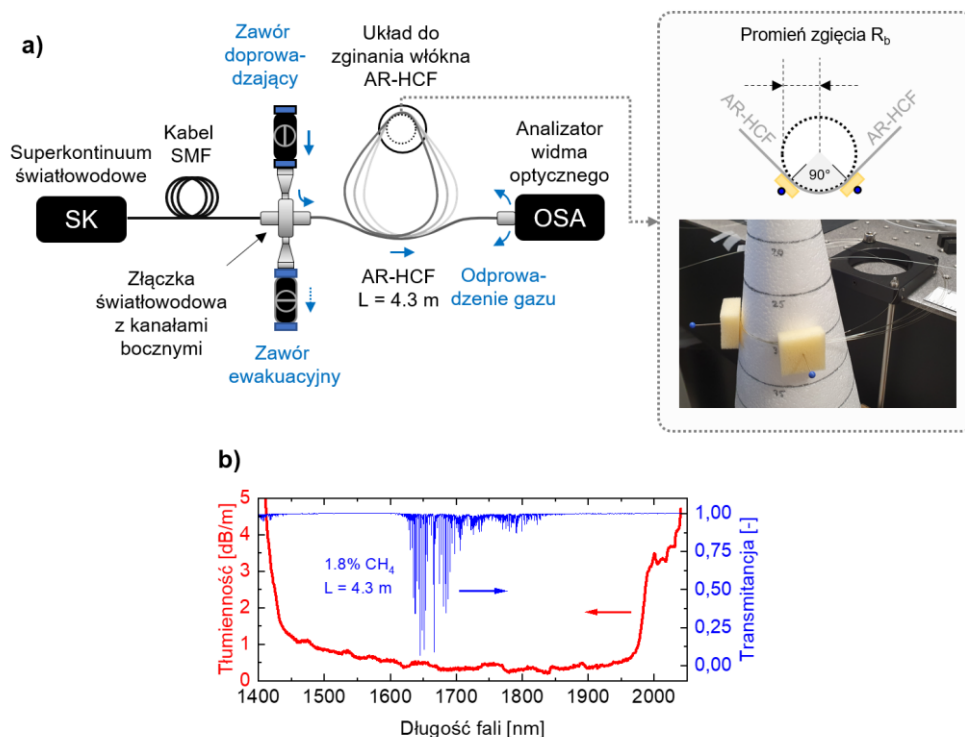
Na [Rysunkach 43c-d](#) wykreślono straty wywołane zgięciem włókna AR-HCF dla dwóch orientacji przedstawionych wcześniej na [Rysunkach 43a-b](#). Straty wykreślono linią czerwoną dla polaryzacji w osi x , a na niebiesko dla polaryzacji w osi y . Krzywe, które uzyskano metodą dopasowania splajnu, oznaczono za pomocą cyfr rzymskich I-III, które reprezentują pierwsze trzy mody prowadzone przez HCF. Warto zaznaczyć, że solver znajdował też mody jeszcze wyższych rzędów, lecz ich straty były tak duże (kilkadziesiąt dB/m), że nie uwzględniano ich w dalszej analizie. W prawie każdym z przypadków, dla polaryzacji x obserwowane straty były wyższe, a mody te szybciej były odcinane dla malejącego promienia zgięcia. Skuteczna filtracja modowa wymaga, aby straty dla modów wyższych rzędów były wysokie, a straty modu podstawowego mieściły się w granicach, w których możliwe jest przeprowadzenie zaplanowanego eksperymentu. Wszystkie mody wyższych rzędów zaczynają mieć wartości tłumienia wywołanego zgięciem na poziomie kilku dB/m dla promieni zgięcia mniejszych niż 40 mm, a silnie tłumione (>10 dB/m) zaczynają być dla promieni zgięcia mniejszych niż 30 mm. Na [Rysunkach 43e-f](#) wykreślono wartości wywołanego zgięciem współczynnika ekstynkcji modów wyższych rzędów (HOMER WZ) w zależności od promienia zgięcia światłowodu AR-HCF. Wartości HOMER WZ większe niż 10 dB, świadczące o wysokim tłumieniu modów wyższych rzędów i efektywnie jednomodowej pracy światłowodu AR-HCF, obserwuje się dla promieni zgięcia mniejszych niż 30 mm. Jak zostanie to pokazane w kolejnej części podrozdziału, wyniki te pozostają w bardzo dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Widoczne jest też, iż dla orientacji włókna przedstawionej na [Rysunku 43a](#) wartość współczynnika HOMER WZ rośnie dynamiczniej dla najmniejszych promieni zgięcia (< 20 mm), niż dla drugiej orientacji włókna. Można to wytłumaczyć tym, że w przypadku pierwszej z orientacji w płaszczyźnie zgięcia znajduje się kapilara, do której dla niewielkich promieni zgięcia światło sprzęga się skuteczniej, niż do przestrzeni międzykapilarowej, która jest po zewnętrznej stronie zgięcia w przypadku orientacji drugiej.

Demonstracja eksperymentalna tłumienia modów wyższych rzędów w AR-HCF w laserowej detekcji metanu w bliskiej podczerwieni

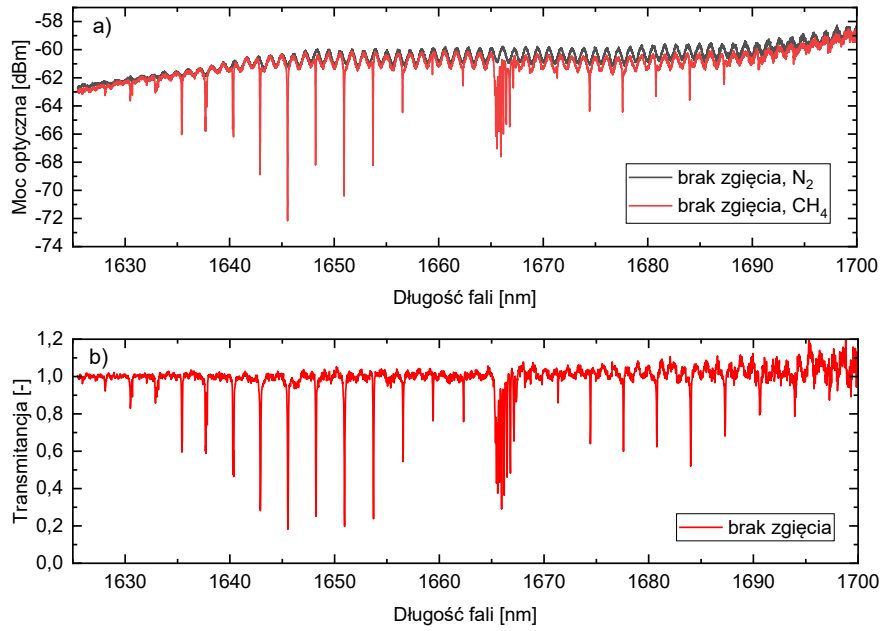
Skuteczność metody uzyskiwania efektywnie jednomodowej pracy światłowodu AR-HCF oraz tłumienia skutków interferencji modów wyższych rzędów w laserowej spektroskopii gazów zaprezentowano w dwóch konfiguracjach pomiarowych: szerokopasmowej bezpośredniej spektroskopii absorpcyjnej z użyciem światłowodowego źródła typu superkontinuum (SK) oraz optycznego analizatora widna (OSA), a także spektroskopii TDLAS z użyciem diody laserowej emitującej promieniowanie o długości fali ok. 1687 nm, która była również użyta w symulacjach numerycznych i przypada na środek okna transmisyjnego światłowodu w bliskiej podczerwieni (patrz [Rysunek 44b](#)).

Układ pomiarowy do szerokopasmowej spektroskopii metanu przedstawiono na [Rysunku 44a](#). Jako źródło światła wykorzystano zbudowane samodzielnie superkontinuum z wysoce nieliniowym światłowodem fonicznym pompowane impulsowym laserem Nd:YAG o długości fali 1064 nm (niezaznaczony na rysunku). Światło prowadzone było światłowodem jednomodowym do antyrezonansowego włókna z pustym rdzeniem (mod. AF6B/1) o długości 4,3 m, umieszczonego w zmodyfikowanej złączce światłowodowej z kanałami bocznymi zaprezentowanej wcześniej w podrozdziale 4.2.1. Ze względu na szerokopasmowy charakter źródła, użyto światłowodu SMF ze konektorem FC/APC, co wprowadzało znaczne straty rzędu ~14 dB. Sam światłowód AR-HCF, ze względu na znaczną długość równą ok. 4,3 m, zwinięty był w 7 pętli o średnicy ok. 20 cm. Dla tych warunków zgięcia nie obserwowano żadnego znaczącego wzrostu tłumienności spowodowanego zgięciem, ani żadnej poprawy, jeżeli chodzi o tłumienie prążków od interferencji modów wyższych rzędów. W celu osiągnięcia kontrolowanego zgięcia pętle światłowodu przymocowano do bocznej powierzchni styropianowego stożka, który zwymiarowano, zaznaczając poziomy odpowiadające określonym promieniom zgięcia R_b . Światłowód przylegał do powierzchni stożka bez nadmiernych naprężeń, dzięki mocowaniu przy użyciu gąbek i szpilek, wbijanych prostopadle w powierzchnię boczną stożka na danej wysokości (patrz schemat oraz zdjęcie na [Rysunku 44a](#)). Po przejściu przez światłowód AR-HCF światło trafiało do optycznego analizatora widna, przy pomocy którego rejestrowano spektra w szerokim zakresie.

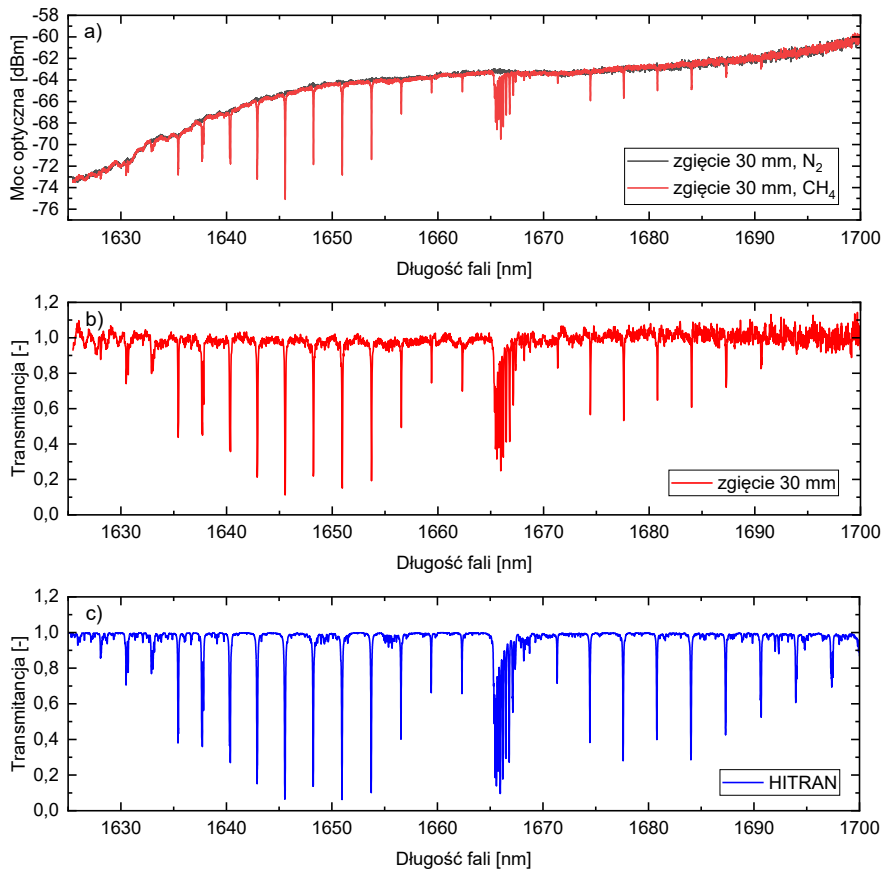
Na [Rysunku 45a](#) przedstawiono widma optyczne w zakresie 1625-1700 nm zarejestrowane dla niezgiętego włókna HCF wypełnionego jedną z dwóch mieszanin gazów: azotem oraz 1,8% metanu w suchym, syntetycznym powietrzu (20,9% O_2 zbalansowane N_2). W widmach widoczny jest wyraźnie wzór prążkowy spowodowany interferencją modów wyższych rzędów. Prążek jest relatywnie stabilny w czasie,



Rysunek 44. (a) Układ pomiarowy do szerokopasmowej spektroskopii metanu w zgiętym światłowodzie AR-HCF (schemat oraz zdjęcie w ramce objaśniają działanie układu zginającego); **(b)** tłumienność włókna AR-HCF zmierzona w niezgiętym światłowodzie i transmitancja mieszaniny 1,8 % CH_4 na długości 4,3 m.



Rysunek 45. (a) Widma optyczne zarejestrowane przy pomocy OSA dla niezgiętego światłowodu AR-HCF wypełnionego azotem oraz mieszaniną 1,8% metanu w syntetycznym powietrzu; **(b)** widmo transmitancji uzyskane na podstawie dwóch wymienionych wcześniej pomiarów.

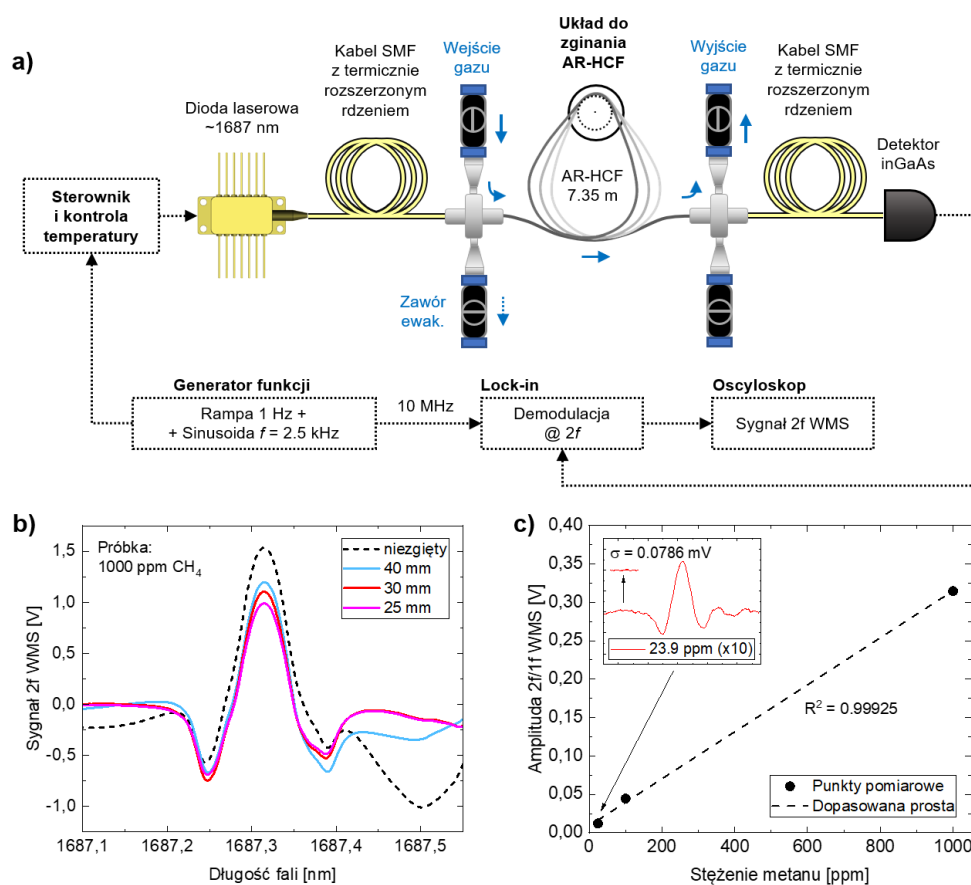


Rysunek 46. (a) Widma optyczne zarejestrowane przy pomocy OSA dla zgiętego światłowodu AR-HCF z promieniem 30 mm wypełnionego azotem oraz mieszaniną 1,8% metanu w syntetycznym powietrzu; **(b)** widmo transmitancji uzyskane na podstawie dwóch wymienionych wcześniej pomiarów; **(c)** widmo transmitancji uzyskane na podstawie bazy danych HITRAN.

lecz w trakcie rejestracji widma, co zajmowało ok. 10 min, zaobserwować można było jego delikatny drift w dziedzinie długości fali, a także lokalne różnice w jego amplitudzie. Świadczyć o tym może szczytkowa obecność prążka w paśmie P widma transmitancji metanu, uzyskanego na podstawie omawianych pomiarów (Rysunek 45b, 1670-1700 nm), podczas gdy w paśmie R (1625-1665 nm) praktycznie się jej nie obserwuje. Spektrum transmitancji uzyskane zostało po konwersji widm z Rysunku 45a do jednostek liniowych, odjęciu od nich ich górnych obwiedni, a następnie podzieleniu ich przez siebie. Widoczne jest, że tło od interferencji nietłumionych modów wyższych rzędów znacząco utrudnia uzyskanie rzetelnej informacji o absorpcji próbki, a jego korekcja może nie być możliwa bez istotnej ingerencji w zebrane dane.

Na Rysunku 46 przedstawiono widma tych samych gazów zarejestrowane, gdy światłowód AR-HCF był zgięty z promieniem zgięcia 30 mm. Zauważalny jest brak tła od interferencji modów wyższych rzędów, uzyskany kosztem poziomu sygnału optycznego. Mody wyższych rzędów zostały skutecznie odfiltrowane, co przekłada się na ułatwioną procedurę uzyskania informacji spektralnej o absorpcji próbki, która daje w dodatku znacznie lepszy rezultat, wolny od szczytkowej obecności prążków interferencyjnych wynikający z ich innej postaci w widmie referencyjnym (dla azotu) i widmie docelowym (dla metanu). Zauważyć można, że poziom szumu w zmierzonej transmitancji jest dość wysoki, co znacząco utrudnia pomiar niewielkich ilości metanu tą metodą. Istotny jest również fakt, iż w trakcie pomiaru światłowód nie był uszczelniony podczas pomiarów widm optycznych, co w połączeniu z długim czasem pomiaru (ok. 10 min/spektrum), tłumaczy mniejszą niż wynikająca z symulacji absorpcję metanu w paśmie P (1670-1700 nm), ponieważ podczas długoczasowego pomiaru część metanu mogła wyciec z włókna do analizatora widma. Wciąż jednak jest to skuteczna demonstracja ulepszenia metody pomiaru.

W drugiej części eksperymentów skuteczność metody redukcji prążków interferencyjnych została zaprezentowana w wąskopasmowej spektroskopii modulacji długości fali (WMS) dla linii metanu w okolicy 1687 nm. W tym celu skonstruowano układ eksperymentalny przedstawiony na Rysunku 47a. Pomiar tylko jednej linii metanu w wąskim zakresie częstotliwości jest problematyczny ze względu na brak dostatecznie dużego zakresu tła poza linią absorpcyjną (na tzw. skrzydłach), który umożliwił by skuteczne dopasowanie



Rysunek 47. (a) W pełni światłowodowy układ eksperymentalny do laserowej detekcji metanu metodą WMS w zgiętym światłowodzie AR-HCF; **(b)** Sygnały 2f WMS zarejestrowane dla próbki 1000 ppm CH_4 w 7,35-metrowym włóknie AR-HCF dla czterech warunków zgięcia; **(c)** amplituda sygnału 2f/1f WMS dla trzech próbek metanu w światłowodzie AR-HCF zgiętym z promieniem krzywizny 30 mm (na wstawionym wykresie przedstawiono sygnał dla najmniejszego ze stężeń oraz zwizualizowano metodę wyznaczenia limitu detekcji).

linii bazowej i jej korekcję. Ponadto, jak zostało to pokazane na [Rysunku 47a](#), światło diody laserowej zostało wprowadzone do dłuższego, 7,35-metrowego odcinka AR-HCF za pomocą kabla ze światłowodem jednomodowym (SMF) z termicznie rozszerzonym rdzeniem oraz pokryciem antyrefleksyjnym. Dzięki temu skuteczność sprzężenia mocy była znacznie wyższa (straty na granicy SMF-HCF oraz HCF-SMF wynosiły zwykle ~ 2 dB), dzięki lepszemu dopasowaniu pola modowego, lecz mody wyższych rzędów wciąż były pobudzane, a obserwowane w wąskim zakresie długości fali tło prążkowe było znacznie mniej stabilne w czasie niż w przypadku eksperymentów ze źródłem superkontinuum. Fakt ten uniemożliwił wykorzystanie pomiaru referencyjnego z azotem do usunięcia tła, ponieważ kształt prążka dla dwóch wykonanych po sobie pomiarów był znacznie różny. W tym wypadku niezbędne było zastosowanie filtracji modów wyższych rzędów poprzez kontrolowane zgięcie włókna z pustym rdzeniem.

[Rysunek 47b](#) przedstawia sygnały 2f WMS zmierzone w niezgiętym (linia przerywana) oraz zgiętym światłowodzie AR-HCF, dla trzech wartości promienia zgięcia. Zauważyć można, że wzór prążkowy jest trudny do identyfikacji, gdy dostępny jest jedynie bardzo wąski wycinek pasma. Przy promieniu zgięcia 40 mm obserwuje się już pewną poprawę, natomiast dopiero dla 30 mm widoczne jest całkowite wytłumienie interferencji międzymodowej i zanik tła. Naturalnie, amplituda sygnału 2f WMS spada dla niższych wartości promienia zgięcia, ponieważ jest zależna od mocy optycznej sygnału. Zauważyć można również, że dla promienia zgięcia równego 25 mm nie obserwuje się już dalszej poprawy w sensie kształtu tła, a jedynie obserwuje zanik sygnału, który dla 20 mm zgięcia był już niemal całkowicie wytłumiony. Obniżenie prawego skrzydła sygnału 2f WMS (dla fal dłuższych) spowodowane jest nieliniowym przestrajaniem lasera oraz drugorzędowo tym, że w okolicy znajduje się sąsiednia znacznie słabsza linia metanu. Podobne zachowanie obserwowano w pomiarach linii metanu przy 1687 nm, których nie wykonywano w światłowodzie AR-HCF.

Na [Rysunku 47c](#) z kolei zaprezentowano wartość szczytową sygnału 2f WMS dla trzech mieszanin metanu (23,9, 100 oraz 1000 ppm) umieszczonych w zgiętym światłowodzie AR-HCF. Promień zgięcia wynosił 30 mm, ponieważ w eksperymencie uznano tę wartość za optymalną dla tego światłowodu. Punkty pomiarowe zestawiono z dopasowaną do nich prostą, która wskazuje dobrą zależność liniową. Wewnątrz wykresu umieszczono sygnał 2f WMS dla stężenia 23,9 ppm. Osie wykresu tożsame z osiami na [Rysunku 47b](#) usunięto, aby uczynić wstawioną zawartość bardziej przejrzystą. Wspomniany wcześniej spadek sygnału na prawym skrzydle dopasowano za pomocą wielomianu trzeciego stopnia i odjęto. Na podstawie fragmentu sygnału na bardziej płaskim, lewym skrzydle, ustalono odchylenie standardowe szumu, a wykorzystując właściwości proporcji oraz znany poziom sygnału dla 23,9 ppm, oszacowano limit detekcji czujnika na poziomie 155 ppb dla sygnału o amplitudzie równej poziomowi szumu (in. dla stosunku sygnału do szumu SNR równego 1). Warto zaznaczyć, że już sygnał dla 23,9 ppm, którego amplituda wynosi zaledwie ok. 10 mV ginie w masywnym tle od interferencji modów wyższych rzędów, a metody numerycznego usuwania tła, takie jak np. wspomniana aproksymacja wielomianem, w sposób znaczący i nieprzewidywalny wpływałyby na kształt tego sygnału obserwowany po subtrakcji tła. Brak konieczności stosowania tych procedur dzięki skutecznej filtracji modów wyższych rzędów propagujących w AR-HCF jest jawnym dowodem na pozytywny wpływ tej modyfikacji na jakość laserowej detekcji gazów w światłowodzie antyrezonansowym.

Wyniki prac badawczych związanych z opisywanymi w tym podrozdziale osiągnięciami zostały opublikowane w artykule w czasopiśmie *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* [141].

4.2.5. Podsumowanie podrozdziału

W powyższym podrozdziale opisano wyniki badań naukowych doktoranta nad pewnymi trudnościami towarzyszącymi laserowej detekcji gazów przy użyciu antyrezonansowych światłowodów z pustym rdzeniem w roli komórek z gazem. Problemy te uwidoczniała charakterystyka układu do detekcji metanu w średniej podczerwieni opisana w sekcji 4.1., która pozwoliła na lepsze poznanie specyfiki pracy z tym rodzajem włókien. Do głównych wyzwań zaliczono:

1. konieczność opracowania metody łatwego i rzetelnego łączenia światłowodów AR-HCF z konwencjonalnymi włóknami optycznymi, przy zachowaniu możliwości napełniania tych pierwszych gazem;
2. długi czas napełniania kilkumetrowych odcinków włókien AR-HCF, który może być uznany za zbyt długi do pewnych zastosowań praktycznych;
3. brak modelu pozwalającego przewidywać kształty mierzonych linii absorpcyjnych w warunkach gradientu ciśnienia na długości włókna AR-HCF, który powstaje, gdy czujnik pracuje w warunkach ciągłego przepływu gazu przez światłowód hollow-core;

- obecność prążków od interferencji modów wyższych rzędów propagujących w AR-HCF w mierzonych sygnałach absorpcyjnych, które mogą być trudne do usunięcia w obróbce numerycznej i które znacząco ograniczają możliwości czujników gazów.

Podczas realizacji doktoratu zaproponowano rozwiązania techniczne pozwalające pokonać wymienione problemy włókien hollow-core, przez co znacząco wzrósł ich potencjał aplikacyjny w rzeczywistych scenariuszach pomiarowych. Elementem kluczowym do ułatwionej konstrukcji i prototypowania światłowodowych czujników gazów wykorzystujących włókna hollow-core było opracowanie uniwersalnych złączek światłowodowych z doprowadzeniem gazu, umożliwiającymi szczelne połączenie włókien AR-HCF przy akceptowalnych stratach wtrąceniowych dzięki ustawieniu czół światłowodów naprzeciwko siebie tak, jak ma to miejsce w złączkach w standardzie FC/PC oraz FC/APC. Straty przy przejściu światła z włókna AR-HCF do włókna tego samego rodzaju wynosiły zazwyczaj ok. 1-3 dB, co jest wartością stosunkowo dużą, biorąc pod uwagę straty ok. 0,2 dB uzyskiwane w rozwiązaniach skupionych na optymalizacji sprzężenia światła do włókien AR-HCF i pomiędzy tymi włóknami [134]. Warto jednak zaznaczyć, że podczas badań używano tymczasowych złączek światłowodowych (Thorlabs, mod. BFT1). Optymalizacja strat przy przejściu światła pomiędzy włóknami AR-HCF wymagałaby:

- precyzyjnego dostosowania odległości pomiędzy czółami światłowodów;
- dopasowania kątowej orientacji włókien względem siebie;
- zrezygnowania ze złączek BFT1, które posiadają szczęki przytrzymujące światłowód w danej pozycji, które wywierają nacisk na włókno, co jest powodem zwiększonych strat (wysoko nieregularnych, gdyż w serii 10 ściśnieć straty wywołane nim potrafiły wynosić od 0,15 do 2,02 dB).

Rozwiązaniem, które pozwoliło by zaadresować wszystkie trzy problemy, byłoby zamocowanie konektorów na stałe tak, jak ma to miejsce w przypadku standardowych kabli światłowodowych. W przypadku włókien hollow-core proces montażu jest trochę bardziej skomplikowany, niż w przypadku włókien konwencjonalnych, m. in. ze względu na fakt, że ich czół nie można ich polerować po umieszczeniu w ferulce. Ukazały się jednak demonstracje pokazujące, że konektory takie można wykonać [134,142], a kilka wybranych włókien hollow-core można kupić w formie kabli światłowodowych.

Straty przy wprowadzaniu światła z konwencjonalnych włókien jednomodowych do światłowodów AR-HCF mogą być duże, ze względu na fakt niedopasowania pól modowych tych włókien. Przykładowo, średnica pola modu podstawowego światłowodu SMF-28 to ok. 9 μm , podczas gdy dla wielu włókien antyrezonansowych to kilkadziesiąt mikrometrów. Aby efektywnie pobudzić mod podstawowy w AR-HCF należy najpierw dopasować rozmiary oraz profil sprzęganego modu do warunków propagacji w tym włóknie. W tym celu wykorzystać można adaptory pola modowego takie jak soczewkowe i zwierciadlane układy optyczne [99], mikrosoczewki GRIN montowane do czół światłowodów [135], tapery światłowodowe [133], czy światłowody z termicznie rozszerzonym rdzeniem [134]. W opisywanych w rozprawie eksperymentach w bliskiej podczerwieni wykorzystywano dostępne komercyjnie światłowody firmy Thorlabs (mod. P5-1550TEC-2), w których dzięki rozszerzonemu rdzeniu średnica pola modowego wynosiła ok. 19 μm , co pozwalało uzyskać straty wtrąceniowe do światłowodów AF6A/1 oraz AF6B/1 na poziomie ok. 2-3 dB. Ponownie, jest to wynik znacznie gorszy niż te prezentowane jako *state-of-the-art*, lecz z drugiej strony wystarczający do demonstracji prototypowych laserowych czujników gazów. Optymalizacja strat przy przejściu ze światłowodu jednomodowego do włókna AR-HCF wymaga zaprojektowania rozwiązania pod dane włókno hollow-core, co może zostać wykonane na końcowych etapach projektowania czujnika. Opracowana złączka zapewnia tutaj dużą elastyczność, gdyż jest kompatybilna ze standardami FC/PC oraz FC/APC, więc możliwe jest zastosowanie dowolnej metody współpracującej z tymi standardami.

Kolejnym istotnym z punktu widzenia zastosowań praktycznych osiągnięciem było pokonanie problemu długiego napełniania kilkumetrowych włókien antyrezonansowych gazem. Opracowane do tego celu wielosegmentowe komórki światłowodowe, w których wszystkie segmenty światłowodu AR-HCF mogły być napełniane gazem w tym samym czasie, było możliwe dzięki opisanym wyżej złączkom światłowodowym. Jako że empiryczna zależność czasu napełniania pojedynczego światłowodu z pustym rdzeniem od długości segmentu może być aproksymowana wielomianem drugiego stopnia, zysk z podziału długiego włókna na krótsze segmenty może być znaczący. Podczas eksperymentów zaprezentowano przykładowo, że 5,4-metrowy układ czterosegmentowy można wypełnić mieszaniną gazów w czasie zaledwie 6 s, co jest czasem ponad 13-krotnie krótszym od aproksymowanych ~ 80 s dla układu, w którym wykorzystano by monolityczny światłowód o tej samej długości. Czujniki, w których wymiana gazu utrzymywana jest na poziomie kilku sekund są normą w przemysłowej detekcji gazów takich jak metan, czy wodór⁹, dlatego bardzo istotne jest, aby nowa generacja światłowodowych czujników gazów była w stanie

⁹ Na podstawie np.: *Line 4.0 Gas Detector*, <https://www.atestgaz.pl/en/product/line-4-0-gas-detectors> (dostęp: 27.02.2024 r.)

sprostać takim wymaganiom. Jak wykazano podczas eksperymentów, dzięki konstrukcji wielosegmentowej możliwe jest uzyskanie czasów napełniania krótszych od czasu stabilizacji gradientu ciśnienia powstającego na długości segmentów włókien hollow-core. Problem stabilizacji rozkładu ciśnienia wewnątrz światłowodów z pustym rdzeniem praktycznie nie był komentowany przez środowisko w literaturze naukowej [97], podczas gdy w sytuacji, gdy napełnianie włókna gazem trwa krócej niż osiągnięcie ustalonego gradientu ciśnienia, to ten drugi czas ogranicza *de facto* łączny czas odpowiedzi czujnika.

Występowanie gradientu ciśnienia na długości światłowodu z pustym rdzeniem podczas pracy czujnika w trybie ciągłego przepływu gazu przez włókno stwarza również problem polegający na zmianie kształtu linii wskutek niejednorodnego jej poszerzenia, bądź zawężenia. Wynik pomiaru linii absorpcyjnej w takich warunkach jest trudny do analizy porównawczej, ponieważ nietrywialne jest uzyskanie symulowanych kształtów linii przy pomocy np. bazy danych HITRAN. Podczas realizacji doktoratu zaproponowano metodę numerycznej symulacji kształtu linii wykorzystującą analityczny nieliniowy rozkład ciśnienia na długości cienkiej kapilary zaprezentowany w [127] oraz podział włókna na segmenty o dyskretnych wartościach ciśnienia z wspomnianego rozkładu. Metoda wykazała się najwyższą skutecznością przy odwzorowaniu kształtów linii absorpcyjnych metanu na $6057,1 \text{ cm}^{-1}$ oraz $5926,6 \text{ cm}^{-1}$ we wszystkich badanych warunkach ciśnienia (zarówno pompowanie gazu do wnętrza włókna jak i zasysanie go pod ciśnieniem). W porównaniu skuteczności badano też rezultaty uzyskane przy założeniu liniowego gradientu ciśnienia na długości włókna HCF oraz wartości średniej ciśnienia na całej jego długości, obliczonej jako średnia arytmetyczna z wartości ciśnienia na wejściu i na wyjściu światłowodu. Te dwa modele miały trudności z poprawnym odwzorowaniem kształtu linii, szczególnie na jej skrzydłach oraz na szczycie, choć na ogół wykazywały porównywalną jakość dopasowania dla słabych gradientów ciśnienia. Dla silnych gradientów z kolei jedynie model nieliniowy gwarantował poprawne dopasowanie symulowanego kształtu linii do wyniku pomiaru. Warto dodać, że tematyce gradientów ciśnień powstających w światłowodach hollow-core poświęcono uwagę w pracach analitycznych i numerycznych [115,122,143], lecz wpływ gradientu ciśnienia na kształt mierzonej linii nie był szerzej komentowany, mimo iż stanowi to poważne wyzwanie w analizie pomiarów spektroskopowych. W ramach doktoratu udało się eksperymentalnie zweryfikować poprawność prostego modelu analitycznego dla cienkich kapilar, dzięki któremu opracowano relatywnie nieskomplikowaną metodę symulowania kształtu linii absorpcyjnych w warunkach niejednorodnego ciśnienia na długości włókna z pustym rdzeniem. W celu uzyskania jeszcze lepszej zgodności, warto by opracować model analityczny uwzględniający geometrię rdzenia włókna, jako że w światłowodach antyrezonansowych ma on kształt hipocykloidy, a nie okręgu.

Ostatnim problemem zaadresowanym w trakcie badań nad spektroskopią absorpcyjną gazów w światłowodach AR-HCF, była obecność w rejestrowanych sygnałach prążków od interferencji modów wyższych rzędów propagujących w rdzeniach włókien hollow-core. Prążki te były wielokrotnie wskazywane jako główna wada światłowodowych czujników gazów wykorzystujących HCF oraz podstawowy czynnik ograniczający ich możliwości detekcyjne [100,117,130]. Zaproponowano również różne strategie pozwalające ograniczyć ich obecność, m. in. poprzez optymalizację sprzężenia światła do włókien HCF oraz dopasowanie kształtu modu sprzęganego do profilu modu podstawowego propagującego we włóknie [92,99], czy procedury filtracji lub kompensacji ich wpływu na pomiar [31,85]. Podczas badań zrealizowanych w toku doktoratu zaproponowano nowe podejście do tłumienia szkodliwej interferencji międzymodowej w światłowodach antyrezonansowych poprzez wprowadzenie kontrolowanego zgięcia włókna AR-HCF. Skuteczność metody została zaprezentowana numerycznie oraz eksperymentalnie w szeroko- oraz wąskopasmowej spektroskopii absorpcyjnej. Niewątpliwą zaletą techniki jest łatwość jej zastosowania w każdym układzie światłowodowym, zwłaszcza w układach typu *all-fiber*, gdzie możliwości dostosowania pól modowych są często ograniczone bądź trudne do zrealizowania. Wadą rozwiązania jest z kolei wprowadzenie do układu dodatkowych strat optycznych, co jednak często nie przekreśla jej z punktu widzenia laserowej spektroskopii gazów, ze względu na dużą czułość detektorów w szerokim zakresie spektrum elektromagnetycznego. Nie jest też to metoda uniwersalna, choć powinna być skuteczna dla wielu włókien AR-HCF, które projektowane są z myślą o szerokopasmowej jednomodowej pracy (co oznacza pewien konkretny stosunek pomiędzy średnicą kapilar płaszczowych d , a średnicą rdzenia D : $d/D = 0,68$ [138,144]). Są jednak produkowane włókna AR-HCF o niższym stosunku d/D , które wykazują dużo wyższą czułość na zginanie, w których opisywana metoda filtracji modów wyższych rzędów byłaby nieskuteczna, co potwierdzają doświadczenia doktoranta przy laserowej detekcji tlenu na 761 nm we włóknie AR-HCF o $d/D = 0,62$ [95].

Podsumowując tę część rozprawy, podczas realizacji związanych z nią badań doktorant miał okazję prowadzić eksperyment polegający na praktycznej demonstracji laserowej detekcji metanu i pary wodnej w średniej podczerwieni w światłowodzie antyrezonansowym z pustym rdzeniem. Badania zakończyły się sukcesem oraz pierwszym na świecie raportem na temat zastosowania światłowodów hollow-core

w rzeczywistym scenariuszu pomiarowym [31]. Podczas ich przeprowadzania zidentyfikowano jednocześnie kilka opisanych powyżej problemów związanych z laserową detekcją gazów we włóknach AR-HCF oraz światłowodach HCF ogólnie. W kolejnych dwóch latach badań doktorant opracował oraz zaprezentował rozwiązania techniczne pozwalające pokonać te problemy, co zaowocowało poszerzeniem możliwości laserowej spektroskopii gazów z użyciem włókien z pustym rdzeniem.

5. Nowe zastosowania detekcji heterodynowej oraz technik nieabsorpcyjnych w laserowej detekcji gazów

W wielu dziedzinach, które wykorzystują narzędzia spektroskopowe do analizy składu mieszanin gazów złotym standardem jest spektroskopia absorpcyjna. Ta grupa technik ma niestety pewne ograniczenia. Po pierwsze, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni ogranicza się do cząsteczek posiadających moment dipolowy, co uniemożliwia często tworzenie czułych układów detekcyjnych dla niektórych gazów takich jak np. tlen. Po drugie, w wielu technikach absorpcyjnych mierzony sygnał jest niewielki w porównaniu do tła, co bywa szczególnie problematyczne przy pomiarach śladowych ilości gazów. Wreszcie, prawo absorpcji Lamberta-Beera nie jest liniowe w zakresie stężeń w reżimie wysokich absorpcji więc czujniki absorpcyjne są zazwyczaj ograniczone do pewnego zakresu stężeń, które w najlepszych przypadkach wynoszą ok. 3 rzędy wielkości [5].

Rozwiązaniami niektórych z przytoczonych problemów spektroskopii absorpcyjnej może być optyczna detekcja heterodynowa (OHD). Technika ta polega na nakładaniu się fal elektromagnetycznych o delikatnie różnej częstotliwości, z których jedna traktowana jest jak lokalny oscylator, w celu konwersji częstotliwości optycznych do częstotliwości z pasma radiowego, w którym analizowane mogą być przez urządzenia elektroniczne. Analiza dudnienia na częstotliwości różnicowej pozwala na uzyskanie informacji o różnych parametrach fali elektromagnetycznej, m. in. jej amplitudzie oraz fazie. Oznacza to, że OHD zastosowana może być nie tylko do spektroskopii absorpcyjnej (gdzie informacja kodowana jest w zmianach amplitudy fali), ale także do nieabsorpcyjnych technik spektroskopowych, które wpływają na fazę fali. Do metod z tej grupy wykorzystujących OHD zaliczyć można m. in. spektroskopię dyspersji współczynnika załamania w pobliżu linii absorpcyjnej (CLaDS, HPSDS), czy spektroskopię fotothermalną (PTS), gdzie wykorzystuje się pośredni efekt absorpcji promieniowania – termooptyczną modulację współczynnika załamania.

Ten rozdział rozprawy doktorskiej podzielony jest na dwie części. W pierwszej z nich skupiono się na heterodynowej spektroskopii absorpcyjnej oraz dyspersyjnej z użyciem diod laserowych. Zawarto w niej krótkie wprowadzenie teoretyczne oraz zarys historyczny metod pomiarowych z tej grupy. Następnie zaprezentowano jak detekcja heterodynowa może być użyta w układzie wykorzystującym światłowód AR-HCF w konfiguracji odbiciowej, a także w układzie wykorzystującym dyspersyjną spektroskopię różnicową (ang *differential optical dispersion spectroscopy*, DODiS) do detekcji tlenu.

W części drugiej pochylono się nad spektroskopią fotothermalną. Podobnie jak w części pierwszej, po krótkim wstępie, opisano dwa nowe układy do laserowej spektroskopii gazów. Pierwszy używający AR-HCF w roli komórki z gazem, pracujący w bliskiej podczerwieni i wykorzystujący wzmocnioną diodę laserową. Drugi natomiast szerokopasmowy, pracujący w średniej podczerwieni, gdzie zastosowano grzebień częstotliwości z półprzewodnikowego lasera QCL. Wspólnym mianownikiem wszystkich zaprezentowanych tu układów jest wykorzystanie optycznej detekcji heterodynowej do pokazania nowych możliwości i poprawy parametrów pracy czujników gazów.

5.1. Nowe zastosowania heterodynowej spektroskopii absorpcyjnej oraz dyspersyjnej

5.1.1. Spektroskopia dyspersyjna z użyciem przestrajalnych diod laserowych (CLaDS)

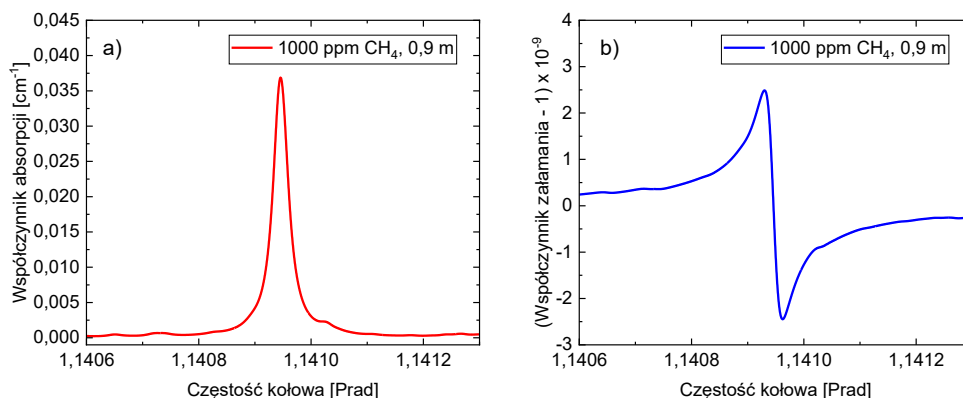
Współczynnik załamania jest wielkością dyspersyjną, tj. zależną od częstotliwości fali elektromagnetycznej, którą wyrażać będzie się w poniższych rozważaniach jako częstość kołową $\omega = 2\pi\nu$. Zazwyczaj współczynnik załamania interpretowany jest on jako jego rzeczywista część $n(\omega)$. W ogólności współczynnik załamania traktować należy jako wielkość zespoloną, której częścią urojoną jest współczynnik absorpcji $\alpha(\omega)$:

$$n_z(\omega) = n(\omega) + i \cdot \alpha(\omega). \quad (63)$$

Dla danego profilu współczynnika absorpcji gazu wyznaczony może być profil dyspersji współczynnika załamania, związany z tym pierwszym poprzez dwustronne relacje Kramersa-Kroniga:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (64)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\omega^2}{\pi c} \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (65)$$

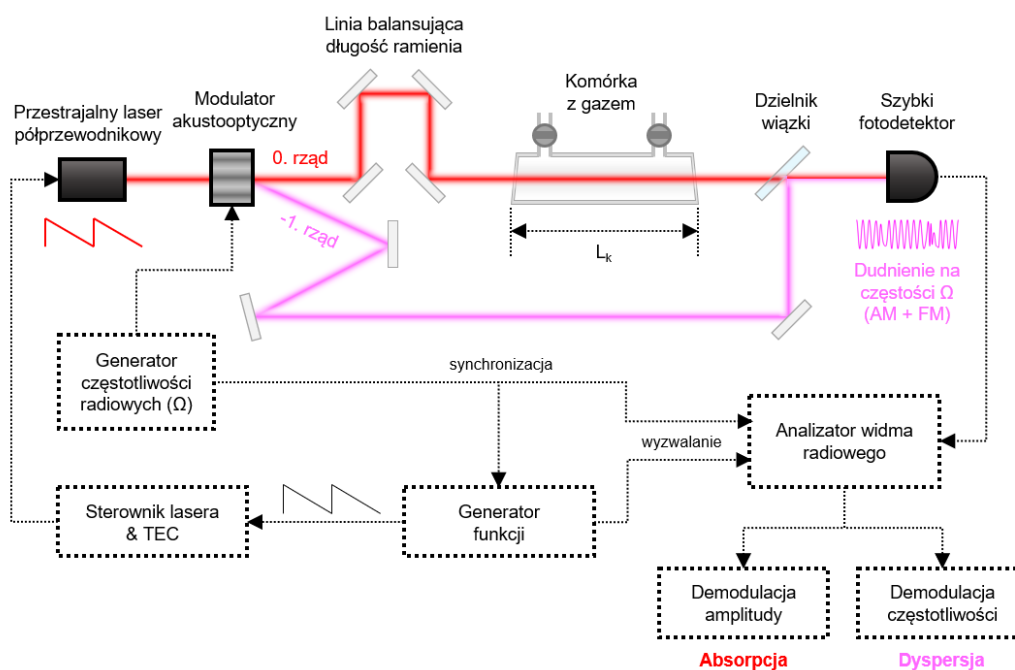


Rysunek 48. (a) Współczynnik absorpcji próbki 1000 ppm metanu na drodze optycznej 0,9 m symulowany przy pomocy bazy HITRAN dla linii metanu znajdującej się przy $6057,1 \text{ cm}^{-1}$ (ok. 1651 nm); (b) obliczony na podstawie relacji Kramersa-Kroniga współczynnik załamania w okolicach linii absorpcyjnej.

gdzie c jest prędkością światła w próżni. Tak jak pomiar absorpcji próbki gazu pozwala wyznaczyć jej stężenie oraz dowiedzieć się więcej o stanie gazu, podobnie jest to możliwe poprzez pomiar zmiany współczynnika załamania w pobliżu linii absorpcyjnej. Przykładowe profile współczynnika absorpcji oraz współczynnika załamania dla linii metanu w pobliżu $6057,1 \text{ cm}^{-1}$ wygenerowane na podstawie bazy danych HITRAN przedstawione na [Rysunku 48](#).

Widoczne jest, że dla reprezentatywnego przykładu różnice współczynnika załamania mogą być na poziomie 10^{-9} , zatem do ich pomiaru stosuje się zazwyczaj techniki interferometryczne [145]. Jedną z nich jest spektroskopia dyspersyjna gazów z wykorzystaniem przestrajalnych laserów półprzewodnikowych (ang. *chirped laser dispersion spectroscopy*, CLaDS), która została po raz pierwszy opisana przez G. Wysockiego i D. Weidmanna w czasopiśmie *Optics Express* w 2010 r. [146]. W pracy tej opisano podstawy fizyczne nowej metody oraz demonstrację eksperymentalną przy spektroskopii tlenku azotu (II) (NO) z użyciem kwantowego lasera kaskadowego emitującego przy $5,23 \mu\text{m}$. W spektroskopii CLaDS stosuje się optyczne heterodynowanie, tzn. interferencji poddawane są fale o różnych częstotliwościach. Wymaga to dwóch spójnych wiązek światła, z których jedna ma częstotliwość ω_1 , a druga ma delikatnie różną od pierwszej częstotliwość $\omega_2 = \omega_1 \pm \omega_a$. Efekt ten można uzyskać np. dzięki przejściu wiązki światła przez modulator akustooptyczny (ang. *acousto-optic modulator*, AOM).

Przykładowy układ eksperymentalny do spektroskopii CLaDS zaprezentowano na [Rysunku 49](#). Przestrajany liniowo laser półprzewodnikowy dzielony jest na dwie wiązki w modulatorze akustooptycznym -



Rysunek 49. Przykładowy układ pomiarowy do spektroskopii CLaDS.

nym: wiązka 0. rzędu propaguje nieugięta bez zmiany częstotliwości, podczas gdy wiązka -1. rzędu przesunięta jest w częstotliwości o $-\omega_a$. Pierwsza z wiązek przechodzi przez próbkę z gazem i doświadcza zmiany fazy związanej z dyspersją współczynnika załamania wokół linii absorpcyjnej. Druga zaś propaguje w wolnej przestrzeni. Obydwie wiązki spotykają się na dzielniku wiązki, skąd są kierowane na szybki fotodetektor, który rejestruje sygnał – dudnienie optyczne na częstotliwości różnicowej ω_a , który jest modulowany zarówno amplitudowo, jak i częstotliwościowo. Dzięki demodulacji tego sygnału przy pomocy analizatora widma radiowego lub szybkiego wzmacniacza fazoczułego można uzyskać informację zarówno o absorpcji, jak też o dyspersji współczynnika załamania próbki gazu.

Aby wyjaśnić pochodzenie sygnałów uzyskiwanych w spektroskopii CLaDS, rozważmy dwie opisane wyżej fale w postaci:

$$E_1 = A_1 \cdot \cos(\omega t - kL_1), \quad (66)$$

$$E_2 = A_2 \cdot \cos((\omega + \omega_a)t - kL_2), \quad (67)$$

gdzie A_1, A_2 – amplitudy pola elektrycznego, ω – częstość emisji lasera, ω_a – częstość modulatora AOM, k – wartość wektora falowego ($k = \omega/c$), L_1, L_2 – długości dróg optycznych w ramionach interferometru. Jako że pierwsza z fal przechodzi przez próbkę, nazwijmy ją wiązką pomiarową, podczas gdy drugą z fal przesuniętą w dziedzinie częstotliwości o ω_a , nazywać się będzie lokalnym oscylatorem. Gdy wiązki te padają na detektor o odpowiedzi kwadratowej względem amplitudy pola elektrycznego (ang. *square-law detector*), jego odpowiedź I_d będzie proporcjonalna do:

$$I_d \propto A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cdot \cos[\omega_a t - k\Delta L], \quad (68)$$

gdzie ΔL jest różnicą dróg optycznych w ramionach interferometru. Wprowadźmy teraz liniowe przestrajanie częstotliwości emisji lasera, tzn.:

$$\omega(t) = \omega_0 + S_\omega t, \quad (69)$$

gdzie S_ω jest szybkością przestrajania lasera (w angielskiej nomenklaturze nazywaną *chirp* – świergot) wyrażoną w jednostkach częstotliwości na jednostkę czasu. Okresowa zmiana częstotliwości pracy lasera związana będzie z okresową zmianą fazy dudnienia φ_a , jako że zmianie ulega wartość wektora falowego k . Tą zmianę fazy powiązać można ze zmianą chwilowej wartości demodulowanej częstotliwości dudnienia:

$$f_d(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\varphi_d}{dt} = \frac{1}{2\pi} \left[\omega_a - \frac{d}{dt} \left(\frac{\omega(t)}{c} \Delta L \right) \right] = \frac{1}{2\pi} \left[\omega_a - \frac{S_\omega}{c} \Delta L \right]. \quad (70)$$

Uwzględnijmy teraz, że w ramieniu pomiarowym znajduje się komórka z gazem o długości L_k , który wykazuje dyspersję współczynnika załamania $n(\omega)$ w okolicach linii absorpcyjnej. Będzie to dodatkowo kontrybuować do różnicy dróg optycznych ΔL , jako że zmianie ulegać będzie wartość współczynnika załamania w ramieniu pomiarowym. Ostatecznie, częstotliwość dudnienia przybiera postać:

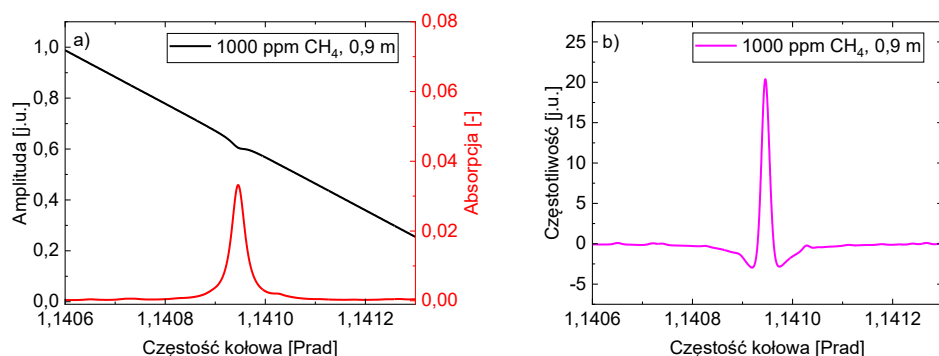
$$f_d(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(\omega_a + \frac{S_\omega \Delta L}{c} + \frac{S_\omega L_k}{c} \omega \left. \frac{dn}{d\omega} \right|_\omega \right). \quad (71)$$

Na skutek absorpcji promieniowania w ramieniu pomiarowym, zdemodulowana amplituda dudnienia również jest zależna od częstotliwości optycznej w następujący sposób:

$$A_d(\omega) = 2A_1A_2 = 2A_{01}A_{02} \cdot e^{-\frac{\alpha(\omega)L_k}{2}}, \quad (72)$$

gdzie A_{01}, A_{02} są amplitudami początkowymi wiązek E_1, E_2 ¹⁰. Oznacza to, że technika CLaDS pozwala na uzyskanie kompletnej informacji o zespolonym współczynniku załamania próbki gazu $n_2(\omega) = n(\omega) + i\alpha(\omega)$, a więc widma dyspersji oraz widma absorpcji. Przykładowe symulowane sygnały uzyskiwane w spektroskopii CLaDS przedstawiono na [Rysunku 50](#). Warto zwrócić uwagę na fakt, że poprzez demodulację amplitudy sygnału dudnienia uzyskać można tę samą informację absorpcyjną, co w klasycznej spektroskopii absorpcyjnej DAS, pomimo, że absorpcji podlega tylko wiązka pomiarowa. Jest

¹⁰ Ze względu na fakt, iż w spektroskopii z użyciem diod laserowych z przestrajaniem długości fali za pomocą prądu płynącego przez złącze wiąże się również okresowa modulacja natężenia, A_{01} oraz A_{02} będą również funkcjami czasu/częstotliwości optycznej i będzie to obserwowane jako tło, podobnie jak w technice DAS.



Rysunek 50. Przykładowe symulowane sygnały uzyskiwane w spektroskopii CLaDS linii metanu przy $6057,1 \text{ cm}^{-1}$ (1000 ppm, 0,9 m) **(a)** demodulacja amplitudy (czarny) – widoczne na tle widmo absorpcji (czerwony); **(b)** demodulacja częstotliwości – pozbawione tła widmo dyspersji (różowy).

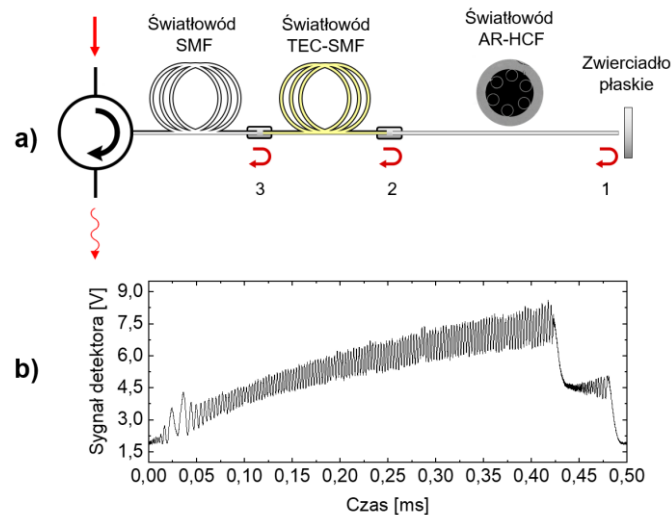
to naturalnie sygnał ze znacznym tłem, które musi zostać usunięte. Dla porównania, demodulacja częstotliwości dudnienia w warunkach zrównania ramion ($\Delta L = 0$) pozwala uzyskać pozbawione tła widmo dyspersji, które jest proporcjonalne do pierwszej pochodnej współczynnika załamania po częstotliwości kołowej. Na [Rysunku 50b](#) częstotliwość na osi pionowej liczona jest względem częstotliwości nośnej ω_a (częstości pracy modulatora AOM) [146,147].

Po swojej pierwotnej demonstracji w 2010 r., spektroskopia CLaDS została wkrótce zaprezentowana w wielu nowych wariantach, m. in.: z modulacją długości fali, aby zwiększyć czułość poprzez zawężenie pasma detekcji podobnie jak ma to miejsce w technice WMS (ang. *chirp-modulated chirped laser dispersion spectroscopy*, CM-CLaDS) [148] oraz w wersji z heterodynowaniem przy użyciu modulatora elektrooptycznego (EOM) generującego nie jedno, a dwa pasma boczne (ang. *heterodyne-enhanced CLaDS*), co pozwoliło na usuwanie wspólnego szumu fazowego [149]. Ciekawą demonstracją była również spektroskopia dyspersyjna CLaDS w konfiguracji różnicowej (DODiS), w której otrzymywany sygnał jest proporcjonalny do różnicy sygnałów dyspersyjnych w dwóch ramionach interferometru, dzięki czemu można np. rozdzielić nakładające się na siebie widma [150].

5.1.2. Światłowodowy odbiciowy układ do heterodynowej detekcji metanu w bliskiej podczerwieni metodą DAS oraz CLaDS

Celem badań przedstawionych w tym podrozdziale było opracowanie techniki pomiarowej pozwalającej wykorzystać światłowód antyrezonansowy z pustym rdzeniem w czujniku pracującym w konfiguracji odbiciowej. Czujniki takie były wcześniej proponowane w literaturze naukowej w latach 2010-2011 z wykorzystaniem światłowodów z fotoniczną przerwą wzbronioną [151] oraz osłabionym sprzężeniem (typu Kagomé) [152,153]. Zasadniczym problemem tych rozwiązań był fakt, iż światło odbijające się od granicy pomiędzy konwencjonalnym światłowodem a HCF oraz powierzchnią odbijającą (typowo używano pokrytych warstwą metaliczną światłowodów SMF) tworzy na długości HCF etalon, który utrudnia pomiary spektroskopowe gazów ze względu na obecność silnych prążków interferencyjnych w mierzonych sygnałach absorpcyjnych. Z tego powodu w demonstracji [151] zaprezentowano raczej możliwość wykonania spektroskopii niż pełnoprawny scharakteryzowany czujnik, a w [152,153] wykorzystano spektroskopię nasyconej absorpcji w HCF wypełnionym czystym acetylenem pod ciśnieniem ok. 0,5 bar. W celu wykonania praktycznych pomiarów spektroskopowych śladowych ilości gazów w ciśnieniach zbliżonych do atmosferycznego problem prążków interferencyjnych musiał zostać rozwiązany.

Aby zwiualizować ten problem, rozważmy układ zaprezentowany na [Rysunku 51a](#), składający się z cyrkulatora światłowodowego, fragmentu jego włókna jednomodowego (SMF), światłowodu z rozszerzonym termicznie rdzeniem (TEC-SMF), włókna antyrezonansowego AR-HCF oraz umieszczonego za nim zwierciadła (laser i detektor nie są pokazane). W układzie tym światło odbić może się aż od trzech powierzchni: granicy między SMF, a TEC-SMF (oznaczenie „3” na [Rysunku 51a](#)); granicy między TEC-SMF, a AR-HCF („2”); zwierciadła („1”). Skutkować będzie to interferencją fal odbitych oraz prążkami w sygnałach absorpcyjnych obserwowanych w klasycznej spektroskopii TDLAS. Przykładowy zmierzony skan DAS dla światłowodu wypełnionego powietrzem zaprezentowano na [Rysunku 51b](#). Amplituda tych prążków, nawet przy użyciu włókna TEC-SMF z warstwą przeciwoodbiciową dla długości fali lasera 1651 nm jest bardzo duża, jako że odbicia te są dość silne (szczególnie „1” – od powierzchni zwierciadlanej), co uniemożliwia wykonanie pomiarów spektroskopowych. W układzie występują również odbicia wielokro-

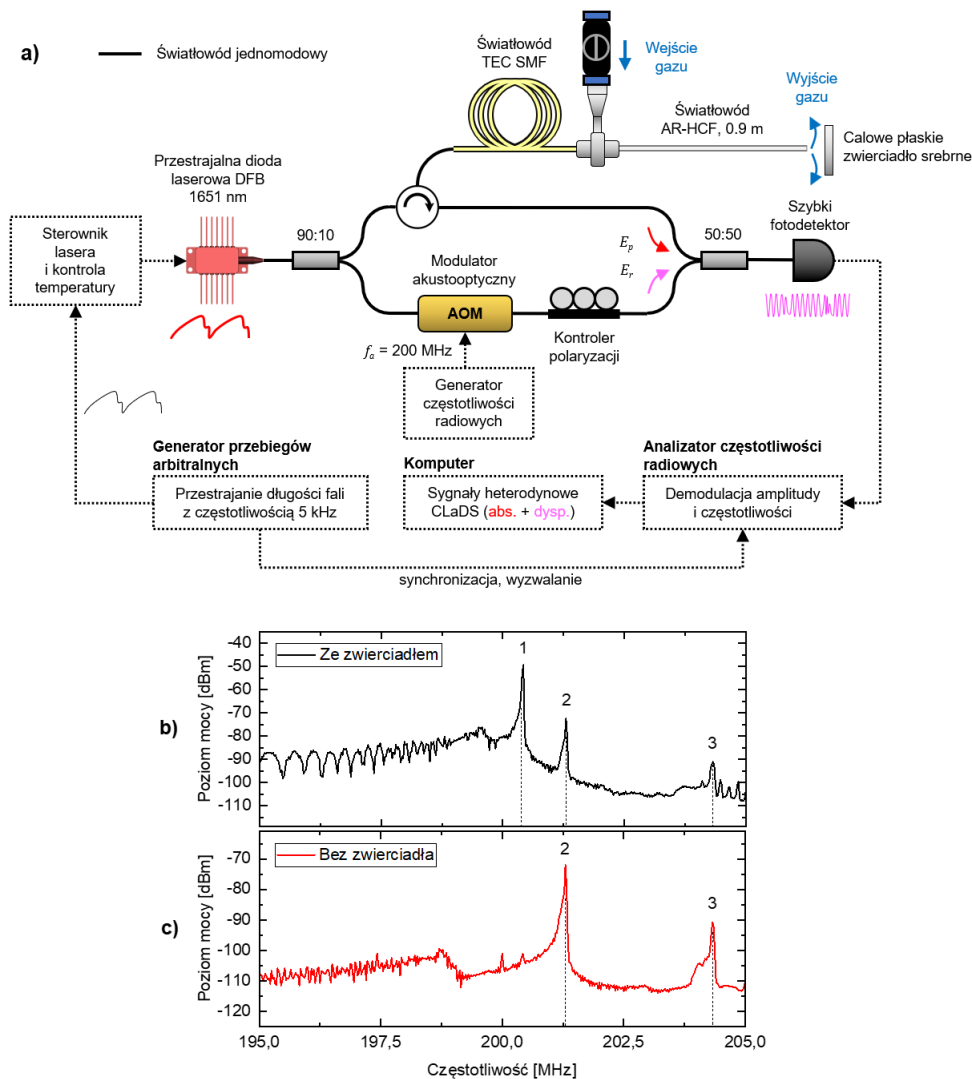


Rysunek 51. (a) Przykładowa realizacja światłowodowego układu odbiciowego do laserowej detekcji gazów w AR-HCF metodą TDLAS (laser i detektor nie pokazane); **(b)** prążki interferencyjne w skanie TDLAS o amplitudzie uniemożliwiającej przeprowadzenie pomiarów spektroskopowych.

tne, np. „1-2-1”, „1-3-1”, itp., lecz ze względu na stosunkowo duże straty przy przejściach do i z AR-HCF, ich wpływ można pominąć.

Rozwiązaniem pozwalającym na pokonanie tego problemu było zastosowanie heterodynowej spektroskopii absorpcyjnej oraz dyspersyjnej (o wspólnych podstawach ze spektroskopią CLaDS), która, zgodnie ze wzorem (71), umożliwia zakodowanie odbić z różnych części interferometru (różnych ΔL) na różnych częstotliwościach dudnienia. Podobne podstawy wykorzystują takie techniki jak reflektometria optyczna w dziedzinie częstotliwości (ang. *optical frequency domain reflectometry*, OFDR) [154], czy interferometria skanowania częstotliwości (ang. *frequency scanning interferometry*, FSI) [155]. Dzięki demodulacji danej częstotliwości w wąskim paśmie możliwe jest uzyskanie informacji spektralnej z wybranego odbicia w układzie, przy jednoczesnej filtracji wpływu odbić z innych miejsc układu, które zakodowane są na innych częstotliwościach.

Schemat układu eksperymentalnego światłowodowego czujnika metanu w konfiguracji odbiciowej przedstawiono na [Rysunku 52a](#). Jako źródło wykorzystano diodę laserową z DFB emitującą przy 1651 nm (NTT Electronics, mod. NLK1U5FAAA), którą przestrajano z częstotliwością 5 kHz sygnałem o przebiegu wygenerowanym przez generator przebiegów arbitralnych (GPA). Typowo używany do przestrajania diod sygnał rampy zdecydowano się zmodyfikować, aby wydłużyć maksymalnie zakres liniowego przestrajania długości fali lasera, co było istotne z punktu widzenia metody pomiarowej, ponieważ aby utrzymać częstotliwość dudnienia danego odbicia w wąskim pasmie demodulacji, szybkość przestrajania S_ω lasera musi być stała (lub kwazi-stała) w czasie. Światło lasera dzielone było następnie na dwie wiązki, z których pierwsza (~90%) kierowana była do cyrkulatora, a z niego do układu odbiciowego z AR-HCF (mod. AF6A/1) o długości 0,9 m identycznego jak ten przedstawiony na [Rysunku 51a](#), lecz wyposażonego w przyłącze gazu. Fale odbite w ramieniu pomiarowym (E_p) spotykały się z lokalnym oscylatorem z ramienia referencyjnego (E_r) w sprzęgaczu światłowodowym. Fala E_r przesunięta była w dziedzinie częstotliwości o 200 MHz przez modulator akustooptyczny (Gooch-Housego, mod. T-M200-0.1C2J-3-F2P). W celu dopasowania polaryzacji interferujących wiązek użyto światłowodowego kontrolera polaryzacji. Wiązki prowadzone były następnie na szybki fotodetektor InGaAs (Thorlabs, mod. PDA10CS2). Elektroniczny sygnał dudnienia prowadzony był następnie do analizatora częstotliwości radiowych, który służył do obserwacji widm, a także do demodulacji amplitudy oraz częstotliwości dudnienia na częstotliwości odpowiadającej odbiciu od zwierciadła. Częstotliwość tę (200,425 MHz) zidentyfikowano na podstawie pomiaru widma w szerokim zakresie w dwóch przypadkach: gdy do światłowodu AR-HCF dostawione było zwierciadło ([Rysunek 52b](#)), oraz gdy zwierciadło zostało tymczasowo usunięte ([Rysunek 52c](#)).



Rysunek 52. (a) Układ eksperymentalny do laserowej detekcji metanu na $6057,1 \text{ cm}^{-1}$ w konfiguracji odbiciowej; widmo częstotliwości dudnienia na detektorze, gdy do czoła światłowodu AR-HCF dostawione było zwierciadło **(b)**, oraz gdy zwierciadło zostało usunięte **(c)**.

Postać widm przestawionych na [Rysunkach 52b-c](#) związana jest ściśle z prawami rządzącymi techniką CLaDS. Jako, że w ramieniu pomiarowym nie występuje jeszcze próbka gazu o dyspersji $n(\omega)$ (zatem $dn/d\omega = 0$), częstotliwości występujące w sygnale dudnienia dane są wzorem:

$$f_{d_i}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(\omega_a + \frac{S_\omega \Delta L_i}{c} \right), \quad (73)$$

gdzie: f_{d_i} – częstotliwość dudnienia od i -tego odbicia; ΔL_i – różnica dróg optycznych dla i -tego odbicia, $i = 1, 2, 3$. Uwzględnijmy również następujące parametry pracy układu pomiarowego:

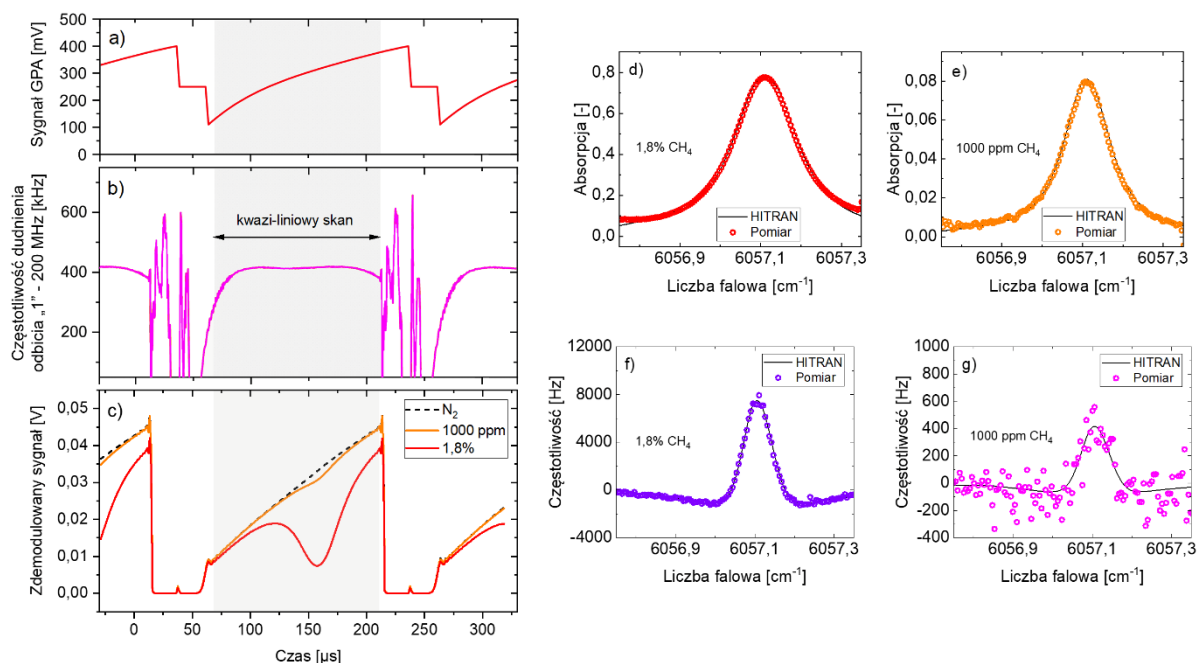
- częstotliwość pracy modulatora akustooptycznego, która nazwana może być częstotliwością bazową $\omega_a = 2\pi f_a$ ($f_a = 200 \text{ MHz}$);
- odległościami na których następują kolejne odbicia w układzie ΔL_i , ściśle związanymi z długościami i materiałem, z którego wykonane są rdzenie światłowodów (przy ocenie różnicy dróg optycznych niezbędne jest uwzględnienie współczynnika załamania: ok. 1,45 dla SMF oraz 1 dla HCF);
- znakiem oraz wartością szybkości skanowania lasera S_ω .

Jako, że dwa pierwsze parametry są stałe, decydujący wpływ ma szybkość skanowania S_ω . Jak wspomniano wcześniej, laser przestrajany był „w górę” i „w dół” za pomocą sygnału o przebiegu arbitralnym, aby zapewnić liniowe przestrajanie długości fali przy skanie „w górę”. Podczas tego skanu możliwa jest obserwacja pików związanych z odbiciami w układzie („1”, „2”, „3”, częstotliwości $>200 \text{ MHz}$), gdyż dudnienia na tych częstotliwościach mają stałą pozycję mieszczącą się w pasmie detekcji (20 MHz).

Natomiast podczas skanu „w dół” S_ω przyjmuje wartości znacznie większe, w dodatku przeciwnego znaku, dlatego piki występują na częstotliwościach znacznie mniejszych niż 200 MHz, w dodatku na niestałych w czasie pozycjach (ze względu na nieliniową prędkość przestrajania w czasie skanu „w dół”). Dlatego też dla częstotliwości <200 MHz dudnienia nie są widoczne. Zauważyć również można, że piki „1”, „2”, „3” ustawione są tak, że odbiciu od zwierciadła (a więc najdalszego punktu ramienia odbiciowego) odpowiada częstotliwość najbliższa częstotliwości bazowej. Tłumaczy to fakt, iż ramię referencyjne ma długość większą niż ta ramienia pomiarowego (odbiciowego) interferometru, a więc ΔL_1 ma wartość najmniejszą, a ΔL_3 – największą.

W celu wykonania pomiarów spektroskopowych światłowodów AR-HCF wypełniono skalibrowanymi mieszaninami CH_4 o stężeniach 1000 ppm oraz 1,8% w syntetycznym powietrzu (20,9% O_2 zbalansowane N_2). Aby z sygnału dudnienia, którego widmo częstotliwości przedstawiono na [Rysunku 52b](#) uzyskać sygnał pochodzący tylko od odbicia „1”, pozbawiony wpływu pozostałych odbić, należy dokonać demodulacji w wąskim paśmie (625 kHz) na częstotliwości piku „1” (200,425 MHz), którą można nazwać częstotliwością nośną. Dla każdego pomiaru rejestrowano 5000 skanów, co przy częstotliwości przestrajania 5 kHz dawało efektywny czas akwizycji 1 s. Na [Rysunkach 53a-c](#) przedstawiono trzy sygnały kluczowe dla wykonywanych pomiarów: (a) sygnał z generatora przebiegów arbitralnych, który używany był do kwazi-liniowego przestrajania diody laserowej; (b) pomiar częstotliwości dudnienia odbicia „1” względem częstotliwości bazowej AOM ($f_a = 200$ MHz), który jest *de facto* pomiarem liniowości przestrajania diody, gdyż stała wartość częstotliwości dudnienia świadczy o stałej wartości szybkości przestrajania S_ω ; (c) przykładowe zdemodulowane sygnały amplitudy dudnienia dla dwóch mieszanek metanu oraz próbki referencyjnej – czystego azotu. Szarym tłem zaznaczono zakres, w którym laser przestrajany był kwazi-liniowo, a wartość częstotliwości dudnienia mieściła się w pasmie demodulacji, dzięki czemu w tym zakresie czasu skanu możliwa była akwizycja sygnałów absorpcyjnych i dyspersyjnych. Przykładowe widma absorpcyjne dwóch mieszanek metanu (1,8% oraz 1000 ppm) uzyskane na podstawie sygnałów z [Rysunku 53c](#) przedstawiono na [Rysunkach 53d-e](#). Na [Rysunkach 53f-g](#) z kolei zaprezentowano zmierzone widma dyspersyjne dla tych samych mieszanek.

Warto nadmienić, że rejestrowane sygnały absorpcyjne i dyspersyjne są wolne od jakiegokolwiek obecności prążków od interferencji fal odbitych na granicach światłowodów SMF i AR-HCF. Oznacza to, że detekcja heterodynowa w spektroskopii absorpcyjnej i dyspersyjnej umożliwia przeprowadzenie pomiarów w konfiguracji odbiciowej niedostępnej dla klasycznej spektroskopii TDLAS. Informacje o właściwościach absorpcyjnych i dyspersyjnych zmierzonych próbek gazów wykazują dobrą zgodność



Rysunek 53. (a) Sygnał generatora przebiegów arbitralnych (GPA) używany do przestrajania lasera; (b) częstotliwość dudnienia od odbicia „1” w funkcji czasu skanu z zaznaczonym czasem kwazi-liniowego przestrajania lasera (AR-HCF wypełniony powietrzem); (c) sygnał zdemodulowanej amplitudy w funkcji czasu skanu dla trzech mieszanin gazów; (d-e) profile absorpcji linii metanu dla 1,8% oraz 1000 ppm uzyskane na podstawie zdemodulowanej amplitudy; (f-g) profile dyspersji linii metanu dla 1,8% oraz 1000 ppm – zdemodulowana częstotliwość (odjęto składową stałą zw. z różnicą długości ramion interferometru).

z modelami na podstawie bazy HITRAN. Zauważalna jest większa czułość spektroskopii absorpcyjnej w stosunku do dyspersyjnej, co widoczne jest w porównaniu stopnia dopasowania danych pomiarowych do symulacji na [Rysunkach 53e](#) oraz [g](#). Stosunek sygnału do szumu (SNR) w spektroskopii dyspersyjnej mógłby zostać zwiększony przy spełnieniu kilku wymagań kluczowych do optymalnej pracy układu:

- Zapewnienie liniowego przestrajania lasera w najszerszym możliwym zakresie skanu: stała wartość S_ω podczas całego skanu gwarantuje brak dystorsji widma dyspersji oraz stałą składową pochodzącą od niezrównanych ramion interferometru (patrz poniżej). Dla wielu półprzewodnikowych źródeł laserowych jest to jednak nietrywialne i wymaga nierzadko rozbudowy układu optycznego i/lub ścisłej kontroli nad laserem w pętli sprzężenia zwrotnego [156,157]. Większa stabilność S_ω umożliwiłaby również zawężenie pasma demodulacji, co dodatkowo obniżyłoby poziom szumu.
- Zrównanie ramion interferometru dla odbicia „1”: Zapewnienie $\Delta L_I = 0$ eliminuje kwazi-stałą składową w sygnałach dyspersyjnych pochodzących od drugiego członu równania (71) (została ona usunięta w prezentacji wyników na [Rysunkach 53f-g](#)). Ponadto, w warunkach zrównanych ramion ogranicza się znacząco poziom szumu fazowego w widmach dyspersyjnych.

Istotną zaletą układu zaprezentowanego w tej części rozprawy jest fakt, iż dzięki konfiguracji odbiciowej i dwukrotnemu przejściu światła przez światłowód z pustym rdzeniem efektywna droga optyczna, na której zachodzi oddziaływanie światła z materią jest dwukrotnie większa niż w klasycznej konfiguracji transmisyjnej, co korzystnie wpływa na czułość detekcji oraz pozwala na używanie krótszych włókien HCF, co pozwala uzyskać krótszy czas odpowiedzi czujnika.

Czujnik zbudowany na potrzeby tej demonstracji był układem prototypowym mającym na celu pokazanie, że heterodynowa detekcja sygnału może posłużyć do eliminacji negatywnych konsekwencji użytkowania światłowodów HCF w konfiguracji odbiciowej. W przyszłych pracach planowane są usprawnienia, które pozwolą na rozwinięcie pełnego potencjału tego rozwiązania, polegające na wykonaniu zminiaturyzowanej wersji końcówki czujnikowej włókna AR-HCF z użyciem mikrozwierciadła naparowanego na kilkumilimetrowy kawałek światłowodu SMF. Na końcówce włókna antyrezonansowego planuje się również wykonać kilka otworów za pomocą skupionej wiązki jonowej (ang. *focused ion beam*, FIB) tak, aby nie uszkodzić kapilar płaszczowych. Tak wykonany sensor, wyposażony w pompę próżniową do zasysania gazu do środka włókna AR-HCF, będzie mógł służyć w zastosowaniach endoskopowych do pomiarów spektroskopowych gazów *in-situ* w ciężko dostępnych zakamarkach urządzeń lub jamach ciał istot żywych.

Prace badawcze opisane w tym podrozdziale zostały opublikowane w postaci artykułu w czasopiśmie *Journal of Lightwave Technology* w 2023 r. [147].

5.1.3. Dyspersyjna spektroskopia różnicowa tlenu w świetle widzialnym w celu detekcji nieabsorbujących gazów w powietrzu

Spektroskopia dyspersyjna CLaDS w konfiguracji różnicowej (ang. *differential optical dispersion spectroscopy*, DODiS) jest wariantem pozwalającym na pomiar różnicy faz wywołanej propagacją światła w dwóch komórkach z gazem o tej samej długości umieszczonych w dwóch ramionach interferometru Macha-Zehndera. Dzięki analizie zarejestrowanych widm dyspersyjnych możliwe jest ocenienie, w której komórce stężenie gazu jest wyższe lub niższe i o ile, a w przypadku równych stężeń, metoda ta daje sygnał zerowy. Dzięki temu DODiS może znaleźć zastosowanie w pomiarach takich jak wykrywanie spadku lub wzrostu stężenia gazu w stosunku do komórki referencyjnej lub spektroskopia gazu X w obecności gazu Y bez wpływu tego drugiego na kształt mierzonej linii gazu X [150].

Aby przeanalizować pochodzenie sygnałów mierzonych w spektroskopii DODiS można posłużyć się podobnym formalizmem, co przy wyprowadzeniach dla spektroskopii CLaDS [146], lecz uwzględniając, że w ramieniu referencyjnym również umieszczona jest komórka z gazem o długości L_k . Sprawia to, że równanie (71), opisujące zależność chwilowej częstotliwości dudnienia od częstości optycznej $f(\omega)$ przybiera postać:

$$f_d(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[\omega_a + \frac{S_\omega \Delta L}{c} + \frac{S_\omega L_k}{c} \omega \left(\left. \frac{dn_2}{d\omega} \right|_\omega - \left. \frac{dn_1}{d\omega} \right|_\omega \right) \right], \quad (74)$$

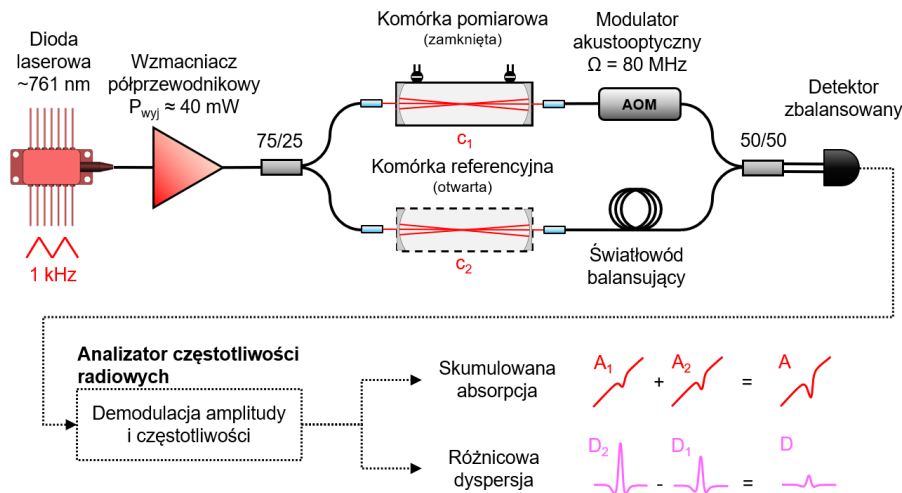
gdzie $n_1(\omega)$ oraz $n_2(\omega)$ to współczynniki załamania próbek gazów w komórkach odpowiednio 1 oraz 2. Nazwa „komórka pomiarowa” oraz „komórka referencyjna” poniekąd traci sens w sytuacji, gdy każde z dwóch ramion interferometru może zostać użyte do danej roli. Amplituda dudnienia jest z kolei zależna od sumarycznej absorpcji w obydwu ramionach:

$$A_d(\omega) = 2A_{01}A_{02} \cdot e^{-\frac{[\alpha_1(\omega)+\alpha_2(\omega)]L_k}{2}}, \quad (75)$$

gdzie $\alpha_1(\omega)$ oraz $\alpha_2(\omega)$ to współczynniki absorpcji próbek gazów w komórkach odpowiednio 1 oraz 2. Kompletnie wyprowadzenie zależności zostało zawarte w dodatku do publikacji [150].

W prezentowanym badaniu własności różnicowej spektroskopii dyspersyjnej wykorzystane zostały do monitorowania zmian w stężeniu tlenu w powietrzu, które wykorzystane mogą być do wykrywania obecności nieabsorbujących gazów takich jak np. azot lub wodór. Tlen jest drugim co do stężenia gazem składowym powietrza, który jednocześnie może zostać wykryty metodami spektroskopii w podczerwieni. Obecność nieabsorbującego gazu w badanej próbce skutkuje wypieraniem z niej tlenu, co możliwe jest do wykrycia metodą DODiS, dzięki umieszczeniu w jednym z ramion komórki referencyjnej z atmosferycznym stężeniem tlenu (ok. 20,9%). DODiS jest techniką idealnie przystosowaną do zaproponowanego pomiaru, ponieważ daje zerowy sygnał w warunkach identycznej koncentracji tlenu w komórkach 1 i 2, a znak sygnału jest taki jaki znak różnicy stężeń $c_2 - c_1$. Dodatkową zaletą spektroskopii dyspersyjnej jest jej potwierdzona bardzo dobra liniowość dla próbek o dużej absorpcji ($A > 0,5$), dla których nie jest spełniony warunek liniowości prawa Lamberta-Beera [158], co z kolei umożliwia pracę czujnika w zakresach silnych absorpcji/dispersji z użyciem komórek wielokrotnych przejść, dzięki czemu możliwe jest wykrywanie niewielkich zmian stężenia tlenu.

Układ eksperymentalny do różnicowej spektroskopii dyspersyjnej tlenu przedstawiono na [Rysunku 54](#). Jako źródło wykorzystano przestrajalną diodę laserową DFB (Sacher Lasertechnik, mod. DFB-760-006-BFY-FC) emitującą przy 761 nm, którą użyto do skanowania jednej z najsilniejszych linii absorpcyjnych tlenu w tym zakresie zlokalizowaną na $13142,56 \text{ cm}^{-1}$. Jako, że diody pracujące w tym zakresie potrafią zapewnić jedynie ok. 5 mW mocy optycznej, ze względu na konstrukcję układu, dioda musiała być wzmocniona za pomocą półprzewodnikowego wzmacniacza światłowodowego (Thorlabs, mod. BOA785S), który zapewniał ok. 40 mW mocy wyjściowej. Światło dzielone było następnie pomiędzy ramiona interferometru w stosunku ok. 75:25, z czego większa część prowadzona była do zamkniętej szczelnie komórki pomiarowej, którą napełniano badaną mieszaniną gazów. Druga komórka pozostawała otwarta i służyła jako pomiar referencyjny, gdyż stężenie tlenu w niej było stałe i równe stężeniu atmosferycznemu. Komórki stanowiły dwie identyczne komórki wielokrotnych przejść Heriotta o efektywnej długości ok. 36 m, z dwucalowymi sferycznymi zwierciadłami wklęsłymi o ogniskowej 200 mm, z których przednie (z otworem wejściowo-wyjściowym¹¹) wykonane było ze złota, a tylne (bez otworu) – ze srebra. Według producenta, wartości współczynnika odbicia na zwierciadłach dla długości fali 761 nm wynosiły odpowiednio 94,1% oraz 95,3% dla zwierciadła złotego oraz srebrnego. Światło wychodzące z komórki pomiarowej przechodziło przez modulator akustooptyczny, który przesuwiał częstotliwość wiązki o 80 MHz. W drugim ramieniu natomiast dołożono światłowód o długości ok. 2 m,

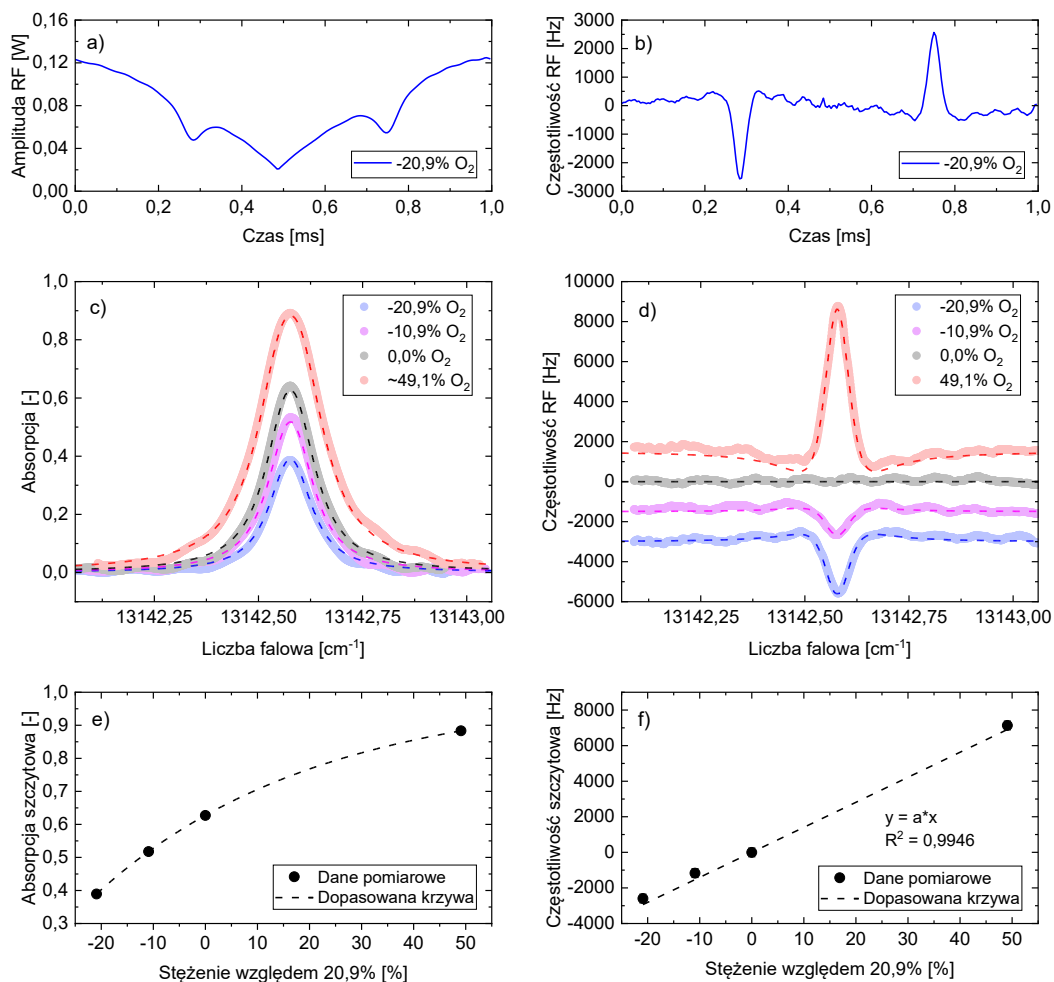


Rysunek 54. Układ pomiarowy do różnicowej spektroskopii dyspersyjnej tlenu w celu wykrywania nieabsorbujących gazów w powietrzu.

¹¹ Na schemacie na [Rysunku 54](#) przedstawiono komórki MPC inaczej, w rzeczywistości wejście i wyjście komórki znajdowało się z tej samej strony.

który balansował długość ramion interferometru z dokładnością do kilku centymetrów. Wiązki pomiarowa i referencyjna interferowały w sprzęgaczu 50:50, skąd trafiały do czułego zbalansowanego detektora (Thorlabs, mod. PDB415A-AC). Sygnał dudnienia na częstotliwości 80 MHz trafiał do analizatora częstotliwości radiowych, który dokonywał demodulacji amplitudy oraz częstotliwości z pasmem 150 kHz. W rezultacie, uzyskiwano sumacyjne widma absorpcyjne oraz różnicowe widma dyspersyjne, służące do wykrywania zmian w stężeniu tlenu w komórce pomiarowej.

W celu demonstracji pracy systemu wykonano pomiary absorpcyjne oraz dyspersyjne dla czterech różnych mieszanek gazów umieszczonych w zamkniętej komórce pomiarowej: azotu (0% O₂), skalibrowanej mieszanki 10% O₂ w azocie, powietrza (20,9% O₂) oraz stężonej mieszanki tlenu (ok. 70% O₂). Ze względu na różnicowy charakter metody pomiaru dyspersji, w legendzie [Rysunku 55](#) oznaczono je jako stężenia liczone względem atmosferycznego tlenu (20,9%), zatem odpowiednio: -20,9% dla azotu, -10,9% dla mieszanki 10% O₂, 0% dla powietrza oraz ~49,1% dla mieszanki ~70% O₂. Na [Rysunkach 55a-b](#) przedstawiono przykładowe sygnały absorpcyjne oraz dyspersyjne (zdemodulowaną amplitudę i częstotliwość), uzyskane gdy komórka pomiarowa wypełniona była azotem (-20,9%), podczas przestrajania diody laserowej sygnałem trójkątnym o częstotliwości 1 kHz. Na przebiegach widoczny jest pojedynczy skan „w dół”, po którym następuje skan „w górę”, które rozróżnia znak szybkości przestrajania lasera S_{ω} . Dlatego też dwa kolejne sygnały dyspersyjne na [Rysunku 55b](#) są przeciwnego znaku. Brak składowej stałej jest świadectwem precyzyjnego zrównania ramion co do milimetrów, co osiągnięto dzięki dobraniu światłowodów do pożądanej długości oraz umieszczeniu jednego z kolimatorów komórki referencyjnej na stoliku ze śrubą mikrometryczną. Mimo iż komórka pomiarowa była wypełniona niepo-



Rysunek 55. Rejestrowane sygnały absorpcyjne **(a)** oraz dyspersyjne **(b)** dla komórki pomiarowej wypełnionej azotem (stężenia O₂ liczone są względem atmosferycznego: 20,9%) – skan „w dół” oraz „w górę”; widma absorpcyjne **(c)** oraz dyspersyjne **(d)** zmierzone dla czterech mieszanek tlenu wraz z przebiegami symulowanymi na podstawie bazy danych HITRAN (w widmach dyspersyjnych dodano przesunięcie w pionie dla czytelności); **(e)** nieliniowa zależność absorpcji szczytowej oraz **(f)** liniowa zależność częstotliwości szczytowej w widmach dyspersyjnych względem stężenia tlenu.

chlaniającym azotem, wciąż widoczna jest na [Rysunku 55a](#) absorpcja komórki referencyjnej wypełnionej powietrzem. Widma absorpcyjne oraz dyspersyjne uzyskane dla czterech mieszanek przedstawiono razem z symulowanymi przebiegami tych sygnałów (linie przerywane) na [Rysunkach 55c-d](#). W symulacjach widm absorpcyjnych uwzględniono średnie wartości współczynników absorpcji gazów z dwóch komórek, zgodnie ze wzorem (75). Symulowane widma dyspersyjne uzyskano zgodnie z zależnością (74) w oparciu o profile współczynnika załamania mieszanek gazów uzyskane na podstawie relacji Kramersa-Kroniga z ich współczynnika absorpcji. W widmach dyspersyjnych widoczna jest wyraźnie zmiana znaku obserwowana, gdy stężenie tlenu w komórce pomiarowej zmienia się z mniejszego niż atmosferyczne (-20,9%, -10,9%) na większe (~49,1%).

W celu zwiększenia czułości różnicowego detektora tlenu zastosowano komórki wielokrotnych odbić o długości drogi optycznej ok. 36 m. Z tego względu mierzone wartości szczytowe absorpcji były dla mierzonych mieszanek tlenu stosunkowo wysokie (ok. 0,4-0,9). Naturalnie, w tym reżimie prawo Lamberta-Beera nie jest już liniowe, czego dowód zaobserwować można na [Rysunku 55e](#). Przewagą metody pomiaru dyspersji jest bardzo dobra liniowość względem stężenia tlenu w komórce pomiarowej, jak pokazano na [Rysunku 55f](#). Jest to niezwykle istotna właściwość przy pomiarach w szerokim zakresie stężeń – tu zaprezentowano pomiar w zakresie od zera do ok. 70% (w komórce pomiarowej) – aż 700 000 ppm.

Pewną niedogodnością zaobserwowaną podczas pomiarów różnicowych tlenu była obecność silnych prążków interferencyjnych w mierzonych sygnałach absorpcyjnych oraz dyspersyjnych. Ich obecność jest dobrze zauważalna na [Rysunku 55b](#). Jako ich źródło zidentyfikowano etalon Fabry-Pérot powstały na elementach modulatora akustooptycznego. Prążki mają okres porównywalny do szerokości linii absorpcyjnej, dlatego ich usuwanie metodami obróbki numerycznej jest utrudnione. Strategią eksperymentalną, którą można by w tym przypadku zastosować jest uśrednianie sygnału połączone z wymuszonym dryfem prążka na skutek np. zmiany temperatury.

Podsumowując, w przypadku zaprezentowanego układu do pomiaru ubytku, bądź nadmiaru tlenu w powietrzu, detekcja heterodynowa daje pewne korzyści w postaci umożliwienia przeprowadzenia takiego pomiaru metodą różnicową DODiS. W takiej konfiguracji, w przypadku zrównania stężeń tlenu w komórkach umieszczonych w ramionach interferometru Macha-Zehndera, uzyskuje się sygnał zerowy, a ewentualna zmiana stężenia w jednej z komórek (pomiarowej) „na minus” i „na plus” powoduje proporcjonalną odpowiedź z uwzględnieniem znaku tej zmiany. Naturalnie, do poprawnego działania układu komórki muszą mieć identyczną długość drogi geometrycznej, a pozostałe elementy ramion interferometru również muszą mieć tę samą łączną długość dróg optycznych. Poza wspomnianą liniowością sygnału w szerokim zakresie stężeń, układy do laserowej detekcji gazów mają pewną dodatkową zaletę w stosunku do technik absorpcyjnych – mianowicie są bardzo odporne na wahania poziomu mocy optycznej docierającej do detektora. Metoda DODiS dziedziczy tę właściwość, co dodatkowo zwiększa jej potencjał w długoterminowych pomiarach [150].

5.2. Nowe metody i konfiguracje pomiarowe w spektroskopii fototermałnej wykorzystujące detekcję heterodynową

5.2.1. Spektroskopia fototermałna gazów (PTS)

Spektroskopia fototermałna (ang. *photothermal spectroscopy*, PTS) jest niebezpośrednią techniką pomiaru właściwości absorpcyjnych analitu dzięki zjawisku termooptycznemu, które polega na zmianie współczynnika załamania substancji wskutek wzrostu temperatury cząsteczek. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego sprawia, że cząsteczki gazu zostają wzbudzone do wyższych stanów energetycznych. Uzyskana w ten sposób energia nie zawsze jednak jest wypromieniowana, a nawet jeżeli tak się dzieje, to energia promieniowania wtórnego jest zazwyczaj niższa od energii promieniowania wzbudzającego, zgodnie z prawem Stokesa. Zdarza się, że wzbudzone cząsteczki relaksują też bezpromieniście, a wówczas cała pochłonięta przez nie energia przetwarzana jest na energię kinetyczną w postaci drgań i rotacji cząsteczek. Z makroskopowego punktu widzenia objawiać się to będzie wzrostem temperatury i ciśnienia gazu [2].

Efekt termooptyczny lub inaczej fototermałny, a więc zmianę współczynnika załamania Δn pod wpływem zmiany temperatury ΔT opisują relacje Clausiusa-Mossottiego [159,160]:

$$\Delta n = \frac{n-1}{T_0} \cdot \Delta T, \quad (76)$$

gdzie: n – początkowa wartość współczynnika załamania, T_0 – początkowa wartość temperatury. Zmianę temperatury wyrazić można jako stosunek dostarczonego ciepła ΔQ oraz pojemności cieplnej C . Ciepło dostarczane jest w wyniku absorpcji A promieniowania wzbudzającego (inaczej pompującego) cząsteczki

gazu o mocy P_p przez czas Δt . Wykrywanie zjawisk fototermalnych wymaga modulacji współczynnika załamania, a więc wiązka pompująca musi być modulowana. Dla częstotliwości modulacji f_m , czas absorpcji w jednym cyklu modulacji wynosi $\Delta t = 1/f_m$. Pojemność cieplna może być wyrażona poprzez iloczyn masy m ogrzewanego gazu oraz ciepła molowego przy stałym ciśnieniu c_p (przy założeniu że objętość ogrzewanego gazu do całkowitej objętości gazu w komórce jest mała). Podsumowując powyższe, zmianę temperatury uzyskaną podczas optycznego pompowania cząsteczek gazu zapisać można jako:

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C} = \frac{AP_p \Delta t}{mc_p} = \frac{AP_p}{\rho V c_p f_m} = \frac{AP_p}{\rho S L c_p f_m}. \quad (77)$$

Dla małych absorpcji założyć można, że absorpcja jest proporcjonalna do długości drogi optycznej: $\alpha = A/L$, gdzie α jest współczynnikiem absorpcji. Z kolei jeżeli wiązka pompująca ma przekrój gaussowski, to przyjmując można, że $S = \pi\omega^2$, gdzie ω – promień przekroju wiązki. Ostatecznie uzyskuje się zmianę współczynnika załamania wywołaną zmianą temperatury w formie [161]:

$$\Delta n = \frac{n-1}{T_0 \rho c_p} \cdot \frac{\alpha P_p}{\pi \omega^2 \cdot f_m}. \quad (78)$$

Dla typowych parametrów układów detekcyjnych wyindukowana w sposób fototermalny zmiana współczynnika załamania gazu jest bardzo mała (rzędu 10^{-12} - 10^{-9}) [162]. W spektroskopii fototermalnej gazów używa się zatem do wykrywania i pomiaru tych niewielkich zmian układów interferometrycznych, dlatego też często metodę tą nazywa się również interferometrią fototermalną (ang. *photothermal interferometry*, PTI). Powszechnie stosowany jest układ interferometru Macha-Zehndera (ang. *Mach-Zehnder interferometer*, MZI) pracujący w konfiguracji pompująco-próbkującej (ang. *pump-probe*) [161]. W układach tych wykorzystuje się dwie wiązki światła: pompującą, której zadaniem jest wzbudzenie efektu fototermalnego w próbce gazu umieszczonej w ramieniu pomiarowym MZI, oraz próbkującą, której zadaniem jest wykrywanie różnicy faz pomiędzy dwoma propagującymi w ramionach wiązkami. Fototermalna zmiana fazy $\Delta\phi$ wiązki próbkującej o próżniowej długości fali λ_0 propagującej przez próbkę dana jest wzorem:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_0} \cdot \Delta n = \frac{n-1}{T_0 \rho c_p} \cdot \frac{2AP_p}{\lambda_0 \omega^2 f_m} \quad (79)$$

Czułość detekcji fototermalnej będzie zależna od najmniejszej wartości modulacji fazy $\Delta\phi_{min}$, którą da się zmierzyć w danym układzie interferometrycznym. Zgodnie z równaniem (79), limit detekcji fototermalnej dla danej próbki gazu wykrywanej na danej długości fali ulepszyć można na kilka sposobów: zwiększając moc wiązki pompującej lub zmniejszając wymiary wiązki albo częstotliwość modulacji.

5.2.2. Światłowody z pustym rdzeniem jako komórki z gazem w spektroskopii fototermalnej

Dwa pierwsze powody z wymienionych powyżej sprawiają, że światłowody z pustym rdzeniem stanowią idealne komórki gazowe do interferometrii fototermalnej. Wypełnione gazami umożliwiają prowadzenie wiązek bardzo wysokiej mocy oraz mikroskopijnych wymiarach poprzecznych. Średnica pola modu podstawowego we włóknach z fotoniczną przerwą wzbronioną potrafi wynosić kilka mikrometrów, podczas gdy w światłowodach antyrezonansowych jest to zwykle kilkadziesiąt mikrometrów. W tych pierwszych zaprezentowano prowadzenie wiązek o mocy ok. 160 W w trybie fali ciągłej (ang. *continuous wave*, CW) na długości fali 1064 nm [163], podczas gdy w światłowodach antyrezonansowych było to nawet 300 W na 1080 nm [164]. Naturalnie, prowadzenie światła nie powodowało uszkodzeń włókien, a skuteczność sprzężenia go z wolnej wiązki do modu podstawowego włókien wynosiła ponad 80%. Te przykłady pokazują ogromny potencjał interferometrii fototermalnej gazów w światłowodach z pustym rdzeniem. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym za użytkowaniem światłowodów hollow-core w PTS/PTI jest niemal idealne przykrycie wiązek pompującej i próbkującej w pustym rdzeniu włókna. W światłowodach tego typu jest to oczywiste, ale w układach otwartych, np. wykorzystujących komórki wielokrotnych przejść, jest to poważana trudność w eksperymencie.

Światłowodowe układy do detekcji gazów techniką interferometrii fototermalnej zaprezentowano między innymi w konfiguracjach Macha-Zehndera [84,165–167], Sagnaca [168,169] oraz Fabry-Pérot [106,170–174]. Dzięki wykorzystaniu różnych włókien z pustym rdzeniem (zarówno PGB-HCF jak i AR-HCF), zaprezentowano detekcję licznych gazów takich jak acetylen (C_2H_2), metan (CH_4), eten (C_2H_4), formaldehyd (HCHO), tlenek węgla (CO), tlenek azotu (NO), tlenek diazotu (N_2O), czy tlen (O_2), w różnych zakresach spektrum elektromagnetycznego od światła widzialnego, poprzez bliską, a na średniej

podczerwieni kończąc. Wspólną cechą wymienionych powyżej czujników jest fakt, iż wykorzystywały one interferometrię homodynową, tzn. obserwowano wynik interferencji wiązek o tej samej częstotliwości optycznej. Układy te cechują się bardzo dużą czułością, lecz są również podatne na drgania mechaniczne oraz akustyczne, dlatego też do poprawnego funkcjonowania homodynowe interferometri fototermałnej, niezależnie od konfiguracji, muszą być stabilizowane. Popularnie stosuje się dwie metody stabilizacji wolnego dryftu fazy: 1) aktywną kompensację długości ramienia referencyjnego za pomocą światłowodu nawiniętego na element piezoceramiczny (ang. *piezoceramic transducer*, PZT) [84] lub 2) aktywne strojenie długości fali wiązki próbującej tak, aby uzyskiwać stabilny wynik interferencji [106]. Metody te, w szczególności 2), cechuje względna prostota i skuteczność w długoczasowej stabilizacji interferometru, pod warunkiem, że układ pomiarowy pracuje w środowisku pozbawionym poważnych zaburzeń. Innymi słowy poprawne funkcjonowanie tych układów ograniczone jest właściwie jedynie do warunków laboratoryjnych [162].

5.2.3. Detekcja heterodynowa jako ulepszenie interferometrii fototermałnej

Rozwiązaniem problemu stabilizacji interferometru fototermałnego może być detekcja heterodynowa. Podobnie jak w przypadku heterodynowej spektroskopii absorpcyjnej i dyspersyjnej zaprezentowanej w poprzednim podrozdziale, kluczowa modyfikacja polega na przesunięciu częstotliwości fali elektromagnetycznej w jednym z ramion interferometru, aby następnie zakodować mierzony sygnał fazowy w fazie dudnienia na częstotliwości różnicowej. W przypadku interferometrów fototermałnych pracujących w konfiguracji *pump-probe*, przesuwa się w dziedzinie częstotliwości wiązkę próbującą, która traktowana jest jako lokalny oscylator. Informacja o fototermałnej różnicy faz $\Delta\phi_{PT}$, wzbudzonej przez modulowaną wiązkę pompującą, przenoszona jest z domeny częstotliwości optycznych do domeny częstotliwości radiowych zgodnie z zależnością:

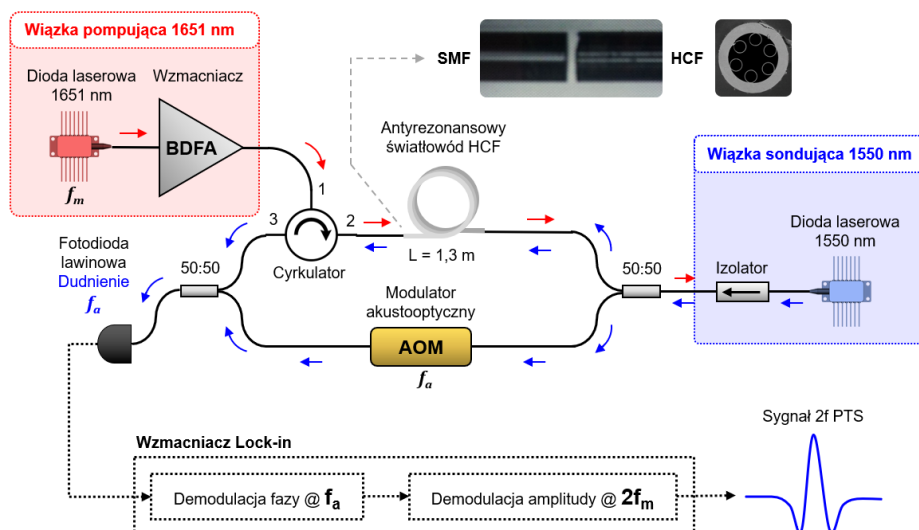
$$I_d \propto A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cdot \cos\left[\omega_a t - \frac{\Delta\phi_{PT} + \Delta\phi_L}{2}\right], \quad (80)$$

gdzie założono, że interferujące wiązki próbujące o amplitudach A_1 oraz A_2 padają na detektor o odpowiedzi kwadratowej względem amplitudy pola elektrycznego, $\omega_a = 2\pi f_a$ oznacza częstość kołową akustooptycznego przesuwacza częstotliwości, a $\Delta\phi_L$ stanowi różnicę faz związaną z różnicą długości dróg optycznych pomiędzy ramionami interferometru. Na parametr ten ma wpływ szereg czynników zewnętrznych (m. in. temperatura, drgania), dlatego też faza ta w ogólności jest zmienną zależną od czasu $\Delta\phi_L(t)$ o dużej losowości. Dlatego też, jak wspomniano wcześniej, w konwencjonalnej konfiguracji homodynowej, gdzie informacja fazowa kodowana jest w natężeniu, faza interferometru musi być stabilizowana, aby pracował on na zboczu prążka interferencyjnego (w kwadraturze). Gdy interferometr ten nie będzie pracował tym punkcie, będzie to powodem dystorsji sygnału, jako że $I \propto \cos(\Delta\phi)$. Przewagą detekcji heterodynowej jest natomiast fakt, iż daje ona bezpośredni dostęp do informacji fazowej po demodulacji sygnału dudnienia. Można tutaj również zastosować dodatkowo detekcję fazoczułą, modulując wiązkę pompującą, podobnie jak w technice WMS, i wykrywać sygnał na drugiej harmonicznej, tzw. 2f PTS. Sygnał ten jest praktycznie wolny od tła związanego z wolnym dryftem fazy $\Delta\phi_L(t)$ i rejestrowany może być w trybie ciągłym bez aktywnej stabilizacji interferometru, co stanowi duże udogodnienie w porównaniu z układami homodynowymi [175,176].

Do demodulacji fazy/częstotliwości dudnienia można użyć analizatora częstotliwości radiowych, bądź odpowiedniego wzmacniacza fazoczułego. W zależności od modulatora akustooptycznego, częstotliwości pracy takich urządzeń mogą być rzędu dziesiątek, bądź setek megaherców, dlatego istotne jest, aby wzmacniacz fazoczuły dysponował odpowiednim zakresem częstotliwości pracy.

5.2.4. Spektroskopia fototermałna metanu w bliskiej podczerwieni z heterodynową detekcją sygnału w światłowodzie AR-HCF

Układ pomiarowy do heterodynowej interferometrii fototermałnej z wykorzystaniem interferometru Macha-Zehndera przedstawiono na [Rysunku 56](#). Laser pompujący stanowiła przestrajalna dioda laserowa DFB emitująca w pobliżu 1651 nm, której promieniowanie było dodatkowo wzmocnione przez wykonany w grupie doktoranta wzmacniacz światłowodowy z włóknem domieszkowanym bizmutem (ang. *bismuth-doped fiber amplifier*, BDFA). Doktorant brał udział przy konstrukcji i charakterystyce wzmacniacza, a także w badaniach wstępnych dotyczących jego zastosowania w spektroskopii modulacji długości fali i spektroskopii fototermałnej [177,178]. Długość fali lasera pompującego dostrojona była do linii CH₄ na 6057,1 cm⁻¹, a jego średnia moc na środku linii wynosiła ok. 10 mW. Po wzmocnieniu przez BDFA pracujący przy największej mocy pompy wzmacniacza (światłowód bizmutowy pompowany był przez wzmocniony



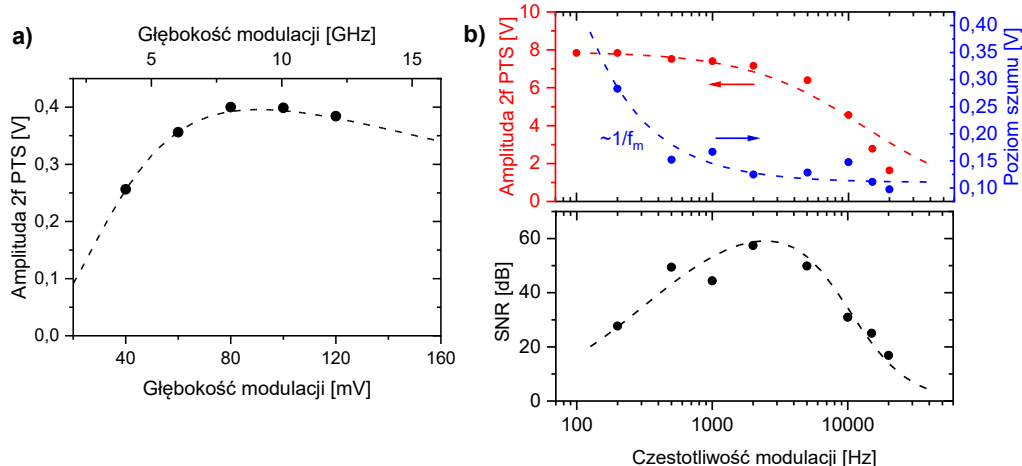
Rysunek 56. Schemat w pełni światłowodowego układu pomiarowego do heterodynej interferometrii fototermałnej metanu w bliskiej podczerwieni, przy użyciu światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem.

laser erbowy o maksymalnej mocy 1.6 W), moc optyczna na 1651 nm wynosiła ok. 160 mW. Wiązka pompująca prowadzona była przez cyrkulator światłowodowy do wypełnionego próbką metanu 1,3-metrowego światłowodu AR-HCF (mod. AF6B/1), który był włóknem tego samego rodzaju, co światłowód zaprezentowany wcześniej do detekcji metanu w średniej podczerwieni (podrozdział 4.1.). Laserem próbującym była dioda laserowa DFB pracująca w paśmie telekomunikacyjnym w pobliżu 1550 nm. W ramieniu pomiarowym wiązki pompująca i próbująca poruszały się w przeciwnych kierunkach, żeby uniknąć oświetlenia detektora niezaabsorbowanym promieniowaniem pompy. W ramieniu referencyjnym umieszczony był modulator akustooptyczny przesuwający częstotliwość propagującej w nim wiązki próbującej o $f_a = 200$ MHz. Dzięki temu na detektorze, którym była szybka fotodioda lawinowa (Thorlabs, model APD430C/M) obserwowano dudnienie na tej częstotliwości. Do demodulacji sygnału wykorzystano szybki wzmacniacz fazoczuły (Zurich Instruments, model UHFLI).

W generacji i analizie sygnału PTS wykorzystano reguły modulacji długości fali oraz detekcję fazoczułą na wyższych harmonicznych opisane wcześniej przy okazji spektroskopii WMS (podrozdział 3.1.2.). Wzmacniacz fazoczuły miał zatem w tym układzie podwójną funkcję: był używany do demodulacji fazy dudnienia na częstotliwości pracy akustooptycznego przesuwnika częstotliwości $f_a = 200$ MHz, a następnie demodulował sygnał amplitudowo na częstotliwości $2 \times f_m$, gdzie f_m – częstotliwość modulacji lasera równa 2.5 kHz. Zabieg ten pozwala nie tylko zwiększyć czułość detekcji dzięki przeniesieniu sygnału do wyższych częstotliwości, podobnie jak przy technice WMS, ale też usunięcie tła od wolnozmiennego dryftu różnicy faz między ramionami interferometru $\Delta\phi_L(t)$.

Na [Rysunku 57a](#) przedstawiono zależność amplitudy sygnału drugiej harmonicznej (tzw. 2f PTS) od głębokości modulacji diody pompującej. Podobnie jak w przypadku WMS, optymalna głębokość modulacji związana jest z szerokością linii absorpcyjnej i równa $2.2v_{FWHM}$, (w tym przypadku ok. 8 GHz), czemu odpowiada wartość międzyszczytowa sinusoidy podawanej na wejście sterownika lasera równa ok. 80 mV. [Rysunek 57b](#) prezentuje natomiast zależność amplitudy sygnału fototermałnego 2f PTS od częstotliwości modulacji. Na górnym wykresie zestawiono spadek poziomu sygnału oraz poziomu szumu wraz ze wzrostem częstotliwości modulacji f_m , a na dolnym – obliczony na ich podstawie stosunek sygnału do szumu (SNR). Obserwacja spadku sygnału fototermałnego po przekroczeniu pewnej wartości częstotliwości spowodowana jest czasem relaksacji termicznej gazu, która ogranicza skuteczność grzania/chłodzenia molekuł oraz pozostaje w zgodzie z modelem zaproponowanym w [170]. Do dalszych eksperymentów stosowano częstotliwość modulacji $f_m = 2,5$ kHz.

Jedną z zalet spektroskopii fototermałnej jest to, że bezpośrednio korzysta ona z wysokiej mocy optycznej źródeł pompujących, co znajduje odzwierciedlenie we wzorze (79). Dzięki temu, układy do spektroskopii fototermałnej gazów pracujące w bliskiej podczerwieni mogą osiągać często porównywalną czułość do ich odpowiedników w średniej podczerwieni (gdzie znajdują się o rzędy wielkości silniejsze pasma absorpcji). Wynika to z faktu, że możliwości wzmacniania promieniowania w bliskiej podczerwieni są znacznie lepsze. Powszechnie stosowaną praktyką jest wykorzystywanie światłowodowych wzmacniaczy erbowych (ang. *erbium-doped fiber amplifier*, EDFA) do detekcji gazów w obszarze telekomunikacyjnego pasma C (okolice 1550 nm), co jednak ogranicza zakres wykrywanych gazów do kilku substancji wykazujących w tym zakresie właściwości absorpcyjne, takich jak np. acetylen (C_2H_2), amoniak

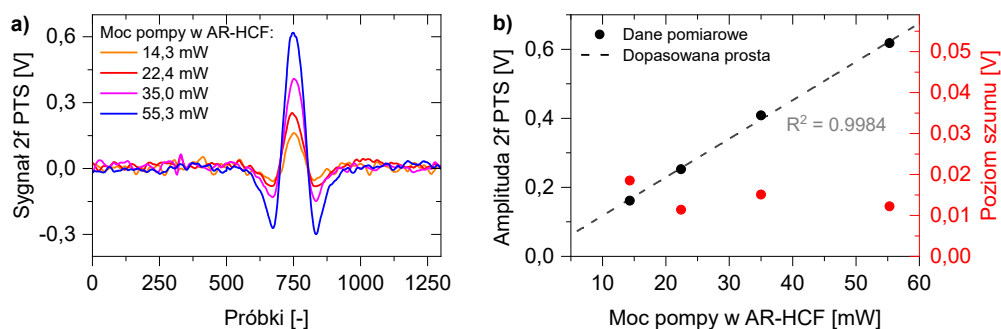


Rysunek 57. (a) Zależność amplitudy sygnału 2f PTS od głębokości modulacji diody pompującej wyrażonej w mV (dolna oś x) oraz GHz (górną oś x); (b) zależność amplitudy sygnału 2f PTS oraz poziomu jego szumu od częstotliwości modulacji diody pompującej oraz wyznaczony na ich podstawie stosunek sygnału do szumu. Przerwane linie reprezentują trend dopasowany krzywą wielomianową lub wymierną.

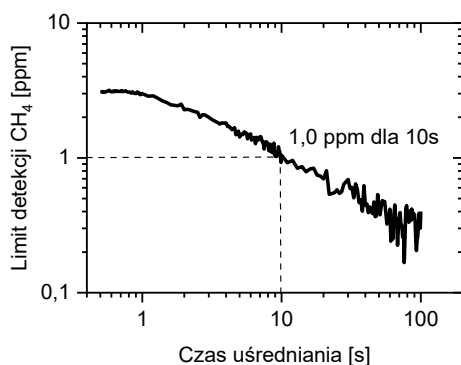
(NH₃) czy cyjanowodor (HCN) [84,104,179]. Detekcja metanu (CH₄) w bliskiej podczerwieni wymaga efektywnego wzmacniania promieniowania z zakresu 1625-1700 nm, gdzie EDFA nie zapewnia już właściwie żadnego wzmocnienia. Rozwiązaniem tego problemu było wykorzystanie wzmacniacza BDFA. Ponieważ pomiarów spektroskopowych dokonywano w rdzeniu włókna AR-HCF, istotnym parametrem wpływającym na skuteczność pompowania cząsteczek metanu był współczynnik sprzężenia mocy wiązki pompującej do włókna HCF. W tym eksperymencie, będącym jednym z chronologicznie pierwszych doświadczeń doktoranta z detekcją gazów w HCF, światłowody nie były połączone na stałe, a jedynie wyjustowane względem siebie za pomocą uchwytów spawarek światłowodowych. Dla odległości 10 μm między włóknem SMF doprowadzającym światło, a AR-HCF, w którym przed pomiarem umieszczana była próbka gazu, uzyskiwano typowo sprzężenie na poziomie ok. 30-40%. Oznacza to, że niestety tylko pewna część wygenerowanej przez wzmacniacz mocy efektywnie przekładała się na wzmocnienie sygnału fotothermalnego.

Na [Rysunku 58a](#) przedstawiono sygnały 2f PTS zarejestrowane dla czterech ustawień mocy pompy. Wartości w legendzie odzwierciedlają spadek mocy optycznej na przejściu z SMF do AR-HCF (wsp. sprzężenia na poziomie 35%). Widoczna jest liniowa zależność amplitudy sygnału fotothermalnego od mocy pompującej, co potwierdza dobre dopasowanie przedstawione na [Rysunku 58b](#). Kluczowy dla działania metody jest fakt, iż poziom szumu utrzymuje się na w przybliżeniu stałym poziomie dla wszystkich mocy pompy. Używając wzmacniacza BDFA można więc wprost zwiększyć czułość sensora metanu, ponieważ dla rosnącego wraz z mocą sygnału i stałego poziomu szumu uzyskuje się proporcjonalny wzrost SNR.

W celu ustalenia limitu detekcji metanu przeprowadzono pomiar długoczasowy na podstawie którego wyznaczono zależność odchylenia standardowego Allana, wyrażonego jako limit detekcji na podstawie wzoru (51). Próbką była mieszanina 85 ppm CH₄ w syntetycznym powietrzu. Wzmacniacz BDFA operował



Rysunek 58. (a) Sygnały 2f PTS zarejestrowane dla czterech mocy pompy po uwzględnieniu strat na wejściu do AR-HCF (skuteczność sprzężenia 35%); (b) liniowa zależność amplitudy sygnału 2f PTS od mocy pompującej przy jednoczesnym zachowaniu szumu na praktycznie niezmiennym poziomie.

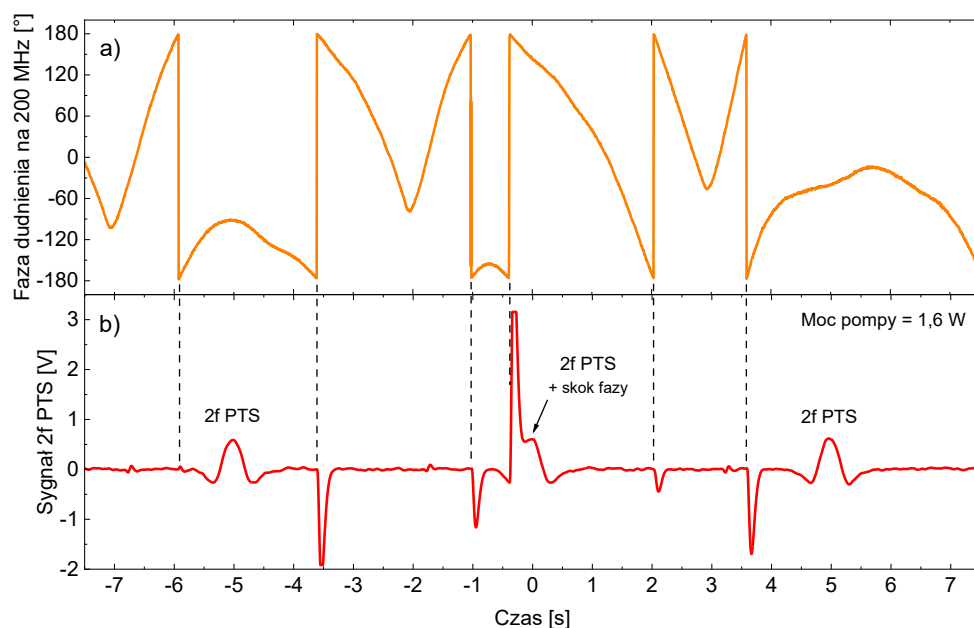


Rysunek 59. Zależność limitu detekcji metanu w zależności od czasu uśredniania w heterodynowym układzie fototermalnym wykorzystującym światłowód AR-HCF.

na najwyższym osiągalnym wzmocnieniu i poziom mocy optycznej na 1651 nm wynosił ok. 60 mW (po uwzględnieniu strat na wejściu do AR-HCF). Wynik pomiaru przedstawiono na [Rysunku 59](#).

Analiza odchylenia Allana pozwala stwierdzić, że zbudowany w pełni światłowodowy układ do heterodynowej spektroskopii fototermalnej metanu w bliskiej podczerwieni jest w stanie wykrywać sygnały dla stężeń do kilku cząsteczek na milion dla kilkusekundowych czasów uśredniania. Dla długości światłowodu 1,3 m jest to czułość porównywalna z osiąganymi światłowodowymi układami absorpcyjnymi pracujących w bliskiej podczerwieni, które zaprezentowano w ciągu kilku ostatnich lat, w których uśrednianie trwa od kilkudziesięciu do stu sekund [92,180]. Jeżeli jednak dopuści się możliwość dłuższego uśredniania sygnału w układzie fototermalnym (rzędu 100 s), limit detekcji sięgnąć może ok. 200-300 ppb, co jest już wynikiem porównywalnym z układami absorpcyjnymi pracującymi w średniej podczerwieni, które wykorzystują podobnej długości światłowody z pustym rdzeniem [130,181]. Jest to niewątpliwie dowód niezwyklej czułości interferometrii fototermalnej, która dzięki użyciu włókien hollow-core, detekcji heterodynowej oraz odpowiednich wzmacniaczy optycznych potrafi, w niektórych przypadkach, dorównywać układom detekcyjnym wykorzystującym najsilniejsze przejścia oscylacyjno-rotacyjne gazów zlokalizowane w średniej podczerwieni.

Opisując badany układ należy jednak zwrócić również uwagę na jego wady. Po pierwsze, jest to układ interferometryczny, a więc jest on czuły na mechaniczne drgania i wahania czynników zewnętrznych (np. temperatury). Zastosowanie interferometrii heterodynowej częściowo zredukowało ten problem poprzez



Rysunek 60. (a) Przebieg czasowy fazy dudnienia na częstotliwości modulatora akustooptycznego w niestabilizowanym interferometrze heterodynowym; (b) Sygnał 2f PTS dla próbki metanu umieszczonej w AR-HCF w tym samym czasie – w momentach zawinięć fazy następują charakterystyczne strzały sygnału 2f PTS, które uniemożliwiają rejestrację w tym czasie.

detekcję sygnałów fototermałnych w fazie dudnienia na częstotliwości pracy akustooptycznego przesuwnika częstotliwości f_a , zamiast w natężeniu światła na zboczu prążka interferencyjnego, jak ma to miejsce w detekcji homodynowej. Dzięki temu przez znaczną część czasu pomiaru detekcja przebiegać może w sposób niezakłócony bez konieczności stabilizacji układu interferometru. Podczas pomiaru występowały jednak pewne nieciągłości w rejestrowanym sygnale 2f PTS, spowodowane „zawijaniem” demodulowanej fazy (tj. przekroczenia wartości $\pm 180^\circ$, ang. *phase wrapping*). W czasie tych krótkich wydarzeń, występujących z nieregularną częstością (średnio co kilka sekund przy niespokojnych warunkach w laboratorium), uzyskanie wiarygodnej wartości sygnału 2f PTS było niemożliwe – następował bowiem chwilowy skok wartości sygnału spowodowany demodulacją ostrego zbocza zawiniętego sygnału fazy. Opisowaną sytuację przedstawiono to na [Rysunku 60a-b](#). Należy jednak zaznaczyć, że zaprezentowany problem nie jest fundamentalnej natury i wynika z ograniczeń wzmacniacza fazoczułego, który nie posiadał opcji „odwijania” fazy.

Drugim zaobserwowanym problemem jest niskie sprzężenie mocy pompującej do włókna HCF. W przedstawionej konfiguracji sprzężenie to wynosiło zaledwie ok. 35% (straty 4,6 dB). Tak niski rezultat związany był przede wszystkim z faktem, iż była to jedna z pierwszych prac zrealizowanych przez doktoranta z użyciem włókien AR-HCF, więc nie opracował on jeszcze skuteczniejszych metod wprowadzania światła z włókien konwencjonalnych do światłowodów antyrezonansowych. Przy zastosowaniu złączek światłowodowych oraz adaptera modowego w postaci światłowodu z termicznie rozszerzonym rdzeniem (Thorlabs, mod. P5-1550TEC-2) przedstawionych w rozdziale 4., straty wtarceniowe mogłyby zostać zmniejszone do ok. 2 dB (transmisja na poziomie ok. 63%). Dokładne dopasowanie średnicy pola modowego (ang. *mode field diameter*, MFD) włókna z rozszerzonym rdzeniem do modu podstawowego włókna AR-HCF mogłoby z kolei obniżyć straty nawet do poziomu ok. 0,2 dB (transmisja 96% mocy), co wykazano ostatnio w pracy poświęconej optymalizacji strat pomiędzy włóknami ze stałym rdzeniem a światłowodami antyrezonansowym [134].

Efekty prac nad heterodynową spektroskopią fototermałną metanu w światłowodzie AR-HCF w bliskiej podczerwieni, w których uczestniczył doktorant, opublikowane zostały w 2021 r. na łamach czasopisma *Applied Optics* [182].

5.2.5. Fourierowska spektroskopia fototermałna z użyciem optycznych grzebienia częstotliwości z kwantowego lasera kaskadowego

Spektroskopia fototermałna (PTS) jest techniką kojarzoną zazwyczaj z czujnikami interferometrycznymi, pracującymi w konfiguracji pompująco-próbkującej, gdzie wykorzystuje się lasery jednoczęstotliwościowe (półprzewodnikowe diody laserowe, ECDL, lasery ICL oraz QCL). Rozszerzenie działania PTS o detekcję szerokopasmową jest zadaniem nieoczywistym, gdyż w przypadku modulacji różnych długości fali źródła pompującego na tej samej częstotliwości f_m , odpowiedź fototermałna mieszaniny gazów na różnych częstotliwościach optycznych byłaby łączona i reprezentowana w formie pojedynczego sygnału. Rzadkie przypadki fototermałnych pomiarów kilku gazów znane z literatury obejmowały np. wykorzystanie kilku niezależnych laserów pompujących modulowanych z różnymi częstotliwościami [183] oraz rozdzielenie sygnałów w dziedzinie czasu [184]. Jednocześnie modulację pasma długości fali pojedynczego źródła szerokopasmowego w celu zaprezentowania podobnej do fototermałnej spektroskopii fotoakustycznej (PAS) wykonano za pomocą spektrometru fourierowskiego (FTS) [185,186]. Podczas przesuwania zwierciadła FTS kolejne częstotliwości optyczne modulowane były na różnych częstotliwościach proporcjonalnych do szybkości przesuwu zwierciadła. Wykorzystanymi źródłami były odpowiednio: grzebień częstotliwości optycznych (OFC) oraz superkontinuum, obydwa pracujące w średniej podczerwieni na ok. 3,3 μm . Do tej pory, szerokopasmowa spektroskopia fototermałna zaprezentowana została jedynie w bliskiej podczerwieni przy użyciu fototermałnej spektroskopii dwugrzebieniowej (DC-PTS) [105]. W tej multiheterodynowej technice pomiarowej wykorzystano dudnienie dwóch grzebieni o delikatnie różnych częstotliwościach repetycji, aby uzyskać modulację na częstotliwościach różnicowych kolejnych par zębów grzebieni. Tak modulowane grzebień wykorzystano jako źródło pompujące w światłowodowym interferometrze na bazie wnęki Fabry-Pérot powstałej we włóknie AR-HCF.

W poniższym podrozdziale opisano technikę pomiaru widm fototermałnych gazów w szerokim spektrum średniej poczerwieni emitowanym przez grzebień częstotliwości z kwantowego lasera kaskadowego (ang. *quantum-cascade laser frequency comb*, QCL-FC) emitującego od 7,7 do 8,2 μm z częstotliwością repetycji (odległością między zębami) 9,9 GHz. Zęby lasera modulowane były na różnych częstotliwościach przez spektrometr fourierowski (FTS). Detekcja multiheterodynowa pozwoliła na rozdzielenie sygnałów fototermałnych w dziedzinie częstotliwości na podobnej zasadzie, jak opisano to w poprzednim podrozdziale. Laserem próbkującym była dioda laserowa pracująca w bliskiej podczerwieni

na 1,55 μm w częściowo światłowodowym interferometrze Macha-Zehndera. Do zwiększenia czułości układu umieszczono w jednym z ramion komórkę wielokrotnych przejść Heriotta. W kolejnych sekcjach opisano działanie i modulację lasera QCL-FC przez spektrometr FTS, układ eksperymentalny do pracy w trybie skanu liniowego oraz skanu krokowego, a także wyniki pomiarowe uzyskane w tych konfiguracjach.

Prace nad tą nową techniką spektroskopową doktorant prowadził pod opieką Gerarda Wysockiego podczas półrocznego stażu naukowego w laboratorium PULSe na Uniwersytecie Princeton (USA).

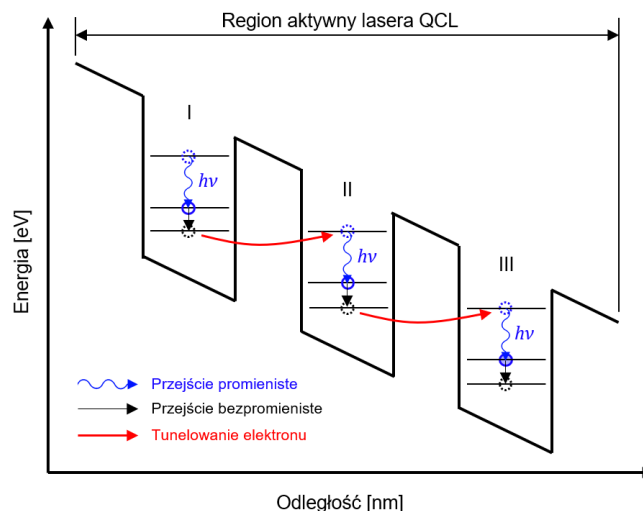
Grzebień częstotliwości z kwantowego lasera kaskadowego

Kwantowy laser kaskadowy (QCL) jest typem lasera wykorzystującego supersieć utworzoną z szeregu naprzemiennie występujących nanometrowych warstw półprzewodnikowych, dzięki czemu potencjał elektryczny takiej heterostruktury zmienia się periodycznie. W strukturze takiej dyskretne pasma energetyczne rozszczepiają się na liczne podpasma. Ponieważ lasery QCL wykorzystują właściwości studni kwantowych, długość fali emisji może zostać dostosowana za pomocą geometrii supersieci bez zmiany materiału. Ponieważ lasery QCL wykorzystują przejścia międzypodpasmowe (ang. *intersubband transitions*), typowo emitują w zakresie fal elektromagnetycznych o niskiej energii – od średniej podczerwieni, od ok. 3 μm , aż po daleką podczerwień w paśmie terahercowym. Emisja fotonów w heterostrukturze lasera QCL zachodzi w sposób cykliczny (kaskadowy) dla każdej studni w następujący sposób:

- wysokoenergetyczny elektron z pasma przewodnictwa pierwszej studni spada na niższy stan energetyczny w obrębie tego samego pasma tej samej studni. Jest to przejście promieniste z emisją fotonu o energii równej różnicy poziomów energetycznych;
- elektron z niższego poziomu przechodzi do poziomu podstawowego studni, a następnie tuneluje do kolejnej studni kwantowej, gdzie proces się powtarza.

Schematycznie proces ten przedstawiono na [Rysunku 61](#). Co istotne, w każdej trójpoziomowej studni kwantowej elektron wykonuje jedno przejście promieniste, co przekłada się na bardzo wysoką sprawność laserów QCL i bardzo wysokie moce uzyskiwanego promieniowania. Pomysł wzmocnienia promieniowania elektromagnetycznego w supersieciach został zaproponowany już w latach 70-tych przez R. Kazarinova oraz R. Surisa [187], a pierwszy laser wykorzystujący tę ideę opisał J. Faist i in. w 1994 r. [188].

W tej części rozprawy doktorskiej skupiono się na zastosowaniu kwantowego lasera kaskadowego generującego nie jedną, a cały grzebień częstotliwości (QCL-FC) w zakresie średniej podczerwieni, do szerokopasmowej spektroskopii gazów. Grzebień częstotliwości jest wieloczęstotliwościowym źródłem promieniowania laserowego, w którym mody podłużne, tzw. zęby grzebienia (ang. *comb teeth*) są równoodległe od siebie. Historycznie, pierwsze grzebienie były generowane przez lasery z synchronizacją modów (ang. *mode-locked lasers*). Z tego powodu odstęp pomiędzy zębami zwykle oznaczany jest jako częstotliwość repetycji ν_r , co odnosi się do częstotliwości generowanych impulsów z lasera z synchronizacją modów. Częstotliwość optyczną i -tego zęba można zapisać następująco:



Rysunek 61. Schematyczne przedstawienie zasady działania kwantowego lasera kaskadowego.

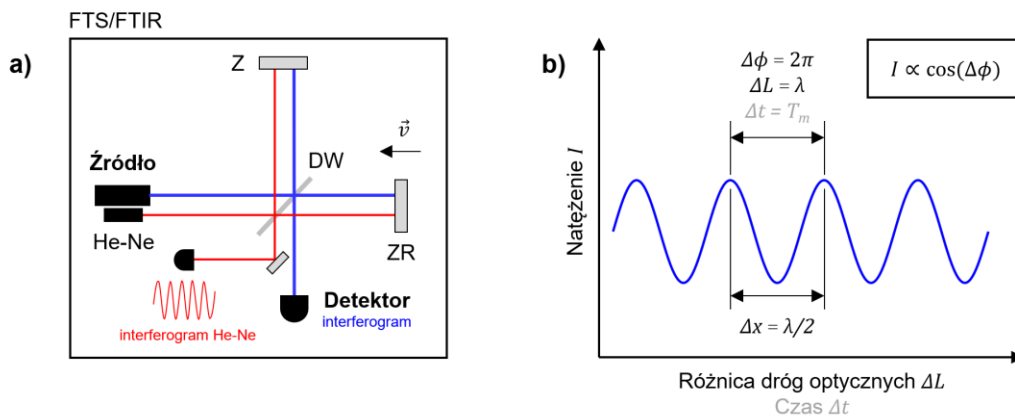
$$v_i = v_0 + i \cdot v_r, \quad (81)$$

gdzie v_0 to przesunięcie, które w przypadku laserów z synchronizacją modów wynika z obecności przesunięcia fazowego pomiędzy obwiednią impulsu oraz drganiami pola elektrycznego (ang. *carrier envelope offset*, CEO).

W laserach QCL *mode-locking* jest bardzo trudny do uzyskania ze względu na bardzo krótki czas regeneracji wzmocnienia ośrodka aktywnego, który jest kilkaset razy krótszy od czasu potrzebnego na podróż impulsu świetlnego w obie strony w typowej wnęce lasera. Można jednak uzyskać operację lasera QCL jako grzebień częstotliwości wykorzystując efekty nieliniowe w obszarze aktywnym lasera, a konkretnie – mieszanie czterofalowe (ang. *four-wave mixing*). Kluczowym zjawiskiem umożliwiającym wielomodową pracę lasera QCL jest tzw. przestrzenne wypalanie dziur (ang. *spatial hole burning*), a występowanie silnych zjawisk nieliniowych możliwe jest dzięki inżynierii dyspersji grupowej w materiałach QCL [189,190].

Modulacja źródła laserowego w spektrometrze fourierowskim

Spektrometr fourierowski (FTS), przedstawiony schematycznie na [Rysunku 62a](#), może zostać użyty do modulacji natężeniowej źródła dzięki ruchomemu zwierciadłu w układzie interferometrycznym Michaelsona. Pojedynczy ząb grzebienia o częstotliwości optycznej v_i będzie modulowany w ten sam sposób, co laser jednoczęstotliwościowy. Interferogram pojedynczego zęba w funkcji położenia zwierciadła przedstawiono na [Rysunku 62b](#).



Rysunek 62. (a) Uproszczony schemat układu optycznego spektrometru fourierowskiego (FTS): DW – dzielnik wiązki, Z – zwierciadło, ZR – zwierciadło ruchome; (b) Interferogram pojedynczego zęba grzebienia.

Jednostajny ruch zwierciadła z prędkością v powoduje zmianę długości ramienia interferometru o Δx w czasie Δt , co ma wpływ na wynik interferencji na wyjściu. Ponieważ w interferometrze Michaelsona światło pokonuje długość ramienia dwukrotnie, zmiana różnicy dróg optycznych ΔL jest dwukrotnie wyższa od zmiany długości ramienia ($\Delta L = 2\Delta x$). Szybkość zmiany drogi optycznej zapisać można jako:

$$v_L = \frac{\Delta L}{\Delta t}. \quad (82)$$

Przy tak zdefiniowanej szybkości, przebyta droga równa długości fali lasera ($\Delta L = \lambda$), odpowiadać będzie czasowi równemu jednemu okresowi modulacji natężenia ($\Delta t = T_m$). Definiując: $\tilde{\nu}$ – liczba faliowa odpowiadająca częstotliwości emisji lasera, i wykorzystując podstawienia: $\tilde{\nu} = 1/\Delta L$, $\Delta t = 1/f_m$ otrzymujemy zależność na częstotliwość modulacji f_m :

$$f_m = v_L \cdot \tilde{\nu} \quad (83)$$

Jeżeli uwzględnimy, że źródło jest grzebieniem częstotliwości optycznych ($\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + i \cdot \tilde{\nu}_r$), to każdy mod grzebienia modulowany będzie na innej równoodległej częstotliwości czasowej f_{mi} :

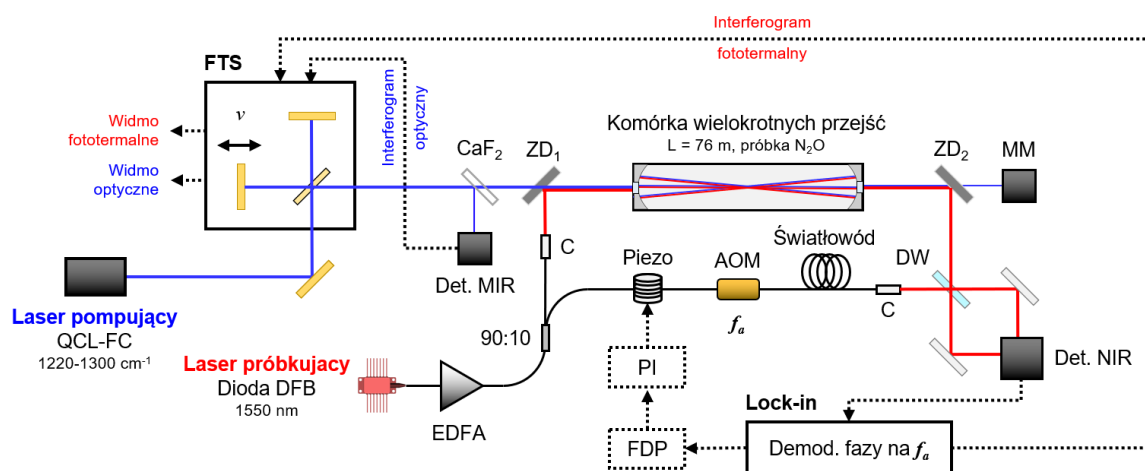
$$f_{mi} = v_L \tilde{\nu}_0 + i \cdot v_L \tilde{\nu}_r = f_{m0} + i \cdot f_{mr}, \quad (84)$$

co umożliwi zakodowanie odpowiedzi fototermalnej od każdego z zębów grzebienia na osobnej częstotliwości czasowej f_{mi} , a następnie rozdzielenie ich przy pomocy transformacji Fouriera w spektrometrze FTS.

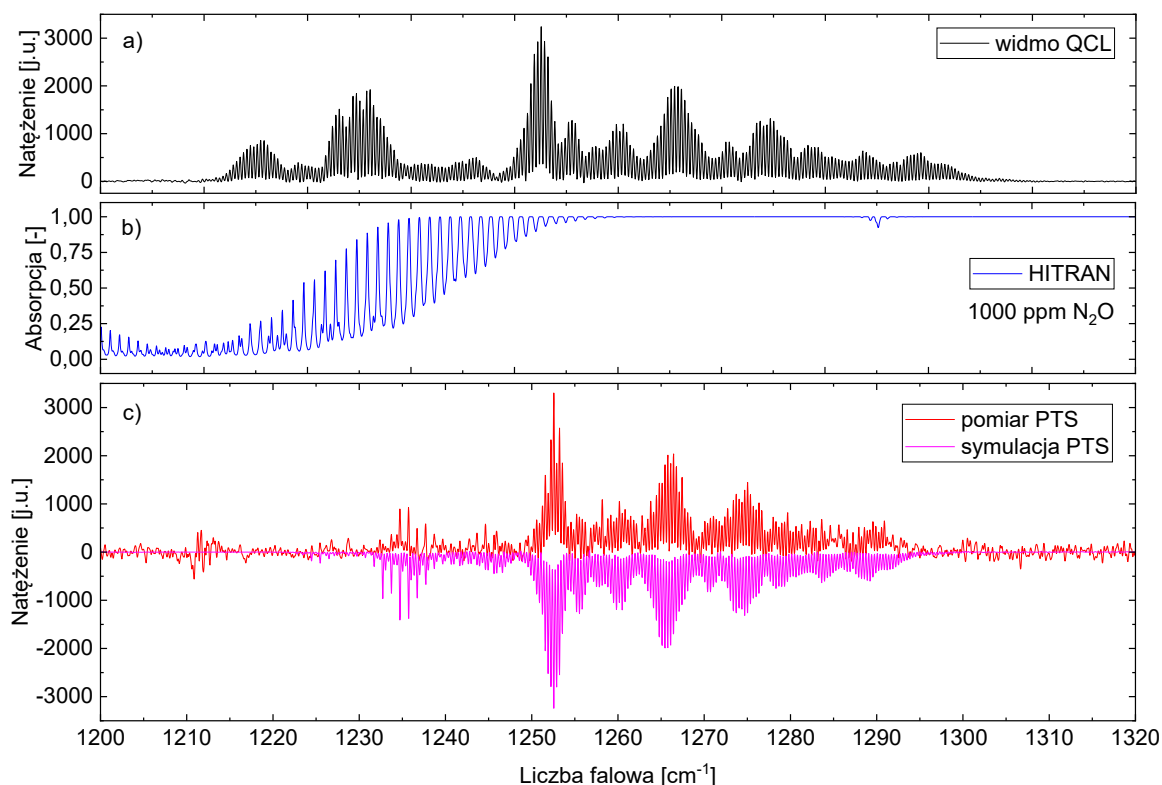
Istotnym podsystemem każdego spektrometru fourierowskiego jest dodatkowy laser helowo-neonowy (He-Ne) równoległy do wiązki pomiarowego źródła światła. Jego zadaniem jest interferometryczny pomiar położenia zwierciadła ruchomego na zasadzie objaśnionej na [Rysunku 62b](#). Dla każdego przejścia interferogramu przez zero (po usunięciu składowej stałej) generowany jest impuls elektryczny, który używany jest jako zegar dla detektora, który dokonuje akwizycji po otrzymaniu impulsu. Dzięki temu sygnał próbkowany jest dokładnie w miejscach równoodległych o połowę długości fali lasera He-Ne ($\tilde{\nu}_{He-Ne} = 15798,25 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{He-Ne}/2 = 316,5 \text{ nm}$), co umożliwia precyzyjną transformację interferogramu rejestrowanego w dziedzinie przestrzeni ([cm]) do widma w dziedzinie częstości przestrzennych ([cm^{-1}]).

Spektroskopia FC-PTS w trybie skanowania liniowego

Na [Rysunku 63](#) przedstawiono układ eksperymentalny wykorzystany do spektroskopii fototermalnej z użyciem grzebienia częstotliwości (ang. *frequency comb photothermal spectroscopy*, FC-PTS) wykorzystujący FTS (Thermo Scientific, mod. Nicolet 8700) w trybie skanu liniowego. W tym trybie zwierciadło porusza się ze stałą zadaną prędkością, dzięki czemu możliwe jest równoczesne rejestrowanie sygnałów fototermalnych w szerokim paśmie. Źródłem pompującym był laser QCL-FC emitujący szerokie spektrum średniej podczerwieni od 7,7 do 8,2 μm z $\nu_r = 9,9 \text{ GHz}$, modulowany przez FTS. Szybkość zmiany drogi optycznej była równa $v_L = 0,1581 \text{ cm/s}$, co dla spektrum grzebienia z zakresu 1220-1300 cm^{-1} dawało szereg częstotliwości modulacji f_{mi} o zakresie ok. 12,5 Hz skupionych wokół 200 Hz. Promieniowanie pompy prowadzone było do komórki wielokrotnych przejść Heriotta o efektywnej drodze optycznej 76 m (Aerodyne Research, mod. AMAC-76) przez płytkę z CaF_2 , która odbijała ok. 3% światła do detektora średniej podczerwieni, który rejestrował referencyjny interferogram optyczny. Łączna moc optyczna grzebienia na wejściu komórki wynosiła ok. 70 mW. Do komórki znajdującej się w ramieniu pomiarowym heterodynowego interferometru Macha-Zehndera wprowadzone było również kolinearne światło lasera próbkującego – diody DFB o długości fali ok. 1550 nm. Użyto do tego celu zwierciadła dichroicznego – płytki germanowej z pokryciem antyrefleksyjnym na zakres średniej podczerwieni. Promieniowanie diody 1550 nm było wzmacniane przez wzmacniacz EDFA do ok. 140 mW, a 90% tej mocy prowadzone było do komórki (zwierciadła komórki były wykonane ze złota stąd niezbędne było użycie wzmacniacza dla bliskiej podczerwieni). W ramieniu referencyjnym umieszczono natomiast następujące elementy: światłowód nawinięty na piezoceramiczny cylinder, który używany był do stabilizacji fazy dudnienia; modulator akustooptyczny pracujący na 35 MHz; światłowód balansujący długość komórki (76 m w powietrzu odpowiadało ok. 52,4 m włókna). Wiązki z ramion interferometru spotykały się na dzielniku wiązki, skąd prowadzone były do zbalansowanego detektora bliskiej podczerwieni (Newport, mod. 1617-AC-FC), który niwelował wspólny szum natężeniowy.



Rysunek 63. Układ pomiarowy do spektroskopii FC-PTS w trybie skanu liniowego. ZD – zwierciadło dichroiczne, MM – miernik mocy, EDFA – wzmacniacz światłowodowy domieszkowany erbem, C – kolimator światłowodowy GRIN, AOM – modulator akustooptyczny, DW – dzielnik wiązki, FDP – filtr dolnoprzepustowy, PI – kontroler proporcjonalno-całkujący.

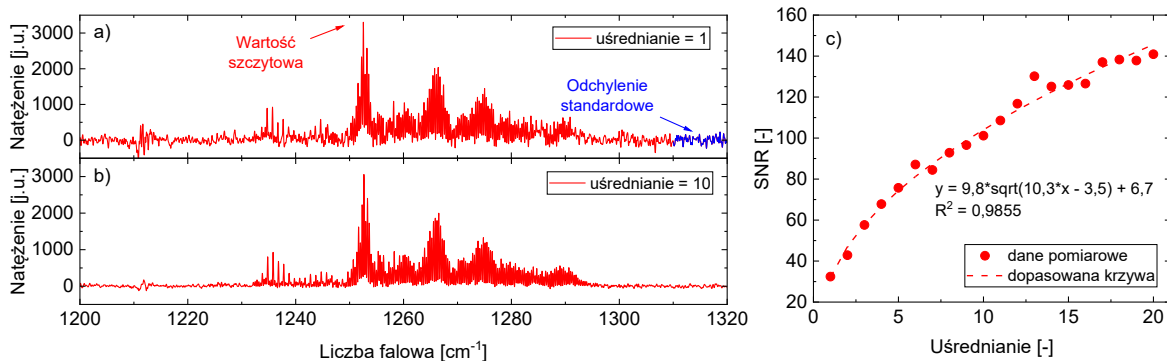


Rysunek 64. (a) Widmo optyczne lasera QCL-FC zmierzone w trybie skanu liniowego; (b) symulowane widmo absorpcji 1000 ppm N_2O na 76 m drogi optycznej; (c) widmo fototermałne zmierzone w trybie skanu liniowego oraz jego symulowany kształt dla 1000 ppm N_2O , obliczony na podstawie iloczynu widma QCL i profilu absorpcji.

Detektor rejestrował dudnienie na częstotliwości pracy modulatora AOM (35 MHz), a szybki wzmacniacz fazoczuły (Zurich Instruments, mod. HF2LI) demodulował fazę tego dudnienia. Sygnał fazowy przepuszczony przez filtr dolnoprzepustowy z pasmem 30 Hz wykorzystywany był do stabilizacji fazy na zeru stopniach. Dzięki temu układ był wolny od artefaktów związanych z zawinięciami fazy, zaprezentowanymi wcześniej dla interferometru fototermałnego z AR-HCF (patrz [Rysunek 60](#)). W fazie dudnienia obecna była modulacja sygnałów fototermałnych na częstotliwościach f_{mi} (ok. 200 Hz) którą nazywać będzie się interferogramem fototermałnym. Interferogram ten, razem z interferogramem optycznym podawane były jako sygnały zewnętrznych detektorów do spektrometru FTS w celu obliczenia widm poprzez transformację Fouriera. W taki sposób otrzymywano widmo optyczne grzebienia, dające informację o mocy w każdym z modów, oraz proporcjonalne do niej i absorpcji próbki gazu widmo fototermałne. Do pierwszej demonstracji użyto mieszaniny 1000 ppm N_2O w N_2 , która na 76 m drogi optycznej skutkowałą niemal całkowitą absorpcją promieniowania grzebienia, dzięki czemu widmo grzebienia i widmo fototermałne wykazują bardzo duże podobieństwo. Wyniki przedstawiono na [Rysunku 64](#).

Na [Rysunku 64a](#) widnieje widmo optyczne lasera QCL-FC zmierzone z rozdzielczością $0,125 \text{ cm}^{-1}$ (ok. 3,75 GHz), wykazujące charakterystyczną grzebieniową strukturę. Odległość między zębami jest równa $0,33 \text{ cm}^{-1}$ (9,9 GHz). [Rysunek 64b](#) przedstawia widmo absorpcji próbki 1000 ppm tlenku diazotu (N_2O) na drodze optycznej 76 m, które jest bliskie jedności w ok. 2/3 spektrum grzebienia. Na [Rysunku 64c](#) z kolei wykreślono zmierzone widmo fototermałne dla 1000 ppm N_2O oraz odbite względem osi x symulowane widmo PTS, uzyskane poprzez przemnożenie widma optycznego QCL (rozkładu spektralnego mocy) przez widmo absorpcji próbki gazu. Widoczne jest istotne podobieństwo tych widm, lecz na skutek wysokiego poziomu szumu, nie można mówić o pełnej zgodności. Na fakt ten składają się dwie przyczyny:

- Niestabilna praca lasera pompującego podczas skanowania zwierciadła. Lasery QCL-FC są bardzo podatne na optyczne sprzężenie zwrotne (ang. *optical feedback*), które zaburza ich pracę. Efektem tego jest tzw. skakanie modów (ang. *mode hopping*) – zjawisko polegające na skokowej niestabilności częstotliwości repetycji i/lub częstotliwości obwiedni. Powoduje to, że zęby grzebienia „skaczą” chaotycznie po widmie absorpcyjnym gazu, wprowadzając do sygnału pewne niepewności;



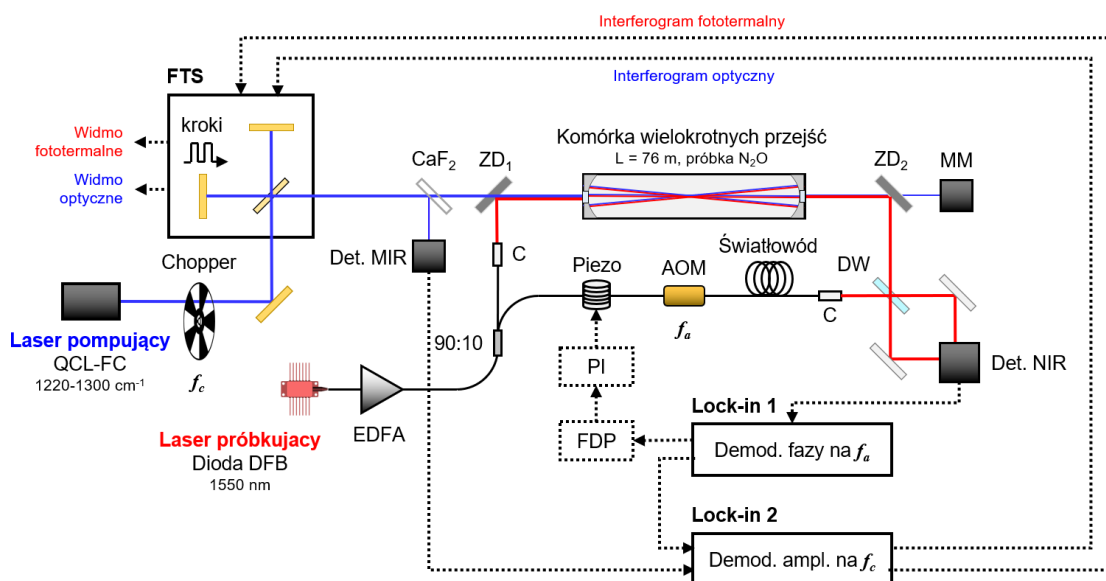
Rysunek 65. (a) Pojedyncze widmo fototermałne zarejestrowane w trybie skanu liniowego z zaznaczonymi wielkościami użytymi do obliczenia SNR; (b) uśrednione 10 widm fototermałnych ze skanów liniowych; (c) przyrost SNR wraz z większą liczbą uśrednianych widm.

- Wysoki poziom szumu w widmach fototermałnych, co uwidoczniło się w nieuśrednionym widmie na Rysunku 65a. Uśrednianie pomaga zwiększyć stosunek sygnału do szumu (SNR), jak przedstawiono to na Rysunku 65c, lecz ze względu na długi czas akwizycji (czas rejestracji i obliczenia jednego widma w skanie liniowym z szybkością $v_L = 0,1581 \text{ cm/s}$ oraz rozdzielczością $0,125 \text{ cm}^{-1}$ wynosił ok. 1,5 min), liczba rejestrowanych widm nie była zazwyczaj większa niż 15. SNR definiowany jest tutaj jako stosunek wartości szczytowej widma PTS do odchylenia standardowego szumu na skrzydle widma, gdzie nie emituje już laser QCL-FC.

Spektroskopia FC-PTS w trybie skanowania krokowego

Skany krokowe są trybem rejestracji interferogramu o znacznie wyższym poziomie sygnału do szumu, co uzyskiwane jest dzięki zastosowaniu detekcji fazoczułej oraz dłuższemu uśrednianiu każdego punktu interferogramu podczas krokowej rejestracji sygnału. Jako, że w tym trybie źródło nie jest już modulowane w sposób opisany w dwóch sekcjach temu, wprowadza się dodatkową modulację amplitudową w postaci mechanicznego modulatora optycznego (ang. *optical chopper*). Demodulacja amplitudy realizowana jest przez wzmacniacz fazoczuły. Kolejne punkty interferogramu rejestrowane są w następującym cyklu:

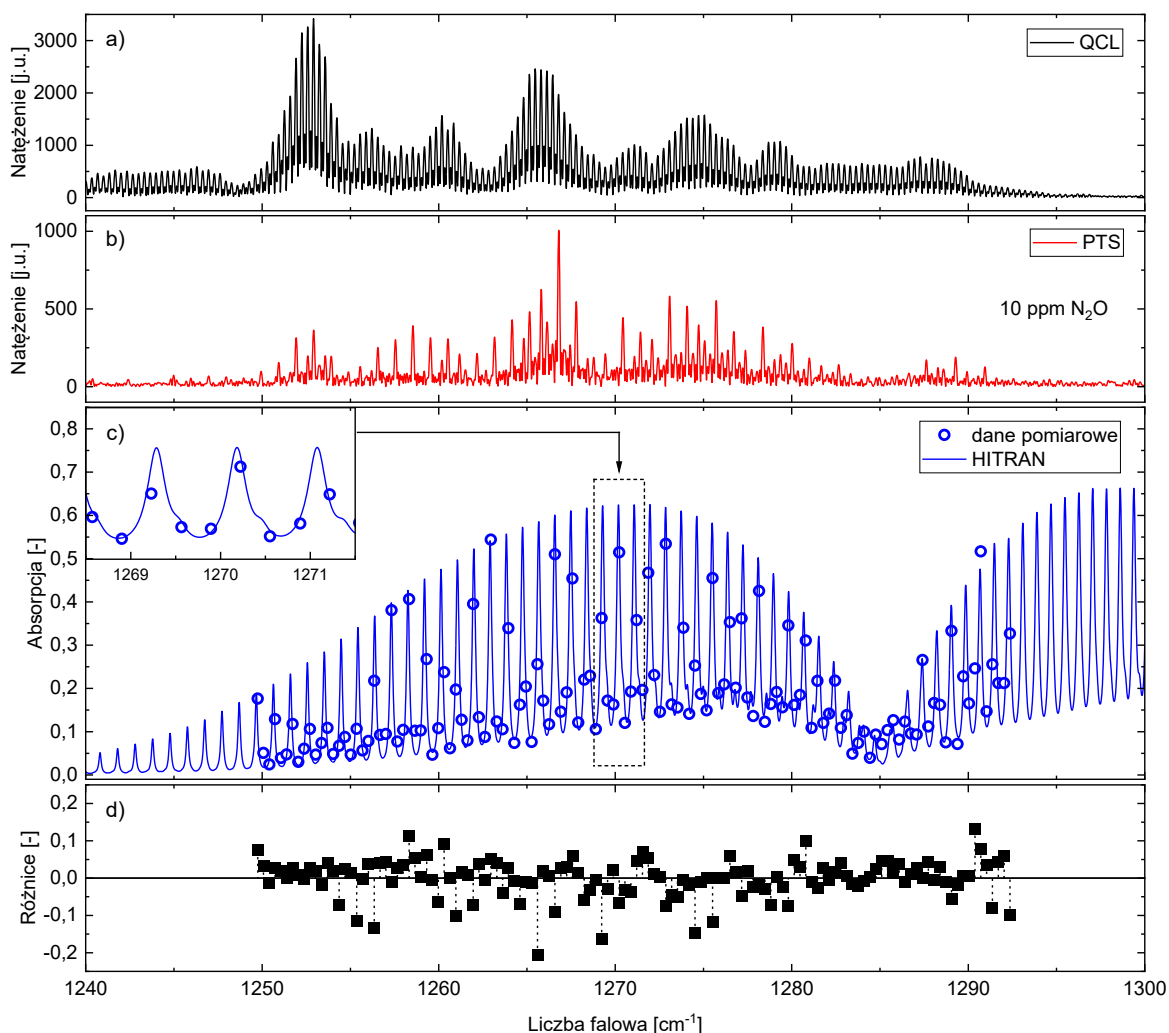
- przesunięcie zwierciadła o pewien krok dany wielokrotnością połówki długości fali lasera He-Ne: $\Delta L_i = i \cdot \lambda / 2, i = 1, 2, \dots$;
- oczekiwanie na ustalenie pozycji zwierciadła (ustanie drgań po kroku mechanizmu);
- rejestracja sygnału dla danego punktu interferogramu i uśrednianie.



Rysunek 66. Schemat układu pomiarowego do rejestracji widm fototermałnych w trybie skanowania krokowego.

Zmodyfikowany układ eksperymentalny, przystosowany do pomiaru w trybie skanu krokowego, przedstawiono na [Rysunku 66](#). Zasadniczymi zmianami w porównaniu do układu do skanu liniowego jest dodanie *choppera* modulującego natężenie wiązki z częstotliwością $f_c=200$ Hz oraz zmiana trybu skanowania FTS na krokowe. Ponadto, w układzie umieszczono dodatkowy wzmacniacz lock-in demodulujący amplitudę sygnału fazowego na częstotliwości f_c . W celu zapewnienia wysokiej jakości rejestrowanego interferogramu, stała czasowa wzmacniacza fazoczułego τ została ustawiona na 15 ms, co związane było z czasem oczekiwania na ustalenie pozycji zwierciadła, który był równy 50 ms ($>3\tau$). Czas uśredniania pojedynczego punktu interferogramu wynosił natomiast 25 ms. Sam ruch zwierciadła zajmował ok. 8 ms, co dawało łączny czas ok. 83 ms/krok. Przy rejestracji interferogramu z rozdzielczością spektralną $0,125$ cm^{-1} , dawało to czas akwizycji ok. 3 h 15 min.

Wysoki poziom SNR gwarantowany przez tryb krokowy FTS umożliwił rejestrację widm fototermałnych w znacznie lepszej jakości. Dla porównania, w widmie fototermałnym uzyskanym poprzez uśrednienie 10 skanów liniowych próbki 1000 ppm N_2O (patrz [Rysunek 65b](#)) SNR był na poziomie 101, podczas gdy dla skanu krokowego tej samej próbki było to już 429. W trybie skanu krokowego wykonano pomiary dla stężenia 10 ppm tlenku diazotu, które nie wysyciło absorpcji w 76-metrowej komórce Heriotta (patrz [Rysunek 67a-b](#)). Poprzez normalizację widma PTS do widma optycznego QCL na pozycjach spektralnych zębów grzebienia obliczono widmo absorpcyjne próbki gazu, przedstawione jako niebieskie pierścienie na [Rysunku 67c](#). Uzyskane wyniki pomiarowe porównano z symulacją na podstawie bazy danych HITRAN oraz wyznaczono różnice ([Rysunek 67d](#)), które dla większości linii były mniejsze niż 0,05



Rysunek 67. (a) Widmo optyczne lasera QCL-FC zarejestrowane w skanie krokowym; (b) widmo fototermałne dla 10 ppm N_2O w skanie krokowym; (c) wartości absorpcji uzyskane podczas normalizacji widma PTS do widma optycznego QCL zestawione z symulacją wykonaną na podstawie bazy HITRAN; (d) różnice uzyskane po odjęciu wartości symulowanych od zmierzonych.

(mediana wartości bezwzględnej różnic to 0,028; średnia to 0,038). Dla niektórych modów jednak różnice mogły być rzędu 0,15-0,20, co jest dość znaczącym błędem wyznaczenia absorpcji.

Eksperymentalny układ do detekcji gazów przedstawiony w tym podrozdziale był układem demonstracyjnym typu *proof-of-concept*, którego zadaniem było zbadanie możliwości przeprowadzenia szerokopasmowej spektroskopii fototermałnej z użyciem lasera QCL-FC dzięki detekcji multiheterodynowej. Zaproponowana metoda została zweryfikowana w dwóch trybach pracy spektrometru FTS: szybszym skanie liniowym oraz wolniejszym, za to dokładniejszym skanie krokowym. Zaprezentowano jej działanie w spektroskopii tlenu diazotu, wykazano zgodność uzyskiwanych widm z symulacjami wykonanymi na podstawie bazy HITRAN oraz uzyskano widma absorpcyjne N₂O na podstawie pomiarów wykonanych w trybie skanu krokowego.

Spektroskopia FC-PTS w opisanym wydaniu miała dwa zasadnicze problemy, których rozwiązanie umożliwiłoby znaczące ulepszenie jej osiągnięć. Pierwszym z nich był stosunkowo długi czas pomiarów. W skanie liniowym szybkość ruchu zwierciadła $v_L = 0,1581$ cm/s, warunkująca czas akwizycji skanu, została dobrana tak, aby pasmo modulacji wypadło w rejonie najmniejszego szumu własnego interferometru. Jednocześnie, w spektroskopii fototermałnej sygnał maleje wraz ze wzrostem częstotliwości modulacji, co w wolnej przestrzeni, przy rozmiarach wiązek rzędu milimetrów, wymaga utrzymywania jej na poziomie maksymalnie kilkuset herców [191]. Widoczne jest więc, że w obecnej konfiguracji nie jest możliwe znaczące przyspieszenie akwizycji widm fototermałnych w trybie skanu liniowego. Użycie większej szybkości zwierciadła/częstotliwości modulacji mogłoby być uzasadnione w przypadku użycia komórki gazowej w postaci światłowodu z pustym rdzeniem, jako, że przy mikroskopijnych wymiarach wiązki, sygnał fototermałny zanika przy znacznie wyższych częstotliwościach, nawet rzędu dziesiątek kHz [170]. Przykładowo, dla zastosowanego QCL-FC i $f_m = 10$ kHz szybkość skanowania może wynosić nawet $\sim 7,9$ cm/s, co daje prawie 50-krotnie krótszy czas akwizycji pojedynczego skanu w trybie liniowym.

Drugim z problemów była niestabilna praca lasera QCL-FC wywołana optycznym sprzężeniem zwrotnym światła odbitego od elementów układu: głównie elementów spektrometru FTS oraz komórki wielokrotnych przejść MPC. Różnice mocy optycznej w niektórych modach QCL-FC w kolejnych skanach potrafiły sięgać $\pm 10\%$ wartości szczytowej widma. Ten poziom niestabilności tłumaczy błędy popełniane przy szerokopasmowej spektroskopii fototermałnej z użyciem tego źródła. Remedium na ten problem mogłaby być optyczna izolacja lasera pompującego QCL-FC za pomocą izolatora Faradaya (np. Innovation Photonics, mod. FIO-5-8.0) lub cyrkulatora optycznego [192]. Dodatkową korzyścią z ustabilizowania grzebienia częstotliwości jest możliwość precyzyjnego przestrajania długości fali emisji grzebienia za pomocą prądu lub temperatury lasera oraz nakładanie widm w celu zagęszczenia punktów pomiarowych, co ma znaczenie w przypadku detekcji gazów w warunkach atmosferycznych, a także warunkach obniżonego ciśnienia [193,194].

5.3. Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale zaprezentowano wyniki badań użyciem optycznej detekcji heterodynowej (OHD) w układach do laserowej detekcji gazów w różnych konfiguracjach: od spektroskopii absorpcyjnej, poprzez spektroskopię dyspersyjną, a kończąc na interferometrii fototermałnej. W każdej z tych metod OHD była w stanie umożliwić zbudowanie układu o nowych właściwościach, które skutecznie rozwiązywało pewne problemy kojarzone z daną techniką.

W pierwszym eksperymencie wykorzystano detekcję heterodynową do odseparowania w dziedzinie częstotliwości sygnałów powracających z różnych miejsc interferometru światłowodowego wykorzystującego włókno antyrezonansowe z pustym rdzeniem w konfiguracji odbiciowej. Dzięki wąskopasmowej demodulacji możliwe było analizowanie jedynie sygnału optycznego, który odbił się od powierzchni zwierciadła na końcu światłowodu AR-HCF przy jednoczesnej filtracji wszystkich pozostałych odbić. Bez detekcji heterodynowej wykonanie takiego pomiaru nie byłoby możliwe ze względu na silne prążki interferencyjne, jak pokazano to na [Rysunku 51b](#). Dodatkową zaletą wynikającą z użycia OHD jest możliwość pomiaru dyspersji molekularnej, lecz w tym eksperymencie nie było to główną motywacją. Wersje odbiciowe światłowodowych czujników gazów są pożądane ze względu na fakt, iż wówczas jeden z końców włókna hollow-core może zostać wykorzystany do zasysania gazu do jego wnętrza. Jest to skuteczniejsza metoda umieszczania analitu w HCF, ponieważ rozwiązuje problem gazu zalegającego w rurach służących do jego podawania pod ciśnieniem (z czym radzono sobie w eksperymentach dzięki zaworowi ewakuacyjnemu, przez który przepychano zalegającą objętość gazu). Ponadto, zwierciadło na końcu włókna HCF wykonać można w wersji zminiaturyzowanej, zintegrowane ze światłowodem. Wówczas światłowód użyty może być w roli sondy endoskopowej, która zasysać będzie gaz z trudno dostępnych zakamarków i analizować go w czasie rzeczywistym. Prace nad wykonaniem takiego czujnika są obecnie

prowadzone w grupie doktoranta. Wreszcie, dwukrotne pokonanie długości światłowodu przez propagujące w nim światło wydłuża drogę oddziaływania z cząsteczkami gazu, dzięki czemu polepsza się czułość detekcji.

Kolejną demonstracją eksperymentalną, w której OHD odegrała kluczową dla pomiaru rolę, była spektroskopia różnicowa tlenu w zakresie 760 nm. Monitorowanie stężenia tlenu ma kluczowe znaczenie w wykrywaniu wycieków gazów, które nie absorbują w podczerwieni (np. azot, wodór), co było główną motywacją do prowadzenia badań naukowych. Tlen jest drugim co do stężenia procentowego gazem w powietrzu (ok. 20,9%), lecz absorpcja, którą wykazuje w paśmie A (okolice 760 nm) jest o rzędy wielkości słabsza od linii absorpcyjnych gazów mierzonych typowo w podczerwieni. Przykładowo, natężenie linii tlenu koło $13142,56 \text{ cm}^{-1}$, którą wykorzystano do pomiarów jest w warunkach standardowych rzędu $10^{-23} \text{ cm}/\text{cz.}$, podczas gdy np. natężenie linii metanu w bliskiej podczerwieni na $6057,1 \text{ cm}^{-1}$ to ok. $10^{-21} \text{ cm}/\text{cz.}$, a w średniej podczerwieni na $3057,7 \text{ cm}^{-1}$ to już ok. $10^{-19} \text{ cm}/\text{cz.}$ („cz.” – cząsteczka) Duże stężenie tlenu w powietrzu pozwala jednak obserwować znaczną absorpcję już na drodze kilkudziesięciu centymetrów. W zbudowanym układzie jednak wydłużono znacznie tę drogę poprzez użycie komórek wielokrotnych przejść o efektywnej drodze optycznej ok. 36 m, co pozwoliło na wzmocnienie czułości detekcji. Istotną zaletą spektroskopii dyspersyjnej z detekcją heterodynową był fakt, iż wykazuje ona bardzo dobrą liniowość sygnału względem stężenia w szerokim zakresie, zwłaszcza tam, gdzie absorpcja nie jest już liniowa [158]. Daje to wybranej metodzie detekcji pewną przewagę nad czujnikami spektroskopowymi mierzącymi stężenie tlenu metodą absorpcyjną w celu wykrywania obecności nieabsorbujących gazów. Dodatkowo amplituda mierzonego w DODiS sygnału dyspersyjnego jest niezależna od wahań poziomu mocy optycznej, co jest bardzo dużą zaletą przy długotrwałych pomiarach bez kalibracji [150]. Wreszcie, w technice tej znak sygnału zmienia się, gdy zmieni się różnica stężeń mierzonych próbki gazu oraz próbki referencyjnej. Jest to właściwość, która może być przydatna, jeżeli czujnik pracowałby w środowisku, gdzie możliwy jest również wyciek tlenu, ponieważ wówczas można go jednoznacznie rozpoznać. Tak więc w przypadku tego czujnika OHD umożliwiła nadanie laserowemu czujnikowi tlenu nowych właściwości, które mogły okazać się pomocne w przypadku wykrywania zmian stężenia tlenu w powietrzu.

W drugiej części rozdziału skupiono się na zastosowaniach detekcji heterodynowej do opracowania nowych układów i technik pomiarowych wykorzystujących spektroskopię fototermałną (PTS). Jako, że fototermałna modulacja współczynnika załamania gazu oddziałuje na fazę propagującej w nim fali elektromagnetycznej, OHD użyta być może do obserwacji tego zjawiska w dziedzinie częstotliwości radiowych (RF), poprzez demodulację fazy dudnienia. Pozwala to na zrezygnowanie z aktywnej stabilizacji pracy interferometru w kwadraturze, tzn. na zboczu prążka interferencyjnego, gdzie dobrze funkcjonuje przybliżenie liniowości odpowiedzi czujnika. W interferometrach z detekcją homodynową (bez przesunięcia częstotliwości jednej z wiązek próbujących) stabilizacja jest niezbędna i zwykle realizuje się ją dzięki kontroli długości jednego z ramion interferometru za pomocą elementu piezoceramicznego [84], bądź dzięki strojeniu długości fali wiązki próbującej tak, aby utrzymywać interferometr w kwadraturze [106]. Obydwie metody mają swoje problemy, obsługa elementów piezoceramicznych wymaga wysokiego napięcia, podczas gdy strojenie długości fali lasera próbującego w niezbalansowanym interferometrze może być źródłem dodatkowego szumu fazowego. W pierwszym zademonstrowanym układzie fototermałnym ze światłowodem AR-HCF, w którym wykrywano metan na 1651 nm ($6057,1 \text{ cm}^{-1}$), metodę detekcji sygnału rozbudowano również o detekcję fazoczułą na drugiej harmonicznej częstotliwości modulacji lasera pompującego, na podobnej zasadzie, jak ma to miejsce spektroskopii WMS. Technika ta pozwoliła na zwiększenie czułości detektora oraz uzyskanie sygnału z zerowym tłem, jako, że wykorzystywano wzmacniacz fazoczuły bez odwijania fazy (Zurich Instruments, mod. UHFLI). Lock-in z odwijaniem fazy mógłby zapewnić lepszą jakość detekcji, ponieważ uwolniłby układ detekcyjny od występujących od czasu do czasu zawinieć fazy (patrz [Rysunek 60](#)), które uniemożliwiały przez krótką chwilę pomiar na skutek gwałtownej zmiany wartości sygnału demodulowanej fazy. Zwiększyłoby to odporność układu na drgania mechaniczne, co mogłoby mu pozwolić na skuteczną pracę w warunkach pozalaboratoryjnych.

Ostatnim przedstawionym systemem był układ do szerokopasmowej detekcji fototermałnej wykorzystujący grzebień częstotliwości z lasera QCL, którego zęby musiały być modulowane w tej technice na różnych częstotliwościach. Do tej pory szerokopasmową spektroskopie fototermałną zaprezentowano wcześniej jedynie w bliskiej podczerwieni przy pomocy spektroskopii dwugrzebieniowej (ang. *dual-comb spectroscopy*, DCS) [105]. Metoda ta wykorzystuje dwa grzebienie o delikatnie różnej odległości między zębami ν_{r1} i ν_{r2} , co pozwala uzyskać modulację na częstotliwościach tworzących grzebień częstotliwości różnicowych o odstępach $\Delta\nu = \nu_{r1} - \nu_{r2}$. W spektroskopii fototermałnej sygnał maleje wraz ze wzrostem częstotliwości modulacji, zatem zakres częstotliwości grzebienia $\Delta\nu_0 + i\Delta\nu$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) musi mieścić się w zakresie maksymalnie kiloherców. W praktyce, aby technika ta działała poprawnie, $\Delta\nu$ musi być bardzo

mała, a obydwie grzebienie muszą pracować stabilnie, co dało się osiągnąć w przypadku grzebieni wygenerowanych w pracy [105] w wąskim pasmie częstotliwości w bliskiej podczerwieni. W przypadku grzebieni z laserów QCL jest to jednak nieoczywiste, ponieważ są one dużo bardziej niestabilne, niż ich odpowiedniki w NIR. I choć zademonstrowano wcześniej spektroskopię dwugrzebieniową z laserami QCL-FC [195,196], to w przypadku opisywanego eksperymentu fototermalnego zdecydowano się na modulację grzebienia za pomocą spektrometru fourierowskiego (FTS) pracującego w trybie skanu liniowego, która lepiej sprawdza się w przypadku niestabilnych laserów i daje większą kontrolę nad częstotliwością modulacji. Wymaga też nie dwóch, a jednego grzebienia. W tym przypadku również można mówić o detekcji multiheterodynowej, ponieważ wiele częstotliwości modulacji wykrywane jest jednocześnie w sygnale dudnienia wiązek próbujących. Technika modulacji za pomocą FTS była wcześniej wykorzystywana m. in. z grzebieniem częstotliwości emitującym w okolicach $3,3 \mu\text{m}$ do fotoakustycznej detekcji metanu [185]. W przypadku naszego eksperymentu zastosowaliśmy ją, żeby zademonstrować możliwość wykonania szerokopasmowych pomiarów fototermalnych w paśmie ok. $8 \mu\text{m}$, gdzie nie było to wcześniej badane przez inne grupy. Eksperymenty wykazały, że możliwe było uzyskanie wysokiej jakości widm fototermalnych w wyniku uśredniania szybszych skanów liniowych lub w toku wolniejszego, ale dokładniejszego skanu krokowego, czego dowodem są uzyskane widma absorpcyjne tlenku diazotu (N_2O) zgodne z modelami wygenerowanymi na podstawie bazy danych HITRAN. Pomiar widma cząsteczki N_2O był dla układu wyzwaniem, ponieważ w przypadku niewysyczonej absorpcji również tworzy ono grzebienie, którego wybrane punkty mierzone są za pomocą grzebienia OCL-FC o podobnej odległości między zębami (dla widma N_2O – $0,89 \text{ cm}^{-1}$, dla QCL-FC – $0,33 \text{ cm}^{-1}$). Oznacza to, że na jedną linię absorpcyjną przypadało ok. 3 linie grzebienia, zatem w celu wiernego odtworzenia widma można by powtórzyć pomiar kilkakrotnie dla różnych pozycji grzebienia (np. zmieniając delikatnie częstotliwość ν_0 grzebienia temperaturowo lub zmieniając częstotliwość f_r za pomocą wstrzykiwania częstotliwości z generatora RF [197]). Do skutecznego nakładania widm warto by również ustabilizować pracę lasera QCL-FC np. poprzez optyczną izolację.

Podsumowując, w tej części rozprawy doktorant opisał wyniki badań eksperymentalnych nad wykorzystaniem optycznej detekcji heterodynowej do zademonstrowania nowych układów do laserowej detekcji gazów technikami spektroskopii absorpcyjnej, dyspersyjnej oraz fototermalnej o niepublikowanych wcześniej możliwościach (np. praca czujnika z HCF w konfiguracji odbiciowej, szerokopasmowa spektroskopia fototermalna w średniej podczerwieni). W rozdziale tym scharakteryzowano, jak OHD może w pewnych okolicznościach zapewnić właściwości, które dają przewagę nad konwencjonalnymi układami absorpcyjnymi, oraz że może przyczynić się do rozwiązania problemów związanych z praktycznym zastosowaniem niektórych układów do detekcji gazów.

6. Konkluzje

Ze względu na liczne komentarze umieszczane na bieżąco podczas prezentacji wyników badań eksperymentalnych przedstawionych w rozdziałach 4. i 5., a także obszernie podsumowania umieszczane pod koniec wszystkich większych sekcji, w tym rozdziale rozprawy postanowiono wyciągnąć konkluzje i wnioski z całej zawartej w niej treści i umieścić je w bardziej ogólnym kontekście.

Pierwszym filarem przedstawianej rozprawy doktorskiej były prace badawcze skupione na zastosowaniach światłowodów antyrezonansowych z pustym rdzeniem (AR-HCF) w laserowych czujnikach gazów. Podstawową motywacją do ich używania w roli komórek gazowych jest fakt, iż przy odpowiednim zaadaptowaniu tej technologii może okazać się ona dużo prostsza w użytkowaniu niż ich główny konkurent, czyli komórki wielokrotnych przejść (MPC). Do głównych wad MPC zaliczyć można niemałe rozmiary i masę, duży koszt oraz fakt, że wymagają precyzyjnego justowania. Do ich zalet należą natomiast szerokopasmowa praca oraz możliwość osiągnięcia długich efektywnych dróg oddziaływania światła z gazem, co jest niezbędne np. w detekcji śladowych ilości gazów w atmosferze. Światłowody AR-HCF też mogą prowadzić światło z niskim tłumieniem w szerokich płaskich pasmach rozciągających się od ultrafioletu do średniej podczerwieni, a ich puste przestrzenie są względnie duże, przez co napełnianie ich gazem nie jest tak trudne, jak np. światłowodów z fotoniczną przerwą wzbronioną. Wszystkie te zalety sprawiają, że włókna AR-HCF mogą stać się w najbliższym czasie poważną konkurencją dla MPC, gdyż doskonale wpisują się w trend miniaturyzacji oraz redukcji kosztów laserowych czujników gazów. Na poparcie tego twierdzenia, w rozprawie zaprezentowano laserowy czujnik metanu pracujący w średniej podczerwieni, który mógł być z powodzeniem użyty do monitorowania stężenia metanu we wrocławskim powietrzu, które zasysano spoza laboratorium do wnętrza 7,5-metrowego włókna AR-HCF [31]. Była to pierwsza tego typu demonstracja eksperymentalna, która pokazała potencjał aplikacyjny technologii, a jednocześnie pozwoliła zidentyfikować nowe problemy badawcze z nią związane.

Zanim światłowody AR-HCF spopularyzują się w laserowych czujnikach gazów, te trudności muszą być rozwiązane w przystępny sposób. W odpowiedzi na tą potrzebę, w rozprawie poświęcono wiele uwagi zarówno fundamentalnym, jak i praktycznym aspektom użycia tych włókien w układach do spektroskopii laserowej gazów. Badając podstawy fizyczne prowadzenia światła w tych światłowodach, a także mechanizmy oddziaływania z cząsteczkami gazu w różnych warunkach, zdobyto bogaty zasób wiedzy i doświadczenia, dzięki którym opracowano rozwiązania problemów takich jak:

- skuteczna integracja AR-HCF w całkowicie światłowodowych układach do detekcji gazów – za pomocą złączy z doprowadzeniem gazu [125];
- długi czas napełniania dłuższych włókien AR-HCF gazem – poprzez układ wielosegmentowy [126];
- interpretacja wyniku pomiaru w warunkach niejednorodnego poszerzenia linii wywołanego gradientem ciśnienia w AR-HCF – poprzez opracowanie modelu symulacji widm absorpcyjnych w tych warunkach;
- wpływ interferencji międzymodowej na rejestrowane widma absorpcyjne – poprzez kontrolowane zginanie AR-HCF [141].

Osiągnięcia te mają potencjał przybliżyć technologię laserowej spektroskopii gazów w światłowodach antyrezonansowych do poziomu, w którym będzie gotowa do zastosowań praktycznych. Dotychczas bowiem była ona badana niemal wyłącznie w warunkach laboratoryjnych [93,107].

Drugą ważną gałęzią rozprawy doktorskiej były badania nad zastosowaniami optycznej detekcji heterodynowej (OHD) w układach do laserowej detekcji gazów w celu opracowania nowych metod i konfiguracji o niedostępnych wcześniej możliwościach. Ponieważ OHD łączy w sobie fizykę z elektroniką i telekomunikacją, jest bardzo cennym narzędziem służącym do analizy oddziaływania światła z materią, jako, że zmiany zachodzące w paśmie optycznym można przy jej użyciu analizować w znacznie wolniejszym paśmie częstotliwości radiowych przy pomocy instrumentów elektronicznych. W pracy pokazano, że detekcja heterodynowa może z powodzeniem zostać zastosowana w układach do spektroskopii gazów wykorzystujących jednoczęstotliwościowe diody laserowe w celu nadania im nowych niedostępnych wcześniej właściwości. Przykładem synergicznego połączenia czujników wykorzystujących AR-HCF oraz OHD jest układ odbiciowy opisany w sekcji 5.1.2., który był właściwie pierwszą skuteczną metodą na przeprowadzenie pomiarów spektroskopowych w tej konfiguracji. Wcześniej opisane w literaturze układy pomiarowe [151–153] cierpiały z powodu fundamentalnego problemu, jakim są odbicia fal w torze światłowodowym, przez co układy odbiciowe (inne niż wnęki Fabry-Pérot o małej finezji używane w PTS) raczej nie wzbudziły zainteresowania środowiska naukowego. Optyczne heterodynowanie, polegające tu na rozdzieleniu odbić w dziedzinie częstotliwości radiowych, pozwoliło pokonać kluczowe ograniczenie tej konfiguracji. Demonstracja eksperymentalna opublikowana w [147] stanowiła pracę typu *proof-of-concept*,

a projekt jest dalej rozwijany w grupie doktoranta w celu opracowania wersji zintegrowanej funkcjonującej jako endoskopowa sonda światłowodowa, do której gaz może być zasysany z ciężko dostępnych miejsc.

Innym przykładem wykorzystania OHD do uzyskania nowych możliwości w detekcji gazów, była demonstracja dyspersyjnej spektroskopii różnicowej tlenu w paśmie 760 nm. Pokazano, że technika ta może być użyteczna w wykrywaniu różnic w stężeniu tlenu w próbce mierzonej, liczonej względem danej próbki referencyjnej. Dzięki zaletom zaproponowanej techniki, takim jak znak sygnału wskazujący charakter zmiany stężenia, odporność na wahania mocy optycznej, czy liniowość w szerokim zakresie stężeń, układ może zaoferować pewne zalety nad tradycyjnym pomiarem absorpcji tlenu w celu określenia jego stężenia. Projekt ten jest wciąż rozwijany oraz planowana jest jego demonstracja przy wykrywaniu wycieków gazów. Warto tu zwrócić uwagę na uniwersalny charakter takiego pomiaru, gdyż wyciek dowolnego gazu innego niż tlen, również nieabsorbującego w podczerwieni, jak np. N_2 lub H_2 , objawiać się będzie ubytkiem O_2 w mierzonej próbce (sygnał ujemny), podczas gdy wyciek tlenu da sygnał przeciwnego znaku.

Ostatnią grupą metod, w której zaprezentowano korzyści wynikające z optycznego heterodynowania, była spektroskopia fotothermalna. OHD pozwoliła na obserwację fotothermalnej modulacji fazy w fazie dudnienia na częstotliwości różnicowej wiązek próbkujących, dzięki czemu stabilizacja wyniku interferencji w kwadraturze nie była bezwzględnie wymagana [182]. Na Uniwersytecie Princeton doktorant miał okazję brać udział w badaniach, w których detekcja multiheterodynowa umożliwiła zaprezentowanie szerokopasmowej spektroskopii fotothermalnej (PTS) w średniej podczerwieni z użyciem grzebienia częstotliwości z lasera QCL. Poza szerokopasmową pracą, lasery QCL-FC zapewniają również bardzo wysoką rozdzielczość spektralną oraz wysoką moc optyczną (nawet ok. 1 mW w jednym modzie), dlatego nadają się bardzo dobrze do spektroskopii PTS. Źródła tego typu nie wykazują jednak tak dobrych parametrów pracy jak grzebienie w bliskiej podczerwieni, dlatego też ich użycie w konfiguracji dwugrzebieniowej (DCS) w spektroskopii PTS [105] stanowiło dużą trudność, ze względu na zbyt dużą rozciągłość i niestabilność widma RF. Problem ten udało się rozwiązać modulując mody jednego grzebienia QCL-FC za pomocą spektrometru fourierowskiego, co również pozwoliło uzyskać szerokopasmowe widma PTS z użyciem detekcji multiheterodynowej, lecz ze znacznie lepszą kontrolą nad częstotliwościami modulacji. Jest to też podejście bardziej uniwersalne, które może być stosowane także z innymi źródłami szerokopasmowymi, niekoniecznie będącymi grzebieniami częstotliwości.

Podsumowując, w rozprawie doktorskiej pochyłono się nad tematyką wykorzystania światłowodów antyrezonansowych z pustym rdzeniem oraz detekcji heterodynowej w laserowej detekcji gazów, w celu zaprezentowania nowych metod i konfiguracji pomiarowych. Wnikliwa analiza i zrozumienie zjawisk fizycznych dotyczących spektroskopii molekularnej oraz prowadzenia fal elektromagnetycznych w światłowodach, a także opanowanie prawideł generacji i akwizycji sygnałów heterodynowych pozwoliło na opracowanie czujników gazów o lepszych parametrach pracy. Układy te oraz skojarzone z nimi metody akwizycji i analizy danych rozwiązują wybrane problemy natury fundamentalnej (dopasowanie kształtu linii w warunkach gradientu ciśnienia w AR-HCF, odbicia w układzie z AR-HCF) oraz praktycznej (np. łączenie AR-HCF, napełnianie AR-HCF gazem) lepiej, niż dotychczas opisywane w literaturze systemy, co stanowi istotny wkład w rozwój dziedziny laserowej detekcji gazów.

Podziękowania

Realizacja prac badawczych prowadzących do przedstawionej rozprawy doktorskiej była dla mnie niezwykle doświadczeniem, podczas którego bardzo dużo się nauczyłem od wielu życzliwych osób, którym chciałem za to serdecznie podziękować.

Chciałbym bardzo podziękować mojemu promotorowi, Michałowi Nikodemowi, który przez ostatnie pięć lat był moim nauczycielem, mentorem i przyjacielem. Pokazał mi jak skutecznie prowadzić badania naukowe i motywował do podejmowania różnych związanych z tym inicjatyw. Dziękuję mu za wsparcie moich dobrych pomysłów i konstruktywną krytykę tych gorszych, dzięki czemu zrealizowaliśmy razem wiele ciekawych badań, a ja rozwinąłem się jako młody naukowiec.

Dziękuję też serdecznie profesorowi Wacławowi Urbańczykowi za wspieranie mojego doktoratu oraz cenne dyskusje na tematy naukowe. Dziękuję również kolegom i koleżankom z Katedry Optyki i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej: Karolowi Tarnowskiemu, Jackowi Olszewskiemu, Tadeuszowi Martynkienowi, Gabrieli Statkiewicz-Barabach oraz doktorantkom: Karolinie Stefańskiej, Marcie Bernaś, Kindze Żołnacz, Edycie Środzie i Magdalenie Zatorskiej. Byliście dla mnie zawsze wielkim wsparciem i jestem Wam wdzięczny za uśmiech i życzliwą pomoc.

Chcę również wyrazić wdzięczność profesorowi Ryszardowi Buczyńskiemu z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego za wspieranie moich badań poprzez dostęp do światowej klasy światłowodów antyrezonansowych z pustym rdzeniem oraz cenne wsparcie merytoryczne.

Bardzo dziękuję także profesorowi Gerardowi Wysockiemu, pod okiem którego miałem okazję realizować sześciomiesięczny staż na Uniwersytecie Princeton w USA. Podczas pobytu tam okazał mi on dużo życzliwości, uwagi oraz zaufania, dając mi możliwość zaangażować się w badania nad spektroskopią gazów z użyciem laserów QCL-FC. Jego wsparcie merytoryczne było bardzo cenne i umożliwiło dynamiczną realizację prac, podczas których dużo się nauczyłem. Dziękuję również za wsparcie i przyjaźń doktorantom: Baichuanowi Huangowi, z którym współpracowaliśmy nad projektem, Nickowi Kosanowi oraz Michaelowi Soskindowi.

Chciałbym również bardzo serdecznie podziękować moim najbliższym, którzy wspierali mnie podczas tej naukowej przygody. Jestem bardzo wdzięczny mojej narzeczonej Magdzie, mamie Joannie i tacie Markowi oraz bratu Dominikowi. Wasza miłość, ciepło i wsparcie były dla mnie bardzo ważne na każdym etapie realizacji badań oraz pisania rozprawy.

Spis publikacji

Podczas realizacji prac badawczych w okresie kształcenia w Szkole Doktorskiej PWr, doktorant stał się współautorem następujących publikacji naukowych w recenzowanych czasopismach naukowych:

1. Grzegorz Gomółka, Monika Krajewska, Małgorzata Kaleta, Aleksandr M. Khagai, Sergei V. Alyshev, Aleksey S. Lobanov, Sergei V. Firstov, Michał P. Nikodem, "Operation of a single-frequency bismuth-doped fiber power amplifier near 1.65 μm ", *Photonics* 7(4), 128 (2020). DOI: 10.3390/photonics7040128.
2. Grzegorz Gomółka, Monika Krajewska, Aleksandr M. Khagai, Sergei V. Alyshev, Aleksey S. Lobanov, Sergei V. Firstov, Dariusz Pysz, Grzegorz Stępniewski, Ryszard Buczyński, Mariusz Klimczak, Michał P. Nikodem, "Heterodyne photothermal spectroscopy of methane near 1651 nm inside hollow-core fiber using a bismuth-doped fiber amplifier", *Applied Optics* 60(15), C84-C91 (2021). DOI: 10.1364/AO.420044.
3. Grzegorz Gomółka, Grzegorz Stępniewski, Dariusz Pysz, Ryszard Buczyński, Mariusz Klimczak, Michał Nikodem. "Highly sensitive methane detection using a mid-infrared interband cascade laser and an anti-resonant hollow-core fiber". *Optics Express* 31(3), 3685-3697 (2023). DOI: 10.1364/OE.479963.
4. Magdalena Zatorska, Grzegorz Gomółka, Michał P. Nikodem. „Near-infrared quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy system for ppb-level methane detection”. *Optics Continuum* 2(2) 266-273 (2023). DOI: 10.1364/OPTCON.477782.
5. Grzegorz Gomółka, Dariusz Pysz, Ryszard Buczyński, Michał Nikodem. „Dual-pass hollow-core fiber gas spectroscopy using a reflective configuration with heterodyne-based signal detection”. *Journal of Lightwave Technology* 41(18), 6094-6101 (2023). DOI: 10.1109/JLT.2023.3272308.
6. Grzegorz Gomółka, Dariusz Pysz, Ryszard Buczyński, Michał P. Nikodem. „Wavelength modulation spectroscopy of oxygen inside anti-resonant hollow-core fiber-based gas cell”. *Optics and Laser Technology* 170, 110323, 1-7 (2024). DOI: 10.1016/j.optlastec.2023.110323.
7. Grzegorz Gomółka, Patrycja Gronowicz, Adam Filipkowski, Ryszard Buczyński, Michał Nikodem. "Suppression of Optical Fringes in Gas Spectroscopy Inside Anti-Resonant Hollow-Core Fibers by Fiber Bending". *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 30(6), 5600508 (2024). DOI: 10.1109/JSTQE.2024.3367272.
8. Grzegorz Gomółka, Adam Filipkowski, Dariusz Pysz, Ryszard Buczyński, Michał Nikodem. "Fast response multi-segment anti-resonant hollow-core fiber methane sensor at 1687 nm". *Optical Fiber Technology* 84, 103744, 1-7 (2024). DOI: 10.1016/j.yofte.2024.103744.

Patenty

W trakcie realizacji badań uzyskano następujący patent:

1. Grzegorz Gomółka, Michał Nikodem "Złączka do łączenia światłowodów z przyłączem do napełniania światłowodu mikrostrukturalnego". nr P.440724 [WIPO ST 10/C PL440724]. Przyjęcie zgłoszenia dn. 04.04.2022 r. Przyznanie patentu dn. 14.11.2023 r.

Wystąpienia konferencyjne

Wyniki badań zrealizowanych w ramach rozprawy doktorskiej referowane były przez doktoranta w postaci 9 wystąpień ustnych oraz 1 plakatu na 8 międzynarodowych konferencjach naukowych (m. in. CLEO 2022, San Jose, CA, USA; Frontiers in Optics 2023, Tacoma, WA, USA; Mid-Infrared Coherent Sources 2024, Wiedeń, Austria). Na 9 kwietnia 2024 r. zaplanowane jest zaproszone wystąpienie doktoranta na konferencji SPIE Photonics Europe 2024.

7. Bibliografia

- [1] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation Vol.1*, 3rd ed. (Springer, 2003), 1.
- [2] M. Baudelet, *Laser Spectroscopy for Sensing: Fundamentals, Techniques and Applications* (Woodhead Publishing, 2014).
- [3] G. Stewart, *Laser and Fiber Optic Gas Absorption Spectroscopy* (Cambridge University Press, 2021).
- [4] L. Li, H. Zhao, N. Ni, Y. Wang, J. Gao, Q. Gao, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Study on the origin of linear deviation with the Beer-Lambert law in absorption spectroscopy by measuring sulfur dioxide," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **275**, (2022).
- [5] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry* (McGraw-Hill, 2000).
- [6] "STP - Standard Temperature and Pressure and NTP - Normal Temperature and Pressure," https://www.engineeringtoolbox.com/stp-standard-ntp-normal-air-d_772.html.
- [7] R. Ciuryło, "Shapes of pressure-and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings," *Phys Rev A* **58**(2), 1029–1039 (1998).
- [8] D. A. Shapiro, R. Ciuryło, J. R. Drummond, and A. D. May, "Solving the line-shape problem with speed-dependent broadening and shifting and with Dicke narrowing. I. Formalism," *Phys Rev A* **65**(1), 125011–125015 (2001).
- [9] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, and J. M. Hartmann, "An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes," *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **129**, 89–100 (2013).
- [10] Z. (1926-2003). Kęcki, *Podstawy Spektroskopii Molekularnej* (Wydaw. Naukowe PWN, 1998).
- [11] I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves, R. Hashemi, E. V. Karlovets, F. M. Skinner, E. K. Conway, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. Wcisło, A. A. Finenko, K. Nelson, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, A. Coustenis, B. J. Drouin, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, E. J. Mlawer, A. V. Nikitin, V. I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, E. M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Canè, A. G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A. J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, V. M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N. N. Lavrentieva, T. J. Lee, D. A. Long, A. A. Lukashchuk, O. M. Lyulin, V. Y. Makhnev, W. Matt, S. T. Massie, M. Melosso, S. N. Mikhailenko, D. Mondelain, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. Perrin, O. L. Polyansky, E. Raddaoui, P. L. Raston, Z. D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiek, D. W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S. A. Tashkun, J. Vander Auwera, I. A. Vasilenko, A. A. Vigin, G. L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, and S. N. Yurchenko, "The HITRAN2020 molecular spectroscopic database," *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **277**, (2022).
- [12] "HITRAN on the Web," <https://hitran.iao.ru>.
- [13] J. C. D. Brand, *Lines of Light: The Sources of Dispersive Spectroscopy, 1800-1930* (CRC Press, 1995).
- [14] N. C. Thomas, "The Early History of Spectroscopy," *J Chem Educ* **68**(8), 631–634 (1991).
- [15] Bernath P F, *Spectra of Atoms and Molecules*, 1st ed. (Oxford University Press, 1995).
- [16] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, "Coherent Light Emission From GaAs Junctions," *Phys Rev Lett* **9**(9), 366–369 (1962).
- [17] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, and G. Lasher, "Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions," *Appl Phys Lett* **1**(3), 62–64 (1962).
- [18] F. A. Blum, K. W. Nill, P. L. Kelly, A. R. Calawa, and T. C. Harman, "Tunable Infrared Laser Spectroscopy of Atmospheric Water Vapor," *Science* **177**(4050), 694–695 (1972).
- [19] E. D. Hinkley and P. L. Kelly, "Detection of Air Pollutants with Tunable Diode Lasers: Sensitive, specific detection of pollutant gases can be obtained with tunable semiconductor lasers," *Science* **171**(3972), 635–639 (1971).
- [20] "Single Frequency Lasers Tutorial," https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=9024.
- [21] J. Singh, *Semiconductor Optoelectronics: Physics and Technology* (McGraw-Hill, 1995).
- [22] Z. Wang, P. Fu, and X. Chao, "Laser Absorption Sensing Systems: Challenges, Modeling, and Design Optimization," *Applied Sciences* **9**(13), 2723 (2019).
- [23] Z. Du, S. Zhang, J. Li, N. Gao, and K. Tong, "Mid-infrared tunable laser-based broadband fingerprint absorption spectroscopy for trace gas sensing: A review," *Applied Sciences* **9**(2), 338 (2019).
- [24] D. S. Bomse, A. C. Stanton, and J. A. Silver, "Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser," *Appl Opt* **31**(6), 718–731 (1992).
- [25] C. L. Tang and J. M. Telle, "Laser modulation spectroscopy of solids," *J Appl Phys* **45**(10), 4503–4505 (1974).
- [26] F. Wilgrefet and J. P. Woerdman, "Semiconductor lasers for spectroscopy," *Meas. Sci. Technol* **2**, 304–311 (1991).
- [27] A. L. Chakraborty, K. Ruxton, and W. Johnstone, "Suppression of intensity modulation contributions to signals in second harmonic wavelength modulation spectroscopy," *Opt Lett* **35**(14), 2400–2402 (2010).
- [28] S. Phane Schilt and P. Robert, "Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation," *Appl Opt* **42**(33), 6728–6738 (2003).
- [29] "Principles of Lock-in Detection," <https://www.zhinst.com/americas/en/resources/principles-of-lock-in-detection>.
- [30] N. Goldstein, S. Adler-Golden, J. Lee, and F. Bien, "Measurement of molecular concentrations and line parameters using line-locked second harmonic spectroscopy with an AlGaAs diode laser," *Appl Opt* **31**(18), 3409–3415 (1992).
- [31] G. Gomółka, G. Stępniewski, D. Pysz, R. Buczyński, M. Klimczak, and M. Nikodem, "Highly sensitive methane detection using a mid-infrared interband cascade laser and an anti-resonant hollow-core fiber," *Opt Express* **31**(3), 3685 (2023).
- [32] K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies," *Proc. IEE* **113**(7), (1966).
- [33] V. V Ter-Mikirtychev, *Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*, 2nd ed. (Springer Switzerland, 2019).
- [34] E. A. T. Marcetili and R. A. Schmeltzer, "Hollow Metallic and Dielectric Wave-guides for Long Distance Optical Transmission and Lasers," *The Bell System Technical Journal* **43**(4), 1783–1809 (1964).
- [35] E. Garmire, T. McMahon, and M. Bass, "Low-loss optical transmission through bent hollow metal waveguides," *Appl Phys Lett* **31**(2), 92–94 (1977).
- [36] E. Garmire, T. McMahon, and M. Bass, "Propagation of infrared light in flexible hollow waveguides," *Appl Opt* **15**(1), 145–150 (1976).

- [37] M. Miyagi and S. Kawakami, "Design Theory of Dielectric-Coated Circular Metallic Waveguides for Infrared Transmission," *Journal of Lightwave Technology* **2**(2), (1984).
- [38] T. Hidaka, T. Morikawa, and J. Shimada, "Hollow-core oxide-glass cladding optical fibers for middle-infrared region," *J Appl Phys* **52**(7), 4467–4471 (1981).
- [39] Temelkuran B, Hart S D, Benoit G, Joannopoulos J D, and Fink Y, "Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission," *Nature* **420**, 650–653 (2002).
- [40] S. John, "Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices," *Phys Rev Lett* **58**(23), 2486–2489 (1987).
- [41] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics," *Phys Rev Lett* **58**(20), 2059–2062 (1987).
- [42] J. C. Knight, J. Broeng, T. A. Birks, and P. St. J. Russell, "Photonic Band Gap Guidance in Optical Fibers," *Science* **282**(5393), 1476–1478 (1998).
- [43] P. St. J. Russel, "Photonic crystal fiber," *Science* **299**(5605), 358–362 (2005).
- [44] R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. J. St Russell, P. J. Roberts, and D. C. Allan, "Single-Mode Photonic Band Gap Guidance of Light in Air," *Science* **285**(5433), 1537–1539 (1999).
- [45] P. S. J. Russell, "Photonic-crystal fibers," *Journal of Lightwave Technology* **24**(12), 4729–4749 (2006).
- [46] F. Benabid, J. C. Knight, G. Antonopoulos, and P. S. J. Russell, "Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fiber," *Science* **298**(5592), 399–402 (2002).
- [47] F. Couny, F. Benabid, P. J. Roberts, P. S. Light, and M. G. Raymer, "Generation and photonic guidance of multi-octave optical-frequency combs," *Science* **318**(5853), 1118–1121 (2007).
- [48] F. Gebert, M. H. Frosz, T. Weiss, Y. Wan, A. Ermolov, N. Y. Joly, P. O. Schmidt, and P. St. J. Russell, "Damage-free single-mode transmission of deep-UV light in hollow-core PCF," *Opt Express* **22**(13), 15388 (2014).
- [49] N. V. Wheeler, T. D. Bradley, J. R. Hayes, M. A. Gouveia, S. Liang, Y. Chen, S. R. Sandoghchi, S. M. Abokhamis Mousavi, F. Poletti, M. N. Petrovich, and D. J. Richardson, "Low-loss Kagome hollow-core fibers operating from the near- to the mid-IR," *Opt Lett* **42**(13), 2571 (2017).
- [50] B. Debord, M. Maurel, F. Gerome, L. Vincetti, A. Husakou, and F. Benabid, "Strong nonlinear optical effects in micro-confined atmospheric air," *Photonics Res* **7**(10), 1134 (2019).
- [51] P. Jaworski, F. Yu, R. R. J. Maier, W. J. Wadsworth, J. C. Knight, J. D. Shephard, and D. P. Hand, "Picosecond and nanosecond pulse delivery through a hollow-core Negative Curvature Fiber for micro-machining applications," *Opt Express* **21**(19), 22742 (2013).
- [52] Y. Y. Wang, N. V. Wheeler, F. Couny, P. J. Roberts, and F. Benabid, "Low loss broadband transmission in hypocycloid-core Kagome hollow-core photonic crystal fiber," *Opt Lett* **36**(5), 669–671 (2011).
- [53] Y. Y. Wang, F. Couny, P. J. Roberts, and F. Benabid, "Low loss broadband transmission in optimized core-shape Kagome Hollow-Core PCF CPDB4.pdf," in *Conference on Lasers and Electro-Optics* (2010), pp. 1–2.
- [54] A. Pryamikov, A. S. Biriukov, A. F. Kosolapov, V. Plotnichenko, S. L. Semjonov, and E. M. Dianov, "Demonstration of a waveguide regime for a silica hollow-core microstructured optical fiber with a negative curvature of the core boundary in the spectral region $> 3.5 \mu\text{m}$," *Opt Express* **19**(2), 1441–1448 (2011).
- [55] F. Yu, W. J. Wadsworth, and J. C. Knight, "Low loss silica hollow core fibers for 3–4 μm spectral region," *Opt Express* **20**(10), 11153–11158 (2012).
- [56] F. Poletti, "Nested antiresonant nodeless hollow core fiber," *Opt Express* **22**(20), 23807 (2014).
- [57] M. A. Duguay, Y. Kokubun, T. L. Koch, and L. Pfeiffer, "Antiresonant reflecting optical waveguides in SiO₂-Si multilayer structures," *Appl Phys Lett* **49**(1), 13–15 (1986).
- [58] W. Ding and Y. Wang, "Analytic model for light guidance in single-wall hollow-core anti-resonant fibers," *Opt Express* **22**(22), 27242 (2014).
- [59] A. N. Kolyadin, A. F. Kosolapov, A. D. Pryamikov, A. S. Biriukov, V. G. Plotnichenko, and E. M. Dianov, "Light transmission in negative curvature hollow core fiber in extremely high material loss region," *Opt Express* **21**(8), 9514 (2013).
- [60] B. Debord, M. Alharbi, T. Bradley, C. Fourcade-Dutin, Y. Y. Wang, L. Vincetti, F. Gérôme, and F. Benabid, "Hypocycloid-shaped hollow-core photonic crystal fiber Part I: Arc curvature effect on confinement loss," *Opt Express* **21**(23), 28597 (2013).
- [61] G. K. Alagashev, A. D. Pryamikov, A. F. Kosolapov, A. N. Kolyadin, A. Y. Lukovkin, and A. S. Biriukov, "Impact of geometrical parameters on optical properties of negative curvature hollow-core fibers," *Laser Phys* **25**(055101), (2015).
- [62] C. Wei, R. Joseph Weiblen, C. R. Menyuk, and J. Hu, "Negative curvature fibers," *Adv Opt Photonics* **9**(3), 504 (2017).
- [63] B. Debord, F. Amrani, L. Vincetti, F. Gérôme, and F. Benabid, "Hollow-core fiber technology: The rising of "gas photonics,"" *Fibers* **7**(2), 1–58 (2019).
- [64] S.-F. Gao, Y.-Y. Wang, W. Ding, and P. Wang, "Hollow-core negative-curvature fiber for UV guidance," *Opt Lett* **43**(6), 1347 (2018).
- [65] J. Carcreff, F. Cheviré, E. Galdo, R. Lebullenger, A. Gautier, J. L. Adam, D. Le Coq, L. Brilland, R. Chahal, G. Renversez, and J. Troles, "Mid-infrared hollow core fiber drawn from a 3D printed chalcogenide glass preform," *Opt Mater Express* **11**(1), 198 (2021).
- [66] S. Sato, M. Saito, and M. Miyagi, "Infrared Hollow Waveguides for Capillary Flow Cells," *Appl Spectrosc* **47**(10), 1665–1669 (1993).
- [67] R. L. Kozodoy, R. H. Micheels, and J. A. Harrington, "Small-Bore Hollow Waveguide Infrared Absorption Cells for Gas Sensing," *Appl Spectrosc* **50**(3), 415–417 (1996).
- [68] L. Hvozdar, S. Gianordoli, G. Strasser, W. Schrenk, K. Unterrainer, E. Gornik, C. S. S. Murthy, M. Kraft, V. Pustogow, B. Mizaikoff, A. Inberg, and N. Croitoru, "Spectroscopy in the gas phase with GaAsAlGaAs quantum-cascade lasers," *Appl Opt* **39**(36), 6926–6930 (2000).
- [69] T. A. Blake, J. F. Kelly, T. L. Stewart, J. S. Hartman, S. W. Sharpe, and R. L. Sams, "Absorption spectroscopy in hollow-glass waveguides using infrared diode lasers," in *Diode Lasers and Applications in Atmospheric Sensing* (SPIE, 2002).
- [70] G. J. Fetzner, A. S. Pittner, W. L. Ryder, and D. A. Brown, "Tunable diode laser absorption spectroscopy in coiled hollow optical waveguides," *Appl Opt* **41**(18), 3613–3621 (2002).

- [71] G. S. Mungas and C. Dreyer, "Pulsed Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy in a Hollow Waveguide," in *IEEE Aerospace Conference* (2006).
- [72] A. Hangauer, J. Chen, R. Strzoda, and M.-C. Amann, "Feasibility study of Zeeman modulation spectrometry with a hollow capillary fiber based gas cell," *Opt Lett* **37**(7), 1265–1267 (2012).
- [73] Z. Li, Z. Wang, F. Yang, W. Jin, and W. Ren, "Mid-infrared fiber-optic photothermal interferometry," *Opt Lett* **42**(18), 3718 (2017).
- [74] G. Orellana and M. C. Moreno-Bondi, *Frontiers in Chemical Sensors: Novel Principles and Techniques*, 1st ed. (Springer, 2005), 3.
- [75] T. Ritari, J. Tuominen, and H. Ludvigsen, "Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers," *Opt Express* **12**(17), 4080–4087 (2004).
- [76] A. M. Cubillas, M. Silva-Lopez, J. M. Lazaro, O. M. Conde, M. N. Petrovich, J. M. Lopez-Higuera, T. Birks, P. Roberts, Ps. Russel, D. Atkin, and T. Sheperd, "Methane detection at 1670-nm band using a hollow-core photonic bandgap fiber and a multiline algorithm," *Opt Express* **15**(26), 17570–17576 (2007).
- [77] A. M. Cubillas, J. Hald, J. C. Petersen, J. Henningsen, J. Hald, and J. C. Petersen, "High resolution spectroscopy of ammonia in a hollow-core fiber," *Opt Express* **16**(6), 3976–3985 (2008).
- [78] R. M. Wynne, B. Barabadi, K. J. Creedon, and A. Ortega, "Sub-Minute Response Time of a Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber Gas Sensor," *Journal of Lightwave Technology* **27**(11), 1590–1596 (2009).
- [79] N. Gayraud, Ł. W. Kornaszewski, J. M. Stone, J. C. Knight, D. T. Reid, D. P. Hand, and W. N. Macpherson, "Mid-infrared gas sensing using a photonic bandgap fiber," *Appl Opt* **47**(9), 1269–1277 (2008).
- [80] H. Lehmann, H. Bartelt, R. Willsch, R. Amezcua-Correa, and J. C. Knight, "In-line gas sensor based on a photonic bandgap fiber with laser-drilled lateral microchannels," *IEEE Sens J* **11**(11), 2926–2931 (2011).
- [81] Y. L. Hoo, S. Liu, H. L. Ho, and W. Jin, "Fast response microstructured optical fiber methane sensor with multiple side-openings," *IEEE Photonics Technology Letters* **22**(5), 296–298 (2010).
- [82] X. Yang, A. S. P. Chang, B. Chen, C. Gu, and T. C. Bond, "High sensitivity gas sensing by Raman spectroscopy in photonic crystal fiber," *Sens Actuators B Chem* **176**, 64–68 (2013).
- [83] F. V. Englich, M. Grabka, D. G. Lancaster, and T. M. Monro, "Magnetic field interaction with guided light for detection of an active gaseous medium within an optical fiber," *Opt Express* **21**(2), 2491–2499 (2013).
- [84] W. Jin, Y. Cao, F. Yang, and H. L. Ho, "Ultra-sensitive all-fibre photothermal spectroscopy with large dynamic range," *Nat Commun* **6**, (2015).
- [85] P. Jaworski, "Molecular dispersion spectroscopy in a CO₂-filled all-fiber gas cells based on a hollow-core photonic crystal fiber," *Optical Engineering* **58**(02), 1 (2019).
- [86] K. Krzempek, K. Abramski, and M. Nikodem, "Kagome hollow core fiber-based mid-infrared dispersion spectroscopy of methane at sub-ppm levels," *Sensors* **19**(15), 3352 (2019).
- [87] M. Hu, A. Ventura, J. G. Hayashi, F. Poletti, S. Yao, and W. Ren, "Trace gas detection in a hollow-core antiresonant fiber with heterodyne phase-sensitive dispersion spectroscopy," *Sens Actuators B Chem* **363**, 131774 (2022).
- [88] M. Hu and W. Ren, "Wavelength-modulation dispersion spectroscopy of NO with heterodyne phase-sensitive detection," *Opt Lett* **47**(11), 2899–2902 (2022).
- [89] J. Henningsen and J. Hald, "Dynamics of gas flow in hollow core photonic bandgap fibers," *Appl Opt* **47**(15), 2790–2797 (2008).
- [90] I. Dicaire, J.-C. Beugnot, and L. Thévenaz, "Analytical modeling of the gas-filling dynamics in photonic crystal fibers," *Appl Opt* **49**(24), 4604–4609 (2010).
- [91] J. P. Parry, B. C. Griffiths, N. Gayraud, E. D. McNaghten, A. M. Parkes, W. N. MacPherson, and D. P. Hand, "Towards practical gas sensing with micro-structured fibres," *Meas Sci Technol* **20**(7), (2009).
- [92] L. Hu, C. Zheng, D. Yao, D. Yu, Z. Liu, J. Zheng, Y. Wang, and F. K. Tittel, "A hollow-core photonic band-gap fiber based methane sensor system capable of reduced mode interference noise," *Infrared Phys Technol* **97**, 101–107 (2019).
- [93] P. Jaworski, "A review of antiresonant hollow-core fiber-assisted spectroscopy of gases," *Sensors* **21**(16), 5640 (2021).
- [94] R. Yu, Y. Chen, L. Shui, and L. Xiao, "Hollow-core photonic crystal fiber gas sensing," *Sensors* **20**(10), 2996 (2020).
- [95] G. Gomółka, D. Pysz, R. Buczyński, and M. Nikodem, "Wavelength modulation spectroscopy of oxygen inside anti-resonant hollow-core fiber-based gas cell," *Opt Laser Technol* **170**, 110323 (2024).
- [96] M. Hu, A. Ventura, J. Grigoletto Hayashi, F. Poletti, and W. Ren, "Mid-infrared absorption spectroscopy of ethylene at 10.5 μm using a chalcogenide hollow-core antiresonant fiber," *Opt Laser Technol* **158**, 108932 (2023).
- [97] P. Jaworski, K. Krzempek, P. Kozioł, D. Wu, F. Yu, P. Bojęś, G. Dudzik, M. Liao, J. Knight, and K. Abramski, "Sub parts-per-billion detection of ethane in a 30-meters long mid-IR Antiresonant Hollow-Core Fiber," *Opt Laser Technol* **147**, (2022).
- [98] M. Nikodem, G. Gomółka, M. Klimczak, D. Pysz, and R. Buczyński, "Demonstration of mid-infrared gas sensing using an antiresonant hollow core fiber and a quantum cascade laser," *Opt Express* **27**(25), 36350 (2019).
- [99] C. Yao, L. Xiao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, R. Kan, W. Jin, and W. Ren, "Sub-ppm CO detection in a sub-meter-long hollow-core negative curvature fiber using absorption spectroscopy at 2.3 μm," *Sens Actuators B Chem* **303**, (2020).
- [100] J. Kapit and A. P. M. Michel, "Dissolved gas sensing using an anti-resonant hollow core optical fiber," *Appl Opt* **60**(33), 10354 (2021).
- [101] C. Yao, S. Gao, Y. Wang, W. Jin, and W. Ren, "Heterodyne interferometric photothermal spectroscopy for gas detection in a hollow-core fiber," *Sens Actuators B Chem* **346**, 130528 (2021).
- [102] K. Krzempek, "Part-per-billion level photothermal nitric oxide detection at 5.26 μm using antiresonant hollow-core fiber-based heterodyne interferometry," *Opt Express* **29**(20), 32568–32579 (2021).
- [103] P. Jaworski, K. Krzempek, P. Bojęś, D. Wu, and F. Yu, "Mid-IR antiresonant hollow-core fiber based chirped laser dispersion spectroscopy of ethane with parts per trillion sensitivity," *Opt Laser Technol* **156**, 108539 (2022).
- [104] P. Zhao, Y. Zhao, H. Bao, H. L. Ho, W. Jin, S. Fan, S. Gao, Y. Wang, and P. Wang, "Mode-phase-difference photothermal spectroscopy for gas detection with an anti-resonant hollow-core optical fiber," *Nat Commun* **11**(1), 847 (2020).
- [105] Q. Wang, Z. Wang, H. Zhang, S. Jiang, Y. Wang, W. Jin, and W. Ren, "Dual-comb photothermal spectroscopy," *Nat Commun* **13**(1), 2181 (2022).

- [106] K. Krzempek, P. Jaworski, P. Koziół, and W. Belardi, "Antiresonant hollow core fiber-assisted photothermal spectroscopy of nitric oxide at 5.26 μm with parts-per-billion sensitivity," *Sens Actuators B Chem* **345**, (2021).
- [107] J. Li, H. Yan, H. Dang, and F. Meng, "Structure design and application of hollow core microstructured optical fiber gas sensor: A review," *Opt Laser Technol* **135**, 106658 (2021).
- [108] M. Nikodem, "Laser-Based trace gas detection inside hollow-core fibers: A review," *Materials* **13**(18), 3983 (2020).
- [109] B. Fu, C. Zhang, W. Lyu, J. Sun, C. Shang, Y. Cheng, and L. Xu, "Recent progress on laser absorption spectroscopy for determination of gaseous chemical species," *Appl Spectrosc Rev* **57**(2), 112–152 (2022).
- [110] S. Svanberg, G. Zhao, H. Zhang, J. Huang, M. Lian, T. Li, S. Zhu, Y. Li, Z. Duan, H. Lin, and K. Svanberg, "Laser spectroscopy applied to environmental, ecological, food safety, and biomedical research," *Opt Express* **24**(6), A515–A527 (2016).
- [111] W. Gong, J. Hu, Z. Wang, Y. Wei, Y. Li, T. Zhang, Q. Zhang, T. Liu, Y. Ning, W. Zhang, and K. T. V. Grattan, "Recent advances in laser gas sensors for applications to safety monitoring in intelligent coal mines," *Front Phys* **10**(1058475), 1–11 (2022).
- [112] M. A. Bolshov, Y. A. Kuritsyn, and Y. V. Romanovskii, "Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics," *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* **106**, 45–66 (2015).
- [113] Y. L. Hoo, W. Jin, H. L. Ho, J. Ju, and D. N. Wang, "Gas diffusion measurement using hollow-core photonic bandgap fiber," *Sens Actuators B Chem* **105**(2), 183–186 (2005).
- [114] W. A. Challener, A. M. Kasten, F. Yu, G. Puc, and B. J. Mangan, "Dynamics of Trace Methane Diffusion/Flow into Hollow Core Fiber Using Laser Absorption Spectroscopy," *IEEE Sens J* **21**(5), 6287–6292 (2021).
- [115] P. Bojęś, P. Jaworski, K. Krzempek, Z. Malecha, F. Yu, D. Wu, P. Koziół, G. Dudzik, M. Liao, and K. Abramski, "Experimental and numerical analysis of gas flow in nodeless antiresonant hollow-core fibers for optimization of laser gas spectroscopy sensors," *Opt Laser Technol* **152**, (2022).
- [116] D. W. Allan, "Statistics of Atomic Frequency Standards," *Proceedings of the IEEE* **54**(2), 221–230 (1966).
- [117] Werle P, Mücke R, and Slemr F, "The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)," *Applied Physics B* **51**, 131–139 (1993).
- [118] G. B. Rieker, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments," *Appl Opt* **48**(29), 5546–5560 (2009).
- [119] "Absolute Humidity Table," https://en.wikipedia.org/wiki/Humidity#cite_note-15.
- [120] J. Dang, J. Zhang, Z. Piao, C. Zheng, Y. Wang, L. Kong, Y. Sun, and H. Yu, "A compact self-calibration atmospheric CH₄ sensor based on NIR laser and new type multi-pass gas cell," *Opt Lasers Eng* **151**, (2022).
- [121] G. Plant, M. Nikodem, P. Mulhall, R. K. Varner, D. Sonnenfroh, and G. Wysocki, "Field test of a remote multi-path CLaDS methane sensor," *Sensors* **15**(9), 21315–21326 (2015).
- [122] B. M. Masum, S. M. Aminossadati, M. S. Kizil, and C. R. Leonardi, "Numerical and experimental investigations of pressure-driven gas flow in hollow-core photonic crystal fibers," *Appl Opt* **58**(4), 963 (2019).
- [123] F. Yang, W. Jin, Y. Cao, H. L. Ho, and Y. Wang, "Towards high sensitivity gas detection with hollow-core photonic bandgap fibers," *Opt Express* **22**(20), 24894 (2014).
- [124] H. Li, C. Goel, J. Zang, S. Raghuraman, S. Chen, M. R. Abu Hassan, W. Chang, and S. Yoo, "Integration of an anti-resonant hollow-core fiber with a multimode Yb-doped fiber for high power near-diffraction-limited laser operation," *Opt Express* **30**(5), 7928–7937 (2022).
- [125] G. Gomółka and M. Nikodem, "Złączka do łączenia światłowodów z przyłączem do napełniania światłowodu mikrostrukturalnego," U.S. patent P.440724 (November 14, 2023).
- [126] G. Gomółka, A. Filipkowski, D. Pysz, R. Buczyński, and M. Nikodem, "Fast response multi-segment anti-resonant hollow-core fiber methane sensor at 1687 nm," *Optical Fiber Technology* **84**, 103744 (2024).
- [127] M. Skoblin, A. Chudinov, I. Soulimentkov, V. Brusov, and V. Kozlovskiy, "Gas Flow in the Capillary of the Atmosphere-to-Vacuum Interface of Mass Spectrometers," *J Am Soc Mass Spectrom* **28**(10), 2132–2142 (2017).
- [128] A. Ge, F. Meng, Y. Li, B. Liu, and M. Hu, "Higher-order mode suppression in antiresonant nodeless hollow-core fibers," *Micromachines (Basel)* **10**(2), (2019).
- [129] K. Wang, X. Dong, M. H. Kohler, P. Kienle, Q. Bian, M. Jakobi, and A. W. Koch, "Advances in Optical Fiber Sensors Based on Multimode Interference (MMI): A Review," *IEEE Sens J* **21**(1), 132–142 (2021).
- [130] M. Nikodem, K. Krzempek, G. Dudzik, and K. Abramski, "Hollow core fiber-assisted absorption spectroscopy of methane at 3.4 μm ," *Opt Express* **26**(17), 21843 (2018).
- [131] C. Yao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, W. Jin, and W. Ren, "Silica Hollow-Core Negative Curvature Fibers Enable Ultrasensitive Mid-Infrared Absorption Spectroscopy," *Journal of Lightwave Technology* **38**(7), 2067–2072 (2020).
- [132] D. Fan, Z. Jin, G. Wang, F. Xu, Y. Lu, D. J. J. Hu, L. Wei, P. Shum, and X. Zhang, "Extremely High-Efficiency Coupling Method for Hollow-Core Photonic Crystal Fiber," *IEEE Photonics J* **9**(3), (2017).
- [133] W. Huang, Y. Cui, X. Li, Z. Zhou, Z. Li, M. Wang, X. Xi, Z. Chen, and Z. Wang, "Low-loss coupling from single-mode solid-core fibers to anti-resonant hollow-core fibers by fiber tapering technique," *Opt Express* **27**(26), 37111 (2019).
- [134] Z. Zhang, W. Ding, A. Jia, Y. Hong, Y. Chen, Y. Sun, S. Gao, S. Huang, and Y. Wang, "Connector-style hollow-core fiber interconnections," *Opt Express* **30**(9), 15149 (2022).
- [135] D. Suslov, M. Komanec, E. R. Numkam Fokoua, D. Dousek, A. Zhong, S. Zvánovec, T. D. Bradley, F. Poletti, D. J. Richardson, and R. Slavík, "Low loss and high performance interconnection between standard single-mode fiber and antiresonant hollow-core fiber," *Sci Rep* **11**(1), (2021).
- [136] D. Fan, Z. Jin, G. Wang, F. Xu, Y. Lu, D. J. J. Hu, L. Wei, P. Shum, and X. Zhang, "Extremely High-Efficiency Coupling Method for Hollow-Core Photonic Crystal Fiber," *IEEE Photonics J* **9**(3), (2017).
- [137] Y. Wang and W. Chang, "Understanding bending-induced loss and bending-enhanced higher-order mode suppression in negative curvature fibers," *Opt Express* **29**(15), 23622 (2021).
- [138] M. H. Frosz, P. Roth, M. C. Günendi, and P. St. J. Russell, "Analytical formulation for the bend loss in single-ring hollow-core photonic crystal fibers," *Photonics Res* **5**(2), 88 (2017).
- [139] R. T. Schermer and J. H. Cole, "Improved bend loss formula verified for optical fiber by simulation and experiment," *IEEE J Quantum Electron* **43**(10), 899–909 (2007).

- [140] S. Yankin, "Mode Analysis for Electromagnetic Waveguides in COMSOL®," <https://www.comsol.com/blogs/mode-analysis-for-electromagnetic-waveguides-in-comsol/>.
- [141] G. Gomółka, P. Gronowicz, A. Filipkowski, R. Buczyński, and M. Nikodem, "Suppression of optical fringes in gas spectroscopy inside anti-resonant hollow-core fibers by fiber bending," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* (**Early Access**), 1–8 (2024).
- [142] R. Nagase and H. Kamitsuna, "Design for Hollow-Core fiber connector," *Optical Fiber Technology* **82**, 103597 (2024).
- [143] Z. Du, S. Wang, J. Li, S. Meng, and J. Wang, "Towards high-precision hollow waveguide-based gas sensors adapting nonuniform pressure and immune to flow fluctuation," *Sens Actuators B Chem* **308**, (2020).
- [144] P. Uebel, M. C. Günendi, M. H. Frosz, G. Ahmed, N. N. Edavalath, J.-M. Ménard, and P. St. J. Russell, "Broadband robustly single-mode hollow-core PCF by resonant filtering of higher-order modes," *Opt Lett* **41**(9), 1961–1964 (2016).
- [145] M. Njegovec and D. Donlagic, "A fiber-optic gas sensor and method for the measurement of refractive index dispersion in NIR," *Sensors* **20**(13), 1–18 (2020).
- [146] G. Wysocki and D. Weidmann, "Molecular dispersion spectroscopy for chemical sensing using chirped mid-infrared quantum cascade laser," *Opt Express* **18**(25), 26123–26140 (2010).
- [147] G. Gomolka, D. Pysz, R. Buczynski, and M. Nikodem, "Dual-pass hollow-core fiber gas spectroscopy using a reflective configuration with heterodyne-based signal detection," *Journal of Lightwave Technology* (2023).
- [148] M. Nikodem, D. Weidmann, and G. Wysocki, "Chirped laser dispersion spectroscopy with harmonic detection of molecular spectra," *Appl Phys B* **109**(3), 477–483 (2012).
- [149] G. Plant, Y. Chen, and G. Wysocki, "Optical Heterodyne-Enhanced Chirped Laser Dispersion Spectroscopy," *Opt Lett* **42**(14), 2770–2773 (2017).
- [150] M. Nikodem and G. Wysocki, "Differential Optical Dispersion Spectroscopy," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **23**(2), 464–468 (2017).
- [151] X. Li, J. Liang, H. Oigawa, and T. Ueda, "Doubled optical path length for photonic bandgap fiber gas cell using micromirror," *Jpn J Appl Phys* **50**(6, part 2), 06GM01 (2011).
- [152] N. V. Wheeler, M. D. W. Grogan, T. D. Bradley, F. Couny, T. A. Birks, and F. Benabid, "Multipass hollow core-PCF microcell using a tapered micromirror," *Journal of Lightwave Technology* **29**(9), 1314–1318 (2011).
- [153] N. V. Wheeler, M. D. W. Grogan, P. S. Light, F. Couny, T. A. Birks, and F. Benabid, "Large-core acetylene-filled photonic microcells made by tapering a hollow-core photonic crystal fiber," *Opt Lett* **35**(11), 1875–1877 (2010).
- [154] B. J. Soller, D. K. Gifford, M. S. Wolfe, and M. E. Froggatt, "High resolution optical frequency domain reflectometry for characterization of components and assemblies," *Opt Express* **13**(2), 666–674 (2005).
- [155] H.-J. Yang, J. Deibel, S. Nyberg, and K. Riles, "High-precision absolute distance and vibration measurement with frequency scanned interferometry," *Appl Opt* **44**(19), 3937–3944 (2005).
- [156] M. Minissale, T. Zanon-Willette, I. Prokhorov, H. Elandalousi, and C. Janssen, "Nonlinear frequency-sweep correction of tunable electromagnetic sources," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control* **65**(8), 1487–1491 (2018).
- [157] P. Li, Y. Zhang, and J. Yao, "Linear frequency swept laser source with high swept slope based on digital optical phase-locked loop," *Opt Commun* **525**, 128860 (2022).
- [158] M. Nikodem and G. Wysocki, "Measuring optically thick molecular samples using chirped laser dispersion spectroscopy," *Opt Lett* **38**(19), 3834 (2013).
- [159] D. L. Mazzone and C. C. Davis, "Trace detection of hydrazines by optical homodyne interferometry," *Appl Opt* **30**(7), 756–764 (1991).
- [160] A. J. Sedlacek, "Real-time detection of ambient aerosols using photothermal interferometry: Folded Jamin interferometer," *Review of Scientific Instruments* **77**(6), 1–8 (2006).
- [161] M. A. Owens, C. C. Davis, and R. R. Dickerson, "A photothermal interferometer for gas-phase ammonia detection," *Anal Chem* **71**(7), 1391–1399 (1999).
- [162] K. Krzempek, "A review of photothermal detection techniques for gas sensing applications," *Applied Sciences* **9**(14), (2019).
- [163] D. C. Jones, C. R. Bennett, M. A. Smith, and A. M. Scott, "High-power beam transport through a hollow-core photonic bandgap fiber," *Opt Lett* **39**(11), 3122 (2014).
- [164] X. Zhu, D. Wu, Y. Wang, F. Yu, Q. Li, Y. Qi, J. Knight, S. Chen, and L. Hu, "Delivery of CW laser power up to 300 watts at 1080 nm by an uncooled low-loss anti-resonant hollow-core fiber," *Opt Express* **29**(2), 1492 (2021).
- [165] C. Yao, Q. Wang, Y. Lin, W. Jin, L. Xiao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, and W. Ren, "Photothermal CO detection in a hollow-core negative curvature fiber," *Opt Lett* **44**(16), 4048 (2019).
- [166] C. Yao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, W. Jin, and W. Ren, "MIR-Pump NIR-Probe fiber-optic photothermal spectroscopy with background-free first harmonic detection," *IEEE Sens J* **20**(21), 12709–12715 (2020).
- [167] Z. Li, Z. Wang, F. Yang, W. Jin, and W. Ren, "Mid-infrared fiber-optic photothermal interferometry," *Opt Lett* **42**(18), 3718 (2017).
- [168] Y. Lin, W. Jin, F. Yang, J. Ma, C. Wang, H. L. Ho, and Y. Liu, "Pulsed photothermal interferometry for spectroscopic gas detection with hollow-core optical fibre," *Sci Rep* **6**, (2016).
- [169] Y. Lin, W. Jin, F. Yang, Y. Tan, and H. L. Ho, "Performance optimization of hollow-core fiber photothermal gas sensors," *Opt Lett* **42**(22), 4712 (2017).
- [170] H. Bao, Y. Hong, W. Jin, H. L. Ho, C. Wang, S. Gao, Y. Wang, and P. Wang, "Modeling and performance evaluation of in-line Fabry-Perot photothermal gas sensors with hollow-core optical fibers," *Opt Express* **28**(4), 5423 (2020).
- [171] F. Chen, S. Jiang, W. Jin, H. Bao, H. L. Ho, C. Wang, and S. Gao, "Ethane detection with mid-infrared hollow-core fiber photothermal spectroscopy," *Opt Express* **28**(25), 38115 (2020).
- [172] P. Zhao, H. L. Ho, W. Jin, S. Fan, S. Gao, and Y. Wang, "Hollow-core fiber photothermal methane sensor with temperature compensation," *Opt Lett* **46**(11), 2762 (2021).
- [173] Y. Hong, H. Bao, W. Jin, S. Jiang, H. L. Ho, S. Gao, and Y. Wang, "Oxygen gas sensing with photothermal spectroscopy in a hollow-core negative curvature fiber," *Sensors* **20**(21), 1–9 (2020).
- [174] H. Bao, W. Jin, Y. Hong, H. L. Ho, S. Gao, and Y. Wang, "Phase-Modulation-Amplifying Hollow-Core Fiber Photothermal Interferometry for Ultrasensitive Gas Sensing," *Journal of Lightwave Technology* **40**(1), 313–322 (2022).

- [175] K. Krzempek, G. Dudzik, K. Abramski, G. Wysocki, P. Jaworski, and M. Nikodem, "Heterodyne interferometric signal retrieval in photoacoustic spectroscopy," *Opt Express* **26**(2), 1125 (2018).
- [176] K. Krzempek, A. Hudzikowski, A. Gluszek, G. Dudzik, K. Abramski, G. Wysocki, and M. Nikodem, "Multi-pass cell-assisted photoacoustic/photothermal spectroscopy of gases using quantum cascade laser excitation and heterodyne interferometric signal detection," *Appl Phys B* **124**(5), (2018).
- [177] G. Gomolka, A. M. Khagai, S. V. Alyshev, A. S. Lobanov, S. V. Firstov, and M. Nikodem, "Characterization of a single-frequency bismuth-doped fiber power amplifier with a continuous wave and modulated seed source at 1687 nm," *Appl Opt* **59**(6), 1558 (2020).
- [178] G. Gomółka, M. Krajewska, M. Kaleta, A. M. Khagai, S. V. Alyshev, A. S. Lobanov, S. V. Firstov, and M. Nikodem, "Operation of a single-frequency bismuth-doped fiber power amplifier near 1.65 μm ," *Photonics* **7**(4), 1–11 (2020).
- [179] H. Bao, Y. Hong, W. Jin, H. L. Ho, C. Wang, S. Gao, Y. Wang, and P. Wang, "Modeling and performance evaluation of in-line Fabry-Perot photothermal gas sensors with hollow-core optical fibers," *Opt Express* **28**(4), 5423–5435 (2020).
- [180] Q. He, P. Dang, Z. Liu, C. Zheng, and Y. Wang, "TDLAS-WMS based near-infrared methane sensor system using hollow-core photonic crystal fiber as gas-chamber," *Opt Quantum Electron* **49**(3), 115 (2017).
- [181] N. Li, L. Tao, H. Yi, C. S. Kim, M. Kim, C. L. Canedy, C. D. Merritt, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and M. A. Zondlo, "Methane detection using an interband-cascade LED coupled to a hollow-core fiber," *Opt Express* **29**(5), 7221–7231 (2021).
- [182] G. Gomolka, M. Krajewska, A. M. Khagai, S. V. Alyshev, A. S. Lobanov, S. V. Firstov, D. Pysz, G. Stepniewski, R. Buczynski, M. Klimczak, and M. Nikodem, "Heterodyne photothermal spectroscopy of methane near 1651 nm inside hollow-core fiber using a bismuth-doped fiber amplifier," *Appl Opt* **60**(15), C84 (2021).
- [183] F. Chen, S. Jiang, H. L. Ho, S. Gao, Y. Wang, and W. Jin, "Frequency-Division-Multiplexed Multicomponent Gas Sensing with Photothermal Spectroscopy and a Single NIR/MIR Fiber-Optic Gas Cell," *Anal Chem* **94**(39), 13473–13480 (2022).
- [184] F. Liu, H. Bao, H. L. Ho, W. Jin, S. Gao, and Y. Wang, "Multicomponent trace gas detection with hollow-core fiber photothermal interferometry and time-division multiplexing," *Opt Express* **29**(26), 43445–43453 (2021).
- [185] I. Sadiq, T. Mikkonen, M. Vainio, J. Toivonen, and A. Foltynowicz, "Optical frequency comb photoacoustic spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**(44), 27849–27855 (2018).
- [186] T. Mikkonen, T. Hieta, G. Genty, and J. Toivonen, "Sensitive multi-species photoacoustic gas detection based on mid-infrared supercontinuum source and miniature multipass cell," *Physical Chemistry Chemical Physics* **24**(32), 19481–19487 (2022).
- [187] R. F. Kazarinov and R. A. Suris, "Possible amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice," *Soviet Physics - Semiconductors* **5**(4), 707–709 (1971).
- [188] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum Cascade Laser," *Science* **264**(5158), 553–556 (1994).
- [189] A. Hugi, G. Villares, S. Blaser, H. C. Liu, and J. Faist, "Mid-infrared frequency comb based on a quantum cascade laser," *Nature* **492**(7428), 229–233 (2012).
- [190] A. Gordon, C. Y. Wang, L. Diehl, F. X. Kärtner, A. Belyanin, D. Bour, S. Corzine, G. Höfler, H. C. Liu, H. Schneider, T. Maier, M. Troccoli, J. Faist, and F. Capasso, "Multimode regimes in quantum cascade lasers: From coherent instabilities to spatial hole burning," *Phys Rev A* **77**(5), 053804 (2008).
- [191] U. Radeschnig, A. Bergmann, and B. Lang, "Flow-Enhanced Photothermal Spectroscopy," *Sensors* **22**(19), 7148 (2022).
- [192] B. Huang, M. G. Soskind, N. Kosan, J. Liu, and G. Wysocki, "Broadband Optical Circulator for Mid-IR Quantum Cascade Frequency-comb Remote Sensors," in *Conference on Lasers and Electro-Optics Technical Digest* (Optica Publishing Group, 2022).
- [193] C. C. Teng, J. Westberg, and G. Wysocki, "Gapless tuning of quantum cascade laser frequency combs with external cavity optical feedback," *Opt Lett* **48**(2), 363–366 (2023).
- [194] K. N. Komagata, V. J. Wittwer, T. Südmeyer, L. Emmenegger, and M. Gianella, "Absolute frequency referencing for swept dual-comb spectroscopy with midinfrared quantum cascade lasers," *Phys Rev Res* **5**(1), 013047 (2023).
- [195] G. Villares, A. Hugi, S. Blaser, and J. Faist, "Dual-comb spectroscopy based on quantum-cascade-laser frequency combs," *Nat Commun* **5**, (2014).
- [196] J. Westberg, L. A. Sterczewski, F. Kapsalidis, Y. Bidaux, J. M. Wolf, M. Beck, J. Faist, and G. Wysocki, "Dual-comb spectroscopy using plasmon-enhanced-waveguide dispersion-compensated quantum cascade lasers," *Opt Lett* **43**(18), 4522 (2018).
- [197] J. Liu and G. Wysocki, "A single quantum cascade laser frequency comb Fourier transform spectroscopy by repetition rate tuning," in *Optical Sensors and Sensing Congress 2022 (AIS, LACSEA, Sensors, ES)* (2022), **3**(2), pp. 1–2.