



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: Nauki inżyneryjno-techniczne

DYSCYPLINA: Automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wykorzystanie światłowodowych włókien antyrezonansowych w układach laserowej spektroskopii gazów

Mgr inż. Piotr Bojęś

Promotor:

dr hab. inż. Karol Krzempek, prof. PWr

Słowa kluczowe: laserowa spektroskopia gazów, światłowodowy antyrezonansowe z pustym rdzeniem, czujniki światłowodowe, przepływy gazów w światłowodach z pustym rdzeniem

WROCŁAW 2025

Podziękowania

Szczególne podziękowania chciałbym złożyć mojemu promotorowi dr hab. inż. Karolowi Krzempkowi, któremu zawdzięczam powstanie niniejszej rozprawy. Wprowadził mnie do świata nauki, był nieocenionym wsparciem w trakcie całej mojej pracy w ramach doktoratu, i przekazał mi ogrom wiedzy, zarówno od strony technik spektroskopowych, jak i samego warsztatu badacza.

Kolejne szczególne podziękowania składam dr inż. Piotrowi Jaworskiemu. Jego wsparcie i przekazana wiedza dotycząca tematyki światłowodów, spektroskopii gazów jak i szeroko pojętej pracy naukowej, oraz pomoc przy przeprowadzaniu kolejnych eksperymentów, były dla mnie niezwykle istotne, i pozwoliły mi na realizację niniejszej pracy.

Chciałbym podziękować prof. dr hab. inż. Krzysztofowi Abramskiemu, dzięki któremu miałem możliwość rozpoczęcia pracy badawczej i doktoratu, i który niejednokrotnie wspierał mnie dobrym słowem. Dziękuję dr inż. Grzegorzowi Dudzikowi i dr inż. Pawłowi Koziolowi za wszelkie wskazówki, w szczególności w trakcie moich pierwszych kroków w laboratorium. Dziękuję także moim „współlokatorom” z biura: Dorocie Tomaszewskiej-Rolli, Oldze Szewczyk i Zbigniewowi Łaszczychowi. Litry wypitej kawy i dzielenie podobnych trosk pomogło przejść mi przez ten nieraz niełatwy etap życia.

I na końcu chciałbym podziękować najbliższym: przyjaciółom, rodzinie, oraz, w szczególności, miłości mego życia, Ani. Bezwarunkowo wspierała mnie przez te wszystkie lata spędzone na Politechnice Wrocławskiej, okazując cierpliwość, zrozumienie i będąc przy mnie, niezależnie od okoliczności.

Spis treści

Wstęp	5
1. Laserowa spektroskopia absorpcyjna gazów.....	8
1.1. Wprowadzenie	8
1.2. Źródła laserowe	9
1.3. Absorpcja fali elektromagnetycznej	11
1.3.1. Wzbudzenie elektronowe.....	11
1.3.2. Wzbudzenie oscylacyjne.....	12
1.3.3. Wzbudzenie rotacyjne	15
1.3.4. Wzbudzenie oscylacyjno-rotacyjne	15
1.4. Kształt linii absorpcyjnej	16
1.5. Relaksacja molekuly.....	19
1.6. Dyspersja światła	20
1.7. Absorpcja światła a laserowa spektroskopia gazów	22
1.8. Metody wydłużania drogi optycznej	23
1.9. Światłowody z pustym rdzeniem	25
1.9.1. HCF z fotoniczną przerwą wzbronioną	25
1.9.2. HCF wykorzystujące mechanizmy antyrezonansu i <i>inhibited coupling</i>	30
1.10. Podsumowanie rozdziału	34
2. Laserowa spektroskopia gazów – metody pomiarowe	36
2.1. Wstęp	36
2.2. Podstawowe metody określania zdolności detekcyjnej układu	37
2.2.1. Dewiacja Allana	39
2.3. Bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna	41
2.4. Spektroskopia laserowa z modulacją długości fali	43
2.5. Techniki fototermiczne.....	47
2.5.1. Spektroskopia fotoakustyczna	47
2.5.2. Spektroskopia fototermiczna	49
2.6. Rezonatory kwarcowe i techniki LITES/QEPAS	50
2.6.1. Spektroskopia fotoakustyczna wspomaganą kwarcem (QEPAS).....	52
2.6.2. Spektroskopia termoelelastyczna indukowana światłem (LITES).....	54
2.7. Spektroskopia dyspersyjna z wykorzystaniem <i>chirpu</i>	55
2.8. Podsumowanie rozdziału	58
3. Metody napelniania światłowodowych komórek absorpcyjnych	59
3.1. Wprowadzenie	59
3.2. Dyfuzyjna wymiana gazowa	59
3.2.1. Bezpośrednie napelnianie dyfuzyjne HCF	62
3.2.2. Napelnianie dyfuzyjne HCF wspomaganie mikrofabrykacją światłowodu	63
3.3. Metoda przepływu wymuszonego ciśnieniowo.....	64
3.3.1. Charakteryzacja rodzaju przepływu wymuszonego	65

3.3.2.	Rodzaj przepływu ze względu na ciągłość	65
3.3.3.	Rodzaj przepływu ze względu na ściśliwość	66
3.3.4.	Zmodyfikowany warunek ściśliwości	67
3.3.5.	Rodzaj przepływu ze względu na turbulencję	67
3.3.6.	Równania Naviera-Stokes'a	68
3.4.	Modelowanie przepływów wymuszonych ciśnieniowo w światłowodach antyrezonansowych z pustym rdzeniem	69
3.4.1.	Pakiet obliczeniowy OpenFOAM® – wstęp	71
3.4.2.	<i>Solver</i> reactingFOAM	71
3.4.3.	Badany światłowod	73
3.4.4.	Model geometryczny	74
3.4.5.	Układ eksperymentalny	75
3.4.6.	Wpływ modelu geometrycznego na dynamikę napełniania	78
3.4.7.	Wpływ modelu przepływu na dynamikę napełniania	80
3.4.8.	Wnioski	82
3.5.	Dyfuzja	83
3.5.1.	Wstęp	83
3.5.2.	Układ eksperymentalny i wykorzystany <i>solver</i>	83
3.5.3.	Wpływ otworów na czas wymiany dyfuzyjnej gazów	86
3.5.4.	Wnioski	89
3.6.	Podsumowanie rozdziału	90
4.	Zastosowanie światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem w układach spektroskopowych	91
4.1.	Spektroskopia 2f-WMS	91
4.1.1.	Układ do jednoczesnej, dwupasmowej detekcji CO ₂ i CH ₄ z wykorzystaniem 2f-WMS... ..	91
4.1.2.	Detekcja C ₂ H ₆ w 30-metrowym odcinku ARHCF przy pomocy metody 2f-WMS	99
4.1.3.	2f-WMS – podsumowanie prac	107
4.2.	Spektroskopia z wykorzystaniem techniki LITES	108
4.2.1.	Układ do detekcji CH ₄ przy pomocy techniki LITES	109
4.2.2.	Układ do dwupasmowej detekcji CO ₂ i N ₂ O przy pomocy techniki LITES	117
4.2.3.	2f-LITES – podsumowanie	127
4.3.	Detekcja C ₂ H ₆ w 30-metrowym odcinku ARHCF przy pomocy metody CLaDS	128
4.3.1.	Wstęp	128
4.3.2.	Układ eksperymentalny	129
4.3.3.	Wstępna parametryzacja układu	130
4.3.4.	Liniowość układu	132
4.3.5.	Limity detekcji	133
4.3.6.	Wnioski	133
4.4.	Podsumowanie rozdziału	134
5.	Podsumowanie pracy	137
	Bibliografia	140
	Lista osiągnięć ściśle związanych z rozprawą doktorską	160
	Pozostałe osiągnięcia	162
	Streszczenie pracy w języku polskim	164
	Streszczenie pracy w języku angielskim	166

Wstęp

Spektroskopia jest dziedziną nauki, skupiającą się na analizie interakcji zachodzących między promieniowaniem elektromagnetycznym i materią [1]. Jej historycznych podstaw można upatrywać w eksperymentach Isaaca Newtona bazujących na pierwszych obserwacjach zjawiska dyspersji światła [2]. Metody oparte na pomiarach spektroskopowych, są stosowane niemal we wszystkich obszarach nauki i przemysłu. Poczynając od astronomii i analizy składu cząsteczkowego obiektów w przestrzeni kosmicznej [3,4], poprzez pomiary i kontrolę procesów technologicznych w przemyśle (oczyszczalnie ścieków [5], metalurgia [6,7], przemysł petrochemiczny [8,9]) kończąc na badaniach podstawowych, gdzie dzięki spektroskopii atomowej [10] możliwa jest detekcja pojedynczych molekuł. Pomiary spektroskopowe mogą być także wykorzystywane w medycynie [11,12] gdzie bada się możliwości szybkiej, przesiewowej diagnostyki chorób na podstawie na przykład składu wydychanego powietrza. Pomiary koncentracji gazów zdają się być szczególnie rozwijającą się gałęzią spektroskopii, gdyż są jednym z podstawowych aspektów ochrony środowiska oraz kontroli bezpieczeństwa pracy [13,14]. Szczególną uwagę przykłada się do obserwacji (i redukcji) emisji gazów cieplarnianych wpływających na zmiany klimatyczne [15–18]. Aby działania prewencyjne były możliwe, potrzebne są wysoce stabilne i czułe systemy pomiarowe stężeń różnego rodzaju związków chemicznych. Systemy spektroskopowe oparte na detekcji światła laserowego, z powodu swoich unikalnych cech są coraz częściej stosowane, a ze względu na mnogość możliwości i technik wykorzystywanych w ramach laserowej spektroskopii gazów, są obiektami badań wielu grup naukowych na całym świecie. Jednym z głównych elementów znacznej części spektroskopowych układów pomiarowych jest tak zwana komórka absorpcyjna [19]. Jest to urządzenie, w którym zachodzi interakcja między światłem pomiarowym a badanym gazem. Im dłuższa droga interakcji, tym dłuższe oddziaływanie między gazem a światłem, co oznacza większy wpływ gazu na sygnał optyczny i możliwe zwiększenie czułości końcowej urządzenia.

Pośród możliwych rozwiązań pozwalających na wydłużenie drogi optycznej takich jak wykorzystanie komórek wieloodbiciowych, jednym z obiecujących rozwiązań tego problemu jest implementacja światłowodów z pustym rdzeniem (ang. hollow-core fiber – HCF) [20,21]. Światłowody te, posiadając pusty rdzeń powietrzny, którym prowadzone jest światło, są obiecującą alternatywą w perspektywie wykorzystania ich jako jednoprzęściowych, długich komórek absorpcyjnych. HCF są lekkie, relatywnie giętkie [22,23], a ich długości mogą być na poziomie wielu dziesiątek metrów [24], co sprawia, iż są obiecującymi kandydatami na wykorzystywanie ich do wydłużania drogi interakcji gaz–światło, szczególnie w aspekcie potencjalnej miniaturyzacji czujników optycznych. Dodatkowo niezwykle mała objętość HCF na poziomie pojedynczych mililitrów (dla komórek wieloprzęściowych może być to poziom setek mililitrów [25]), umożliwia napełnienie ich przy pomocy niewielkich próbek gazowych co może być przydatne przy projektowaniu systemów pomiarowych przeznaczonych na przykład do detekcji silnie toksycznych gazów. Pośród różnych rodzajów HCF, jeden z nich

zdaje się mieć szczególnie duży potencjał do wykorzystania w układach pomiarowych gazów. Są to światłowody antyrezonansowe z pustym rdzeniem (ang. antiresonant hollow-core fiber – ARHCF), które są rodzajem HCF, pozwalającym na niskostratną [26] i jednomodową [27] transmisję światła w zakresie od UV [28–30] aż do średniej podczerwieni [31,32].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki prac związanych z zastosowaniem światłowodów antyrezonansowych z pustym rdzeniem w układach laserowej spektroskopii gazów. Zaprezentowane zostały zarówno aspekty rozwiązań implementacyjnych, związanych z charakterystyką samych włókien i problematyką napełniania ich próbką gazową, jak i kompletne układy detekcyjne, pozwalające na pomiary koncentracji wybranych molekuł.

Głównymi celami pracy było:

- Opracowanie nowatorskich laserowych czujników gazów o wysokiej czułości z wykorzystaniem ARHCF w roli komórek absorpcyjnych.
- Charakteryzacja sposobów napełniania ARHCF, analiza dynamiki przepływającego gazu w czasie ich napełniania.
- Zbadanie możliwości wykorzystania ARHCF w laserowej spektroskopii gazów w zakresie bliskiej oraz średniej podczerwieni.

Postawione zostały następujące tezy:

- Komórki absorpcyjne bazujące na światłowodach antyrezonansowych z pustym rdzeniem pozwalają na jednoczesną detekcję gazów w bliskiej i średniej podczerwieni.
- Metody numeryczne pozwalają na precyzyjne modelowanie dynamiki przepływu gazów we włóknach typu ARHCF.
- Komórki absorpcyjne bazujące na światłowodach antyrezonansowych z pustym rdzeniem mogą stanowić alternatywę do objętościowych komórek wieloodbiciowych w układach spektroskopowych pracujących w zakresie średniej podczerwieni.
- Włókna ARHCF mogą być wykorzystane w układach laserowej spektroskopii gazów korzystających z różnych technik pomiarowych.

Praca została podzielona na 4 rozdziały. Rozdział 1 poświęcono opisowi podstawowych zagadnień związanych z laserową spektroskopią absorpcyjną gazów. Zawarto w nim krótki wstęp dotyczący laserowych źródeł światła i opis zasadności ich stosowania w spektroskopii gazów. Przedstawiono podstawowe rodzaje wzbudzeń molekuly przy pomocy światła oraz podstawowe oddziaływania fali elektromagnetycznej z gazem. W rozdziale opisane zostały również podstawowe metody wydłużania drogi optycznej w układach spektroskopowych, z naciskiem na światłowodowe komórki absorpcyjne.

Rozdział 2 opisuje wybrane metody laserowej spektroskopii gazów, z naciskiem na te, które zostały wykorzystane w ramach prac eksperymentalnych opisanych w niniejszej pracy.

Rozdział 3 przedstawia problematykę napełniania HCF próbkami gazowymi. Struktury światłowodowe, ze względu na niewielkie przekroje rdzeni optycznych, są wymagające pod

względem ich napełniania. Zaprezentowane zostały podstawowe metody ich napełniania: za pomocą dyfuzji oraz przez wymuszenie przepływu różnicą ciśnień. Przedstawione zostały uzyskane wyniki prac eksperymentalnych i obliczeniowych, mające na celu charakteryzację i optymalizację metod napełniania światłowodów próbką gazową.

Rozdział 4 skupia się na realizacji 5 układów pomiarowych wykorzystujących ARHCF w roli komórek absorpcyjnych. W układach wykorzystano 3 różne techniki pomiarowe:

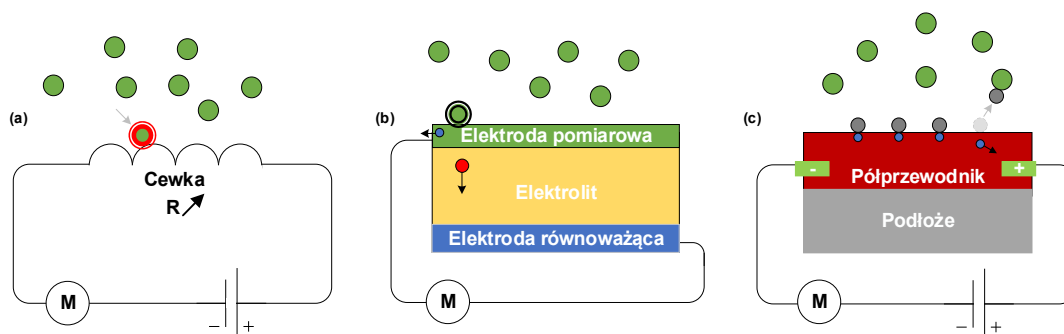
- spektroskopię z modulacją długości fali,
- spektroskopię wykorzystującą indukcję efektu termoelastycznego w rezonatorze kwarcowym za pomocą wiązki laserowej,
- spektroskopię dyspersyjną z wykorzystaniem *chirpu*.

Parametry opracowanych układów zostały porównane z parametrami czujników opisanych w literaturze naukowej.

1. Laserowa spektroskopia absorpcyjna gazów

1.1. Wprowadzenie

Zwiększone zapotrzebowanie na badanie stężeń szerokiej gamy gazów w wielu dziedzinach takich jak: przemysł (kontrola procesów produkcyjnych [33], kontrola emisji [34], bezpieczeństwo pracy [35]), medycyna [36–38] czy też ochrona środowiska (kontrola emisji gazów cieplarnianych [39], związków toksycznych, składu spalin [39]), w znacznym stopniu stymuluje rozwój technik pozwalających na precyzyjne i szybkie pomiary wybranych związków chemicznych. Jednym z najczęściej wykorzystywanych rodzajów czujników gazów są czujniki wykorzystujące reakcje chemiczne zachodzące przy kontakcie gazu z układem pomiarowym [40]. Trzy podstawowe rodzaje tego typu detektorów to: detektory katalityczne, detektory elektrochemiczne i detektory półprzewodnikowe. W przypadku detektorów katalitycznych [41] koncentracja gazu (Rysunek 1 (a)) jest określana na podstawie jego spalania na pokrytej odpowiednim reaktywnym związkiem chemicznym (katalizatorem) cewce pomiarowej. Proces ten powoduje wzrost rezystancji cewki, który jest proporcjonalny do koncentracji mierzonego gazu. W detektorach elektrochemicznych [42] (Rysunek 1 (b)), detekcja odbywa się za sprawą interakcji molekuł mierzonego gazu z elektrodą pomiarową. Inicjowana reakcja utleniania/redukcji na elektrodzie pomiarowej, powoduje generację prądu, płynącego między elektrodą pomiarową a równoważącą, którego pomiar pozwala na uzyskanie informacji o stężeniu badanego gazu. W przypadku detektorów półprzewodnikowych [41,43] (Rysunek 1 (c)), molekuły gazu wiążą się z atomami jej warstwy aktywnej (zazwyczaj tlenkami odpowiednich metali), po czym odseparowują je od niej, wpływając na zmianę koncentracji nośników prądu w półprzewodniku, w efekcie czego zmieniając przewodnictwo warstwy. Na podstawie tej zmiany, możliwe jest określenie stężenia badanego gazu [41].



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie zasady działania czujnika: (a) – katalitycznego, (b) – elektrochemicznego, (c) – półprzewodnikowego. Zielone kółka symbolizują mierzony gaz, niebieskie – elektrony, czerwony – produkt utleniania/redukcji mierzonego gazu, szare – molekuły warstwy pomiarowej, M – miernik.

Powyższe rodzaje detektorów, mimo szeregu zalet, takich jak możliwość znacznej miniaturyzacji czy stosunkowo niskich kosztów produkcji, posiadają szereg wad, w tym tak istotnych jak wąskie zakresy pomiarowe [44] czy uleganie efektowi nasycenia w przypadku

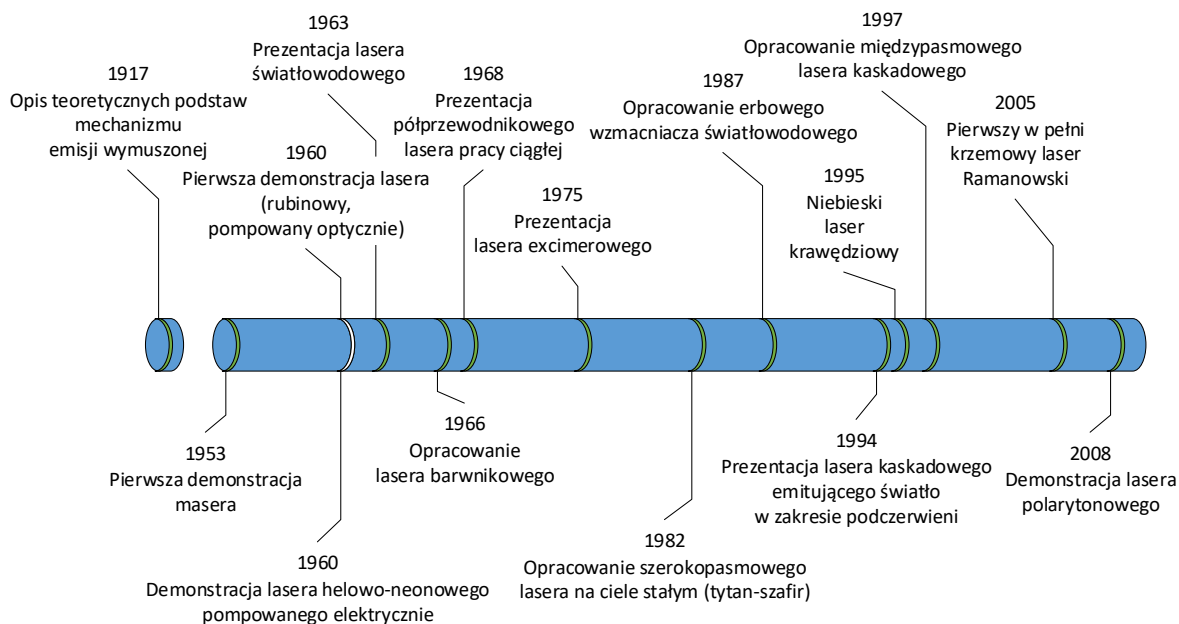
zbyt wysokich koncentracji gazu w obszarze pomiarowym. Detektory tego typu obarczone są także relatywnie krótką żywotnością [45], w szczególności w przypadku wysokich koncentracji gazów lub detekcji silnie reaktywnych związków chemicznych. Dodatkowo są one często nieselektywne [46], co oznacza, że więcej niż jeden związek chemiczny może powodować odpowiedź czujnika, tym samym zwiększając szanse na błędny pomiar.

Większość z tych wad może być w znaczny sposób zredukowana przez wykorzystanie układów optycznych, wykorzystujących techniki wywodzące się z laserowej spektroskopii gazów. Detektory gazów oparte na czujnikach optycznych cechują się szeregiem zalet, takich jak: wysoka stabilność pomiarowa [47], znacznie obniżone wymagania kalibracyjne [47,48], brak występowania efektu czasowego nasycenia detektora czy wysoka żywotność [49,50], przez co są od wielu lat rozwijane przez grupy badawcze na całym świecie. Są też zazwyczaj zdecydowanie czulsze niż wcześniej wymienione rodzaje detektorów. Na przykładzie pracy [51], w przypadku detekcji amoniaku (NH_3), detektory optyczne cechowały się przynajmniej dwa rzędy wielkości wyższą czułością niż ich najbardziej czułe, nieoptyczne odpowiedniki. Mogą być wykorzystywane zarówno do pomiarów wielu gazów jednocześnie, wykorzystując między innymi optyczne grzebienie częstotliwości, pozwalające na emisję światła w bardzo szerokim zakresie spektralnym [52], jak i jako dokładne detektory pojedynczych związków chemicznych, które są oparte o precyzyjnie dobrane źródła światła o wąskim spektrum odpowiadającym pojedynczym liniom absorpcyjnym [53]. W niniejszej pracy skupiono się na drugiej wymienionej grupie sensorów opartych na jednoczęstotliwościowych źródłach światła laserowego i laserowej spektroskopii absorpcyjnej gazów (ang. laser absorption spectroscopy – LAS).

1.2. Źródła laserowe

Laserowa spektroskopia gazów nierozdzielnie wiąże się ze źródłami promieniowania koherentnego, jakimi są lasery [54]. Początków techniki emisji koherentnej wiązki promieniowania świetlnego można upatrywać się w pracy Alberta Einsteina z 1917 roku, w której to zawarł on podstawy teoretyczne mechanizmu emisji wymuszonej [55]. Rozwój wiedzy teoretycznej i kolejne prace eksperymentalne doprowadziły w 1953 roku do osiągnięcia kolejnego kamienia milowego w tej dziedzinie, czyli konstrukcji masera (ang. microwave amplification by stimulated emission of radiation) przez Charlesa Townesa [55]. Maser, którego ośrodkiem czynnym był amoniak, umożliwił emisję koherentnego promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofal. W 1960 roku Theodore H. Maiman skonstruował pierwszy działający laser, bazujący na pompowanym optycznie kryształku rubinu [54], emitującym światło o długości 694 nm. Obecnie źródła promieniowania laserowego są zdolne do emisji promieniowania elektromagnetycznego od zakresu promieniowania Rentgenowskiego [56,57] aż do dalekiej podczerwieni [58,59]. Mogą pracować w trybie pracy ciągłej, jak i impulsowej, generując zarówno wiązki niskoenergetyczne, jak i ekstremalnie wysokoenergetyczne [60], umożliwiając generację impulsów o mocach szczytowych rzędu

10^{15} W [61]. Zakres technologii wykorzystywanych do ich konstrukcji jest niezwykle szeroki, poczynając od laserów gazowych [62,63], poprzez lasery półprzewodnikowe [64], światłowodowe [65,66], na ciele stałym [67], kończąc na kwantowych [68] i międzypasmowych laserach kaskadowych [69] czy laserach na wolnych elektronach [70]. Wybrane kamienie milowe w dziedzinie powstawania kolejnych rodzajów źródeł laserowych przedstawione zostały na Rysunku 2.

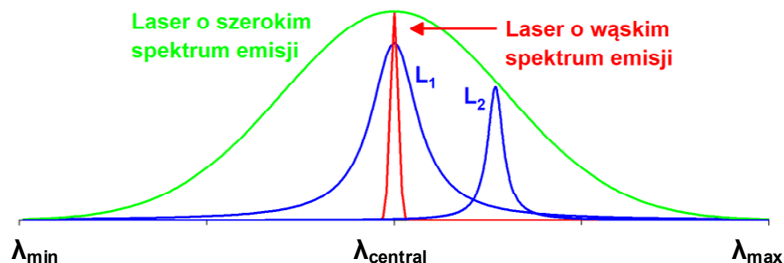


Rysunek 2. Rozwój technologii laserowej z wybranymi kamieniami milowymi rozwoju źródeł laserowych na podstawie powyżej wymienionych źródeł.

W przypadku laserowej spektroskopii gazów za pomocą jednoczęstotliwościowych źródeł światła, dwie cechy źródeł laserowych są szczególnie istotne: możliwość przestrajania długości emitowanej fali oraz wąskie spektrum emitowanego promieniowania. Pierwsza z nich, pozwala na ustawienie długości fali emitowanego promieniowania tak, aby było w jak największym stopniu absorbowane przez badany gaz. Oznacza to, iż centralna długość emitowanej fali odpowiada środkowi obszaru widma absorbowanego przez gaz (czyli środkowi linii absorpcyjnej gazu). Możliwość przestrajania pozwala na przeskanowanie widma absorpcyjnego na całej szerokości linii absorpcyjnej, umożliwiając rejestrację jej kształtu i bezwzględnej poziomu absorpcji. W przypadku źródeł o wystarczająco szerokim paśmie przestrajania długości emitowanej fali możliwa jest detekcja więcej niż jednej linii absorpcyjnej [71].

Druga z nich, czyli wąskie spektrum emisji, pozwala na wysoce selektywną detekcję pojedynczej, wybranej linii absorpcyjnej gazu (Rysunek 3). Dzięki temu wiązka pomiarowa nie jest pochłaniana przez sąsiednie linie absorpcyjne, czy to tego samego gazu, czy innego związku chemicznego absorbującego światło w tym samym zakresie spektralnym. Pozwala to na dokładniejszy pomiar stężenia badanej molekuly w mieszaninie i ogranicza możliwość błędnego pomiaru innego gazu niż docelowo badanego. Dodatkowo obie z wymienionych cech

są niezbędne, aby możliwe było zastosowanie bardziej zaawansowanych technik z rodziny LAS, w tym niezwykle często wykorzystywanej spektroskopii z modulacją długości fali (ang. wavelength modulation spectroscopy – WMS) [72–74], która to jest jedną z podstawowych technik pomiarowych wykorzystanych w niniejszej pracy i zostanie dokładniej omówiona w jej dalszej części.



Rysunek 3. Graficzne przedstawienie różnicy w wykorzystaniu źródeł szeroko- i wąskopasmowych spektralnie w detekcji gazów. Niebieską linią oznaczone zostały dwie, blisko położone względem siebie linie absorpcyjne. Przy zastosowaniu lasera o szerokim spektrum emisji (zielony), światło oddziaływać będzie z obiema liniami absorpcyjnymi (L_1 i L_2). W przypadku przestrajalnego lasera o wąskim spektrum emisji (czerwony) możliwa jest obserwacja selektywnego oddziaływania promieniowania laserowego z pojedynczą linią absorpcyjną (L_1).

1.3. Absorpcja fali elektromagnetycznej

W optycznych metodach detekcji gazów, skład mieszanki gazowej określany jest na podstawie interakcji między światłem a molekułami gazu. W przypadku rodziny technik LAS, głównym wykorzystywanym oddziaływaniem między gazem a światłem jest absorpcja fali elektromagnetycznej. Absorpcja jest zjawiskiem polegającym na pochłonięciu kwantu promieniowania elektromagnetycznego (fotonu) padającego na cząsteczkę [75]. W wyniku tego procesu energia molekuly zostaje zwiększona, co może objawiać się przejściem elektronu na wyższą powłokę energetyczną lub zmianą energii kinetycznej i/lub potencjalnej molekuly. Wyróżnia się kilka rodzajów stanów wzbudzenia molekuly wywołanych przez falę elektromagnetyczną.

1.3.1. Wzbudzenie elektronowe

Jest to fundamentalny rodzaj wzbudzenia atomu. Poprzez dostarczenie odpowiedniej ilości energii w postaci fotonu o częstotliwości ν , możliwe jest zwiększenie energii elektronu i przeniesienie go na wyższą powłokę energetyczną, tak jak pokazano to na Rysunku 4 (a). W przypadku molekuly jednoelektronowej (model atomu Bohra), będzie ona posiadać skwantowaną energię równą [76]:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}, \quad (1.1)$$

gdzie: m – masa elektronu, e – ładunek elektronu, Z – liczba atomowa (dla wodoru $Z = 1$), n – liczba naturalna wyznaczająca kolejne powłoki elektronowe, h – stała Plancka. Rozkład

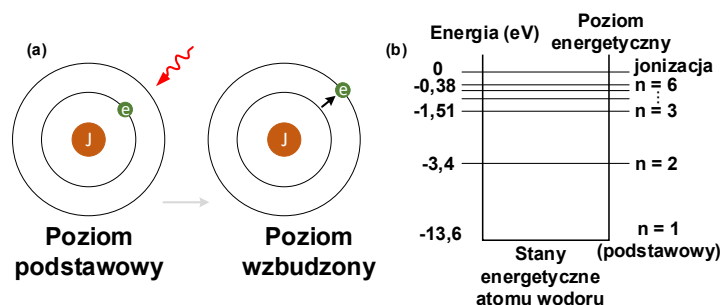
stanów energetycznych dla tego przypadku został zamieszczony na Rysunku 4 (b). W przypadku molekuł wieloelektronowych, ze względu na oddziaływania między elektronami, liczba atomowa zostaje zastąpiona efektywnym ładunkiem jądra, co pozwala na oszacowanie energii elektronów na kolejnych powłokach.

Z powyższej zależności można wywnioskować, że jedynie fotony o określonej energii, mogą być absorbowane przez daną molekułę. Energia potrzebna do wzbudzenia atomu jest więc równa różnicy energii między poziomami energetycznymi elektronu. Energia fotonu jest ściśle zależna od jego częstotliwości ($E_f = h\nu$), stąd też częstotliwość światła pozwalająca na wzbudzenie danej molekuły to:

$$\nu = \frac{E'_n - E_n}{h}, \quad (1.2)$$

gdzie ν – częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego, E'_n – energia odpowiadająca poziomowi energetycznemu po wzbudzeniu molekuły, E_n – energia przed wzbudzeniem.

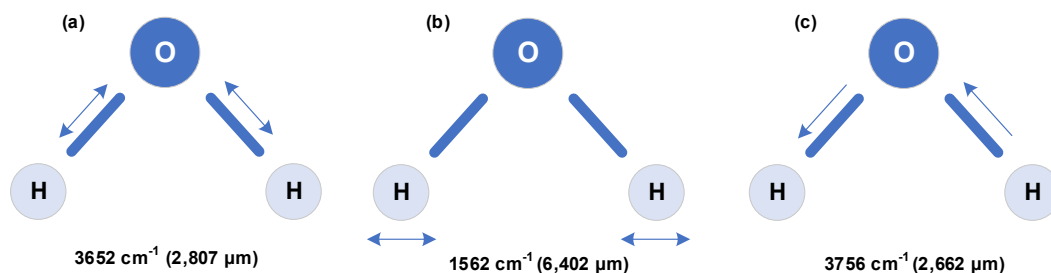
Tłumaczy to występowanie linii absorpcyjnych, czyli ściśle określonych zakresów widma elektromagnetycznego, w którym światło jest absorbowane przez dany związek chemiczny. W przypadku bezpośredniej relaksacji atomu do stanu podstawowego poprzez fluorescencję tego typu wzbudzenia cechują się czasem trwania rzędu $\sim 10^{-8}$ s [77]. Przejścia elektronowe są głównie obserwowane w zakresie ultrafioletu [78] i światła widzialnego [78].



Rysunek 4. (a) Schematyczne przedstawienie wzbudzenia atomu wodoru przez foton. J – jądro atomowe, e – elektron. (b) Poziomy energetyczne elektronu w atomie wodoru i energie potrzebne do przeniesienia elektronu na wyższe powłoki.

1.3.2. Wzbudzenie oscylacyjne

Wzbudzenia oscylacyjne wynikają z periodycznych oscylacji atomów w danej molekułe. Foton padając na molekułę, zostaje przez nią zaabsorbowany, wpływając na energię wiązań między jej atomami. Atomy molekuły zaczynają drgać, a energia drgań odpowiada energii padającego fotonu. W zależności od rodzaju drgań pojedynczy atom posiadać może wiele różnych rodzajów drgań oscylacyjnych, o różnych odpowiadających im energiach. Na Rysunku 5 przedstawione zostały trzy podstawowe rodzaje drgań oscylacyjnych molekuły wody (H_2O) w stanie gazowym i odpowiadające im długości fali.



Rysunek 5. Trzy podstawowe rodzaje drgań oscylacyjnych molekuly wody w stanie gazowym [79]: (a) rozciągające symetryczne; (b) zginające symetryczne; (c) rozciągające asymetryczne.

Wzbudzenia oscylacyjne mogą być opisane przez mechanikę klasyczną, wykorzystując model oscylatora harmonicznego zgodny z prawem Hooke'a [80]. Przybliżenie to jest szczególnie przydatne dla niskoenergetycznych stanów wzbudzenia, w których oscylacje wzbudzonego atomu molekuly względem stanu podstawowego są symetryczne. Siła (F) potrzebna do wychylenia oscylatora (przybliżenie jednowymiarowe) jest proporcjonalna do stałej siłowej wiązania k :

$$F = -kx. \quad (1.3)$$

Siła potrzebna do zadania wychylenia może być też opisana zgodnie z II prawem Newtona jako proporcjonalna do masy zredukowanej atomu (m_r – iloczyn mas atomowych atomów molekuly podzielony przez ich sumę [81]) i przyspieszenia:

$$F = m_r \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (1.4)$$

Powyższe dwie zależności można przedstawić za pomocą wyrażenia różniczkowego zwyczajnego:

$$m_r \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0. \quad (1.5)$$

Rozwiązania powyższego równania opisują wychylenie atomu w molekule przez wyrażenie:

$$x(t) = A \cos(2\pi\nu t), \quad (1.6)$$

gdzie częstotliwość drgań molekuly ν może być obliczona na podstawie [80]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}. \quad (1.7)$$

W przypadku prostych molekuł dwuatomowych wzbudzonych wibracyjnie, stała siłowa k mówiąca o sile wiązania między drgającymi molekułami jest równa drugiej pochodnej jej energii potencjalnej (V) po wychyleniu ze stanu podstawowego:

$$k = \frac{d^2V}{dx^2}. \quad (1.8)$$

Dla molekuł wielocząsteczkowych należy zastosować bardziej zaawansowane metody do uzyskania informacji o płaszczyznach oscylacji atomów molekuly przy danym przejściu wibracyjnym. Wtedy stała siłowa uzyskiwana jest na przykład przy pomocy metody Wilsona [82,83]. Dokładne określenie stałej siłowej odbywa się jednak zazwyczaj poprzez pomiar charakterystyki spektralnej danego gazu, z której odzyskuje się informację na jej temat. Dzięki rozwiązaniu falowego równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego [84] możliwe jest określenie poziomów energetycznych kolejnych przejść wibracyjnych. Energia wzbudzonej molekuly dla poziomu oscylacji w przybliżeniu oscylatora harmonicznego jest określona poprzez wyrażenie [84]:

$$E_n = h \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \nu, \quad \Delta n_v = \pm 1, \quad (1.9)$$

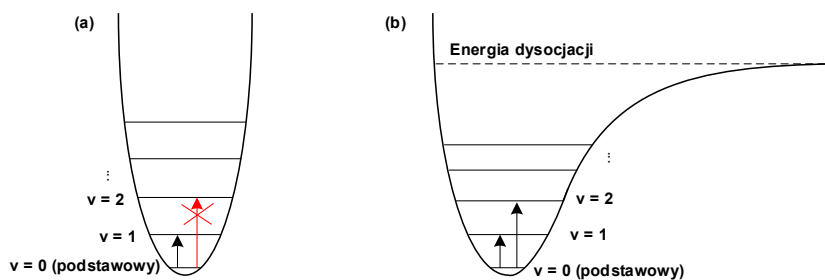
gdzie n_v to wibracyjna liczba kwantowa odpowiadająca przejściu na dany poziom energetyczny.

Poziomy energetyczne przejść wibracyjnych są więc skwantowane. Będą występować tylko dla pewnych rezonansowych częstotliwości drgań molekuly (linii absorpcyjnych), bądź harmonicznego oscylacji ich przejść podstawowych (nieuwzględnianych w modelu oscylatora harmonicznego [85]). Przejścia wibracyjne, ze względu na niższe energie wymagane do wzbudzenia niż przejścia elektronowe, są odpowiedzialne za występowanie linii absorpcyjnych w zakresie podczerwieni [86].

Model oscylatora harmonicznego w uproszczony sposób przedstawia zachowanie wzbudzonych molekuł i jest ograniczony do niskoenergetycznych przejść, zawężonych do tranzycji o jeden poziom energetyczny ($\Delta n_v = 1$). Dla dokładniejszego opisu drgań molekuly wzbudzonej wibracyjnie, szczególnie w przypadku wysokich poziomów wzbudzeń oscylacyjnych, należy wykorzystać model anharmoniczny [85]. Wynika to z faktu, iż zwiększenie odległości między molekułami w trakcie oscylacji powinno obniżać energię wiązania, a zbliżanie się molekuł powinno powodować jej wzrost [84]. Stosując model anharmoniczny, możliwe jest zamodelowanie przejść nadtonowych, czyli przejść o więcej niż jeden poziom energetyczny (na przykład dla $\Delta n_v = 2$). Wprowadzenie modelu anharmonicznego, pozwala także na określenie poziomu energii powodującego dysocjację wiązań międzyatomowych. Na Rysunku 6 przedstawione zostało schematyczne porównanie rozkładów stanów energetycznych opartych na modelu harmonicznym (a) i anharmonicznym (b). Do opisu drgań anharmonicznych cząsteczek dwuatomowych wykorzystany może zostać potencjał Morse'a [87] czy Lennarda-Jonesa [88]. Energia wzbudzonej molekuly dla poziomu oscylacji dla oscylatora anharmonicznego jest określona poprzez wyrażenie [85]:

$$E_n = h \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \nu - \chi h \left(n_v + \frac{1}{2} \right)^2 \nu, \quad \text{dla } \Delta n_v = \pm 1, 2, 3 \dots, \quad (1.10)$$

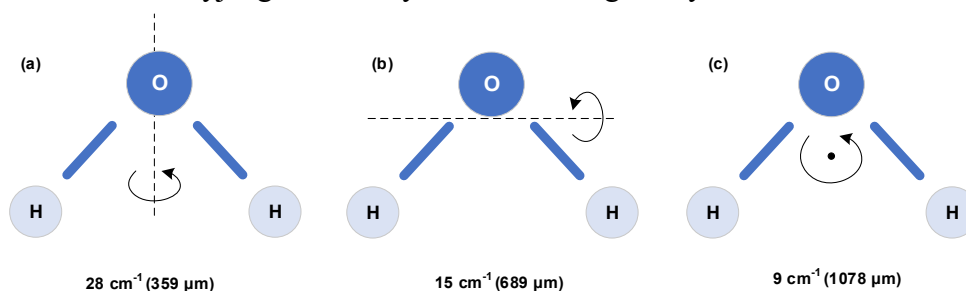
gdzie χ to stała anharmoniczności.



Rysunek 6. Porównanie rozkładu stanów energetycznych i możliwych przejść oscylacyjnych dla wzbudzenia oscylacyjnego w przypadku modelu (a) harmonicznego i (b) anharmonicznego.

1.3.3. Wzbudzenie rotacyjne

Trzecim z podstawowych stanów wzbudzenia cząsteczki w stanie gazowym są wzbudzenia rotacyjne [84]. Foton padając na atom, zostaje przez niego zaabsorbowany, wzbudzając jednocześnie jego ruch rotacyjny w przestrzeni. Na Rysunku 7 wskazane zostały trzy możliwe rodzaje wzbudzenia rotacyjnego molekuly H_2O w stanie gazowym.



Rysunek 7. Trzy rodzaje wzbudzeń rotacyjnych molekuly wody względem jej osi obrotów i odpowiadające im przykładowe długości fali fotonu wzbudzającego.

Wzbudzenia rotacyjne mogą być obserwowane poprzez spektroskopię absorpcyjną w przypadku cząsteczek polarnych, a ze względu na najniższe wymagane energie do ich obserwacji, czysto rotacyjne przejścia obserwowane są zazwyczaj w zakresie dalekiej podczerwieni [89,90] i mikrofal [91,92]. Z tego też powodu, dla znacznej większości gazów mierzonych w bliskiej i średniej podczerwieni, obserwuje się przejścia oscylacyjne, bądź przejścia oscylacyjno-rotacyjne, w których to rotacja molekuly i oscylacje jej atomów są ze sobą sprzężone, wspólnie wpływając na poziom energetyczny przejść.

1.3.4. Wzbudzenie oscylacyjno-rotacyjne

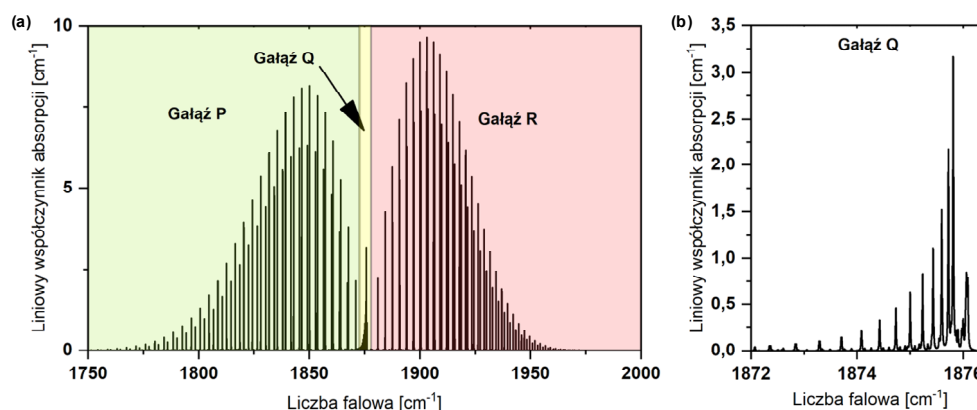
Wzbudzenie oscylacyjno-rotacyjne, jest efektem łączącym oba wcześniej wymienione rodzaje wzbudzeń [85]. Obracająca się w przestrzeni molekula wielocząsteczkowa będzie odczuwać zmianę rozkładu masy w trakcie oscylacji, co powodować będzie zmianę jej momentu pędu, w efekcie wpływając na jej prędkość obrotową. Oba te efekty (rotacja i oscylacje) są więc ze sobą sprzężone i mają jednoczesny wpływ na energię przejścia rotacyjnego i wibracyjnego wzbudzonej cząsteczki. Aby możliwe było dokładne określenie

energii odpowiadającej wybranej oscylacyjno-rotacyjnej linii absorpcyjnej, wymagane jest więc wzięcie pod uwagę wszystkich wcześniej wspomnianych zależności: występującej anharmoniczności oscylacji, rotacji molekuly, odkształceń odśrodkowych rotującej molekuly oraz sprzężenia rotacyjno-oscylacyjnego, będącego efektem wcześniej wspomnianego względnego wpływu jednego rodzaju wzbudzenia na drugi. W efekcie, wyrażenie pozwalające na obliczenie energii odpowiadającej kolejnym przejściom rotacyjno-oscylacyjnym przyjmuje następującą postać [84]:

$$E_n = h \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \nu - h \left(n_v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi + B J(J + 1) - D J^2(J + 1)^2 - \alpha \left(n_v + \frac{1}{2} \right) J(J + 1), \quad (1.11)$$

gdzie n_v – wibracyjna liczba kwantowa, B – stała rotacyjna, D – stała odkształcenia odśrodkowego, J – rotacyjna liczba kwantowa, α – stała sprzężenia rotacyjno-oscylacyjnego.

W typowym widmie oscylacyjno-rotacyjnym wyróżnić można trzy gałęzie, opisywane za pomocą liter P, R i Q [84]. Są one podzielone na podstawie rodzaju przejść rotacyjnych, opisywanych poprzez rotacyjną liczbę kwantową J . Linie z gałęzi P to te, dla których rotacyjna liczba kwantowa w stanie podstawowym jest o jeden niższa niż rotacyjna liczba kwantowa w stanie wzbudzonym ($\Delta J = -1$). W przypadku odwrotnym ($\Delta J = 1$) mówimy o liniach z gałęzi R. Linie Q, to te, dla których rotacyjna liczba kwantowa jest tak sama dla obu stanów ($\Delta J = 0$) i występuje jedynie w przypadku molekuł posiadających niezerowy moment pędu w stanie niewzbudzonym [84] jak na przykład tlenek azotu (NO). Jego przykładowe rotacyjno-oscylacyjne linie absorpcyjne w zakresie średniej podczerwieni ($\sim 5,3 \mu\text{m}$) zostały przedstawione na Rysunku 8.



Rysunek 8. Spektrum rotacyjno-oscylacyjne NO w zakresie średniej podczerwieni (dla ciśnienia 0,1 atm i temperatury 23°C). Spektrum zasymulowane przy pomocy bazy HITRAN w wersji online (Hitran on the WEB – HOTW) [93,94].

1.4. Kształt linii absorpcyjnej

Każdy z wyżej wymienionych rodzajów wzbudzenia molekuly powoduje pochłonięcie części promieniowania elektromagnetycznego przechodzącego przez wypełniony nimi ośrodek. Pojedyncze maksimum absorpcyjne w całym widmie absorpcyjnym – czyli pewien wąski

zakres spektralny opowiadający wzbudzeniu molekuly i obniżeniu intensywności przechodzącego światła – nazywamy linią absorpcyjną. Określając poziomy energetyczne przejść, zakładamy, iż są one skwantowane, to znaczy ściśle określone co do wartości energii, jaka jest potrzebna do wzbudzenia danej molekuly. Przy takim założeniu, kształt linii absorpcyjnej gazu mógłby być opisany przez deltę Diraca. W rzeczywistości, stany te, zgodnie z zasadą nieoznaczoności, są rozmyte ($\Delta E \Delta t \geq \hbar$ gdzie \hbar - stała Diraca), a każde przejście energetyczne zawiera się w pewnym wąskim zakresie odpowiadającej mu energii. Jest to tak zwane poszerzenie naturalne linii absorpcyjnej. Profil linii absorpcyjnej wynikający jedynie z poszerzenia naturalnego jest opisywany przez rozkład Lorentza [95], który może przyjąć następującą postać [95]:

$$L(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2}, \quad (1.12)$$

gdzie Γ – czas życia stanu wzbudzonego, $\bar{\nu}_0$ – centralna liczba falowa odpowiadająca linii absorpcyjnej. Szerokość połówkowa (ang. full width at half maximum – FWHM) poszerzenia linii widmowej wynikającego tylko z poszerzenia naturalnego może być oszacowana na podstawie zależności [96]:

$$\Delta \bar{\nu}_N = \frac{1}{2\pi\Gamma}. \quad (1.13)$$

Wkład poszerzenia naturalnego w laserowej spektroskopii gazów do całkowitej szerokości spektralnej linii jest nieznaczny w porównaniu z wkładem poszerzenia Dopplera i poszerzenia ciśnieniowego [97]. Poszerzenia te zostały opisane poniżej.

Podstawowy wkład w kształt linii absorpcyjnej gazów w warunkach normalnych ma termiczne poszerzenie ciśnieniowe [98,99]. Wskutek zderzeń niesprężystych zachodzących między molekułami gazu, poziomy energetyczne wzbudzenia zostają przesunięte. Profil poszerzenia ciśnieniowego może także być opisany poprzez rozkład Lorentza opisany powyżej. W tym wypadku czas życia stanu wzbudzonego (Γ) zastąpiony zostaje połową szerokości połówkowej (ang. half width at half maximum – HWHM) poszerzenia ciśnieniowego (Lorentzowskiego) [98]:

$$\gamma_L = \gamma_{LP}^0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad (1.14)$$

gdzie: γ_{LP}^0 – współczynnik poszerzenia ciśnieniowego, p – ciśnienie, T – temperatura, T_0 – temperatura odniesienia. Przykładowo, na podstawie danych przedstawionych w [100], zmierzone poszerzenie ciśnieniowe linii absorpcyjnej acetylenu (C_2H_2) w zakresie $\sim 1,52 \mu m$ przy temperaturze $22,2 \text{ }^\circ C$ wynosi $\sim 12 \text{ MHz/Torr}$.

Poszerzenie Dopplera (termiczne) jest drugim, głównym zjawiskiem wpływającym na kształt linii absorpcyjnej [99,101]. Molekuły gazu przemieszczają się w przestrzeni z pewną prędkością własną względem wiązki promieniowania

elektromagnetycznego, która z nimi oddziałuje. Z tego względu, część światła absorbowanego (bądź emitowanego) będzie spektralnie przesunięta w stronę krótszych, bądź dłuższych długości fali, w zależności od kierunku przemieszczania się molekuly.

Rozkład wszystkich przesuniętych przejść względem poziomu energii odpowiadającemu przejściu w stanie spoczynku, daje zakres energii, mogący być opisanym przez funkcję Gaussa [98]:

$$G(\bar{\nu}) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{(\bar{\nu}-\bar{\nu}_0)^2}{(\gamma_D)^2 \ln 2}}, \quad (1.15)$$

gdzie γ_D – HWHM poszerzenia Dopplerowskiego. Poszerzenie termiczne dominuje w przypadku niskich poziomów ciśnienia [102]. HWHM poszerzenia Dopplerowskiego wynosi [98]:

$$\gamma_D = 3,58 \times 10^{-7} \bar{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (1.16)$$

gdzie M to masa molowa gazu.

Do opisu kształtu linii absorpcyjnej gazu potrzebny jest więc rozkład wiążący poszerzenie ciśnieniowe i poszerzenie termiczne linii absorpcyjnej. W tym celu wykorzystany może zostać rozkład Voigta [98,103], będący splotem funkcji rozkładów Gaussa (poszerzenie ciśnieniowe) i Lorentza (poszerzenie termiczne). Rozkład ten jest szczególnie przydatny w przypadku, gdy szerokości połówkowe obliczone dla profilu wynikającego z poszerzenia ciśnieniowego i Dopplerowskiego są do siebie zbliżone, a przybliżenie kształtu linii samym profilem Gaussa bądź Lorentza byłoby niedokładne. Rozkład Voigta może być opisany przez [98,103]:

$$V(\bar{\nu}) = k(\bar{\nu}_0)_D \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (1.17)$$

gdzie $k(\bar{\nu}_0)_D$ to maksimum przekroju poszerzenia Dopplerowskiego [98] opisane przez:

$$k(\bar{\nu}_0)_D = \frac{\int \sigma(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \pi}. \quad (1.18)$$

Parametry x (skala poszerzenia Dopplerowskiego [104]) oraz y (stosunek poszerzenia ciśnieniowego do Dopplerowskiego) są kolejno opisywane przez następujące zależności [98]:

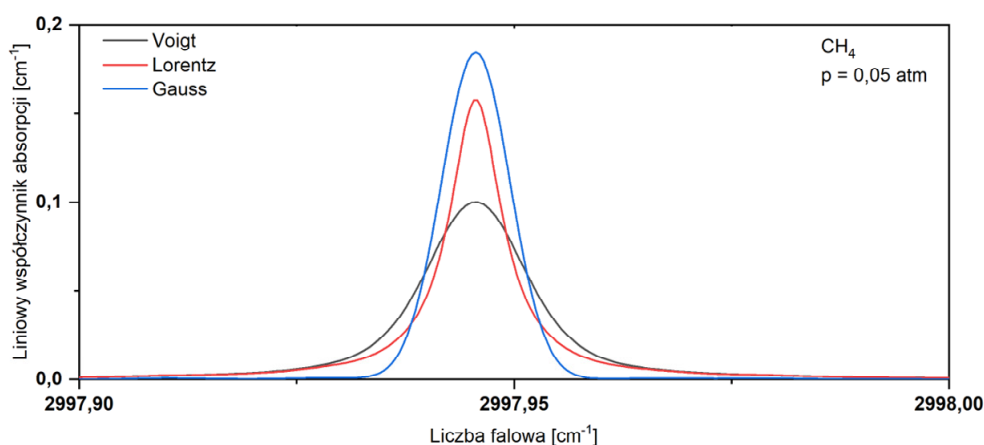
$$x = \frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_0}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}, \quad y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}. \quad (1.19)$$

Obliczanie rozkładu Voigta bezpośrednio z równania 1.17 jest problematyczne ze względu na brak jego analitycznego rozwiązania.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych przybliżeń rozkładu Voigta jest rozkład pseudo-Voigta [105], w którym zamiast splotu funkcji Gaussa i Lorentza, wykorzystuje się ich kombinację liniową [105]:

$$V_p(x, f) = \eta \cdot L(x, f) + (1 - \eta) \cdot G(x, f) \quad \text{dla } 0 < \eta < 1, \quad (1.20)$$

gdzie η – waga wpływu funkcji Gaussa i Lorentza na uzyskany rozkład. Jak widać na bazie powyższego wzoru, $\eta = 0$ oznacza rozkład czysto Gaussowski a $\eta = 1$ rozkład czysto Lorentzowski. Na Rysunku 9 przedstawione zostało porównanie numerycznej symulacji kształtu widma linii absorpcyjnej metanu (CH_4) przy ciśnieniu = 0,05 atm i wykorzystaniu wyżej wymienionych rozkładów: Voigta, Lorentza i Gaussa. Jak widać dla tak zadanego ciśnienia, oba poszerzenia (termiczne i ciśnieniowe) mają znaczny wpływ w kształt linii absorpcyjnej, stąd też profil Voigta wyraźnie różni się od profili bazujących jedynie na rozkładzie Lorentza bądź Gaussa, i jego zastosowanie jest niezbędne do odtworzenia poprawnego profilu linii absorpcyjnej.



Rysunek 9. Porównanie profilu linii absorpcyjnej czystego CH_4 (ciśnienie $p = 0,05$ atm) uzyskanego dla zastosowanych trzech wcześniej wymienionych rozkładów, przy pomocy bazy HITRAN on the Web [93,94].

1.5. Relaksacja molekuly

Wzbudzona molekula dąży do wyemitowania energii i powrotu do stanu podstawowego. Relaksacja zachodząca w pojedynczej molekule bez uwzględniania możliwych zachodzących interakcji z innymi cząsteczkami, może być opisana za pomocą diagramu Jabłońskiego [106], którego przykład został przedstawiony na Rysunku 10.

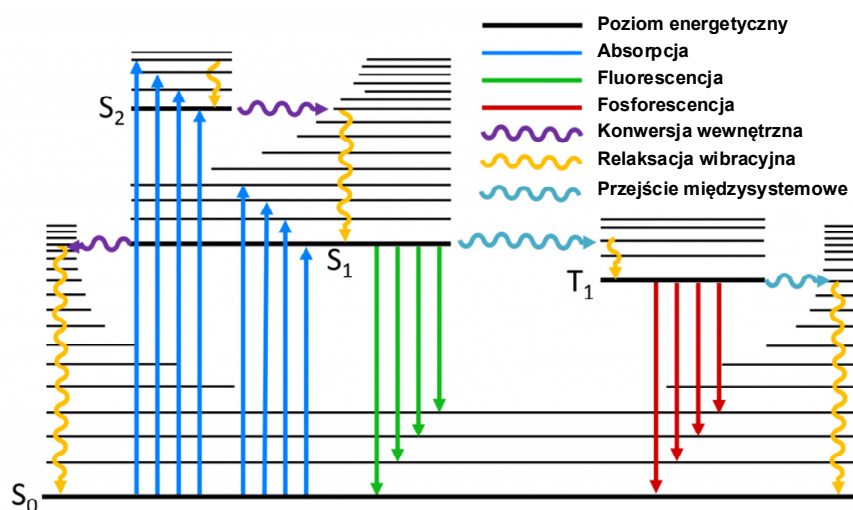
Wyróżniamy kilka rodzajów relaksacji:

- relaksacja wibracyjna (oscylacyjna) – atom wzbudzony, przechodzi z wyższego stanu energetycznego do niższego, przekazując jednocześnie część energii wzbudzenia w postaci energii kinetycznej innemu atomowi tej samej, bądź pobliskiej molekule [107,108] (przejście zaznaczone kolorem żółtym na Rysunku 10). Czasy trwania relaksacji oscylacyjnej są zazwyczaj na poziomie 10^{-14} – 10^{-12} sekundy [109]. Relaksacja oscylacyjna jest źródłem

lokalnego podwyższenia temperatury gazu wskutek wcześniej wspomnianego transferu energii kinetycznej między molekułami. Dzięki temu, oprócz obserwacji absorpcji światła przechodzącego przez próbkę gazową, możliwa jest obserwacja zmiany jej temperatury. Siła tych efektów jest między innymi zależna od koncentracji absorbera w gazie [107,110], stąd też na bazie obserwacji ich zmian, możliwy jest pomiar stężenia danej molekuly. Pomiar może odbywać się poprzez bezpośredni pomiar temperatury [111], bądź też za pomocą metod takich jak spektroskopia fototermiczna [111,112] czy fotoakustyczna [107,111].

- konwersja wewnętrzna (fioletowy na Rysunku 10) i przejścia międzysystemowe (błękitny na Rysunku 10) – zmiana poziomu energetycznego elektronu poprzez jego przejście na niższy stan energetyczny o tej samej krotności (konwersja wewnętrzna – czasy trwania na poziomie $\sim 10^{-12}$ sekundy [109]) bądź na stan o innej krotności (przejście międzysystemowe – czasy trwania na poziomie $\sim 10^{-8}$ sekundy [109]). Relaksacja oscylacyjna, konwersja wewnętrzna i przejścia międzysystemowe to przejścia bezpromieniste [113].

- Fluorescencja (zielony na Rysunku 10) i fosforescencja (czerwony na Rysunku 10) – przejścia, podczas których emitowana jest fala elektromagnetyczna, o energii niższej niż zaabsorbowana (przesunięcie w stronę fal dłuższych). W przypadku fosforescencji czas relaksacji może sięgać czasów pojedynczych sekund, gdyż zachodząca konwersja międzysystemowa ogranicza dynamikę relaksacji molekuly.



Rysunek 10. Przykładowy diagram Jabłońskiego [113] z opisem możliwych przejść energetycznych występujących w molekułach.

1.6. Dyspersja światła

Drugim rodzajem oddziaływania między światłem a gazem, szeroko wykorzystywanym w laserowej spektroskopii gazów, jest dyspersja światła [114]. Dyspersja światła opisuje zależność prędkości propagacji światła w danym ośrodku w zależności od długości fali propagującej.

Ogólna zależność częstości propagującej fali od współczynnika załamania wygląda następująco [115]:

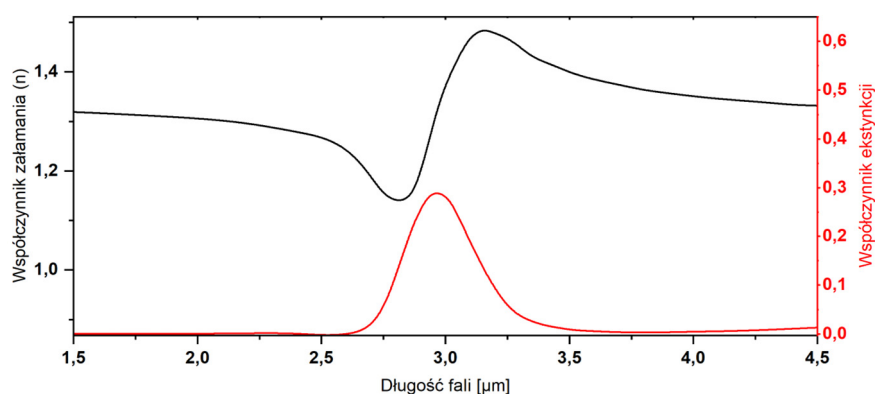
$$\omega(k) = \frac{ck}{n}, \quad (1.21)$$

gdzie: $\omega(k)$ – częstość kąтова, k – kąтова liczba falowa ($k = 2\pi/\lambda$ gdzie λ – długość fali), c – prędkość światła w próżni, n – współczynnik załamania światła.

Absorpcja i współczynnik załamania ośrodka są ze sobą ściśle związane zależnością Kramera-Kroninga [116], a zespolony współczynnik załamania światła opisuje jednocześnie refrakcyjność danego ośrodka (część rzeczywista liczby zespolonej) jak i jego zdolność absorpcji fali elektromagnetycznej (część urojona liczby zespolonej). Jest on wyrażony przez:

$$\underline{n} = n + i\mu, \quad (1.22)$$

gdzie μ – współczynnik ekstynkcji ośrodka. Poniżej (Rysunek 11) zamieszczono rozkład współczynnika załamania i ekstynkcji dla pojedynczego maksimum absorpcji wody.



Rysunek 11. Współczynnik załamania (czarny przebieg) i współczynnik ekstynkcji (czerwony przebieg) dla czystej wody w temperaturze 25°C. Dane do symulacji pozyskane zostały z bazy danych refractiveindex.info [117,118].

Na podstawie zależności Kramera-Kroninga [116], widoczny jest związek między zmianą współczynnika załamania światła w ośrodku i jego absorpcją:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.23)$$

gdzie $\alpha(\omega')$ – współczynnik absorpcji zależny od częstości kątovej przechodzącego światła. Poprzez obserwację różnic w prędkości propagacji światła o różnej długości fali w danym ośrodku, możliwe jest określenie jego składu. Zależność ta może być zastosowana w układach do detekcji gazów. Ze względu na to, iż wartości te są niezwykle małe, do pomiarów opartych na dyspersji światła w gazie wykorzystuje się techniki pomiarowe pozwalające w sposób

pośredni na określenie opóźnienia fazowego fali, jak na przykład metody interferometryczne [119–122].

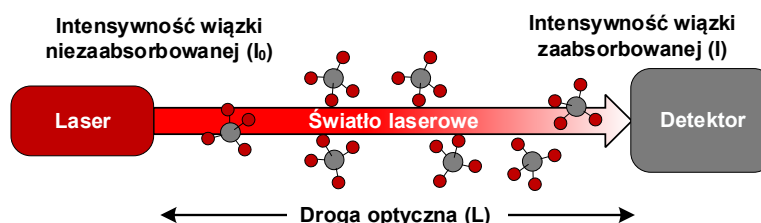
1.7. Absorpcja światła a laserowa spektroskopia gazów

Już w 1729 roku francuski badacz Pierre Bouger [123] zauważył, iż spadek intensywności światła po przejściu przez absorber jest wprost proporcjonalny do drogi, jaką musi przebyć światło w danym medium. Obserwacje te zostały potwierdzone i opisane w pracy dotyczącej fotometrii pt. „Photometria” autorstwa Johanna H. Lamberta [124]. W 1852 roku niemiecki badacz August Beer sformułował pojęcie współczynnika absorpcji, który mówi o tym jak silnie absorbowane jest światło o danej długości fali w zależności od koncentracji substancji w roztworze [123]. Na bazie tych obserwacji, zbudowane zostało podstawowe prawo laserowej spektroskopii absorpcyjnej gazów, czyli prawo Lamberta-Beera, które mówi, iż absorbancja światła jest proporcjonalna do drogi optycznej, koncentracji danej substancji oraz jej współczynnika absorpcji i można je przedstawić poprzez następujące wyrażenie [123]:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon L c_m = \alpha L c, \quad (1.24)$$

gdzie: I_0 – intensywność światła wchodzącego do próbki I – intensywność światła po przejściu przez próbkę, ε – molowy współczynnik absorpcji światła przez daną molekułę, L – droga interakcji między światłem a gazem (droga optyczna), c – stężenie molowe badanego gazu, α – liniowy współczynnik absorpcji światła, c – stężenie procentowe badanego gazu. W laserowej spektroskopii gazów bardzo często wykorzystuje się ostatnią z przedstawionych form prawa Lamberta-Beera, pozwalającą na wykorzystanie/obliczenie procentowego stężenia badanej molekuly.

Jak widać na podstawie powyższego wzoru, uzyskanie wyższej absorpcji dla już wybranej linii absorpcyjnej, a więc i większej zmiany sygnału optycznego jest możliwe albo poprzez modyfikację mieszanki gazowej albo poprzez wydłużenie drogi optycznej (oznaczona przez L na Rysunku 12 przedstawiającym uproszczony schemat pomiaru bazującego na prawie Lamberta-Beera). O ile pierwsze rozwiązanie nie ma sensu w przypadku detektora, który ma mierzyć koncentrację gazu bez wiedzy o niej *a priori*, o tyle wydłużenie drogi optycznej może być krokiem pozwalającym na polepszenie detekcyjności układu.



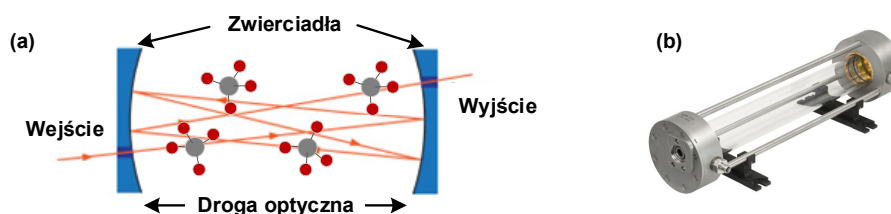
Rysunek 12. Schematyczne przedstawienie pomiaru absorpcyjnego koncentracji gazu.

Absorpcja światła jest podstawą działania znacznej części technik laserowej spektroskopii gazów. W przypadku bezpośrednich pomiarów absorpcji mierzony jest spadek amplitudy światła po przejściu przez gaz względem amplitudy przed wejściem do próbki. Dla pomiarów pośrednich mierzone są dodatkowe efekty fizyczne generowane przez absorpcję fali elektromagnetycznej jak wcześniej wspomniany wzrost temperatury, ciśnienia lub gęstości gazu indukowany przez przejścia bezpromienne czy też dyspersja światła.

1.8. Metody wydłużania drogi optycznej

Podstawową metodą na wydłużenie drogi optycznej, jest oddalenie detektora od źródła światła [125,126]. Urządzenia bazujące na metodach w tak zwanej wolnej drodze optycznej (ang. open path) mają zaletę w postaci prostoty rozwiązania – tego typu czujnik może być zbudowany na bazie jedynie kilku urządzeń: źródła światła, oddalonego detektora i układu akwizycji danych (na przykład oscyloskopu). Jednak tego typu rozwiązanie posiada wiele istotnych ograniczeń, jak chociażby wymagane miejsce pracy. Aby uzyskać drogę interakcji na poziomie 10 metrów, potrzebne jest oddalenie detektora od źródła o tę właśnie odległość. Może to wymagać separacji obszaru pomiarowego ze względu na wymaganą ciągłość pracy czy też niebezpieczeństwo związane z ekspozycją na światło laserowe [127]. Dodatkowo pomiar w wolnej przestrzeni jest wykonywany na bazie koncentracji na całej mierzonej odległości, a nie w ściśle określonym obszarze, co może być wadą w niektórych zastosowaniach, gdzie wymagany jest pomiar lokalnej zmiany koncentracji gazu.

Innym, szeroko stosowanym sposobem na wydłużenie drogi optycznej, jest wykorzystanie specjalnych komórek absorpcyjnych, czyli komórek wieloprześciowych (ang. multipass cell – MPC) [128,129]. Komórki wieloprześciowe to urządzenia, wykorzystujące efekt wielokrotnego odbicia wiązki świetlnej. W obszarze zamkniętym przez powierzchnie odbijające umieszcza się mierzoną mieszkę gazu. Wprowadzona wiązka światła odbija się wielokrotnie między powierzchniami odbijającymi, w przestrzeni wypełnionej gazem, co pozwala na wielokrotne wydłużenie drogi interakcji światło-gaz. Rysunek 13 przedstawia schematyczną zasadę działania tego typu urządzeń (a) oraz zdjęcie przykładowej MPC (b).



Rysunek 13. (a) Schematyczne przedstawienie zasady działania wieloprześciowej komórki absorpcyjnej w zastosowaniu spektroskopowym [25]. (b) Przykładowa wieloprześciowa komórka Herriota [25].

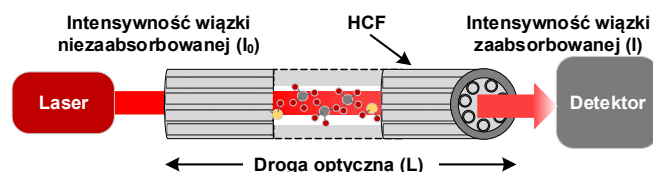
Komercyjnie dostępne komórki wieloprześciowe pozwalają na wydłużenie drogi optycznej do poziomu ~200 metrów [130]. Technologia MPC jest znana i szeroko stosowana zarówno w urządzeniach laboratoryjnych jak i komercyjnych, i posiada szereg zalet jak prostota aplikacji niektórych wersji MPC (na przykład komórki, które można połączyć za pomocą złączy światłowodowych ze źródłem i detektorem [131]), szeroki obsługiwany zakres spektralny światła możliwego do detekcji (przykładowo w przypadku komórki Herriota firmy Thorlabs [25], sugerowany zakres pracy to 600 nm - 10 μ m) czy prosta i szybka procedura napełniania ich mieszkanką pomiarową [132,133].

Komórki wieloprześciowe posiadają jednak też szereg wad, istotnych w pewnych zastosowaniach. Na przykładzie komercyjnie dostępnych komórek firmy Thorlabs, modele pozwalające na wydłużenie drogi optycznej do poziomu 30 metrów [25], ważą ponad 5 kg. MPC wymagają relatywnie dużych objętości próbek, na poziomie setek mililitrów [25,130]. W przypadku bardzo długich dróg optycznych i dużego zagęszczenia miejsc kolejnych odbić od zwierciadeł mogą być one obciążone szumem interferencyjnym generowanym na obszarach przekrycia się kolejnych odbić [134–136]. W przypadku wysoce dokładnych pomiarów należy brać pod uwagę zmiany temperatury (występujące rozszerzenie termiczne elementów komórki), które dla układów wieloprześciowych, mogą mieć wpływ na uzyskiwaną drogę optyczną w układzie, oraz powodować rozjustowanie komórki zwiększając tym samym straty w transmisji światła [137,138]. Dodatkowo w przypadku komórek, których powierzchnie odbijające nie są pokryte powłokami antyrefleksyjnymi, każde odbicie powoduje spadek intensywności wiązki (~2-5% strat przy każdym odbiciu od zwierciadła srebrnego w zakresie podczerwieni dla zwierciadeł srebrnych na przykładzie przyrządów Thorlabs [139]). Przy zastosowaniu powłok antyrefleksyjnych, zakres spektralny pracy komórki zostaje znacząco ograniczony, jednocześnie zwiększając jej koszt produkcji [140].

Inną z popularnych metod wydłużania drogi optycznej, jest zastosowanie wnęk rezonansowych [141,142], które pozwalają na wydłużenie drogi optycznej do zakresu wielu kilometrów [143] i są wykorzystywane na przykład w ramach techniki spektroskopii strat we wnęce optycznej (ang. cavity ring-down spectroscopy – CRDS). Jednakże wykorzystanie wnęki rezonansowej w układzie spektroskopowym wymaga użycia wysokiej jakości zwierciadeł dielektrycznych dokładnie dopasowanych do długości wykorzystanej fali, co znacznie ogranicza wszechstronność tego typu układów i znacząco zwiększa całkowity koszt układu. Wymóg ścisłego dopasowania długości fali źródła laserowego do ich charakterystyki rezonansowej ogranicza możliwości ich zastosowania w detekcji szerokopasmowej wielu gazów w kilku zakresach spektralnych [144]. Dodatkowo układy oparte na wnękach rezonansowych obciążone są także wysoką podatnością na zmiany warunków pomiarowych (temperatury, ciśnienia, wilgotności) [145–148] co obniża stabilność opartych na nich układów. Ta praca poświęcona jest innej, szczególnie obiecującej alternatywie w dziedzinie komórek absorpcyjnych, czyli wykorzystaniu ARHCF w laserowej spektroskopii gazów.

1.9. Światłowody z pustym rdzeniem

Światłowody z pustym rdzeniem (HCF) są rodzajem włókien światłowodowych, w których – w przeciwieństwie do standardowych światłowodów z rdzeniem stałym – światło jest prowadzone w pustej przestrzeni (rdzeń HCF), otoczonej odpowiednią strukturą fotoniczną [149]. Ich protoplastą są falowody kapilarne [150], czyli cylindryczne, szklane struktury, których wewnętrzna część pokryta jest odpowiednim dielektrycznym pokryciem odbijającym, a pierwsze konceptualizacje prowadzenia światła szklaną kapilarą pojawiają się już w 1987 roku w pracy Rayleigha [151]. Pusty rdzeń HCF jest niezwykle przydatny w zastosowaniach spektroskopowych. Za pomocą odpowiednich metod, możliwe jest napełnienie tego typu włókna pożądanym gazem. W ten sposób otrzymana zostaje komórka absorpcyjna typu pojedynczego przejścia (ang. single-pass cell - SPC), w której interakcja światła z gazem będącym w obszarze rdzenia optycznego, odbywa się na długości całego wypełnionego włókna. Schematyczne przedstawienie realizacji pomiaru w HCF zostało pokazane na Rysunku 14. Długość tak skonstruowanej komórki absorpcyjnej, może być potencjalnie na poziomie setek metrów [152,153]. Komórki absorpcyjne HCF wykorzystują wiele z zalet włókien światłowodowych. HCF są lekkie, do pewnego stopnia możliwe do zaginania [154,155], co wskazuje na ich potencjał pod względem wykorzystania ich w przenośnych detektorach gazów. Co więcej, mogą być stosowane jako niskoobjętościowe komórki absorpcyjne, gdyż objętość HCF o długości 1-metra jest poniżej 0,1 ml [156,157] gdzie dla przykładowej komercyjnej MPC firmy Thorlabs o drodze optycznej na poziomie 1 metra, wymagana objętość gazu jest na poziomie ~100 mililitrów [158].



Rysunek 14. Schematyczne przedstawienie zasady działania komórki absorpcyjnej bazującej na światłowodzie z pustym rdzeniem. Wnętrze światłowodu wypełnione jest badanym gazem, który wchodzi w interakcję ze sprzęgniętym światłem laserowym, umożliwiając przeprowadzenie pomiaru spektroskopowego.

Wyróżnić można trzy podstawowe rodzaje HCF, które zostały omówione w dalszej części rozdziału.

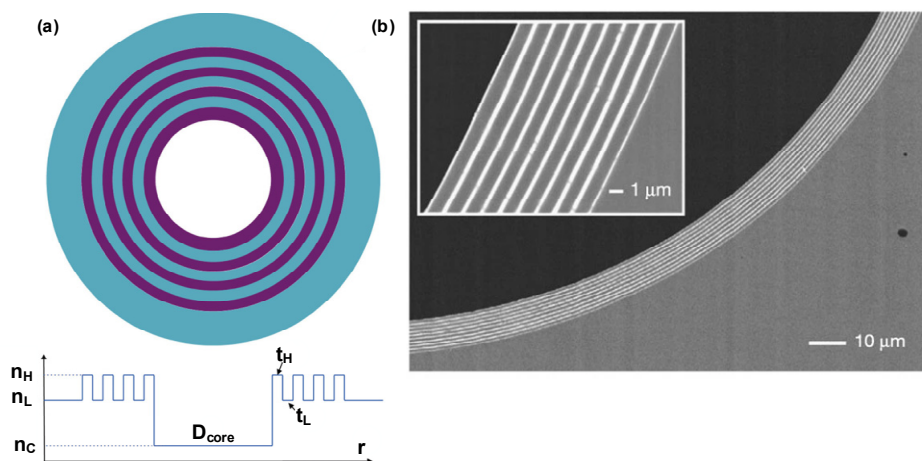
1.9.1. HCF z foniczną przerwą wzbronioną

HCF z foniczną przerwą wzbronioną (ang. hollow-core photonic bandgap – HC-PBG) został pierwszy raz zaprezentowany w 1999 na Uniwersytecie Bath w Wielkiej Brytanii [159]. Ze względu na rodzaj struktury, wyróżniamy dwa rodzaje światłowodów PBG:

- HCF jednowymiarowe (typu Bragga),

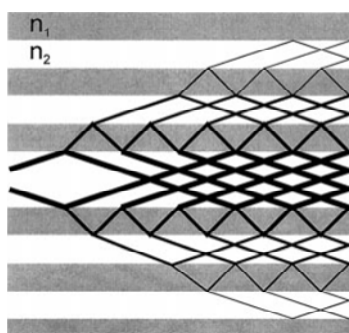
- HCF dwuwymiarowe.

HCF typu Bragga to światłowody, w których struktura fotoniczna złożona jest z kolejnych osadzonych na siebie warstw dielektrycznych umieszczonych na wewnętrznej ścianie kapilarnego światłowodu (Rysunek 15). Warstwy dielektryczne są umieszczone naprzemiennie, wysokim (n_H) i niskim (n_L) współczynnikiem załamania [160].



Rysunek 15. (a) Model włókna HC typu Bragga z zaznaczonym rozkładem kolejnych warstw dielektrycznych o wysokich i niskich współczynnikach załamania [161]. (b) Zdjęcie fragmentu przekroju włókna HC typu Bragga z widoczną warstwową strukturą foniczną [162] przeznaczonego do transmisji światła o długości $10,6 \mu m$.

Tego typu HCF oparty jest na strukturze zwierciadła Bragga [163]. Kolejne warstwy dielektryczne są dostosowane pod względem grubości i współczynników załamania do wybranej długości fali. Część światła trafiającego na granicę warstwy zostaje odbita, a część ulega załamaniu i propaguje dalej, w wyniku czego odbite promieniowanie na granicy kolejnych warstw interferuje konstruktywnie ze sobą, powodując maksymalizację poziomu odbicia światła jedynie o konkretnym, zadanym zakresie długości fali. Wizualizacja propagacji w strukturze Bragga zamieszczona została na Rysunku 16 (poniżej).



Rysunek 16. Schematyczne przedstawienie propagacji światła w HCF typu Bragga [164]. Światło wprowadzone do rdzenia częściowo odbija się od granicy pierwszej warstwy, a częściowo załamuje i propaguje na granicę kolejnej warstwy. Za sprawą konstruktywnej interferencji i kolejnych odbić na kolejnych warstwach dielektrycznych, większość światła wprowadzonego do rdzenia propaguje się w jego obszarze.

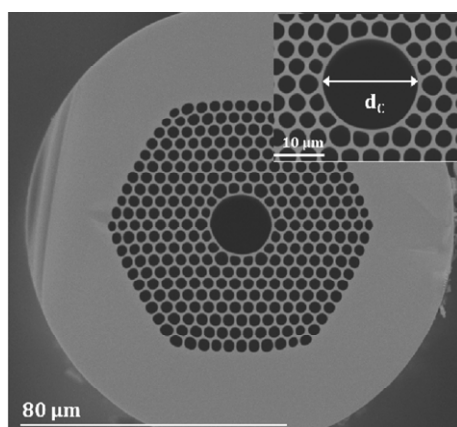
Podstawowe pasmo transmisji dla HCF typu Bragga może być określone na podstawie zależności [161]:

$$\frac{\lambda}{2} = t_L \sqrt{n_L^2 - n_C^2} + t_H \sqrt{n_H^2 - n_C^2}, \quad (1.25)$$

gdzie t_L i t_H to grubości warstw dielektrycznych o niskim (n_L) i wysokim (n_H) współczynniku załamania, n_C – współczynnik załamania rdzenia (dla powietrza można przyjąć 1).

Ze względu na zależność między grubością warstw dielektrycznych, różnicą we współczynnikach załamania kolejnych warstw, a optymalną długością fali, są one niezwykle problematyczne w produkcji dla fal w zakresie bliskiej podczerwieni i światła widzialnego. Wymagane nałożenie wielu cienkich warstw dielektrycznych, z jednoczesną wysoką jakością powierzchni, niemal wyklucza na ten moment produkcję długich odcinków światłowodów tego typu. Jednakże ich potencjał jest znaczny – w przypadku wysokiej jakości światłowodu typu Bragga [165], szacowano możliwe do uzyskania tłumienie na poziomie 0,003 dB/km dla długości fali 1650 nm [165]. Dla porównania tłumienie uzyskiwane w analogicznym zakresie spektralnym dla standardowych światłowodów SMF-28, przyjmuje się na poziomie $\sim 0,2$ dB/km [166]. W przypadku średniej podczerwieni pokazano, iż światłowody tego typu mogą prowadzić światło o długości fali ~ 10 μm , z niskimi jak na ten zakres spektralny stratami na poziomie ~ 1 dB/m [162].

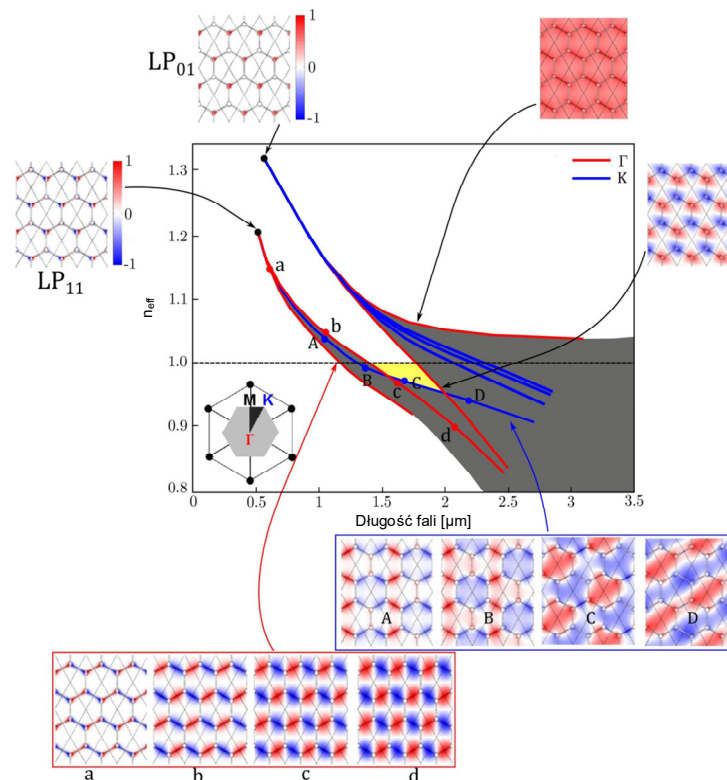
Drugim rodzajem światłowodów z foniczną przerwą wzbronioną, są światłowody dwuwymiarowe [20]. W dalszej części tekstu będą określane po prostu jako światłowody HC-PBG, gdyż są one najczęściej stosowanym rodzajem światłowodów z foniczną przerwą wzbronioną. Światłowody te są oparte na strukturze złożonej z gęstej, periodycznej siatki [20], przypominającej w przekroju plaster miodu (ang. honey-comb), otaczającej główną, większą komórkę, która jest rdzeniem światłowodu. Przykład tego typu światłowodu zamieszczony został graficznie poniżej.



Rysunek 17. Zdjęcie światłowodu z foniczną przerwą wzbronioną wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (ang. scanning electron microscope – SEM) [167]. We wstawce zaznaczony został obszar rdzenia optycznego o średnicy $d_c = 18$ μm .

Fotoniczna przerwa wzbroniona w HC-PBG jest efektem generowanym przez periodyczną strukturę fotoniczną pełniącą rolę płaszczu światłowodu. Odpowiednie dopasowanie okresu siatki, średnicy jej otworów, grubości ścianek i współczynnika załamania [168], powoduje powstanie układu lokalnych rezonatorów. Pozwalają one na propagację w nich fal elektromagnetycznych jedynie o określonych częstotliwościach i wektorach falowych [168]. Wizualizacja tego fenomenu została załączona na Rysunku 18 [168]. W HC-PBG występują trzy rodzaje rezonatorów w obszarze płaszczu – w punktach węzłowych siatki, na krawędziach jej komórek oraz w środku komórek siatki [168]. Określają one zakres widma elektromagnetycznego, w którym długości fali niedopasowane do ich częstotliwości rezonansowych, nie mogą w nich propagować (brak wsparcia propagacji modów płaszczowych). Zakres ten, wraz z długościami fali, dla których efektywny współczynnik załamania $n_{\text{eff}} < n_{\text{rdzenia}}$ (mody rdzenia propagują wolniej od wiązki w powietrzu [20,169], stąd można przyjąć $n_{\text{rdzenia}} = 1$) określa się jako przerwa wzbroniona (żółte pole na Rysunku 18).

Światło w zakresie częstotliwości optycznych przerwy wzbronionej nie może być prowadzone w strukturze płaszczu, czego efektem jest jego propagacja w obszarze rdzenia optycznego. Przerwa wzbroniona od strony krótszych długości fal jest ograniczona głównie przez mody płaszczowe zlokalizowane w węzłach siatki fotonicznej, a te występujące w jego ściankach ograniczają transmisję światłowodu od strony fal dłuższych [20]. Dla niskich efektywnych współczynników n_{eff} załamania obszar przerwy wzbronionej jest ograniczony przez mody płaszczowe wewnątrz komórek siatki fotonicznej (obszar na wykresie pod linią przerywaną przechodzącą na wysokości $n_{\text{eff}} = 1$).



Rysunek 18. Wizualizacja mechanizmu powstawania fotonicznej przerwy wzbronionej w światłowodzie HC-PBG [168]. Kolorem czerwonym i niebieskim oznaczone są mody dla punktów symetrii Γ i K siatki fotonicznej. Obszar przerwy wzbronionej oznaczony jest żółtym kolorem na wykresie.

Zakres długości fali będących w oknie transmisyjnym światłowodu HC-PBG (czyli zakres jego przerwy wzbronionej) może być oszacowany na podstawie zależności [20]:

$$1 \leq \frac{2\pi r_w \sqrt{n_{clad}}}{\lambda} \leq 2, \quad (1.26)$$

gdzie: n_{clad} – współczynnik załamania szkła z jakiego wykonana została struktura fotoniczna, r_w – średnica węzłów siatki fotonicznej. Wzór ten opisuje także tak zwane prawo skalowania HC-PBG [170], które mówi o tym, iż zmiana położenia okna transmisji w tego typu światłowodach skaluje się ze zmianą wymiarów węzłów siatki fotonicznej.

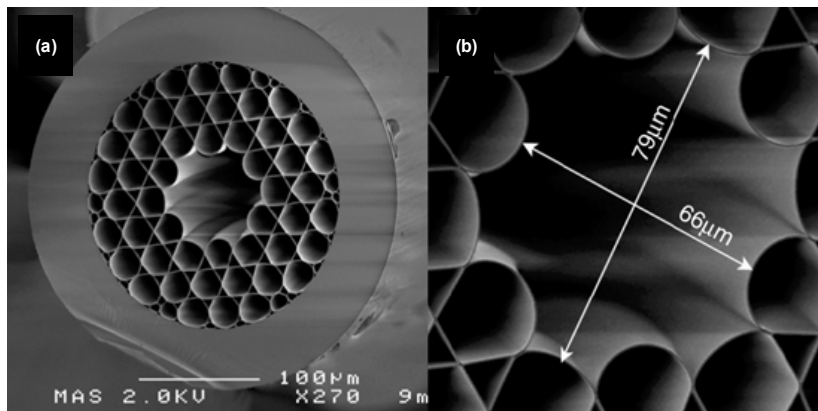
Światłowody te wielokrotnie wykorzystywano w układach laserowej spektroskopii gazów [171–175]. Mogą one transmitować światło w bliskiej podczerwieni przy jednocześnie niewielkich stratach. Przykładowo, w dotychczasowych pracach zaprezentowano światłowody, których tłumienia były na poziomie 1,7 dB/km dla długości fali 1565 nm [176] i 1,2 dB/km dla długości fali 1620 nm [177]. Dodatkowo są one relatywnie odporne na straty indukowane ich gięciem [178]. Włókna z fotoniczną przerwą wzbronioną posiadają jednak kilka wad, które redukują ich użyteczności w laserowej spektroskopii gazów. Ze względu na mechanizm prowadzenia wiązki świetlnej, światłowody te są wielomodowe [20,179]. Powoduje to podniesienie poziomu szumów w rejestrowanym sygnale i spadek poziomu sygnału, w szczególności przy użyciu technik, w których wymagany jest wysoki poziom przekrycia dwóch wiązek (na przykład w spektroskopii fototermicznej [180]).

HC-PBG posiadają zazwyczaj wąskie i pojedyncze [20,169] okno transmisji, co ogranicza ich możliwą implementację w układach przeznaczonych do detekcji wielu gazów w różnych zakresach spektralnych. Średnica ich rdzeni optycznych o wielkościach rzędu kilku – kilkunastu μm , jest zazwyczaj mniejsza niż w później omawianych ARHCF [24,179], co wpływa na możliwy do uzyskania czas ich napełnienia, w konsekwencji ograniczając czas odpowiedzi układu, szczególnie w przypadku długich światłowodowych komórek absorpcyjnych. Ze względu na mechanizm propagacji i występujące przenikanie się modów płaszczowych i rdzeniowych [181], w przypadku struktur wykonanych ze szkła krzemionkowego, światło w zakresie średniej podczerwieni jest tłumione znacznie silniej niż w przypadku ARHCF [181], co ogranicza ich efektywne wykorzystanie w zakresie spektralnym, w którym występują silne linie absorpcyjne licznych gazów. Dodatkowo naruszenie struktury fotonicznej powoduje znaczny wzrost jego tłumienia [182], co uniemożliwia mikrofabrykację otworów w tego typu włóknie w perspektywie napełniania go dyfuzyjnie gazem pomiarowym dla laserowej spektroskopii gazów.

1.9.2. HCF wykorzystujące mechanizmy antyrezonansu i *inhibited coupling*

1.9.2.1. Światłowody typu Kagome

Kolejnym rodzajem światłowodów z pustym rdzeniem, są światłowody Kagome. Ich pierwsze funkcjonalne wykorzystanie zostało zaprezentowane w roku 2002 [183] i od tego czasu znalazły wiele zastosowań w obszarach takich jak spektroskopia gazów w bliskiej i średniej podczerwieni [184,185], transmisja impulsów wysokiej mocy [186,187] i ich kompresja [188] czy też na przykład jako część bazowa żyroskopu optycznego [189]. Ich struktura, jak w światłowodach HC-PBG, jest oparta na periodycznej strukturze fotonicznej (przykładowy światłowod Kagome - Rysunek 19), aczkolwiek w tym przypadku stała siatki i średnica rdzenia jest zazwyczaj znacznie większa niż w przypadku wspomnianych światłowodów HC-PBG, ze względu na inny mechanizm prowadzenia światła.

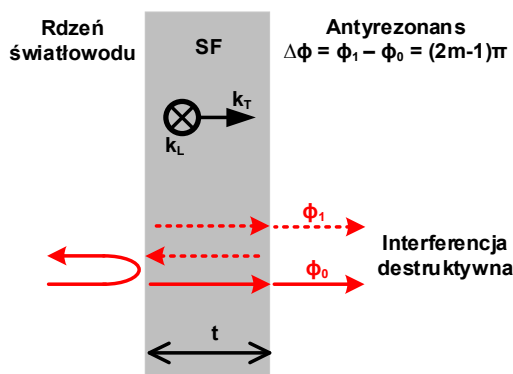


Rysunek 19. (a) Zdjęcie SEM przykładowego światłowodu Kagome [190] i (b) przybliżony obraz struktury rdzenia.

Światłowody te wykorzystują do transmisji światła kombinację dwóch mechanizmów fizycznych: *inhibited coupling* (IC) [21,191], oraz zjawisko antyrezonansu [191,192]. W modelu IC struktura fotoniczna będąca płaszczem światłowodu nie posiada fotonicznej przerwy wzbronionej, stąd też propagacja światła w niej jest możliwa, aczkolwiek silnie ograniczona. Jest to spowodowane ekstremalnie niską gęstością modów płaszczowych względem dużego zagęszczenia modów rdzenia dla wprowadzanego światła [21]. Silne niedopasowanie fazowe między szybko propagującymi modami w periodycznej strukturze płaszczka a modami rdzenia, oraz ich minimalne przekrycie przestrzenne powoduje, że mogą one występować jednocześnie, ale nie następuje między nimi wymiana energii, prowadząc do propagacji światła w obszarze rdzenia optycznego.

Zjawisko antyrezonansu możliwe jest do wytłumaczenia poprzez wykorzystanie modelu opisującego odbicia antyrezonansowe w układach analogicznych do wnęk rezonansowych Fabry-Perot. Można jest opisać za pomocą modelu ARROW (ang. antiresonant reflecting optical waveguide) [193]. Jak pokazano na Rysunku 20, w modelu tym, wewnątrz cienkiej ściany siatki fotonicznej (SF) i obustronnie otaczający go ośrodek (na przykład

powietrze) można traktować jak mikrorezonator. Światło wprowadzone do rdzenia, będąc niedopasowanym do częstotliwości rezonansowej ścianki siatki (w antyrezonansie), interferuje ze sobą destruktywnie, uniemożliwiając jego propagację w ściance kapilary. Powoduje to wymuszenie lokalizacji wprowadzonego światła w obszarze rdzenia optycznego. Model ten pozwala – w dość dokładnym przybliżeniu – na określenie lokalizacji okien transmisyjnych zaprojektowanego światłowodu. Obecnie przyjmuje się, że połączenie obu mechanizmów (IC i ARROW) pozwala na transmisję światła we włóknach typu Kagome i ARHCF [168,191]



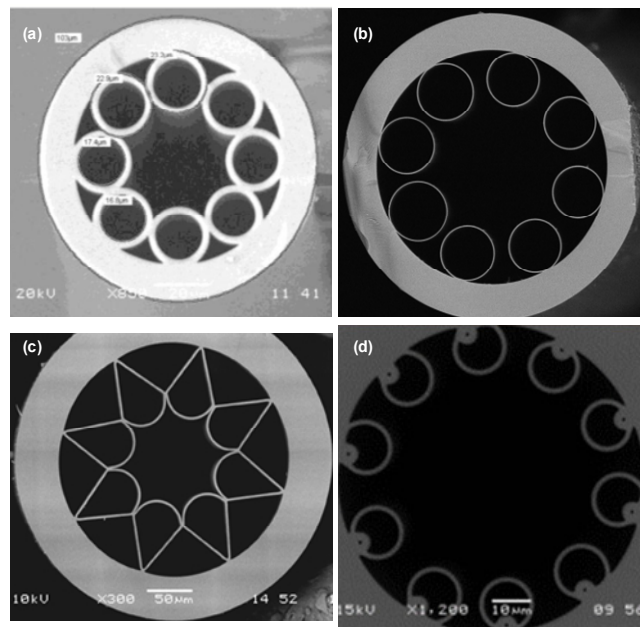
Rysunek 20. (a) Schematyczne przedstawienie zjawiska antyrezonansu [191]. k_L i k_T to kolejno składowa podłużna i poprzeczna wektora falowego. SF – struktura fotoniczna. Faza destruktywnie interferujących ze sobą fal jest oznaczona jako ϕ_0 i ϕ_1 .

Światłowody Kagome posiadają wiele zalet, takich jak możliwa niskostratna transmisja zarówno w bliskiej jak i średniej podczerwieni [194] czy więcej niż jedno okno transmisji, pozwalające na wykorzystanie ich przy detekcji w więcej niż jednym zakresie spektralnym [190]. Posiadają jednak pewne wady, które obniżają ich użyteczność w przypadku układów spektroskopowych. Z powodu struktury złożonej z połączonych ze sobą komórek tworzących siatkę Kagome, część promieniowania jest prowadzona węzłami między komórkami, które to tworzą dodatkowe mikrorezonatory, do których sprzęga się część propagowanego światła, powodując znaczne zwiększenie strat w transmisji [195]. Dodatkowo tak samo jak w przypadku HC-PBG, naruszenie struktury fotonicznej powoduje wzrost tłumienia włókna [182], co ogranicza możliwą mikrofabrykację otworów w strukturze pod kątem pasywnego napełniania gazem tego typu światłowodów w celach spektroskopowych.

1.9.2.2. Światłowody antyrezonansowe z pustym rdzeniem

Ostatnim i najistotniejszym dla tej pracy rodzajem HCF, są światłowody antyrezonansowe z pustym rdzeniem – ARHCF. Są one najmłodsze z rodziny światłowodów z rdzeniem powietrznym, pierwsza ich fizyczna prezentacja została przeprowadzona w 2011 [196]. Idea stojąca za ARHCF jest następstwem obserwacji, iż większa gęstość siatki w światłowodach Kagome nie powoduje obniżenia strat [197] oraz nie wpływa na rozmieszczenie okien transmisji w tego typu włóknach [198]. Większość wykorzystywanych obecnie ARHCF

charakteryzuje się strukturą złożoną z cylindrycznych kapilar o dużej średnicy (relatywnie względem innych rodzajów HCF), rozmieszczonych wokół obszaru będącego rdzeniem optycznym światłowodu. W ostatnich latach powstało wiele rodzajów tego typu włókien, poczynając od pierwszych, prostych ARHCF wykorzystujących strukturę kapilar stożkowych (Rysunek 21 (a) i (c)), posiadającą punkty styeczne między sobą [196,199], poprzez światłowody typu bezwęzłowego, w których to kapilary tworzące strukturę płaszczu nie mają punktów styecznych między sobą [32,157,200] (Rysunek 21(b)), a kończąc na światłowodach bezwęzłowych z dodatkowymi wewnętrznymi pomniejszymi kapilarami umieszczonymi w kapilarach głównych płaszczu (ang. nested antiresonant fiber – pokazane na Rysunku 21(d)), które pozwalają na dodatkową redukcję strat światłowodu poprzez ograniczenie wyciekania promieniowania do wnętrza kapilar płaszczu za sprawą modów płaszczowych wyższego rzędu [192].

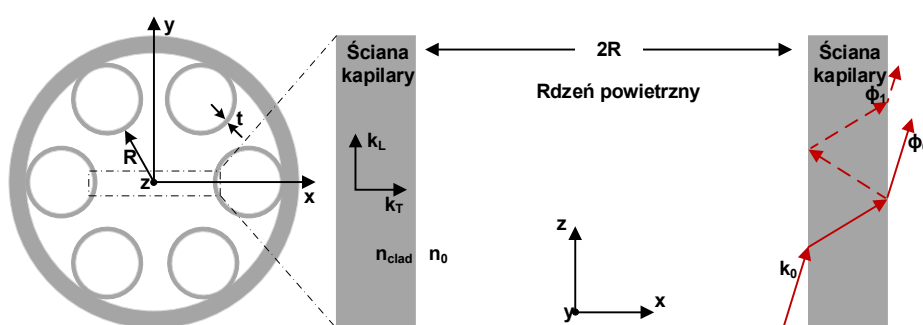


Rysunek 21. (a) Zdjęcie SEM ARHCF z kapilarami posiadającymi punkty styeczne [196]. (b) Zdjęcie SEM ARHCF typu bezwęzłowego [157]. Światłowód ten został wykorzystany w niniejszej pracy. (c) Zdjęcie SEM ARHCF z kapilarami stożkowymi [199]. (d) Zdjęcie SEM ARHCF bezwęzłowego z dodatkowymi kapilarami wewnętrznymi [201].

ARHCF tak samo jak światłowody Kagome, wykorzystują połączenie mechanizmu IC oraz antyrezonansu do transmisji światła. Określenie zakresu występowania okien transmisji w światłowodach ARHCF przy pomocy modelu ARROW jest możliwe za pomocą wyrażenia na warunek antyrezonansu [202]:

$$\lambda_{ar} = \frac{4t}{(2m+1)} \sqrt{n_{clad}^2 - n_0^2}, \quad (1.27)$$

gdzie: t – grubość ścianki kapilary, m – liczba naturalna oznaczająca kolejne wyższe zakresy częstotliwości spełniających warunki antyrezonansu, n_0 – współczynnik załamania ośrodka (gazu) wypełniającego włókno. Wizualizacja ARROW w ARHCF została przedstawiona na Rysunku 22.

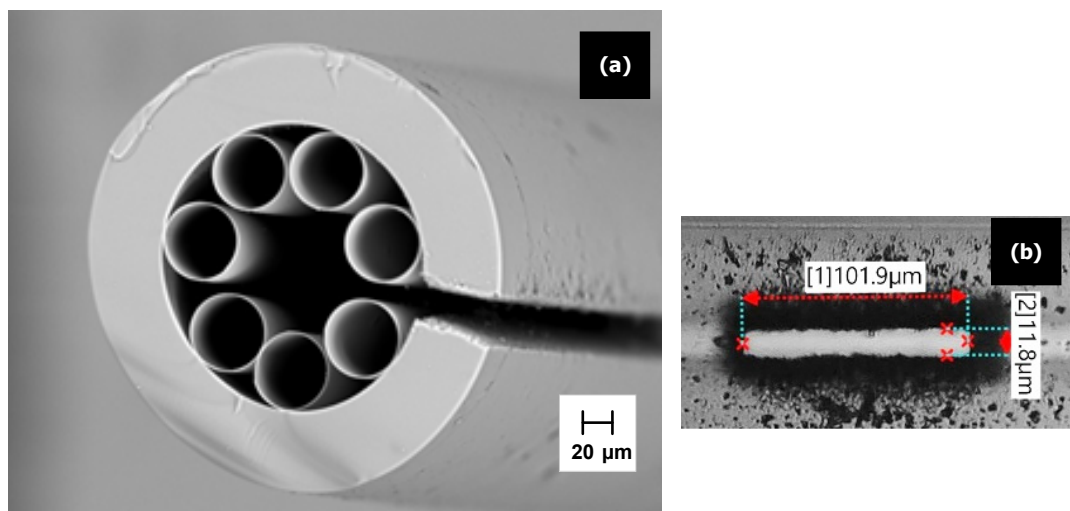


Rysunek 22. Schematyczne przedstawienie mechanizmu ARROW we włóknie ARHCF [203]. Wektor fali propagującej rdzeniem oznaczony jest jako k_0 . k_T i k_z to kolejno składowa poprzeczna i podłużna wektora falowego w ściance kapilary. Faza destruktywnie interferujących ze sobą fal jest oznaczona jako ϕ_0 i ϕ_1 .

Model ARROW pomija wiele aspektów, takich jak geometria samego układu kapilar, stąd też estymowanie na jego bazie dokładnych parametrów transmisji ARHCF jest przybliżeniem pozwalającym na określenie, w jakich zakresach dany światłowód posiadać będzie okna transmisji. Jak pokazano w pracy [204] kolejnym istotnym czynnikiem pozwalającym na określenie charakterystyki transmisyjnej światłowodu jest stosunek średnicy rdzenia powietrznego do średnicy kapilar, który powinien być na poziomie $R/r_{kapilary} \approx 0,65$. Spełnienie tego warunku pozwala na uzyskanie maksymalnego poziomu tłumienia modów wyższego rzędu, co umożliwia uzyskanie jednomodowej transmisji sprzęgniętego światła.

ARHCF cechują się bardzo niskim tłumieniem zarówno w bliskiej [32,205] jak i średniej [24,31,157] podczerwieni. Pokazano, iż w przypadku ARHCF wykonanego ze szkła krzemionkowego, możliwa jest niskostratna transmisja nawet w zakresie $5 \mu m$ na poziomie $0,69 \text{ dB/m}$ [181], a zmierzone tłumienie światłowodu w tej samej pracy w zakresie $3,2 \mu m$ było na poziomie $0,002 \text{ dB/m}$. Co więcej, pokazano, iż możliwe jest wykonanie tego typu struktur ze szkła borokrzemowego [206] czy chalcogenkowego [207], co w znacznym stopniu powinno ułatwić opracowywanie ARHCF dla kolejnych zakresów średniej podczerwieni. Światłowody te są w stanie prowadzić światło jednomodowo [27] i posiadać jednocześnie wiele okien transmisji [157,208]. Długości pojedynczych odcinków ARHCF mogą być na poziomie setek

metrów [209], a z powodu prostej budowy (szklane kapilary o relatywnie dużych średnicach zastępują gęstą, fotoniczną strukturę), widoczny jest duży potencjał technologiczny do wydłużenia możliwych do uzyskania odcinków tego rodzaju włókien. Za sprawą dużych średnic rdzenia optycznego (od kilkudziesięciu [157,208,209] do ponad dwustu mikrometrów [210]), napełnianie ich jest zazwyczaj szybsze niż w przypadku HC-PBG. Tak duże średnice rdzeni odpowiadają także za mniejsze pokrywanie się przestrzenne modów rdzenia i szklanej struktury [191,192], obniżając straty wynikające z absorpcji prowadzonej fali elektromagnetycznej w szklanych ściankach kapilar. Co więcej, ARHCF typu bezwęzłowego ze względu na budowę, mają jeszcze jedną, szczególnie przydatną cechę. Jako że światło wprowadzone do tego typu włókna utrzymywane jest w rdzeniu za sprawą efektu antyrezonansu światła względem ścian kapilar, to wprowadzenie zmian w ciągłości zewnętrznego płaszcza (w obszarze międzykapilarnym), nie wpływa znacząco na tłumienie tego rodzaju włókna [182]. Umożliwia to fabrykację mikrostruktur pozwalających na pasywne napełnianie włókien antyrezonansowych mieszkanką pomiarową dzięki wymianie dyfuzyjnej gazów [182]. Na Rysunku 23 przedstawiony został otwór wykonany w strukturze ARHCF [182] w Laboratorium Mikroobróbki Laserowej w Katedrze Teorii Pola, Układów Elektronicznych i Optoelektroniki na Politechnice Wrocławskiej. Technika ta jest niemożliwa do praktycznego stosowania w przypadku długich odcinków innych rodzajów HCF, gdzie naruszenie struktury fotonicznej w znaczny sposób wpływa na podwyższenie strat w transmisji światła [182]. Stąd też światłowody ARHCF zdają się być świetnymi kandydatami do wykorzystania ich jako niskoobjętościowe, szerokopasmowe komórki absorpcyjne w układach laserowej spektroskopii gazów.



Rysunek 23. Zdjęcie SEM mikrofabrykowanego otworu w strukturze ARHCF [182]: (a) w przekroju włókna, (b) od góry.

1.10. Podsumowanie rozdziału

W rozdziale przedstawiono informacje dotyczące podstawowych zagadnień związanych z laserową spektroskopią gazów. Przedstawione zostały mechanizmy wzbudzenia optycznego

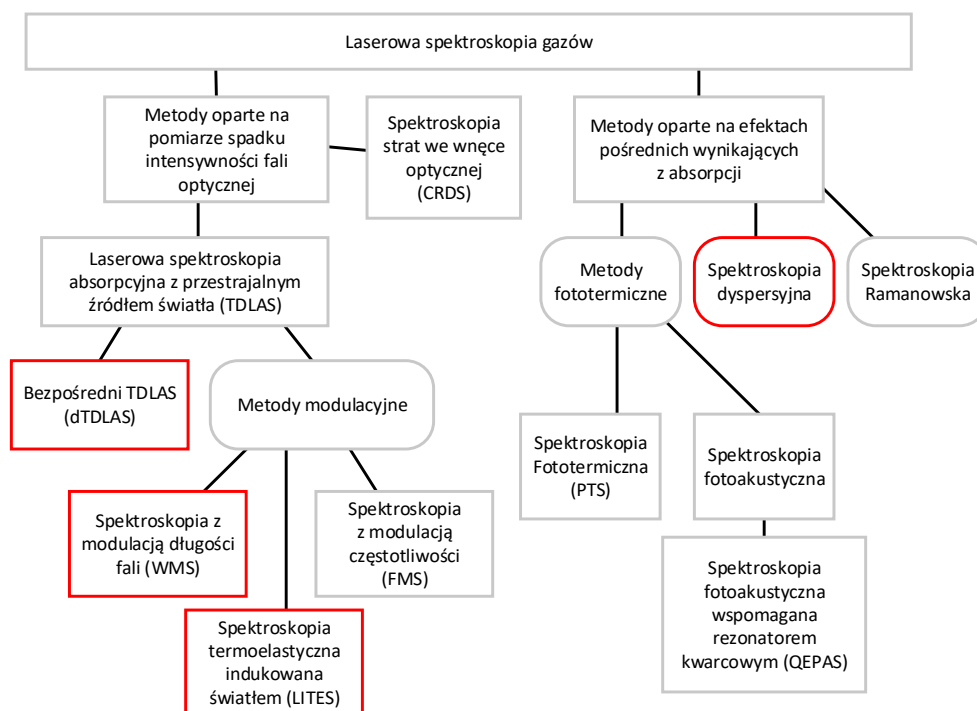
molekuł stojące za występowaniem linii absorpcyjnych gazów, umożliwiającym badanie składów mieszanek gazowych przy pomocy metod optycznych. Wskazano jak wykorzystać informację o poziomie absorpcji fali elektromagnetycznej przechodzącej przez ośrodek gazowy do określenia składu danego ośrodka. Pokazane zostały efekty towarzyszące optycznemu wzbudzeniu molekuł gazu za sprawą absorpcji światła, takie jak zmiany parametrów fizycznych ośrodka (temperatury, ciśnienia czy gęstości) przez relaksację bezpromienistą. Wskazana została możliwość wykorzystania pomiaru dyspersji światła wprowadzanej przez gaz, umożliwiając określenie jego stężenia. Pokazane zostały także podstawowe metody wydłużania drogi optycznej w układach spektroskopowych, od prostego oddalenia detektora od źródła światła laserowego, przez użycie odpowiednich komórek wieloprześciowych, a kończąc na wykorzystaniu światłowodów z pustym rdzeniem w roli niskoobjętościowych komórek absorpcyjnych.

W końcowej części rozdziału omówione zostały wady i zalety kolejnych rodzajów światłowodów z pustym rdzeniem, przedstawione zostały podstawowe informacje dotyczące mechanizmów transmisji przypisanych do kolejnych rodzajów włókien, oraz ich wady i zalety względem wykorzystania ich w spektroskopii gazów.

2. Laserowa spektroskopia gazów – metody pomiarowe

2.1. Wstęp

Laserowa spektroskopia gazów jest dziedziną nauki, wykorzystującą laserowe źródła światła do określania składów mieszanek gazowych bazując na efektach związanych z absorpcją światła [211]. Skupia w swym pojęciu szeroką gamę technik, które mogą być zaimplementowane zarówno w wielkogabarytowych układach przemysłowych [212], jak i w podręcznych, przenośnych czujnikach gazów [213,214]. Przy pomocy układów opartych na spektroskopii laserowej, możliwa jest detekcja stężeń gazów na poziomie nawet pojedynczych części na biliard w jednostce objętości (ze względu na notację krótką tłumaczone jako ang. part per quadrillion by volume – ppqv) [215]. Układy spektroskopii gazów pozwalają też na jednoczesną detekcję wielu gazów jednocześnie [157,208,216,217], przy jednoczesnym szybkim czasie odpowiedzi pozwalającym na pomiary koncentracji w czasie rzeczywistym. Na Rysunku 24 zaprezentowana została graficzna wizualizacja drzewa wybranych technik spektroskopowych wraz z ich uproszczoną klasyfikacją pod względem mechanizmu detekcji.



Rysunek 24. Drzewo metod i rodzin technik pomiarów spektroskopowych. Czerwonym kolorem oznaczone zostały metody wykorzystane niniejszej tej pracy.

Jak widać na załączonej grafice, zakres możliwych metod detekcji jest niezwykle szeroki. Obejmuje on zarówno metody oparte na bezpośrednim pomiarze absorpcji, jak i metody oparte na obserwacji pośrednich efektach generowanych przez absorpcję promieniowania elektromagnetycznego przez gaz. Wśród nich wymienić można zmiany gęstości gazu i jego współczynnika załamania (metoda fototermiczna), detekcję generowanych

światłem fal akustycznych (metoda fotoakustyczna) czy pomiar dyspersji światła we wzbudzonym gazie (metody dyspersyjne). Innym aspektem różnicującym techniki spektroskopii laserowej jest wykorzystywany element światłoczuły. Niektóre z metod wykorzystują nie tylko standardowe detektory półprzewodnikowe czy termiczne, lecz także inne, niestandardowe układy detekcyjne światła, takie jak rezonatory kwarcowe [218], mikroukłady elektromechaniczne [219] (ang. microelectromechanical system - MEMS) czy mikrofony [220]. W niniejszej pracy opisane zostały głównie te techniki, które zostały zastosowane w zbudowanych układach eksperymentalnych opisanych w niniejszej pracy, bądź są z nimi powiązane.

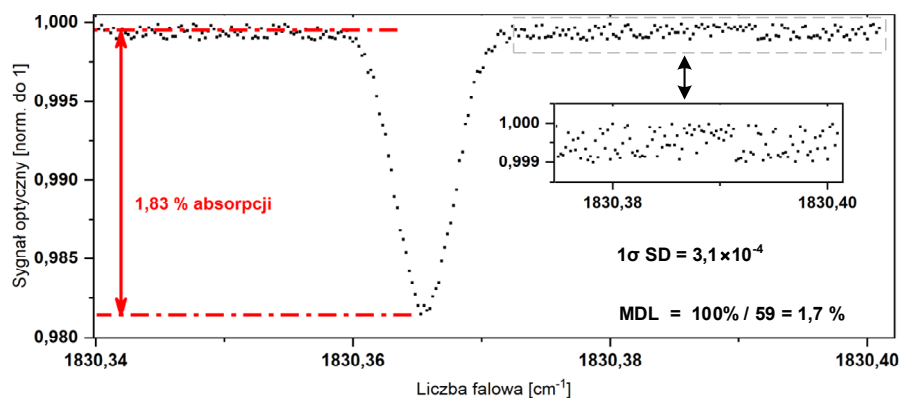
2.2. Podstawowe metody określania zdolności detekcyjnej układu

W trakcie projektowania czujnika do detekcji gazów niewątpliwie jednym z najbardziej istotnych parametrów określających użyteczność urządzenia jest jego zdolność detekcyjna. Pozwala ona na szybkie oszacowanie czy dany system pomiarowy będzie wystarczająco czuły, aby być w stanie rozróżnić minimalną wymaganą zmianę koncentracji mierzonego gazu.

Czułość układu może być wyrażona poprzez kilka różnych wielkości. Podstawowym parametrem, pozwalającym na określenie możliwości detekcyjnych układu jest minimalny limit detekcji (ang. minimum detection limit – MDL). Mówi on o bezwzględnej wartości stężenia danego gazu, która może być rozróżniona przez system pomiarowy. Oznacza to, że układ pomiarowy, którego $MDL = 1$ ppmv, będzie w stanie wykryć zmiany w stężeniu gazu na poziomie nie mniejszym niż 1 ppmv. Na przykładzie układów pracujących na otwartym terenie, gdzie analizie poddawane jest powietrze atmosferyczne, niezwykle istotnym jest, aby MDL czujnika był niższy niż standardowa koncentracja gazu w atmosferze (dla przykładu, we Wrocławiu między 2017 a 2018, średnia koncentracja metanu wynosiła około 2 ppmv [221]). Parametr ten jest więc niezwykle użyteczny przy doborze systemu pomiarowego do wybranego zastosowania. MDL można określić na podstawie stosunku sygnału do szumu (ang. signal-to-noise ratio – SNR) i koncentracji mierzonego gazu (c) dla której SNR został obliczony. MDL będzie wtedy wyrażone niniejszym wzorem:

$$MDL = \frac{c}{SNR}, \quad (2.1)$$

gdzie SNR jest zazwyczaj definiowane jako stosunek amplitudy sygnału spektroskopowego zarejestrowanego na piku linii absorpcyjnej mierzonego gazu oraz odchylenia standardowego (ang. standard deviation – SD) 1σ szumu układu. Przykładowe wyznaczenie MDL na bazie zarejestrowanej linii absorpcyjnej przez układ pomiarowy zostało przedstawione na Rysunku 25. W przypadku większości systemów spektroskopowych gazów opartych o metody absorpcyjne, obliczane MDL będzie stałe dla próbek, których absorbancja będzie maksymalnie na poziomie około kilkunastu procent. Dla wyższych zakresów prawo Lamberta–Beera przestaje być liniowe [222], a obliczony MDL może być błędny.



Rysunek 25. Przykładowe określenie limitu detekcji standardowego pomiaru dla symulacji skanu linii absorpcyjnej czystego tlenku azotu (NO) przy ciśnieniu $p = 101,3$ Pa, na drodze $L = 1$ mm. Linia została wygenerowana na podstawie bazy danych HITRAN [93,94] do której profilu dodany został szum biały. Odchylenie standardowe (1σ) poziomu szumu zostało określone na bazie fragmentu pomiaru poza linią absorpcyjną. Jak widać w przypadku przykładowego układu pomiarowego, minimalna teoretycznie mierzalna koncentracja (MDL) NO byłaby na poziomie 1,7%.

W przypadku porównywania systemów pomiarowych pracujących na różnych liniach absorpcyjnych, czy też w różnych reżimach spektralnych, bardziej miarodajnym parametrem pozwalającym na określenie detekcyjności czujnika jest tak zwana absorpcja równoważna szumowi (ang. noise equivalent absorption – NEA). Pozwala on na określenie minimalnego poziomu absorbancji możliwego do wykrycia przez układ pomiarowy. Współczynnik NEA umożliwia oszacowanie poziomu detekcyjności układu względem innych czujników pracujących w tym samym reżimie spektralnym. Aby oszacować NEA układu, należy najpierw obliczyć jego MDL. Na podstawie uzyskanego MDL, długości drogi optycznej i informacji o poziomie absorpcji mierzonego światła, korzystając z prawa Lamberta-Beera (wzór 1.24) możliwe jest obliczenie współczynnika absorpcji odpowiadającego obliczonemu MDL, czyli właśnie współczynnika NEA.

Posiadając informację o MDL, można także wykorzystać gotowe narzędzia takie jak HOTW [93], które umożliwiają obliczenie współczynnika absorpcji na bazie zadanych parametrów. HOTW oparty jest na bazie danych HITRAN [94], która zawiera informacje dotyczące parametrów przejść energetycznych i linii absorpcyjnych gazów. Wykorzystuje ona zarówno dane literaturowe pozyskiwane na podstawie eksperymentów, jak i wartości szacowane na bazie metod numerycznych. NEA w HOTW uzyskuje się poprzez ustawienie składu zmierzonej mieszanki gazowej, w której stężenie gazu jest na poziomie obliczonego MDL. Dzięki temu uzyskiwany jest profil liniowego współczynnika absorpcji danej linii absorpcyjnej dla zadanej koncentracji pożądanego gazu, a jego maksymalna wartość określa NEA układu. Liniowy współczynnik absorpcji (NEA, gdy obliczany jest dla stężenia równego MDL układu) w HOTW jest obliczany na podstawie zależności:

$$\alpha = \sum_{jm} K_{jm}(\lambda, T, p)N, \quad (2.2)$$

gdzie K_{jm} – monochromatyczny współczynnik absorpcyjny linii, który jest wielkością opisującą parametry linii absorpcyjnej dla pojedynczego przejścia między stanami energetycznymi j-m w jednostce objętości [94,223]. K_{jm} obliczane jest na podstawie intensywności linii absorpcyjnych (S_{jm}) [94,223] i znormalizowanej funkcji kształtu linii absorpcyjnej (ϕ) [94,223] dla zadanej temperatury (T) i ciśnienia (p). Funkcja kształtu ϕ jest oparta na odpowiednim rozkładzie

(w HOTW jest to domyślnie rozkład Voigta). N jest liczbą absorbujących molekuł w jednostce objętości gazu.

Ostatnim parametrem pozwalającym na określenie zdolności detekcyjnej czujnika, jest parametr znormalizowanej absorpcji równoważnej szumowi (ang. normalized noise equivalent absorption – NNEA) [224]. Jest to współczynnik NEA znormalizowany względem mocy wiązki zastosowanej do wzbudzenia gazu i charakterystyki odpowiedzi czasowej wykorzystywanego układu akwizycji. NNEA jest obliczane na podstawie zależności [224]:

$$NNEA = \frac{MDL \cdot P_{wyj}}{\sqrt{ENBW}}, \quad (2.3)$$

gdzie P_{wyj} – moc wiązki laserowej wzbudzającej badany gaz, ENBW – pasmo równoważne szumowi (ang. equivalent noise bandwidth), które jest zdefiniowane jako szerokość pasma idealnego filtra dolnoprzepustowego, który filtruje z szumu taką samą część energii jak rzeczywiste okno czasowe [225,226]. NNEA jest parametrem szczególnie użytecznym w przypadku metod w znacznym stopniu zależących od mocy wykorzystywanej wiązki laserowej, na przykład w spektroskopii fotoakustycznej, gdzie siła generowanej fali akustycznej jest zależna od gęstości mocy wiązki laserowej w obszarze ogrzewanego gazu.

2.2.1. Dewiacja Allana

W przypadku większości systemów detekcji gazów standardową metodą pozwalającą na zwiększenie końcowego limitu detekcji układu jest uśrednianie pomiarów w czasie. Dzięki wykorzystaniu tej prostej procedury, przy założeniu, że warunki pomiarowe są stałe (koncentracja, ciśnienie gazu, czy też temperatura w czasie uśredniania nie fluktuują), możliwe jest uśrednienie pomiarów i podniesienie stosunku sygnału do szumu uzyskiwanego w zaprojektowanym układzie pomiarowym. Uśrednianie ogranicza czas odpowiedzi czujnika (czyli czas, po którym otrzymujemy wynik od rozpoczęcia do zakończenia jednego cyklu pomiarowego), jednakże w dużej części zastosowań, czas odpowiedzi układu może być mniej priorytetowy niż jego czułość. Aby uśrednianie sygnału było efektywne, należy zachować jak największą stabilność systemu pomiarowego. Zmiany mocy lasera, fluktuacje ciśnienia i temperatury gazu czy też zakłócenia mechaniczne sprawiają, iż amplituda sygnału może się zmieniać mimo stałej koncentracji mierzonego gazu. Stąd też niezbędne jest narzędzie umożliwiające określenie maksymalnego (bądź optymalnego) czasu uśredniania pomiaru. Narzędziem tym jest właśnie pomiar dewiacji Allana [227,228]. Dewiacja Allana to narzędzie

szeroko stosowane do określania stabilności oscylatorów i wzorców czasu [229]. W tej metodzie wykonuje się długoterminową rejestrację sygnału mierzonego przy stałych warunkach pomiarowych (czas trwania pomiaru jest znacznie większy niż okres próbkowania). Próbkowanie powinno być jednostajne, tak aby kolejne próbki były pobierane z tą samą częstotliwością. Dewiacja Allana może być obliczona na podstawie wyrażenia [228]:

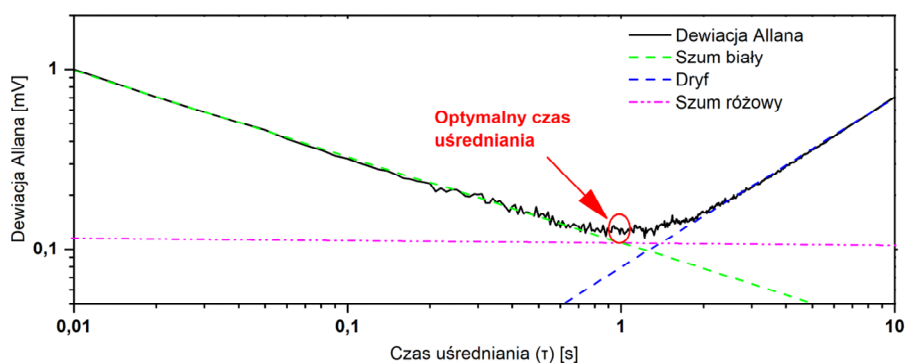
$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{2(M-1)} \sum_{i=1}^{M-1} (A_{i+1} - A_i)^2}, \quad (2.4)$$

gdzie A_i to kolejne z M cząstkowych wartości uśrednionych w czasie pomiaru τ . Kolejne wartości średnich cząstkowych A_i mogą być obliczone na podstawie:

$$A_i = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k Y_{(n-1)k+l}, \quad (2.5)$$

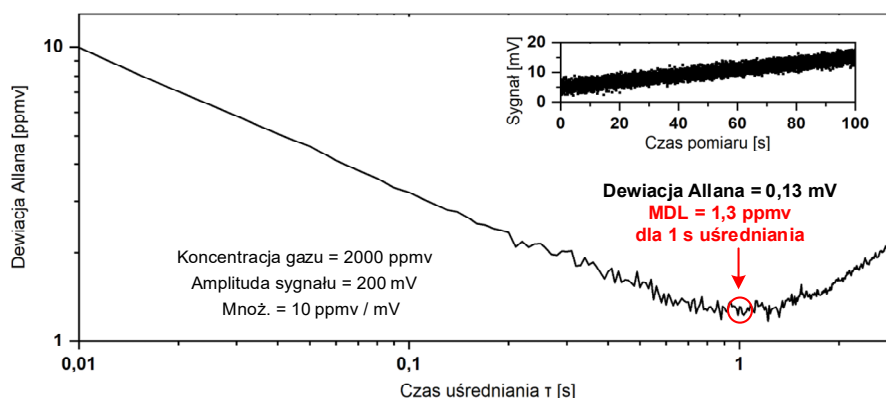
gdzie k – liczba próbek w podzbiore M , N – liczba wszystkich próbek ($M = N/k$). Algorytm wykorzystany do obliczenia dewiacji Allana został opisany w [230] i był on wykorzystywany przy obliczeniach zawartych w poniższej pracy.

Na bazie analizy dewiacji Allana możliwe jest określenie zmian w odpowiedzi szumowej układu dla coraz to większych wartości uśredniania próbek. W większości układów spektroskopowych opartych na pomiarach absorpcyjnych charakterystyka odchylenia Allana do pewnej wartości uśredniania będzie miała charakterystykę spadkową, wynikającą z tego, iż sygnał jest zdominowany przez możliwy do uśredniania niskoczęstotliwościowy szum biały (zielony przebieg na Rysunku 26) [231]. W większości układów pomiarowych, dla pewnego czasu uśredniania, dominować zaczyna szum różowy (różowy przebieg na Rysunku 26), wypłaszczając uzyskaną charakterystykę dewiacji Allana. Punkt przegięcia charakterystyki będzie mówić o najlepszym możliwym do uzyskania limicie detekcji układu. Dla wyższych czasów uśredniania, szum rośnie, co może być związane z takimi czynnikami jak dryf mocy źródła pomiarowego, długookresowy dryf termiczny komponentów, czy szum interferencyjny wynikający z etalonów powstałych między powierzchniami optycznymi układu [232].



Rysunek 26. Przykładowy wykres dewiacji Allana z zaznaczonymi charakterystykami kolejnych rodzajów szumów składających się na mierzony sygnał spektroskopowy [233]. Najniższy poziom obliczonego odchylenia Allana odpowiada optymalnemu (pod względem limitu detekcji) czasowi uśredniania pomiarów.

Ostatnim krokiem, umożliwiającym określenie MDL dla różnych czasów uśredniania jest obliczenie mnożnika określającego stosunek mierzonego sygnału do koncentracji gazu w próbce. W literaturze naukowej, dewiacja Allana w odniesieniu do określenia limitu detekcji dla układu spektroskopowego nazywana jest także niekiedy dewiacją Allana, ze względu na pierwsze zastosowanie tej metody określania stabilności układów przez Werle w 1993 [232]. Oba określenia są stosowane wymiennie. Ze względu na fakt, iż układy spektroskopowe zazwyczaj pracują w zakresie liniowych zmian absorpcji do koncentracji gazu, mnożnik może być obliczony na podstawie parametrów regresji liniowej wyznaczonej na podstawie koncentracji w funkcji sygnału mierzonego (metoda dokładniejsza w przypadku posiadania więcej niż jednej dokładnej mieszanki referencyjnej, będąca odpowiednikiem kalibracji wielopunktowej detektora), bądź na podstawie pracy w pojedynczym punkcie zakresu pomiarowego (kalibracja jednopunktowa, przydatna w przypadku kalibracji układu na podstawie jednej referencyjnej mieszanki pomiarowej). Na bazie tak zmierzonej charakterystyki, możliwe więc jest określenie optymalnego czasu uśredniania do uzyskania najlepszego możliwego MDL. Na Rysunku 27 przedstawiono przykładowy wykres dewiacji Allana uzyskany na bazie zasymulowanego szumu.



Rysunek 27. Przykładowe określenie limitu detekcji układu dla maksymalnego możliwego uśredniania sygnału na bazie analizy odchylenia Allana dla zasymulowanego szumu i przykładowego przelicznika sygnał - koncentracja. Na wstawce pokazany jest długoterminowy pomiar szumu, na bazie którego przeprowadzono analizę. Jak widać w tym przypadku, minimalna teoretycznie mierzalna koncentracja badanego gazu (MDL) byłaby na poziomie 1,3 ppmv przy czasie uśredniania = 1 s.

2.3. Bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna

Podstawową rodziną technik w laserowej spektroskopii gazów są techniki absorpcyjne wykorzystujące lasery o przestrajalnej długości emitowanej fali, czyli TDLAS (ang. tuneable diode laser absorption spectroscopy). W TDLAS wykorzystuje się przestrajalne źródła światła o wąskim widmie spektralnym emitowanego promieniowania. Jest to o tyle istotne, gdyż szerokości połówkowe linii absorpcyjnych gazów w zakresie bliskiej/średniej podczerwieni w warunkach normalnych dla obliczeń termodynamicznych ($p = 1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ hPa} = 760 \text{ Torr}$, $T = 25 \text{ °C}$ [234], w dalszej części pracy nazywane warunkami normalnymi) są

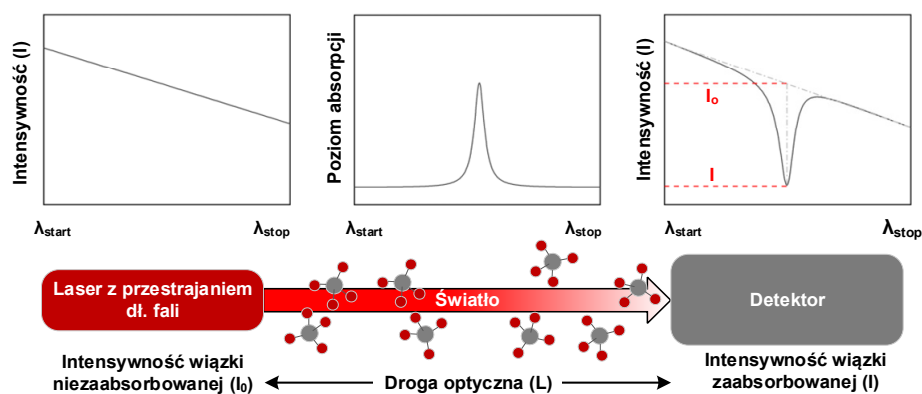
zazwyczaj w zakresie od kilku do kilkunastu GHz [235]. Przechyłalność Źródła pozwala na rejestrację całego profilu linii absorpcyjnej gazu oraz umożliwia wykorzystanie technik pomiarowych opartych na modulacji wiązki optycznej.

Bazową techniką TDLAS jest bezpośrednia spektroskopia absorpcyjna (ang. direct absorption spectroscopy – DAS, inaczej też nazywana dTDLAS [236] – direct tunable laser absorption spectroscopy) [236]. Bazuje ona na wcześniej wspomnianym prawie Lamberta – Beer’a. Badana próbka jest oświetlana światłem, którego długość fali emitowanej jest dobierana do linii absorpcyjnych gazu. Światło przechodząc przez próbkę, zostaje częściowo zaabsorbowane. Następnie, określony zostaje poziom absorpcji sygnału optycznego po przejściu przez linię. Znając drogę interakcji, intensywność linii absorpcyjnej dla danej długości fali oraz jej współczynnik absorpcji, możliwe jest na bazie pomiaru dokładne określenie stężenia danego gazu w mieszance pomiarowej.

Koncentracja mierzonego gazu jest możliwa do obliczenia za pomocą wyrażenia [237]:

$$c = \frac{k_b T}{S_T L p} A_S, \quad (2.6)$$

gdzie: k_b – stała Boltzmann, T – temperatura, S_T – intensywność linii absorpcyjnej, L – droga optyczna, p – ciśnienie próbki, A_S – powierzchnia pod profilem rozkładu zmierzonej absorbancji. Dzięki wykorzystaniu przechyłalnego Źródła światła możliwe jest poprzez zmianę emitowanej długości fali, przestrojenie się poza obszar linii absorpcyjnej, w którym to światło nie jest absorbowane. Umożliwia to rejestrację całego profilu absorpcyjnego wybranej linii i bezpośrednio określenie poziomu absorpcji sygnału optycznego. Schemat pomiaru dTDLAS zaprezentowany jest na Rysunku 28.



Rysunek 28. Idea pomiaru dTDLAS. Przy pomocy przechyłalnego Źródła światła, możliwe jest określenie poziomu wprowadzanej absorpcji sygnału optycznego przez gaz względem sygnału poza linią absorpcyjną. Pokazany spadek intensywności jest standardowym efektem towarzyszącym przechyłaniu lasera, który występuje w takich Źródłach jak na przykład diody laserowe DFB czy lasery QCL.

Zaletą metody dTDLAS jest jej prostota. Teoretycznie do pomiaru potrzebne są jedynie odpowiednie źródło promieniowania laserowego, detektor optyczny oraz układ do akwizycji i przetwarzania danych. Dodatkowo fakt obserwacji bezpośredniego spadku poziomu sygnału elektrycznego wynikającego z absorpcji wiązki laserowej sprawia, iż czujniki dTDLAS nie wymagają kalibracji. Powyższe cechy sprawiają, iż czujniki dTDLAS mogą być tanie w produkcji, relatywnie niewielkie i bezobsługowe, co pozwala na stosowanie ich na przykład w formie przenośnych detektorów gazów.

Technika ta posiada kilka istotnych wad względem kolejnej z omawianych technik. W dTDLAS mierzony jest bezpośredni spadek sygnału optycznego po przejściu przez linię absorpcyjną. Powoduje to wymóg pracy w reżimie wysokiego stałego poziomu sygnału optycznego (DC), obniżając tym samym możliwy do uzyskania zakres dynamiczny pracy detektora [238]. Dodatkowo, praca w zakresie niskich częstotliwości detektora obciążona jest silnym wpływem niskoczęstotliwościowego szumu różowego ($1/f$) [238], co także w znacznym stopniu obniża możliwości detekcyjne tego typu układów. Stąd też pojawiły się metody wykorzystujące fakt możliwości modulacji laserów, które za sprawą niewielkiej modyfikacji układu, pozwalają na uzyskanie wielokrotnie lepszych limitów detekcji.

2.4. Spektroskopia laserowa z modulacją długości fali

Jedną z najczęściej stosowanych metod z rodziny technik TDLAS jest spektroskopia laserowa z modulacją długości fali lasera (ang. Wavelength Modulation Spectroscopy - WMS) [239]. Jest to technika, w której długość fali emitowanej wiązki laserowej przechodzącej przez próbkę, poddawana jest szybkiej, sinusoidalnej modulacji [1], o częstotliwości rzędu kilku – kilkudziesięciu kHz [72,185,208,240]. Centralna liczba falowa emitowanego światła ν_0 powinna odpowiadać środkowi linii absorpcyjnej badanego gazu. Dodatkowa wolna modulacja o częstotliwości f_{ramp} pozwala na rejestrację całego profilu mierzonej linii. Częstotliwość szybkiej, sinusoidalnej modulacji częstotliwości światła laserowego może być opisana przez wyrażenie [241]:

$$\nu(t) = \nu_0 + a \cos(\omega t), \quad (2.7)$$

gdzie ν_0 – częstotliwość centralna pracy lasera, a – amplituda modulacji, ω – częstość modulacji ($\omega = 2f_{\text{mod}}\pi$ gdzie f_{mod} to częstotliwość modulacji sinusoidalnej lasera). Jak pokazano w pracy [242], teoretyczna optymalna głębokość modulacji lasera pomiarowego powinna być na poziomie 2,2 szerokości mierzonej linii absorpcyjnej gazu. Intensywność tak zmodulowanej wiązki może być opisana przez [241]:

$$I(t) = I_0[1 + i_0 \cos(\omega t + \Psi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \Psi_2)], \quad (2.8)$$

gdzie I_0 – średnia intensywność wiązki dla centralnej częstotliwości ν_0 , i_0 – znormalizowana amplituda pierwszej harmonicznej ($1f$), i_2 – znormalizowana amplituda drugiej harmonicznej

(2f), Ψ_1 – przesunięcie fazowe modulacji fazowej (FM) i intensywności (IM) pierwszej harmonicznej (1f), Ψ_2 – przesunięcie fazowe nieliniowej modulacji intensywności drugiej harmonicznej (2f). Transmitancja próbki w funkcji częstotliwości fali świetlnej może być przedstawiona jako eksponenta absorpcji próbki w funkcji częstotliwości światła ($A(\nu)$) [241]:

$$T(\nu) = \exp(-A(\nu)). \quad (2.9)$$

W takim przypadku, dla próbek optycznych, których absorpcja jest niewielka ($A(\nu) \ll 1$), transmitancja może być opisana poprzez poniższe wyrażenie [241]:

$$T(\nu) = \exp(-A(\nu)) \approx 1 - A(\nu) = 1 - p\chi_i L \sum_j S_j \varphi_j, \quad (2.10)$$

gdzie: p – ciśnienie badanego gazu, χ_i – molowe stężenie badanych gazów, S_j – intensywność linii absorpcyjnej, φ_j – funkcja kształtu linii absorpcyjnej.

Absorbancja próbki w przypadku światła modulowanego sinusoidalnie z częstością ω , bazując na wzorze 2.7, będzie wyrażana przez [241]:

$$A(\nu) = A(\nu_0 + a \cos(\omega t)). \quad (2.11)$$

Jest to funkcja okresowa parzysta i może być przedstawiona także za pomocą szeregu Fouriera funkcji cosinusowych [241]:

$$-A(\nu_0 + a \cos(\omega t)) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k(\nu_0, a) \cos(k\omega t), \quad (2.12)$$

gdzie H_k to kolejne składowe komponenty szeregu Fouriera.

Zmodulowane sinusoidalnie światło przechodząc przez linię absorpcyjną, której profil opisany jest za pomocą jednego z rozkładów wymienionych w rozdziale 1.4, powoduje wygenerowanie szeregu składowych Fourierowskich w sygnale optycznym. Kolejne składowe komponenty szeregu Fouriera mogą być więc opisane za pomocą następującego wyrażenia [241]:

$$H_k(\nu_0, a) = -\frac{p\chi_i L}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum_j S_j \varphi_j(\nu_0 + a \cos(\theta)) \cos(k\theta) d\theta. \quad (2.13)$$

Na podstawie powyższego wyrażenia można zauważyć, że sygnał optyczny składa się w tym wypadku z k -tych składowych harmonicznych. Przy użyciu odpowiedniej techniki demodulacji możliwe jest uzyskanie informacji o amplitudzie poszczególnych harmonicznych sygnału. W przypadku spektroskopii gazów szczególnie przydatna jest analiza drugiej harmonicznej mierzonego sygnału (2f-WMS), dla której sygnał pochodzący z centrum linii absorpcyjnej odpowiada maksymalnemu poziomowi sygnału 2f-WMS, co oznacza, że jest on proporcjonalny do stężenia badanej substancji. Na przykładzie wykorzystania do demodulacji

sygnału analogowego wzmacniacza fazoczułego, zarejestrowany sygnał mnożony jest przez dwukrotność częstości referencyjnego sinusoidalnego sygnału (2ω). Składowe X (sygnał detektora przemnożony przez $\cos(2\omega t)$ – w fazie) oraz Y (sygnał detektora przemnożony przez $\sin(2\omega t)$, czyli komponent kwadraturowy przesunięty w fazie o 90°) oraz R mogą zostać przedstawione w poniższej formie [243].

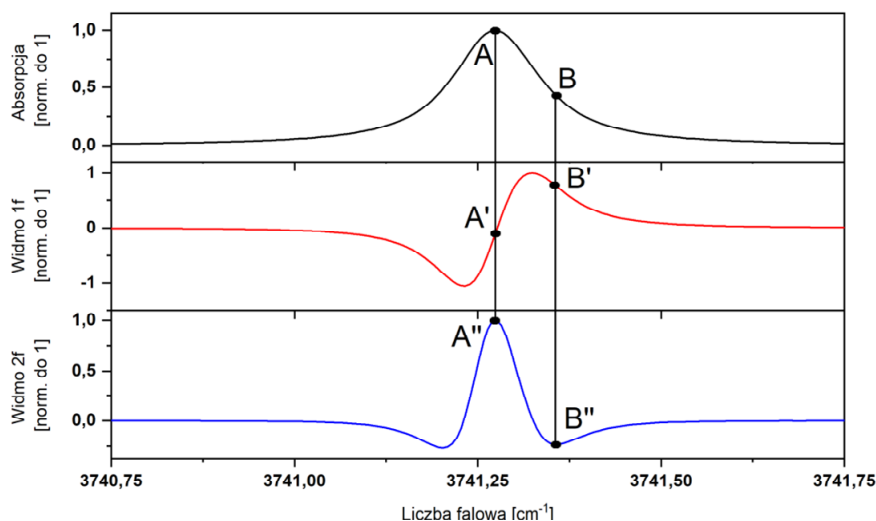
$$X_{2f} = \frac{GI_0}{2} \left[H_2 + \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3) \cos \Psi_1 + i_2 \left(1 + H_0 + \frac{H_4}{2} \right) \cos \Psi_2 \right], \quad (2.14)$$

$$Y_{2f} = -\frac{GI_0}{2} \left[\frac{i_0}{2} + (H_1 - H_3) \sin \Psi_1 + i_2 \left(1 + H_0 - \frac{H_4}{2} \right) \sin \Psi_2 \right], \quad (2.15)$$

$$R_{2f} = \sqrt{X_{2f}^2 + Y_{2f}^2}, \quad (2.16)$$

gdzie G – wzmacnienie detektora. Jak widać z powyższych zależności, uzyskiwane składowe X i Y sygnału $2f$ zależą także od komponentów H_0 i H_4 . W spektroskopii gazów z wykorzystaniem techniki 2f-WMS zazwyczaj wykorzystuje się jedynie składową X. Składowa Y jest redukowana do 0 poprzez odpowiednie ustawienie fazy sygnału referencyjnego.

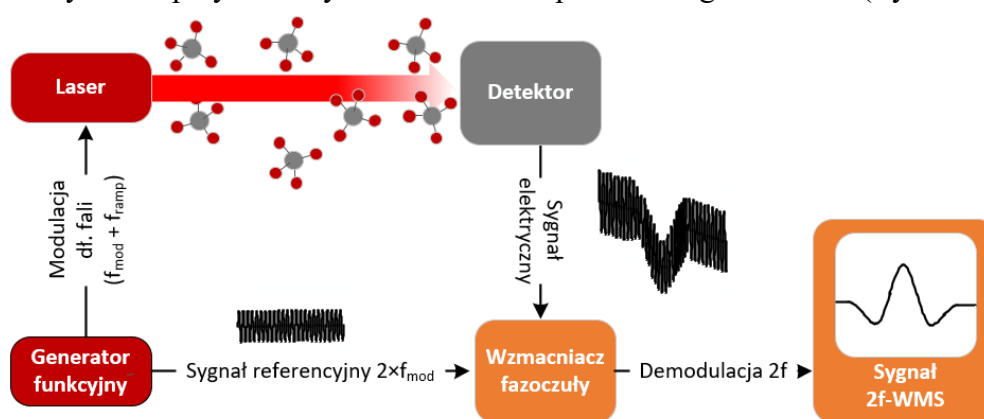
Porównanie kształtu linii absorpcyjnej oraz optymalnych sygnałów $1f$ i $2f$ uzyskanych na jej bazie na przykładzie jednej z linii NO zostało zamieszczone poniżej, na Rysunku 29. Jak widać na poniższym wykresie, widmo $2f$ jest widmem pochodzącym z drugiej pochodnej po kształcie linii absorpcyjnej, co zauważyć można szczególnie na podstawie punktu B. Nachylenie stycznej w punkcie maksimum linii absorpcyjnej (A) względem osi X, czyli pierwsza pochodna jest równa 0 (A'). Z kolei pochodna w tym punkcie (A'') z widma $1f$ posiada maksymalne nachylenie, czyli jest ekstremum (maksimum) widma $2f$. Stąd też w widmie 2f-WMS, liniowe zmiany mocy poza obszarem linii absorpcyjnej (na przykład pochodzące z modulacji mocy wyjściowej lasera) są zerowane ($f''(x)$ od $f(x) = ax+b$ równe 0) [241,244].



Rysunek 29. Linia absorpcyjna NO uzyskana na podstawie bazy danych HITRAN [93,94] oraz przebiegi $1f$ i $2f$ (składowa X) zamodelowane na podstawie kształtu linii przy pomocy programu napisanego w środowisku MATLAB. Pozwalał on na zasymulowanie optymalnej odpowiedzi harmonicznej układu dla zadanej linii absorpcyjnej oraz dopasowanie jej do przeprowadzonego pomiaru.

Maksymalna amplituda sygnału 2f-WMS będzie wprost proporcjonalna do stężenia mierzonego gazu, a liniowe zmiany intensywności mocy wyjściowej lasera poza obszarem linii absorpcyjnej gazu, które zazwyczaj towarzyszą modulacji długości fali większości źródeł światła laserowego, nie wpływają na pomiar (brak składowej DC w mierzonym sygnale). W znaczny sposób ułatwia to kalibrację systemu pomiarowego i interpretację wyników.

Aby możliwe było uzyskanie informacji o poziomie mierzonego sygnału składowej harmonicznej 2f, pozwalając ostatecznie na określenie koncentracji mierzonego gazu, należy zdemodulować sygnał. W tym celu niezwykle często wykorzystuje się wzmacniacze fazoczułe [245]. Są to urządzenia, które są w stanie wyodrębnić z sygnału komponenty o zadanej częstotliwości referencyjnej, bądź harmonicznej częstotliwości referencyjnej. Stąd też przy użyciu odpowiedniego układu, możliwa jest bezpośrednia rejestracja sygnału 2f-WMS. Poniżej przedstawiony został przykładowy schemat układu pomiarowego 2f-WMS (Rysunek 30).



Rysunek 30. Schemat pomiaru 2f-WMS. Prześtralny spektralnie laser jest sinusoidalnie modulowany z częstotliwością f_{mod} generatorem funkcyjnym. W ten sposób intensywność zmodulowanego światła poddana zostaje także modulacji ze względu na absorbującą ją gaz. Zarejestrowany przez detektor zmodulowany sygnał optyczny jest przekazywany do wzmacniacza fazoczułego, w którym jest on demodulowany z częstotliwością równą dwukrotności częstotliwości modulacji lasera ($2 \times f_{mod}$), co pozwala na rejestrację sygnału drugiej harmonicznej linii absorpcyjnej gazu. Dodatkowa, szeroka i wolna (rzędu pojedynczych Hz) modulacja sygnałem trójkątnym/piłokształtnym (tak zwana „rampa”) f_{ramp} , pozwala na rejestrację kształtu całego widma 2f-WMS linii absorpcyjnej.

Technika 2f-WMS jest szeroko stosowana w wielu układach spektroskopowych przez grupy badawcze z całego świata, ze względu na prostotę i relatywnie niskie wymagania sprzętowe. Co więcej, istnieje możliwość miniaturyzacji układów pomiarowych o nią opartych – chociażby poprzez wykorzystanie układów FPGA [246–248], czy mikrokontrolerów [249] do zintegrowania całego układu sterująco-demodulującego. Uzyskiwane limity detekcji sygnału przy pomocy techniki 2f-WMS są na poziomie poniżej pojedynczych części bilionowych w jednostce objętości [24,250–252], co pokazuje, iż mimo faktu, że 2f-WMS jest techniką stosowaną od wielu lat, nadal jest z powodzeniem wykorzystywana w układach pomiarowych gazów.

2.5. Techniki fototermiczne

Kolejną istotną gałęzią rodziny technik opartych na laserowej spektroskopii jest spektroskopia fototermiczna i fotoakustyczna [253] (czasem wspólnie kategoryzowane jako techniki fototermiczne). Wykorzystuje się w nich fakt, iż relaksacji wibracyjnej towarzyszy lokalny wzrost temperatury mierzonej próbki przez oddanie energii wzbudzenia molekule otaczającym ją cząsteczkom. Generowany wzrost temperatury może być powiązany z dodatkowymi efektami, mierzalnymi za pomocą metod spektroskopowych. Geneza tego efektu zawarta jest w równaniu stanu gazu doskonałego [254]:

$$pV = nRT \quad (2.16)$$

gdzie: p – ciśnienie, V – objętość próbki, n – liczba moli gazu, R – uniwersalna stała gazowa, T – temperatura.

Jak widać na podstawie powyższej zależności, zmianie temperatury próbki gazowej powinna towarzyszyć zmiana jej ciśnienia przy stałej objętości, co jest podstawą zarówno spektroskopii fotoakustycznej jak i – pośrednio - fototermicznej.

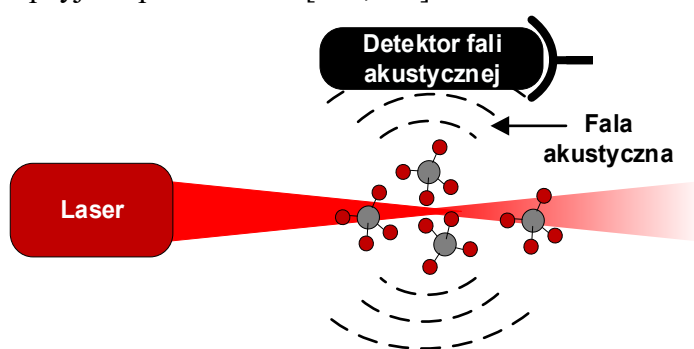
2.5.1. Spektroskopia fotoakustyczna

W spektroskopii fotoakustycznej (ang. photoacoustic spectroscopy – PAS) detekcja gazu bazuje na pomiarze fali akustycznej generowanej przez interakcję między światłem i gazem. Zmodulowane światło laserowe wprowadzane jest do próbki gazowej. Modulacji zazwyczaj poddawana jest długość fali wyjściowej [107,253], aczkolwiek możliwa jest też detekcja przy pomocy modulacji amplitudowej lasera [107]. Przy modulacji długości fali, światło przechodząc przez gaz, ulega absorpcji w momencie, gdy długość fali pokrywa się z linią absorpcyjną badanego gazu. Powoduje to, za sprawą relaksacji wibracyjnej molekuł, lokalne podgrzanie gazu, jednocześnie generując wzrost jego ciśnienia. Gdy długość fali modulowanego lasera przestaje pokrywać się z linią absorpcyjną, gaz przestaje być ogrzewany a jego lokalne ciśnienie spada. Periodyczna zmiana ciśnienia próbki gazowej jest źródłem mierzalnej fali akustycznej. Amplituda tak wygenerowanej fali akustycznej jest proporcjonalna do koncentracji gazu. Jako iż w spektroskopii fotoakustycznej detekcji ulega amplituda fali akustycznej, a nie światła, wymagane jest wykorzystanie odpowiednich detektorów, takich jak komercyjnie dostępne standardowe mikrofony pojemnościowe [255], ciśnieniomierze [256,257], mikrodźwignie [258], czy przetworniki piezoelektryczne [259]. Poziom sygnału elektrycznego uzyskiwanego przy pomocy tej techniki może być określony za pomocą następującego wyrażenia [260]:

$$S = S_m P C_{\text{cell}} N_{\text{tot}} C_{\text{mol}} \sigma, \quad (2.17)$$

gdzie: S_m – czułość mikrofonu, P – moc lasera, C_{cell} – stała odpowiedzi komórki absorpcyjnej zależna od parametrów systemu pomiarowego, N_{tot} – gęstość liczbowa roztworu, c_{mol} – stężenie molowe badanego gazu, σ – przekrój czynny molekuł na absorpcję.

Jak widać w wypadku powyższej zależności, istotną rolę w detekcji metodą fotoakustyczną ma moc wykorzystywanego źródła laserowego oraz rodzaj wykorzystanej komórki absorpcyjnej. Parametry układu pomiarowego takie jak częstotliwość modulacji wiązki czy jej geometria, powinny być dopasowane do wykorzystanej komórki absorpcyjnej. Powszechną procedurą jest wykorzystywanie odpowiednich wnęk rezonansowych jako komórek absorpcyjnych, pozwalających na maksymalizację uzyskiwanego sygnału akustycznego [261,262]. W roli komórek absorpcyjnych w technice PAS wykorzystywać można także komórki absorpcyjne oparte o HCF [263,264].



Rysunek 31. Schematyczne przedstawienie jednego z podstawowych sposobów pomiaru koncentracji gazu metodą PAS. Linia przerywaną oznaczona jest fala akustyczna, której amplituda będzie proporcjonalna do głębokości modulacji intensywności wiązki przechodzącej przez gaz, a więc i do koncentracji badanego gazu. Dla zaprezentowanego przykładu detektor ustawiony jest bezpośrednio przy ognisku wiązki, gdzie gęstość mocy jest najwyższa, a generowane fale akustyczne powinny być najsilniejsze. Ustawienie to może być inne w zależności od wykorzystywanego układu pomiarowego.

Specyficznym rodzajem układów bazujących na efekcie fotoakustycznym są te, które wykorzystują rezonator kwarcowy do detekcji zmodulowanej fali akustycznej. Wykorzystuje się je w ramach techniki spektroskopii fotoakustycznej wspomaganej rezonatorem kwarcowym (ang. quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy - QEPAS). Informacje o tej technice zostały zawarte w kolejnym podrozdziale.

Spektroskopia fotoakustyczna cechuje się niezwykle niskimi limitami detekcji. Jak pokazano w pracy [265], przy pomocy spektroskopii fotoakustycznej wspomaganej wspornikiem (ang. cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy – CEPAS), możliwe było uzyskanie detekcji fluorowodoru (HF) na poziomie 650 ppqv, co przekładało się na NEA na poziomie $1,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. Niestety detektory fotoakustyczne są wrażliwe na czynniki zewnętrzne, w tym szczególnie na wibracje [266], do tego wymagają relatywnie wysokich mocy do generowania fal akustycznych o dużych natężeniach (na przykładzie wcześniej wspomnianej pracy [265], moc wiązki laserowej była równa 0,95 W) stąd też ich potencjał aplikacyjny może być niekiedy ograniczony.

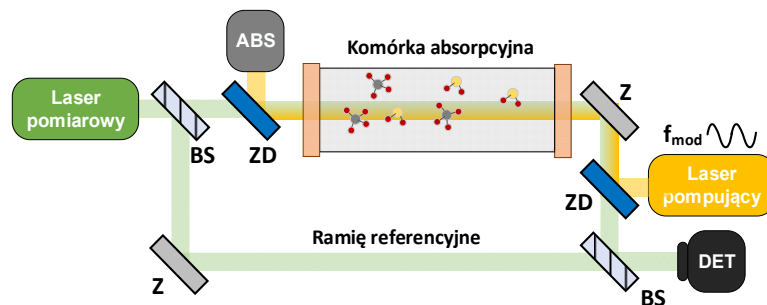
2.5.2. Spektroskopia fototermiczna

Drugim najczęściej wykorzystywanym sposobem pomiaru koncentracji gazu przy pomocy efektów termooptycznych jest pomiar zmiany współczynnika załamania światła dla badanego gazu (Δn) która jest zależna od jego temperatury, ciśnienia i gęstości. Jest to tak zwana spektroskopia fototermiczna (ang. photothermal spectroscopy – PTS). W technice tej tak samo jak w przypadku metody fotoakustycznej, zmodulowana wiązka światła laserowego wprowadzana jest do mierzonej próbki gazowej. Indukowana lokalna zmiana temperatury gazu, powoduje też lokalne wahania jego gęstości, co wpływa na współczynnik załamania światła (n) dla danego gazu. Zmiana współczynnika załamania wynikająca z zależności Lorentza-Lorenza [112,267] przyjmuje następującą postać [112]:

$$\Delta n = \frac{(n-1)}{T} \frac{\alpha P}{4\pi r^2 \rho C_p f_{\text{mod}}}, \quad (2.18)$$

gdzie: r – promień wiązki wzbudzającej, ρ – gęstość gazu, C_p – temperatura właściwa gazu, f_{mod} – częstotliwość modulacji wiązki pomiarowej.

Zmiany współczynnika załamania dla gazu indukowane przez zmianę jego gęstości są niezwykle małe ($\Delta n < 10^{-8}$). Detekcja tak niewielkiej różnicy we współczynniku załamania jest możliwa przy pomocy odpowiednich układów interferometrycznych. Poniżej, na Rysunku 32 przedstawiono schemat przykładowego układu pomiarowego do detekcji fototermicznej z wykorzystaniem standardowej konfiguracji interferometru Macha-Zehndera.



Rysunek 32. Schemat pomiaru fototermicznego w układzie interferometru Macha-Zehndera. BS – płyta światłodzielną, ZD – zwierciadło dichroiczne, Z – zwierciadło, ABS – absorber, f_{mod} – częstotliwość modulacji lasera pompującego.

Komórka absorpcyjna z gazem umieszczona jest w jednym z ramion interferometru. Do komórki absorpcyjnej wprowadzane są dwie wiązki: wzbudzająca i próbkująca. Wiązka wzbudzająca podawana jest modulacji (zazwyczaj sinusoidalnej) z częstotliwością f_{mod} , indukując periodyczną zmianę współczynnika załamania badanego gazu. Jednocześnie wiązka laserowa ze źródła próbkującego wprowadzona do ramion interferometru reaguje na zmianę współczynnika załamania światła i drogi optycznej w ramieniu pomiarowym, co jest możliwe do zarejestrowania w formie modulacji sygnału elektrycznego generowanego za sprawą interferencji tych dwóch wiązek. Stopień zmiany współczynnika załamania i wprowadzanej

różnicy faz w propagujących wiązках lasera będzie między innymi proporcjonalny do koncentracji gazu, a im większa różnica faz między ramieniem pomiarowym i referencyjnym, tym większa różnica w amplitudzie sygnału na detektorze. Opóźnienie fazowe wprowadzane do ramienia pomiarowego może być obliczone na podstawie wyrażenia [112]:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L\Delta n}{\lambda}, \quad (2.19)$$

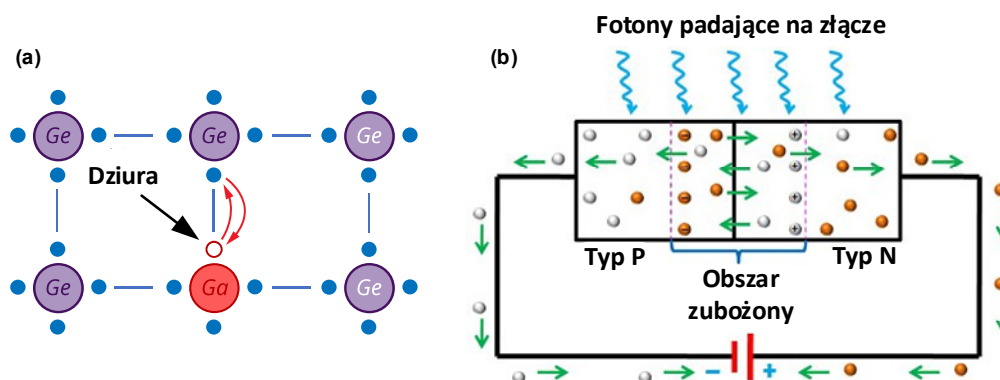
gdzie L – droga optyczna komórki absorpcyjnej, λ – długość fali lasera pomiarowego.

Spektroskopia fototermiczna posiada wiele zalet, w tym możliwość do uzyskania niezwykle wysoką czułość układu pomiarowego (na przykładzie pracy [268], $NEA = 1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$). Dodatkowo metoda ta posiada niezaprzeczalną zaletę w postaci rozróżnienia wiązki wzbudzającej i próbkującej. Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie źródeł pracujących w zakresie średniej podczerwieni do wzbudzenia gazu, wykorzystując przy tym układ detekcyjny zbudowany z relatywnie tanich komponentów, na przykład na zakres spektralny $\sim 1550 \text{ nm}$ [268]. Może to także umożliwić częściową miniaturyzację układu poprzez wykorzystanie elementów światłowodowych, przy jednoczesnym wykorzystaniu silnych linii absorpcyjnych znajdujących się w reżimie średniej podczerwieni. Niestety układy te, tak samo jak w przypadku układów fotoakustycznych, są często wrażliwe na zakłócenia mechaniczne i zmiany temperatury [269] i zazwyczaj wymagają stosowania dodatkowych technik stabilizacji, takich jak stabilizacja długości ramion interferometru w układzie, tak aby różnica faz propagujących wiązek wprowadzana przez sam układ interferometru była stała [268].

2.6. Rezonatory kwarcowe i techniki LITES/QEPAS

Metody detekcyjne przytoczone we wcześniejszej części rozdziału (z wyłączeniem techniki PAS) cechowały się wspólnym aspektem – wykorzystywały standardowe, półprzewodnikowe detektory optyczne. Detektory tego typu pozwalają na czułe i szybkie [270–272] rejestrowanie zmian sygnału optycznego. Jednak posiadają one jedną, znaczącą wadę – ograniczony zakres spektralny odpowiedzi. Wynika to z samego mechanizmu detekcji, opartego na efekcie fotoelektrycznym wewnętrznym [273]. Fala świetlna padająca na złącze półprzewodnikowe musi posiadać energię (częstotliwość) dopasowaną do przerwy energetycznej w złączu półprzewodnikowym. Przykładowo, dla złącza typu P-N zbudowanego z dwóch połączonych ze sobą półprzewodników domieszkowanych typu P (przykład na Rysunku 33 (a)) i N, na granicy ich połączenia, ze względu na zjawisko rekombinacji powstaje tak zwany obszar zubożony. Jest on następstwem przemieszczenia się dziur zlokalizowanych w obszarze złącza dwóch półprzewodników w stronę złącza N i elektronów w stronę złącza P, co prowadzi do redukcji ilości nośników po obu stronach złącza. W obszarze tym, ze względu na pole elektryczne wytworzone między obszarem akceptorowym i donorowym, niemal nie występują swobodne nośniki. Oświetlając obszar zubożony, elektron zostaje przeniesiony do pasma

przewodnictwa, powodując generację pary elektron-dziura. Powoduje to generację ładunku elektrycznego (fotoprądu), którego poziom będzie proporcjonalny do poziomu sygnału optycznego. Mechanizm działania detektora półprzewodnikowego został zobrazowany na Rysunku 33 (b).

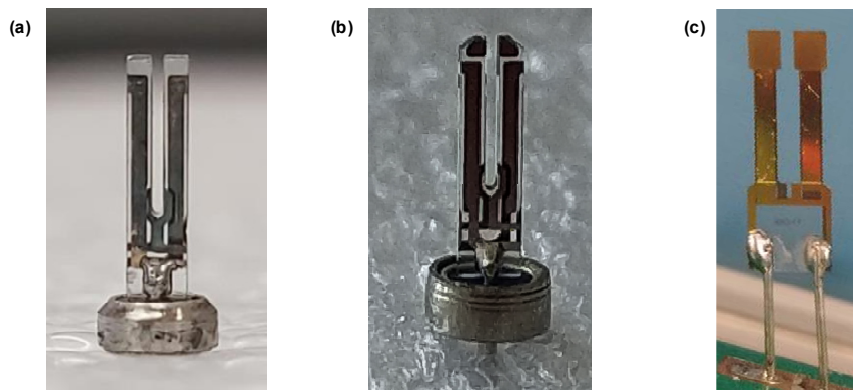


Rysunek 33. (a) Przykład struktury półprzewodnika domieszkowanego typu P [274]. (b) Zasada działania fotodetektora opartego na efekcie fotoelektrycznym wykorzystującego złącze typu P-N [275].

Materiał, z którego są wykonane detektory półprzewodnikowe, w znacznym stopniu zawęża więc zakres ich możliwej pracy, szczególnie pod względem spektralnym. Aby generacja ładunku była możliwa do zaobserwowania, energia padającego fotonu powinna być wyższa niż szerokości przerwy wzbronionej złącza P-N [273], a jego długość fali powinna zawierać się w zakresie spektralnym absorbowanym przez powierzchnię światłoczułą złącza P-N. Co więcej, produkcja detektorów na zakres średniej podczerwieni, szczególnie istotnej w spektroskopii gazów ze względu na występujące tam silne linie absorpcyjne wielu z nich, jest niezwykle problematyczna. Na przykładzie szeroko wykorzystywanych w spektroskopii w średniej podczerwieni detektorów opartych na tellurku kadmowo-rtęciowym (ang. mercury cadmium telluride – MCT), produkcja tego typu urządzeń światłoczułych wymaga zaawansowanego zaplecza technologicznego i wykorzystania wysoce toksycznych substancji (jak chociażby rtęć [276,277], czy kadm [278]), co w znacznym stopniu zwiększa koszt ich produkcji. Dodatkowo sam detektor po uszkodzeniu/zużyciu powinien zostać odpowiednio zutylicyzowany ze względu na toksyczność materiałów, z których jest wykonany. Detektory MCT pracują zazwyczaj w zakresie spektralnym powyżej 2 μm [279], co ogranicza możliwość ich zastosowania do jednoczesnej detekcji gazów w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Stąd też poszukiwane są alternatywne metody detekcji pozwalające na ominięcie wymogu korzystania z detektorów półprzewodnikowych.

Jednym z możliwych do wykorzystania rodzajów urządzeń do detekcji światła jednocześnie w bliskiej i średniej podczerwieni jest rezonator kwarcowy (ang. quartz tuning fork – QTF). Jest to jeden z najczęściej wykorzystywanych wzorców częstotliwości, a jego prawdopodobnie najbardziej znane zastosowanie to wzorec częstotliwości w zegarkach kwarcowych. W spektroskopii wykorzystywane są jego dwie istotne cechy materiału, z którego jest wykonany: piezoelektryczność oraz szerokie pasmo absorpcji światła [117,280]. Dzięki odpowiedniemu wzbudzeniu rezonatora, poprzez odwrotny efekt piezoelektryczny, możliwa

jest generacja mierzalnego ładunku elektrycznego i ten fakt wykorzystywany jest do pomiaru koncentracji gazu. Poniżej zamieszczono zdjęcia trzech różnych rezonatorów kwarcowych.



Rysunek 34. Przykładowe rezonatory kwarcowe wykorzystywane w spektroskopii laserowej gazów. Na rysunku (a) i (b) pokazane są dwa standardowe, dostępne komercyjnie rezonatory zegarkowe o częstotliwości rezonansowej ~ 32 kHz. Zostały one wykorzystane w ramach badań zawartych w niniejszej pracy. Na rysunku (c) przedstawiony został rezonator kwarcowy zoptymalizowany pod spektroskopię QEPAS/LITES o częstotliwości rezonansowej ~ 10 kHz.

Standardowe rezonatory kwarcowe są wykonane z nietoksycznego kwarcu częściowo pokrytego srebrną warstwą przewodzącą, co w znacznym stopniu zmniejsza problematykę szkodliwości ich produkcji i utylizacji. Kwarc ze względu na niskie wymagania technologiczne pod względem obróbki oraz szeroką dostępność powoduje, iż koszt pojedynczego rezonatora kwarcowego jest wielokrotnie niższy niż półprzewodnikowego elementu światłoczułego (szczególnie w porównaniu do detektorów na zakres średniej podczerwieni). Z tego powodu wykorzystanie rezonatorów zdaje się być niezwykle obiecujące pod względem stosowalności w układach spektroskopii gazów.

Wyróżniamy dwie główne metody wykorzystania rezonatorów kwarcowych do detekcji gazów w układach spektroskopii laserowej gazów:

- przy pomocy efektu fotoakustycznego dzięki metodzie spektroskopii fotoakustycznej wspomaganiej kwarcem (ang. quartz enhanced photoacoustic spectroscopy – QEPAS [281]),
- przy pomocy efektu termoelastycznego, czyli tak zwana spektroskopia termoelastyczna indukowana światłem (ang. light-induced thermo-elasticity spectroscopy – LITES).

2.6.1. Spektroskopia fotoakustyczna wspomagana kwarcem (QEPAS)

Efekt fotoakustyczny został dokładniej opisany w sekcji 2.5.1. W najprostszym przypadku, za jego pomocą, oświetlając absorbujący światło gaz znajdujący się w pobliżu widełek rezonatora przy pomocy sinusoidalnie zmodulowanej spektralnie wiązki świetlnej, generowana jest fala akustyczna, której amplituda jest proporcjonalna do koncentracji gazu. Fala ta, będzie złożeniem szeregu składowych harmonicznym fal akustycznych. Jeżeli częstotliwość wygenerowanej fali (bądź któregoś z jej harmonicznym komponentów) jest równa częstotliwości rezonansowej rezonatora, to jest ona w stanie wzbudzić mechanicznie

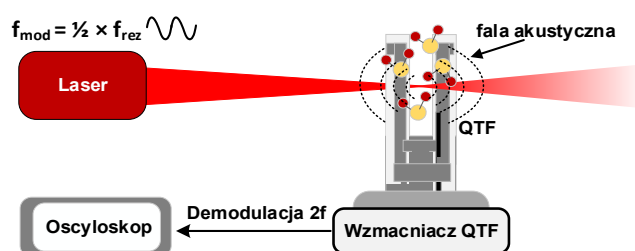
jego wibrację. Amplituda tych wibracji jest proporcjonalna do poziomu absorpcji modulowanego światła. Wibrujący rezonator kwarcowy generuje przy pomocy efektu piezoelektrycznego sygnał elektryczny proporcjonalny do koncentracji badanego gazu. Zależność poziomu sygnału elektrycznego (S) od warunków pomiarowych wygląda następująco [282]:

$$S \propto \frac{QPac}{f_{mod}}, \quad (2.20)$$

gdzie: Q – dobroć rezonatora. Generowany sygnał jest odwrotnie proporcjonalny do częstotliwości modulacji i proporcjonalny do dobroci rezonatora. Wpływ częstotliwości modulacji rezonatora jest związany z czasem relaksacji wibracyjnej i akumulacji energii kinetycznej gazu. Dobroć opisuje zdolność magazynowania energii przez rezonator poddany wzbudzeniu. Im wyższa dobroć, tym odpowiedź rezonatora na wzbudzenie z częstotliwością rezonansową będzie większa. Może być ona obliczona na podstawie zależności [283]:

$$Q = \frac{f_{rez}}{\Delta f}, \quad (2.21)$$

gdzie: Q – dobroć rezonatora (ang. quality factor – Q-factor), f_{rez} – częstotliwość rezonansowa urządzenia, Δf – szerokość połówkowa charakterystyki odpowiedzi rezonatora. W przypadku standardowych rezonatorów zegarkowych pracujących w częstotliwości rezonansowej ~ 32 kHz dobroć w warunkach normalnych jest na poziomie 5000 – 15000 [32,157,284]. Jak można zaobserwować z opisu techniki QEPAS, powinno się więc teoretycznie stosować rezonatory o relatywnie niskich częstotliwościach rezonansowych przy jednoczesnym wysokim współczynniku dobroci. Dodatkowo, jako iż rezonator kwarcowy musi być wzbudzony modulowanym sygnałem, jak już zostało wcześniej wspomniane, standardowym rozszerzeniem QEPAS jest zastosowanie techniki modulacji długości fali z wykorzystaniem drugiej harmonicznej (2f-WMS).



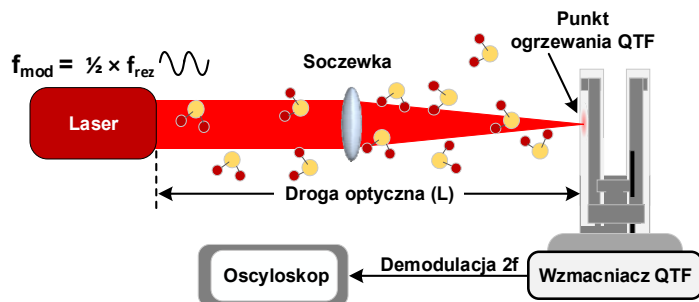
Rysunek 35. Schematycznie przedstawiony pomiar QEPAS z wykorzystaniem demodulacji drugiej harmonicznej (2f). Skupiona wiązka lasera ogrzewa gaz znajdujący się w obszarze między widełkami rezonatora. W wyniku lokalnego zmodulowanego oświetlenia molekuł gazu te wzbudzają się i relaksują bezpromieniście, generując lokalną modulację ciśnienia gazu – czyli falę akustyczną, która mechanicznie jest w stanie wzbudzić drgania rezonatora kwarcowego. Gaz modulowany jest z połową częstotliwości rezonansowej QTF ($f_{mod} = \frac{1}{2} f_{rez}$) pozwalając na demodulację sygnału pochodzącego z jego drugiej składowej harmonicznej ($2 \times f_{mod} = f_{rez}$).

QEPAS posiada jednak jedną znaczną wadę względem techniki opisywanej w następnym podpunkcie – obszar wzbudzenia gazu. Wkład we wzbudzenie rezonatora ma fala

akustyczna generowana w przewężeniu skupionej wiązki laserowej, stąd też źródłem sygnału fotoakustycznego będzie wzbudzany gaz będący w bezpośrednim otoczeniu QTF. Wydłużenie drogi optycznej przed rezonatorem kwarcowym, bez stosowania odpowiednich wnęk rezonansowych (akustycznych) nie będzie mieć wpływu na sygnał QEPAS, stąd też samo wydłużenie drogi interakcji gaz nie wpłynie na uzyskiwaną czułość urządzenia.

2.6.2. Spektroskopia termoeLASTyczna indukowana światłem (LITES)

W technice LITES wykorzystywany jest wcześniej wspomniany efekt piezoelektryczny, który uzyskuje się na drodze oświetlenia rezonatora odpowiednio zmodulowanym sinusoidalnie światłem laserowym. W technice LITES rezonator kwarcowy jest ustawiany za obszarem pomiaru danego gazu, tak jak standardowy detektor półprzewodnikowy. Częstotliwość modulacji długości fali lasera pomiarowego (f_{mod}), którego widmo emitowanej fali elektromagnetycznej zawiera się w zakresie linii absorpcyjnej mierzonego gazu, zostaje dopasowana do częstotliwości rezonansowej rezonatora kwarcowego (f_{rez}). Tak samo jak w przypadku techniki QEPAS, w LITES zazwyczaj [224,285–287] stosuje się detekcję demodulacji drugiej harmonicznej, w przypadku której $f_{\text{mod}} = 1/2 f_{\text{rez}}$. Schemat pomiaru LITES z wykorzystaniem demodulacji 2f przedstawiono na Rysunku 36.

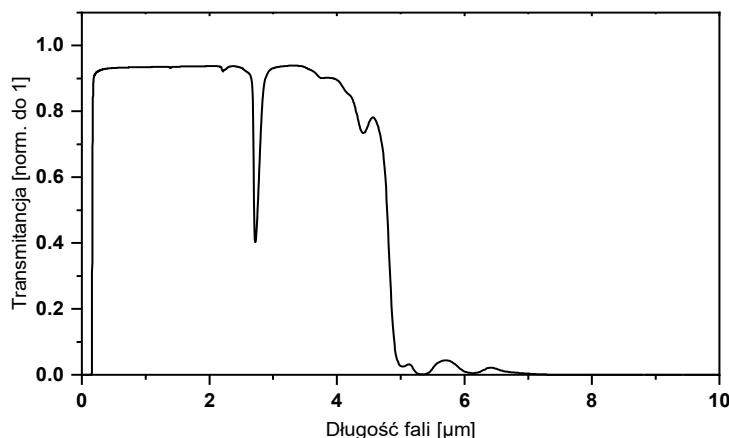


Rysunek 36. Schematycznie przedstawiony pomiar LITES z wykorzystaniem demodulacji drugiej harmonicznej sygnału (2f). Skupiona wiązka lasera oświetla powierzchnię rezonatora kwarcowego podlegając modulacji długości fali z częstotliwością równą połowie częstotliwości rezonansowej QTF. W wyniku lokalnego zmodulowanego oświetlenia rezonatora kwarcowego, jego temperatura rośnie i maleje, co za sprawą efektu termoeLASTycznego powoduje wzbudzenie jego drgań.

W przypadku gdy gaz docelowy znajduje się w obszarze między źródłem światła a rezonatorem, w trakcie modulacji długości fali z częstotliwością f_{mod} , intensywność przechodzącego światła maleje gdy długość emitowanej fali odpowiada środkowi linii absorpcyjnej i rośnie będąc poza nim. Zmodulowane światło, padając na powierzchnię rezonatora kwarcowego, zaczyna ogrzewać jego strukturę. Kwarc pod wpływem efektu termoeLASTycznego ulega rozszerzaniu (wzrost temperatury – laser poza linią absorpcyjną) i skurczaniu (spadek temperatury – laser na linii absorpcyjnej). Jeżeli częstotliwość modulacji jest dobrana do częstotliwości rezonansowej rezonatora (przy wykorzystaniu demodulacji drugiej harmonicznej $f_{\text{mod}} = 1/2 f_{\text{rez}}$), rezonator zostaje wzbudzony ze swoją częstotliwością rezonansową. W efekcie generowany jest mierzalny ładunek elektryczny, którego poziom jest

proporcjonalny do absorpcji gazu. To pozwala na określenie koncentracji mierzonego gazu, która jest proporcjonalna do poziomu sygnału.

Technika ta ma szereg zalet. Rezonator kwarcowy może działać jako szerokospektralny detektor. W dotychczas publikowanych pracach pokazano, że zarówno długości fali silnie absorbowane przez kwarc [32,286] (średnia podczerwień) jak i te słabiej absorbowane [32,157,285] (bliska podczerwień), są w stanie wzbudzić rezonator na tyle silnie, aby można było go wykorzystać jako detektor śladowych koncentracji gazów, przy jednoczesnym wykorzystaniu relatywnie niskich mocy lasera.



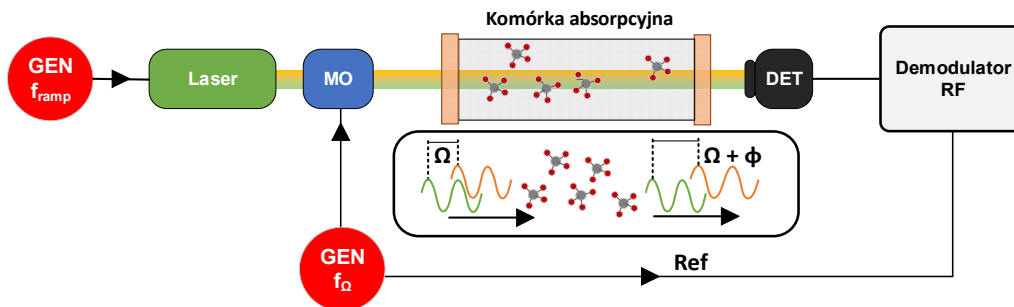
Rysunek 37. Widmo absorpcyjne kwarcu dla płytki kwarcowej o grubości 0,3 mm z uwzględnieniem wielokrotnych odbić między prostopadłym powierzchniami płytki [117,280]. Nawet niewielki poziom absorpcji pozwala na efektywną detekcję gazów za pomocą techniki LITES.

Wysoka dobroć rezonatora sprawia, iż układ pomiarowy jest częściowo odizolowany od szumów (na przykład mechanicznych) o częstotliwościach innych niż częstotliwość rezonansowa detektora. Dodatkowo wysoka dobroć pozwala na odpowiednią akumulację energii drgań rezonatora podczas ogrzewania, co umożliwia efektywne wykorzystanie efektu termoelastycznego [288].

2.7. Spektroskopia dyspersyjna z wykorzystaniem *chirpu*

Spektroskopia dyspersyjna jest kolejnym podejściem do obserwacji interakcji między światłem a gazem do pomiarów koncentracji danego związku chemicznego. Jak zostało wspomniane w sekcji 1.6, współczynnik załamania światła jest nierozdzielnie powiązany ze współczynnikiem absorpcji światła przez relacje Kramera – Kroninga [116] (wzór 1.20), a wzbudzenie gazu wpływa także na jego dyspersyjność. Stąd też, zamiast mierzyć spadek amplitudy sygnału optycznego wynikający z absorpcji, czy też opierać pomiar na obserwacji efektów fototermicznych wynikających z relaksacji bezpromienistej gazu, możliwy jest pomiar dyspersji ośrodka, która jest zależna od koncentracji wzbudzanego gazu. Jedną z często stosowanych technik z rodziny spektroskopii dyspersyjnej, która pozwala uniezależnić poziom sygnału od fluktuacji mocy źródła laserowego, jest laserowa spektroskopia dyspersyjna z wykorzystaniem *chirpu* (ang. chirped laser dispersion spectroscopy - CLaDS) [289]. Technika

ta wykorzystuje pomiar zdudnienia dwóch wiązek laserowych o nieznacznie różniących się o siebie długościach fali. Efekt ten uzyskuje się na przykład poprzez zastosowanie modulacji długości fali źródła laserowego przy jednoczesnym wykorzystaniu odpowiednio szybkiego modulatora optycznego. Wprowadzana przez dyspersję ośrodka dewiacja częstotliwości zdudnionego sygnału jest wprost proporcjonalna do koncentracji mierzonego gazu. Na Rysunku 38 przedstawiony jest uproszczony schemat realizacji pomiaru CLaDS z wykorzystaniem metody opartej na detekcji zdudnienia wiązki w liniowym torze optycznym.



Rysunek 38. Schematyczne przedstawienie pomiaru CLaDS przy wykorzystaniu zdudnienia wiązki w pojedynczym torze optycznym. Pierwszy z generatorów ($\text{GEN } f_{\text{ramp}}$) pozwala na przestrajanie spektralne lasera pomiarowego. Następnie przy pomocy modulatora optycznego (MO) sterowanego przy pomocy generatora ($\text{GEN } f_{\Omega}$), amplituda/faza sygnału (w zależności od rodzaju modulatora) poddawana jest modulacji. W połączeniu z modulacją długości fali lasera pomiarowego, umożliwia to generację prążków bocznych oddalonych od składowej nośnej o częstotliwość Ω .

Na przykładzie powyższego układu przestrajalne źródło laserowe jest modulowane za pomocą generatora sygnału z częstotliwością f_{chirp} . Zmodulowana częstotliwościowo wiązka światła przechodzi przez odpowiednio szybki modulator optyczny (np. elektrooptyczny [290] bądź akustooptyczny [289]), pracujący z odpowiednio wysoką częstotliwością modulacji Ω . Optymalna wartość Ω powinna być na poziomie szerokości linii absorpcyjnej [291]. W ten sposób generowane są prążki boczne pochodzące z modulacji amplitudy (AM) lub fazy (FM) fali nośnej, odseparowane od niej o częstotliwość Ω .

W przypadku wykorzystania modulacji amplitudowej intensywność składowej nośnej (E_1) i prążków bocznych (E_2 i E_3) mogą być opisane przez [292]:

$$E_1 = A_1 \cos(\omega_0 t), \quad (2.22)$$

$$E_2 = A_2 \cos[(\omega_0 + \Omega)t], \quad (2.23)$$

$$E_3 = A_3 \cos[(\omega_0 - \Omega)t], \quad (2.24)$$

gdzie $A_{1,2,3}$ – amplituda kolejnych składowych, ω_0 – centralna częstość kołowa wprowadzanego światła, t – czas propagacji.

Składowe generowane przez modulację światła, przechodząc przez ośrodek dyspersyjny (mierzony gaz), będą przez niego propagować z różną prędkością, co w efekcie

wprowadzać będzie dodatkową różnicę w fazie sygnałów padających na detektor. Fazy kolejnych komponentów mogą być opisane przez [292]:

$$\varphi_1 = \frac{\omega_0 L}{c} [n(\omega_0) - 1], \quad (2.25)$$

$$\varphi_2 = \frac{\omega_0 L}{c} [n(\omega_0 + \Omega) - 1], \quad (2.26)$$

$$\varphi_3 = \frac{\omega_0 L}{c} [n(\omega_0 - \Omega) - 1], \quad (2.27)$$

gdzie L – droga interakcji, c – prędkość światła w próżni, $n(\omega)$ - współczynnik załamania ośrodka dla częstości światła ω . Zdudnienie tych trzech składowych na detektorze powoduje pojawienie się dwóch dodatkowych prążków w sygnale RF, których intensywność podlegają zależności [292]:

$$I_{12} \propto \frac{A_1^2}{2} + \frac{A_2^2}{2} + A_1 A_2 \cos[\Omega t - (\varphi_2 - \varphi_1)], \quad (2.28)$$

$$I_{13} \propto \frac{A_1^2}{2} + \frac{A_3^2}{2} + A_1 A_3 \cos[\Omega t - (\varphi_1 - \varphi_3)], \quad (2.29)$$

gdzie względne opóźnienie fazowe między propagującymi sygnałami optycznymi przyjmuje następującą wartość [292]:

$$\varphi_0 = \arctan \frac{A_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_1) + A_3 \sin(\varphi_1 - \varphi_3)}{A_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + A_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_3)}. \quad (2.30)$$

W przypadku niewielkich koncentracji i niewielkich poziomów absorpcji składowych sygnału ($A_2 \approx A_3$), równanie 2.30 może zostać uproszczone do następującej formy [292]:

$$\varphi_0 = \frac{(\varphi_2 - \varphi_3)}{2}. \quad (2.31)$$

Pozwala to, na podstawie wyrażeń 2.26, 2.27 i 2.31, na bezpośrednie powiązanie różnicy faz między zdudnionymi sygnałami i różnic we współczynniku załamania [292]:

$$\varphi_0 = \frac{\omega_0 L}{c} [n(\omega_0 + \Omega) - n(\omega_0 - \Omega)]. \quad (2.32)$$

Technika CLaDS posiada wiele zalet, pośród których pełne uniezależnienie pomiaru od fluktuacji poziomu mocy lasera zdaje się być szczególnie warte uwagi. Moc optyczna nie wpływa na amplitudę zdemodulowanego sygnału, a jedynie na poziom szumu [290,293], co jest szczególnie przydatne dla bezobsługowych systemów pomiarowych, w których regularna kalibracja związana z dryfem mocy źródła może być niemożliwa. Dodatkowo, przez wykorzystanie dodatkowej szybkiej sinusoidalnej modulacji długości fali lasera, możliwe jest zaimplementowanie techniki 2f-WMS, co wpływa na obniżenie poziomu szumów w sygnale CLaDS [293] i podniesienie MDL układu.

2.8. Podsumowanie rozdziału

W rozdziale opisane zostały metody spektroskopii laserowej gazów wykorzystane (bądź powiązane z wykorzystanymi) w niniejszej pracy. Przedstawione zostały także podstawowe metody charakteryzacji czułości układów spektroskopowych gazów oraz ich limitów detekcji. Powiązano przedstawione w rozdziale 1 oddziaływania światło-gaz z siedmioma kolejnymi technikami pomiarowymi, czyli: dTDLAS, 2f-WMS, PAS, PTS, QEPAS, LITES oraz CLaDS. Przedstawiono stojące za nimi mechanizmy fizyczne oraz uproszczone przykładowe realizacje układów pomiarowych bazujących na konkretnych technikach. Wskazane zostały wady i zalety wymienionych metod pomiarowych. Poniżej krótkie zestawienie najistotniejszych wad i zalet kolejnych technik.

Tabela 1. Zestawienie wad i zalet omawianych metod pomiarowych.

Metoda	Zalety	Wady
dTDLAS	prosta w implementacji, brak wymogu kalibracji, niska podatność na wahania mocy lasera	niska czułość w porównaniu do pozostałych metod
2f-WMS	relatywnie prosta w implementacji, łatwa interpretacja wyników, może być uzupełnieniem innych technik pomiarowych	wymagana kalibracja układu, czuła na nieliniowe zakłócenia pracy układu
PAS	szerokie pasmo spektralne detekcji uniezależnione od wykorzystanego układu detekcyjnego fali akustycznej	ograniczone możliwości wydłużenia drogi interakcji gaz-światło, wymagana kalibracja układu
PTS	możliwość wykorzystania tanich komponentów na zakres bliskiej podczerwieni do detekcji linii absorpcyjnych z zakresu średniej podczerwieni	duża podatność na zakłócenia, wymagana kalibracja układu, wymaga dwóch źródeł laserowych
QEPAS	wykorzystuje tani, szerokopasmowy spektralnie detektor oparty o rezonator kwarcowy	do pomiaru więcej niż jednego gazu na pojedynczym detektorze wymagana jest praca sekwencyjna, ograniczone możliwości wydłużenia drogi interakcji gaz-światło, wymagana kalibracja układu
LITES	wykorzystuje tani, szerokopasmowy spektralnie detektor oparty o rezonator kwarcowy	do pomiaru więcej niż jednego gazu na pojedynczym detektorze wymagana jest praca sekwencyjna, wymagana kalibracja układu
CLaDS	niewrażliwość na wahania mocy lasera pomiarowego	relatywnie wysokie skomplikowanie układu pomiarowego, wymagana kalibracja układu

3. Metody napełniania światłowodowych komórek absorpcyjnych

3.1. Wprowadzenie

Jednym ze znaczących problemów w stosowaniu światłowodów ARHCF w układach spektroskopii gazów, jest ich napełnianie mieszkanką gazową. W przypadku większości światłowodów z pustym rdzeniem, szerokość przekroju rdzenia zawiera się w zakresie od kilku [210] do kilkuset mikrometrów [294]. Przepływ gazu przez strukturę o tak małej średnicy przy źle dobranej metodzie czy niepoprawnych parametrach napełniania w sposób drastyczny wydłuża czas napełnienia światłowodu. Jest to szczególnie istotne w przypadku długich włókien, które to docelowo miałyby być alternatywą dla komórek wieloodbiciowych. W układach wykorzystujących wielometrowe odcinki światłowodu czas napełniania przy wykorzystaniu nieoptymalnej metody może być na poziomie wielu godzin [295,296], co praktycznie uniemożliwia wykorzystanie zaprojektowanego układu do rzeczywistych pomiarów stężeń gazów, szczególnie w odniesieniu do pomiarów pozalaboratoryjnych. W rozdziale tym opisana została problematyka napełniania ARHCF typu bezwęzłowego dwoma różnymi metodami, czyli metodą dyfuzyjną oraz za pomocą przepływu wymuszonego ciśnieniowo. Przedstawione zostaną podstawy fizyczne modeli wykorzystanych do zasymulowania napełniania światłowodów oraz uzyskane dane eksperymentalne.

3.2. Dyfuzyjna wymiana gazowa

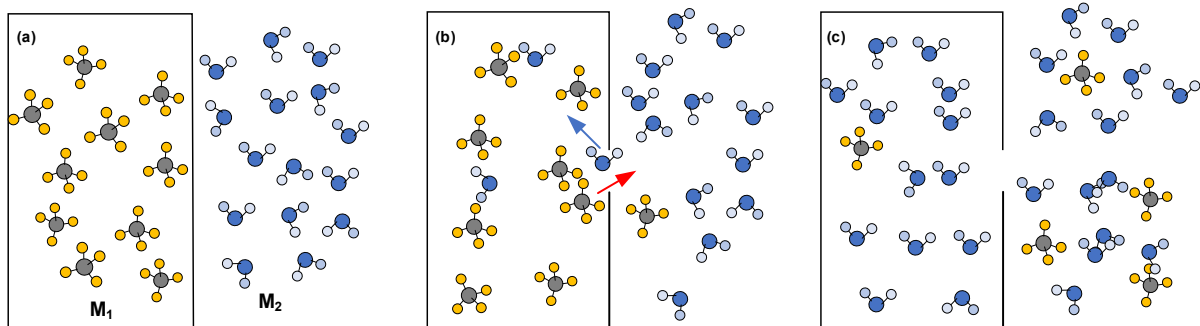
Jedną z podstawowych metod pozwalających na napełnienie struktury HCF, jest jego pasywne napełnianie dzięki zjawisku dyfuzji [295]. Zjawisko to bazuje na swobodnych ruchach molekuł (w tym przypadku w fazie gazowej). Mówiąc o wymianie gazowej w strukturach światłowodowych, jako że stosunek wymiaru przekroju poprzecznego do średnicy molekuł jest bardzo duży, oddziaływania kapilarne mogą być pomijalne, co pozwala na opisanie dyfuzji za pomocą kinetyczno-molekularnej teorii gazów i oparciu mechaniki napełniania o model gazu doskonałego [297]. Oddziaływanie molekuł ze ściankami światłowodu może być pomijalne, jeżeli droga swobodna molekuły biorąca udział w wymianie gazowej jest dużo mniejsza od średnicy kanału przepływu [298], jak też jest w przypadku analizowanych w tej pracy struktur. Droga swobodna L_λ molekuły może być obliczona na podstawie wzoru [299]:

$$L_\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}, \quad (3.1)$$

gdzie k_b – stała Boltzmana, T – temperatura d – średnica molekuły, p – ciśnienie gazu.

W tych założeniach molekuły gazów nieprzerwanie poruszają się w objętości badanej próbki w sposób chaotyczny, zgodnie z zasadami dynamiki Newtona, a występujące między

nimi zderzenia można przyjąć jako zderzenia sprężyste [297]. Na Rysunku 39 zamieszczone zostało schematyczne przedstawienie dyfuzji gazów w przypadku, gdy objętość jednego z rezerwarów jest dużo większa od drugiego, czyli tak jak w przypadku komórki gazowej położonej w wolnej przestrzeni atmosferycznej.



Rysunek 39. Schematyczne przedstawienie wymiany dyfuzyjnej gazu. Przed otwarciem pojemnika z gazem (na przykład komórki gazowej) koncentracja molekuł M_2 w jego wnętrzu jest = 0. Po jego otwarciu (b) swobodnie przemieszczające się molekuly M_1 wydostają się z pojemnika, a będące na zewnątrz M_2 wlatują do środka. Po pewnym czasie (c) molekuly M_1 wylatują z pojemnika i dyfundują do „nieskończonego” rezerwaru, a objętość pojemnika zostaje wypełniona molekułami o składzie otoczenia (M_2), zasadniczo oznaczając jego całkowite napełnienie gazem M_2 .

Fundamentalnym równaniem opisującym kinetyczno-molekularną teorię gazów, które w przypadku wymiany dyfuzyjnej pozwala na określenie prędkości średniej przemieszczania się molekuł w zadanych warunkach pomiarowych, jest równanie [297]:

$$pV = \frac{1}{3} N_A m u^2 \quad (3.1)$$

gdzie, N_A – liczba Avogarda, m – masa molekuly, u – średnia prędkość molekuł gazu.

W przypadku wymiany gazowej w światłowodach głównym aspektem interesującym od strony wykorzystania ich w układach detekcyjnych gazów jest dynamika wymiany gazowej między rdzeniem a badanym otoczeniem, czyli czas napełniania. W przypadku, w którym średnica kanału jest dużo większa niż droga swobodna molekuł biorących udział w dyfuzyjnej wymianie gazowej, do opisu zmian koncentracji badanego gazu w czasie wykorzystać można II prawo Ficka [295]. Mówi ono o tym jak wygląda lokalna zmiana koncentracji badanego gazu w czasie [295]:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}, \quad (3.3)$$

gdzie c – koncentracja gazu, D – współczynnik dyfuzji gazu mówiący o dynamice dyfuzyjnego transportu molekuł, x – odległość od punktu emisji gazu. Jak widać, zmiana koncentracji stężenia w czasie jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości od punktu emisji gazu. Stąd też, w przypadku dyfuzyjnego napełniania światłowodów, długość włókna jest głównym ograniczeniem jego czasu napełniania.

Występujący w powyższym równaniu współczynnik dyfuzji jest bezpośrednio powiązany z cechami fizycznymi molekuł dyfundujących i opisuje prędkości przemieszczania się molekuł w przestrzeni. W przypadku tej pracy wykorzystano przybliżenie oparte na modelu kinetycznym Chapmana-Eskoga, pozwalającym na obliczenie współczynnika dyfuzji mieszaniki gazowej na bazie następującego wyrażenia [300]:

$$D = 0,0018583 \sqrt{\frac{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}}, \quad (3.4)$$

gdzie: $M_{A/B}$ – masa cząsteczkowa molekuł, σ_{AB} – binarny przekrój czynny na zderzenie, $\Omega_{D,AB}$ – całka zderzeniowa dla zderzeń sprężystych. Całka zderzeniowa jest parametrem opisującym parametry interakcji molekuł podczas opisywanego mechanizmu transportu. Ogólne wyrażenie pozwalające na jej obliczenie wygląda następująco [301]:

$$\Omega^{(l,s)}(T) = [(s+1)! (kT)^{s+2}]^{-1} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} E^{s+1} S^{(l)}(E) dE. \quad (3.5)$$

Współczynniki l i s to współczynniki wag, odnoszące się do modelowanego mechanizmu transportu. Dla wymiany dyfuzyjnej przyjmują one wartość $= 1$ [301]. E to względna energia dwóch molekuł przed zderzeniem, k - przewodność cieplna. Przekrój czynny na mechanizm transportu ($S^{(l)}$) jest opisany przez [301]:

$$S^{(l)}(E) = \left[\frac{1-1+(-1)^l}{2(1+1)} \right]^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^\pi (1 - \cos^l \varphi_P) I(\varphi_P, \varphi_A, E) \sin \varphi_P d\varphi_P. \quad (3.6)$$

φ_P i φ_A to kąt polarny i azymutalny zmiany kierunku wektora prędkości molekuł po zderzeniu. I jest różniczkowym przekrojem czynnym na rozpraszanie i opisuje szansę na zderzenie i zmianę kierunku molekuły. Dyfuzyjna całka zderzeniowa przyjmuje postać [301]:

$$\Omega^{(1,1)}(T) = \frac{1}{2} (kT)^{-3} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} E^2 S^{(1)}(E) dE, \quad (3.7)$$

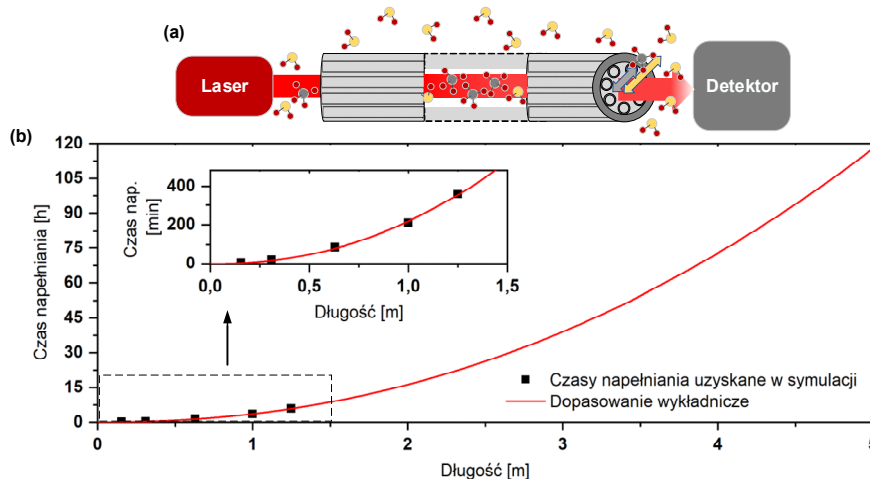
a wyrażenie na przekrój czynny na mechanizm transportu dyfuzyjnego to [301]:

$$S^{(1)}(E) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \chi) I(\varphi_P, E) \sin \varphi_P d\varphi_P. \quad (3.8)$$

Zazwyczaj, ze względu na problematykę obliczeniową, całki zderzeniowe szacuje się na podstawie danych zamieszczonych w literaturze, na przykład na bazie tablic wartości całek kolizyjnych, takich jak ta zamieszczona w [300] (tabela E2). Dzięki dyfuzji możliwe jest więc pasywne napełnianie HCF gazową mieszaną pomiarową. Możemy wyróżnić dwa podstawowe sposoby wykorzystania tego efektu w układach spektroskopii gazów, ze względu na modyfikację struktury samego światłowodu.

3.2.1. Bezpośrednie napełnianie dyfuzyjne HCF

Metoda bezpośrednia jest najprostszą w realizacji metodą napełniania światłowodów z pustym rdzeniem, ale jej głównym ograniczeniem jest długość użytego włókna. W tym przypadku odcinek światłowodu, który pełni rolę komórki absorpcyjnej w układzie, pozostawiamy niezmodyfikowany w mierzonej mieszance. Za sprawą dyfuzji dochodzi do wymiany gazowej między rdzeniem światłowodu a otoczeniem przez jego otwarte końce (bądź jeden koniec). Zaletą tego rozwiązania jest całkowity brak wymagań technologicznych od strony samej mikroobróbki światłowodu czy dodatkowego układu dystrybucji gazu. Na Rysunku 40 (a) pokazano w uproszczony sposób zasadę działania układu laserowej spektroskopii absorpcyjnej wykorzystującego HCF napełniany dyfuzyjnie. Wymiana gazowa w tej metodzie następować będzie w pewnym stopniu zależnie od temperatury otoczenia, ciśnienia i rodzaju molekuly, gdyż sam współczynnik dyfuzji jest zależny od tych parametrów, lecz w głównej mierze determinowana będzie przez długość światłowodu. Jak pokazano w [295], czas dyfuzyjnej wymiany gazowej w światłowodzie o długości 4,5 metra byłby na poziomie ~26 godzin. Poniżej, na Rysunku 40 (b) zawarte zostały przykładowe czasy napełniania HCF (podtlenek azotu dyfundujący z powietrzem w warunkach normalnych) wraz ze wzrostem długości światłowodu zamodelowane w oprogramowaniu OpenFOAM®. Krańcowe czasy napełniania na wykresie to 358 min dla 1,25 m światłowodu oraz 5,5 min dla 0,16 m. Czas napełniania rośnie wykładniczo z długością włókna, tak więc dla światłowodów o długościach rzędu wielu metrów, metoda ta jest praktycznie nieaplikowana.



Rysunek 40. (a) Schematyczne przedstawienie dyfuzyjnej wymiany gazów w światłowodzie. (b) Zasympulowany czas napełniania ARHCF w zależności od jego długości na przykładzie wymiany gazowej powietrze – podtlenek azotu (N_2O) w warunkach normalnych dla obliczeń termodynamicznych ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ atm}$).

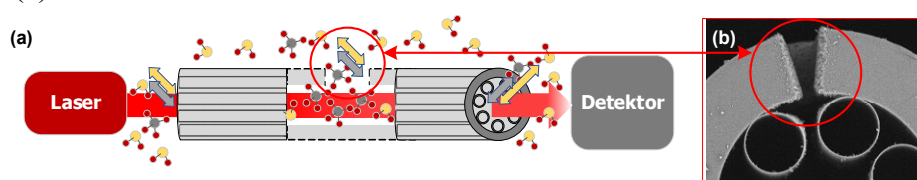
Tabela 2. Przykładowe czasy napełniania dyfuzyjnego niemodyfikowanych HCF.

Rodzaj włókna HC	Średnica rdzenia HCF	Gaz	Długość włókna	Czas
HC-PBG [302]	10 μm	CH_4	13,7 cm	248 s
ARHCF [295]	130 μm	CH_4	4,5 m	26 h
HC-PBG [303]	1,7 μm	C_2H_2	25 cm	30 min
<u>ARHCF [304]</u> (ta praca, sekcja 3.12)	<u>84 μm</u>	<u>N_2O</u>	<u>1,25 m</u>	<u>6 h</u>

Metoda bezpośrednia ze względu na wyżej wymienione ograniczenia sprawdza się więc jedynie w przypadku krótkich komórek absorpcyjnych, a to z kolei sprawia, iż jej stosowanie staje się nieuzasadnione w przypadku wielu technik detekcyjnych, w których długa droga interakcji między światłem i gazem jest kluczowa do uzyskania odpowiednio niskich limitów detekcji. Stąd też pojawiły się próby usprawnienia wymiany dyfuzyjnej w światłowodach z pustym rdzeniem poprzez modyfikację ich struktury.

3.2.2. Napełnianie dyfuzyjne HCF wspomagane mikrofabrykacją światłowodu

W metodzie tej, w płaszczu światłowodu pełniące rolę komórki absorpcyjnej, wykonywane są odpowiednie mikrootwory, pozwalające na wymianę gazową między wnętrzem światłowodu a otoczeniem. Wykonuje się je z wykorzystaniem odpowiednich technik mikroobróbki laserowej, na przykład przy pomocy laserów femtosekundowych [182,305], pozwalających na precyzyjne wykonanie otworów w płaszczu światłowodu. W przypadku tej techniki, istotną rolę ma typ wykorzystywanego HCF. W światłowodach typu PBG i Kagome, wykonanie otworu pozwalającego na dostęp do rdzenia optycznego, wymaga naruszenia struktury fotonicznej, będącej jego płaszczem. Powoduje to znaczne zwiększenie strat światłowodu [305,306]. W przeciwieństwie do tych rodzajów włókien, w ARHCF typu bezwęzłowego możliwy jest brak ingerencji w kapilarną strukturę płaszcza. Otwory można wykonać w płaszczu zewnętrznym, w obszarze między kapilarami. Dzięki temu parametry transmisyjne światłowodu nie pogarszają się w stopniu znaczącym [182], a wymiana gazowa może zachodzić między otoczeniem a rdzeniem światłowodu, tak jak przedstawiono to na Rysunku 41 (a).

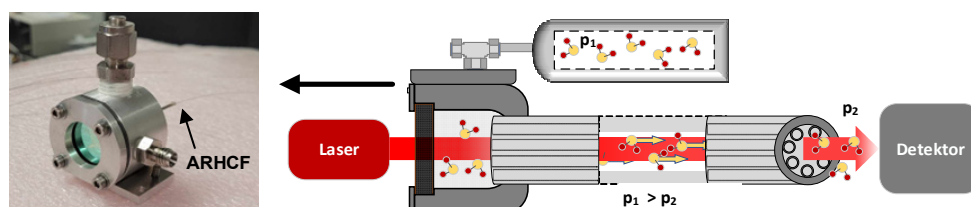


Rysunek 41. (a) Schematyczne przedstawienie dyfuzyjnej wymiany gazów w światłowodzie z wykonanym mikrootworem w płaszczu zewnętrznym. (b) Zdjęcie otworu wykonanego w światłowodzie ARHCF pozwalającego na optymalizację wymiany gazowej między otoczeniem a rdzeniem światłowodu [182].

W przypadku otworów, których wymiary są rzędu rozmiarów samego rdzenia optycznego światłowodu, głównym parametrem decydującym o redukcji czasu wymiany gazowej jest odległość między otworami. Przy odpowiednio gęstym rozmieszczeniu otworów możliwe jest uzyskanie czasów rzędu pojedynczych sekund nawet dla długich odcinków włókna. Metoda ta jednak ma pewne wady. Samo wykonanie tego typu otworów w dużej ilości i z odpowiednim pozycjonowaniem całej ich serii jest skomplikowane i wymaga zaawansowanego zaplecza technologicznego (odpowiednie stanowisko do obróbki laserowej), a otwory za każdym razem powinny znajdować się w obszarze między kapilarami. Do tego światłowody po fabrykacji otworów są bardziej podatne na uszkodzenia mechaniczne pod wpływem gięcia [182], stąd też modyfikowane włókno powinno zostać odpowiednio zabezpieczone przed potencjalnymi uszkodzeniami (na przykład poprzez stałe przytwierdzenie na odpowiednią platformę) Obecnie więc najprostszym w implementacji rozwiązaniem pozwalającym na szybkie napełnianie długich odcinków światłowodów z pustym rdzeniem, możliwym do zrealizowania niemal w każdym laboratorium, jest metoda napełniania gazem przy pomocy przepływu wymuszonego ciśnieniowo.

3.3. Metoda przepływu wymuszonego ciśnieniowo

Drugim podstawowym i najczęściej stosowanym sposobem napełniania HCF, jest ten, oparty na wykorzystaniu przepływu wymuszonego różnicą ciśnień [295,296,307]. W metodzie tej przepływ gazu w światłowodzie jest indukowany poprzez wytworzenie gradientu ciśnienia w przestrzeni światłowodu, zazwyczaj dzięki różnicy ciśnień między jego końcami. Najprostszym sposobem pozwalającym zastosować tę metodę, jest umieszczenie jednego z końców światłowodu w odpowiedniej komórce gazowej (Rysunek 42), a następnie podłączenie jej do rezerwuaru zawierającego badany gaz pod pewnym ciśnieniem, większym niż ciśnienie gazu w światłowodzie. Przepływ generowany w ten sposób będzie skierowany od obszaru wyższego ciśnienia do obszaru niższego ciśnienia. Ze względu na prostotę implementacji przy jednocześnie krótki czasach napełniania długich odcinków HCF, jest to najczęściej wykorzystywana metoda ich napełniania [179,205,295,308,309].



Rysunek 42. Schematyczne przedstawienie układu napełniania światłowodu metodą przepływu wymuszonego. p_1 – ciśnienie w zbiorniku gazu, który jest użyty do napełnienia włókna, p_2 – ciśnienie na końcu światłowodu, w przypadku otwartego końca jest to ciśnienie otoczenia (atmosferyczne). Na zdjęciu po lewej stronie pokazana jest jedna z komórek gazowych wykorzystanych w układzie eksperymentalnym wykorzystującym ARHCF.

3.3.1. Charakteryzacja rodzaju przepływu wymuszonego

Jednym z podstawowych parametrów czujników spektroskopowych jest ich czas odpowiedzi. W przypadku sensorów wykorzystujących ARHCF będzie on w dużym stopniu ograniczony przez czas napełniania samego światłowodu, stąd też możliwość określenia przybliżonego czasu napełniania włókna przed rozpoczęciem prac eksperymentalnych zdaje się być istotną kwestią od strony potencjalnej aplikacji tej technologii. Aby możliwe było oszacowanie czasu napełniania światłowodu za pomocą metod numerycznych, niezbędne jest określenie, jakiego rodzaju parametrami będzie charakteryzował się przepływ obserwowany w światłowodzie. Dzięki temu możliwe jest zastosowanie odpowiedniego modelu fizycznego. Poniżej przedstawione zostaną podstawowe rodzaje przepływów gazów, podzielone ze względu na ich parametry fizyczne.

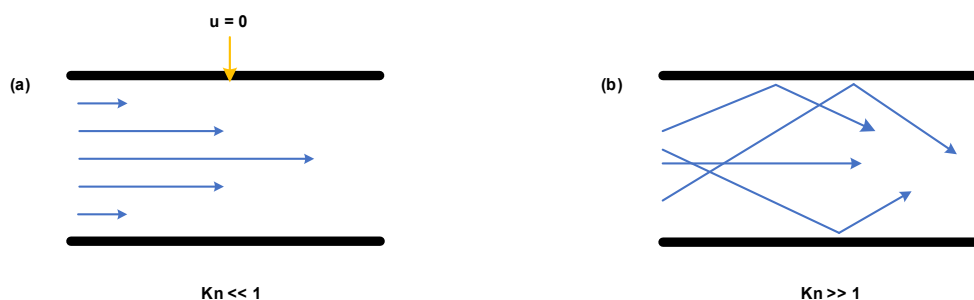
3.3.2. Rodzaj przepływu ze względu na ciągłość

Jednym z podstawowych cech przepływu, jakie należy określić podczas wybierania modelu przepływu, jest to, czy możliwe jest założenie, że płynący gaz można traktować jako ośrodek ciągły, to znaczy, czy spełnia on zasady zachowania przepływu [310]. Pomocnym narzędziem przy określaniu ciągłości przepływu jest tak zwana liczba Knudsenowa [310], która mówi o stosunku drogi swobodnej molekuł płynącego gazu względem szerokości kanału, przez który płyną. Jest to bezwymiarowa wielkość, pozwalająca na wstępną ocenę możliwości aplikacji modelu ciągłego do przepływu i jest ona przedstawiona przez następujące wyrażenie:

$$Kn = \frac{L\lambda}{l} = \frac{k_b T}{\sqrt{2}\pi d_m^2 p l}, \quad (3.9)$$

gdzie: d_m – średnica czynna cząsteczki, l – odległość charakterystyczna (w przypadku kanału cylindrycznego jest to jego średnica).

Zakłada się, że dla przepływów, dla których $Kn \ll 1$, przepływ może być traktowany jako ciągły [310]. W przeciwnym wypadku, dla kanałów przepływu o wielkościach rzędu drogi swobodnej propagujących molekuł, dominującą rolę zaczynają mieć losowe kolizje cząsteczek ze ściankami kanału, co sprawia, że niemożliwe jest przyjęcie założenia ciągłości przepływu. Tego typu przepływy możliwe są do modelowania poprzez wykorzystanie na przykład metody bezpośredniej Monte – Carlo (ang. Direct Simulation Monte Carlo – DSMC) [310], w której rozważa się zachowanie molekuł podczas przepływu dla kroków czasowych mniejszych niż czas średni zderzeń między nimi [310]. Schematyczne porównanie zachowania gazów dla dwóch wyżej wymienionych rodzajów przepływów zostało przedstawione na Rysunku 43.



Rysunek 43. Dwa skrajne przypadki przepływów ze względu na ich ciągłość. Strzałki reprezentują płynący gaz przez kanał. (a) Przepływ ciągły, uwarstwiony. Prędkość gazu jest największa w centrum przepływu i równa 0 przy warstwie przyściennej (żółta strzałka). (b) Przepływ molekularny, w którym zderzenia ze ściankami kanału mają dominującą rolę w dynamice przepływu gazu.

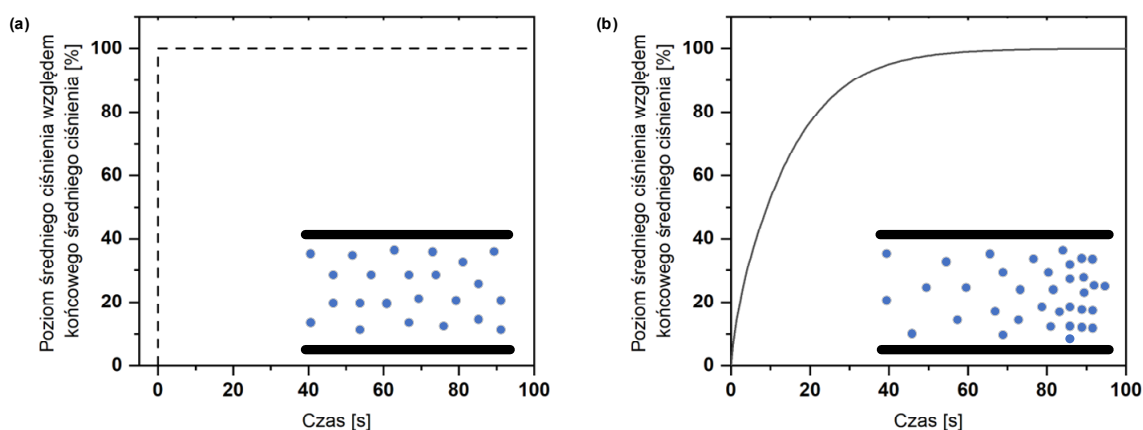
3.3.3. Rodzaj przepływu ze względu na ściśliwość

Kolejną cechą przepływu, jaką należy określić, aby móc wybrać odpowiedni model numeryczny, jest jego ściśliwość [310]. Ściśliwość mówi o tym, jak lokalnie zmieniać będzie się gęstość przepływającego gazu w czasie. Zmiany gęstości gazu ze względu na zasadę zachowania przepływu (ośrodek ciągły), indukują równoważące je zmiany w prędkości przepływu przez kanał. Dynamika napełniania światłowodu w zależności od ściśliwości płynącego gazu różni się w sposób znaczący, w szczególności pod względem potencjalnej liniowości zmian koncentracji w czasie czy też dystrybucji ciśnienia w trakcie napełniania, co zostało pokazane na przykładowych profilach ustalania gradientu ciśnienia na Rysunku 44. Stąd też określenie ściśliwości/nieściśliwości przepływu jest wymagane do poprawnego modelowania zachowania płynącego gazu. Bezwymiarowa wielkość pozwalająca na określenie rodzaju przepływu pod względem ściśliwości, to liczba Macha [310], określana zależnością:

$$Ma = \frac{u}{v_u} , \quad (3.10)$$

gdzie: u – prędkość przepływu gazu, v_u – prędkość dźwięku w danym gazie.

Przyjmuje się, że dla $M < 0,3$ przepływający gaz może być traktowany jako nieściśliwy [310].



Rysunek 44. Dwa przypadki przepływów ze względu na ich ściśliwość ((a) – nieściśliwy, (b) - ściśliwy) i odpowiadające im symboliczne dystrybucje molekuł gazu w kanale, przez który płyną. W przypadku przepływu nieściśliwego gęstość płynącego gazu i rozkład ciśnienia w kanale całego płynącego gazu jest ustalony (nie zmienia się w czasie). Oznacza to, że w przypadku napełniania światłowodu, gradient ciśnienia jest ustalony natychmiastowo po rozpoczęciu napełniania włókna. W przypadku modelu ściśliwego gęstość płynącego gazu może się zmieniać, tak samo jak rozkład ciśnienia w kanale przepływu.

3.3.4. Zmodyfikowany warunek ściśliwości

W zaprezentowanej pracy zawarty został także zmodyfikowany warunek ściśliwości. W trakcie eksperymentów zauważono, że mimo teoretycznego spełnienia warunku nieściśliwości przepływu (liczba Macha $< 0,3$) dla długich odcinków światłowodu, profil ich napełniania gazem silnie odbiega od niemal liniowej charakterystyki cechującej przepływy nieściśliwe. Jak pokazano w [311], dla długich i bardzo cienkich kanałów, z powodu występujących oporów kapilarnych powodujących spadek ciśnienia, można przyjąć warunek zastępczy. Zakłada się w nim, że model nieściśliwy jest poprawny jedynie w przypadku, gdy lokalna zmiana gęstości gazu jest dużo mniejsza od gęstości odniesienia przepływającego gazu.

Warunek ten może być przedstawiony za pomocą następującego wyrażenia [311]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \frac{L}{d_0} \frac{Ma^2}{Re} \ll 1, \quad (3.11)$$

gdzie $\Delta\rho$ – lokalna zmiana gęstości, ρ_0 – gęstość odniesienia (średnia), L – długość kanału przepływu, d_0 – średnica kanału przepływu, liczba Reynoldsa (zdefiniowana w kolejnej podsekcji 3.8).

3.3.5. Rodzaj przepływu ze względu na turbulentność

Trzecią cechą przepływu, znacząco wpływająca na dynamikę płynącego gazu, którą należy określić przed rozpoczęciem modelowania czasów napełniania, jest turbulentność przepływu. Mówi ona o tym jak parametry płynącego gazu (np. prędkość, ciśnienie, kierunek przepływu i

wynikająca z tego dynamika zmiany koncentracji w przestrzeni światłowodu) zmieniają się w czasie, to znaczy czy zmiany te następują w sposób chaotyczny, czy też uporządkowany. Rozróżnia się dwa główne rodzaje przepływów pod względem ich turbulentności: przepływ laminarny oraz turbulentny. Przepływ laminarny charakteryzuje się silnym usystematyzowaniem płynącego gazu, który można opisać jako forma kolejnych, równoległych, nieoddziałujących ze sobą warstw gazu [312,313]. W przypadku przepływu turbulentnego, tego typu uwarstwienie nie występuje, parametry przepływu zmieniają się w sposób nieuporządkowany. Zwiększa to w znacznym stopniu problematykę numeryczną zagadnienia, wymagając użycia odpowiednich modeli statystycznych. Na Rysunku 45 zamieszczono symboliczne przedstawienie tych dwóch rodzajów przepływów.



Rysunek 45. Symboliczna prezentacja przepływu nieturbulentnego (a) i przepływu turbulentnego (b).

Laminarność czy też turbulentność przepływu można oszacować za pomocą bezwymiarowej wielkości, jaką jest liczba Reynoldsa, opisująca stosunek sił bezwładności płynącego gazu do jego sił lepkości [312]. Liczba Reynoldsa jest przez następujące wyrażenie:

$$Re = \frac{\rho ul}{\mu}, \quad (3.12)$$

gdzie: ρ – gęstość gazu, u – prędkość przepływu, l – odległość charakterystyczna (szerokość kanału), μ - dynamiczny współczynnik lepkości. Przyjmuje się, że przepływy, dla których liczba Reynoldsa jest mniejsza niż 2300, można traktować jako laminarne [312,313].

3.3.6. Równania Naviera-Stokes'a

Znając rodzaj przepływu występującego w zadanym przypadku, możliwe jest wybranie odpowiednich narzędzi pozwalających na zamodelowanie napełniania światłowodu. Jednym z podstawowych narzędzi w modelowaniu przepływów ogółem są różniczkowe równania Naviera–Stokesa, które opisują zasadę zachowania masy i pędu dla cieczy i gazów [314]. Są one jednym z podstawowych narzędzi w przypadku modelowania przepływów o charakterze ciągłym. Przy ich pomocy możliwe jest określanie parametrów przepływu płynów Newtonowskich i są szeroko stosowane w obliczeniowej mechanice płynów (ang. computational fluid dynamics – CFD).

Poniżej zawarte są równania odpowiadające za opis przepływów ściśliwych i nieściśliwych. Przypadek ściśliwy jest opisywany przez równanie Naviera-Stokesa [314]:

$$\frac{\delta \rho \mathbf{u}}{\delta t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{g} \rho, \quad (3.13)$$

gdzie: μ - dynamiczny współczynnik lepkości gazu, \mathbf{u} – wektor prędkości, \mathbf{g} – przyspieszenie grawitacyjne. Jak widać, w tym przypadku gęstość płynącego gazu jest zmienna w czasie i wpływa na prędkość jego przepływu. Równanie ciągłości pozwalające na opis zasady zachowania masy w przypadku przepływu ściśliwego jest opisywane przez [314]:

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (3.14)$$

Wskazuje ono na to, iż do spełnienia zasady zachowania przepływu danego gazu niezbędne jest równoważenie zmian gęstości wynikających ze ściśliwości poprzez zmiany prędkości przepływu.

W przypadku założenia, iż ściśliwość gazu jest pomijalna, a gęstość gazu jest stała, równanie te można uprościć do następującej formy [314]:

$$\rho \frac{\delta \mathbf{u}}{\delta t} = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{g} \rho. \quad (3.15)$$

Warunek ciągłości w przypadku przepływu nieściśliwego to [314]:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.16)$$

Powyższe równania pozwalają na zamodelowanie dwóch podstawowych rodzajów przepływów w ARHCF, czyli nieściśliwego nieturbulentnego przepływu ciągłego i ściśliwego nieturbulentnego przepływu ciągłego.

3.4. Modelowanie przepływów wymuszonych ciśnieniowo w światłowodach antyrezonansowych z pustym rdzeniem

Jak wcześniej wspomniano, czas napełniania komórki gazowej może być jednym z głównych ograniczeń możliwego do uzyskania czasu odpowiedzi zaprojektowanego laserowego czujnika gazów. Z tego też powodu, możliwość określenia czasu napełniania komórki absorpcyjnej może być niezwykle przydatna pod względem projektowania układów spektroskopowych. Jest to szczególnie istotne w przypadku długich włókien HCF, które miałyby być alternatywą do komórek wieloprzejściowych, lecz ze względu na niewielkie średnice pustych rdzeni optycznych, procedura ich napełniania jest problematyczna.

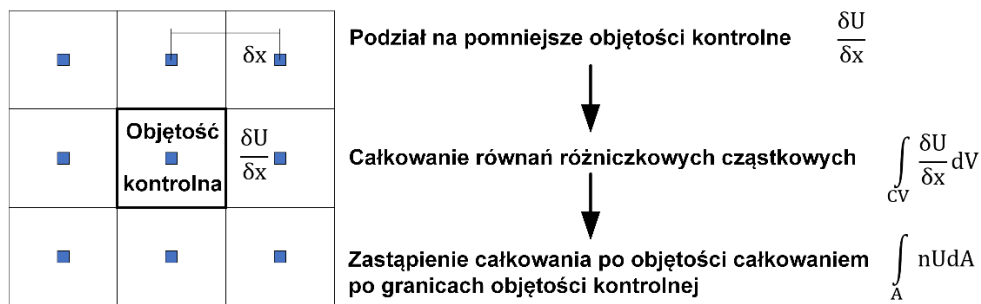
W trakcie początkowych prac eksperymentalnych związanych z niniejszą rozprawą na długich odcinkach ARHCF w ramach niniejszej rozprawy zauważono, że profile napełniania długich światłowodów są nieliniowe i znacząco różnią się od tych, prezentowanych w innych

pracach dotyczących napełniania HCF [295,315]. Sugerowało to, iż w trakcie napełniania może występować zmiana średniej prędkości przepływu gazu w czasie, możliwa do obserwacji w przypadku przepływów ściśliwych. Dodatkowo zauważono, iż w przypadku większości dotąd prezentowanych prac, standardowym zabiegiem było przybliżenie geometrii kanału powietrznego w HCF do prostej kapilary (3D) o średnicy równej średnicy rdzenia optycznego bądź dwuwymiarowego kanału o szerokości równej średnicy rdzenia. Stąd też podjęte zostały próby sprawdzenia, jaki będzie wpływ geometrii i modelu przepływu na uzyskane numerycznie profile napełniania włókna ARHCF.

Celem prac zawartych w poniższej sekcji było wskazanie czy zastosowanie ściśliwego modelu przepływu oraz dokładniej odwzorowanej geometrii pozwoli na poprawne odtworzenie numeryczne profili rzeczywistego napełniania długiego (14,73 m) włókna ARHCF dla kilku zadanych różnic ciśnień. Założono, że numeryczne odtworzenie profilu napełniania ARHCF powinno pozwolić w przyszłości na wstępne określanie optymalnych warunków napełniania komórki absorpcyjnej opartej o ARHCF, umożliwiając tym samym dobór włókna o odpowiedniej średnicy i długości do układu spektroskopowego, już na etapie jego projektowania.

3.4.1. Pakiet obliczeniowy OpenFOAM® – wstęp

OpenFOAM® [316,317] jest darmowym zestawem narzędzi pozwalających na przeprowadzanie analizy numerycznej problemów związanych z obliczeniową dynamiką przepływów. Zestaw ten, oparty na języku programistycznym C++, pozwala na korzystanie z wbudowanych *solverów* oraz ich modyfikację. Pozwala to na modelowanie różnych rodzajów przepływów. Większość z nich wykorzystuje modele obliczeniowe oparte na różnych wariantach równań Naviera–Stokesa. Pakiet wykorzystuje numeryczną metodę objętości skończonych (ang. finite volume method – FVM) [318], której idea zawarta została na Rysunku 46. W metodzie tej, zagadnienie geometryczne (w tej pracy jest to kanał powietrzny ARHCF – rdzeń światłowodu i przestrzeń międzykapilarne) jest dzielone na gęstą siatkę pomniejszych elementów (ang. mesh), a analizowane zagadnienie różniczkowe całego problemu przepływu jest przedstawiane za pomocą układu zagadnień algebraicznych uzyskanych na podstawie całkowania ich po objętościach kolejnych elementów siatki obliczeniowej [319]. Metoda objętości skończonych pozwala więc ostatecznie na dyskretyzację badanego zagadnienia (w tym wypadku przepływu gazu bazującego na modelu Naviera–Stokesa), umożliwiając jego rozwiązanie za pomocą metod numerycznych.



Rysunek 46. Schemat rozwiązywania problemu przy pomocy FVM [320]. Obszar obliczeniowy dzielony jest na siatkę objętości o zadanym wymiarze ($\delta U/ \delta x$). Przeprowadzane jest całkowanie równań różniczkowych cząstkowych przypisanych do objętości kontrolnej. Następnie, na podstawie twierdzenia Ostrogradskiego - Gaussa, całka po objętości kontrolnej zostaje zastąpiona całkami po granicach objętości kontrolnej (w powyższym wypadku – granicach komórki siatki) [320]. Pozwala to – na przykładzie przepływów – na obliczenie jego parametrów (np. prędkości gazu) na granicach komórki kontrolnej.

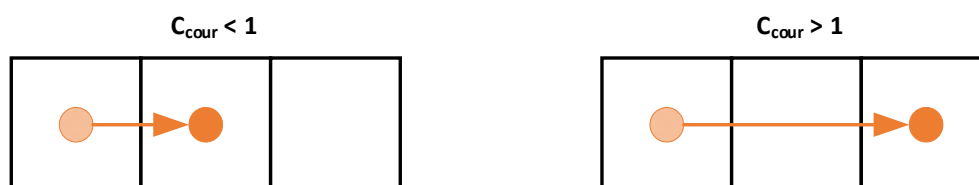
3.4.2. Solver reactingFOAM

Jednym z *solverów* możliwych do wykorzystania w ramach pakietu OpenFOAM® jest reactingFOAM. Jest to *solver* typu przejściowego (ang. transient solver), czyli taki, który pozwala na obliczenia w przypadku, gdy parametry przepływu są zmienne w czasie, a przepływ jest nieustalony. Na przykładzie problemu zawartego w tej pracy, cecha ta była niezbędna ze względu na procesy ustalania się gradientu ciśnienia i prędkości w trakcie napełniania światłowodu, wynikające z założenia obserwacji przepływu ściśliwego.

Solver reactingFoam bazuje na iteracyjnym obliczaniu gradientu ciśnienia dla zadanego zagadnienia (tak zwany *solver* bazujący na ciśnieniu – ang. pressure-based solver [321]) i wykorzystuje algorytm PIMPLE [322]. Jest on połączeniem dwóch szeroko wykorzystywanych algorytmów w metodach CFD: PISO (Pressure-Implicit with Splitting of Operator) [322] oraz SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) [322].

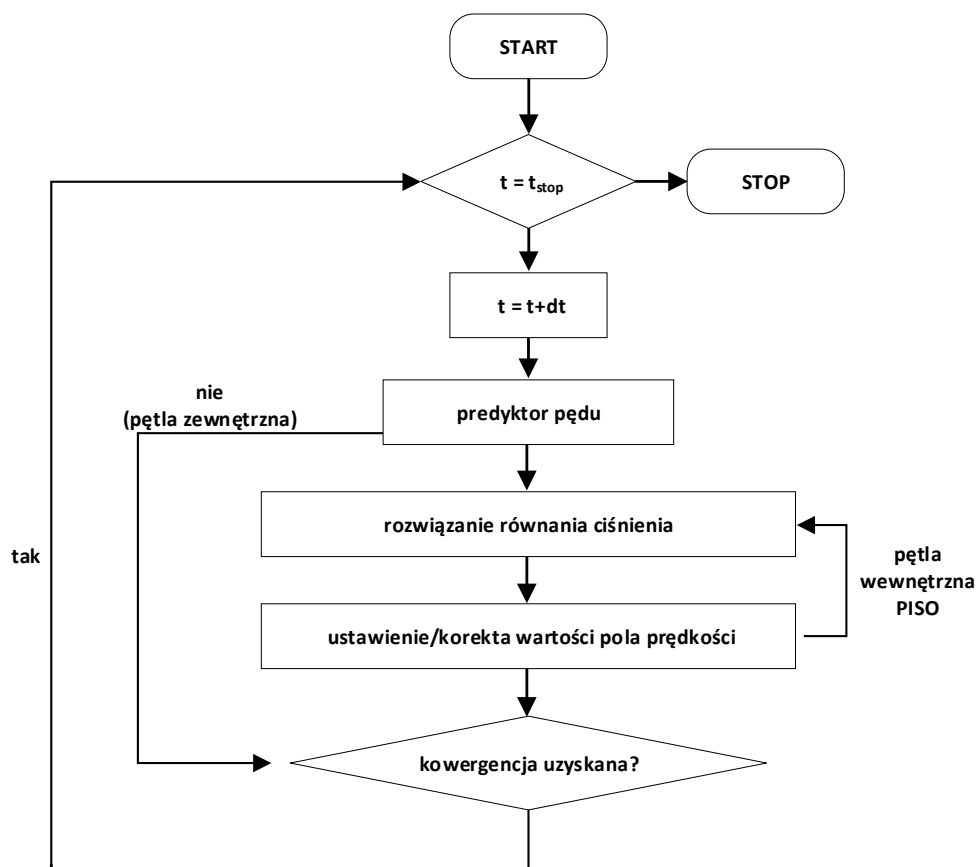
Algorytm SIMPLE wykorzystuje iteracyjną metodę podrelaksacyjną rozwiązywania zagadnienia macierzowego w przypadku problemów stanu ustalonego [322]. W trakcie rozwiązywania problemu, algorytm na podstawie zadanych warunków brzegowych rozwiązuje równania pędu (predyktor pędu na Rysunku 48) powstałe wskutek dyskretyzacji zagadnienia, co umożliwia wstępne ustalenie rozkładu ciśnienia płynącego gazu i obliczenie pola prędkości gazu. Następnie wprowadzane są korekty do uzyskanych pól a wartości zadane dla warunków brzegowych zostają zaktualizowane. Cały proces powtarzany jest aż do uzyskania zbieżności przeprowadzanych obliczeń [323].

W przypadku algorytmu PISO, korekta rozkładu ciśnienia i ustalenie nowego rozkładu prędkości odbywa się wielokrotnie (odpowiada to pętli wewnętrznej PISO na Rysunku 48), co pozwala na efektywne obliczanie problemów stanu przejściowego [322]. W algorytmie PISO, ze względu na pojedyncze wstępne ustawienie predyktora pędu, krok czasowy wykorzystany w kolejnych iteracjach musi być niewielki. Skala kroku czasowego opisywana jest on przez tak zwaną liczbę Couranta (C_{cour}) [323], która mówi o tym, jaki jest stosunek zadanego kroku czasowego względem zasięgu zmiany danego parametru. Na przykładzie przemieszczenia cząsteczki w trakcie ruchu (Rysunek 47), dla $C_{cour} < 1$, przemieszczenie zawierać się będzie między dwoma sąsiadującymi komórkami. W przypadku $C_{cour} > 1$, przemieszczenie to odbywałoby się między niesąsiadującymi komórkami siatki, co może powodować obniżenie stabilności obliczeniowej danego zagadnienia.



Rysunek 47. Symboliczne przedstawienie interpretacji liczby Couranta w zależności od zmiany położenia poruszającej się cząstki.

Algorytm PIMPLE, łączy oba wcześniej wymienione algorytmy. Pozwala on za sprawą wewnętrznej pętli PISO na wielokrotną korektę uzyskanego pola prędkości i rozkładu ciśnienia, a następnie po zakończeniu wewnętrznej pętli PISO i przejściu do następnego kroku czasowego, ponownie ustala predyktor pędu. Pozwala to na uzyskanie wyższej stabilności obliczeniowej oraz na efektywne wykorzystanie dużych kroków czasowych, dla których $C_{cour} > 1$.



Rysunek 48. Schemat blokowy algorytmu PIMPLE [307].

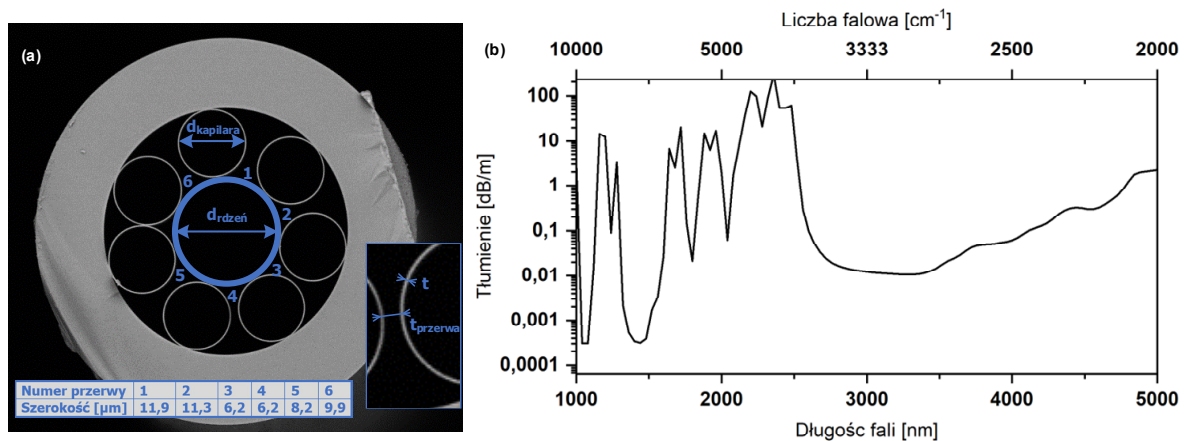
OpenFOAM® pozwala na dynamiczne dostosowywanie kroku czasowego na podstawie maksymalnej dozwolonej przez użytkownika liczby Couranta oraz na podstawie zadanych tolerancjach zbieżności kolejnych obliczanych wielkości. W przypadku symulacji przedstawionych w niniejszej sekcji, $C_{cour} = 1$.

Solver reactingFOAM jest dedykowany do analizy przepływu mieszanek wieloskładnikowych i pozwala dodatkowo na analizę reakcji chemicznych zachodzących w czasie przepływu. Umożliwia on analizę przepływów zarówno turbulentnych, nieturbulentnych, ściśliwych jak i nieściśliwych. Pozwala to na optymalizację czasu obliczeniowego potrzebnego do rozwiązania zadanego problemu, poprzez pominięcie niewystępujących cech fizycznych przepływu.

3.4.3. Badany światłowód

Światłowód użyty w eksperymencie został zaprojektowany i wykonany przez grupę z Szanghajskiego Instytutu Optyki i Mechaniki Precyzyjnej (ang. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics – SIOM) i jest on przedstawiony wraz z charakterystyką transmisyjną na Rysunku 49. Jest to włókno wykonane ze szkła krzemionkowego Suprasil F300. Średnica rdzenia optycznego tego ARHCF to 84 μm i został on zaprojektowany docelowo do transmisji

światła w zakresie $\sim 3,3 \mu\text{m}$ (podstawowe, pierwsze okno transmisyjne). Pozwalał on także na transmisję światła w zakresie $\sim 1,5 \mu\text{m}$ (drugie okno transmisyjne) co zostało także wykorzystane w opisywanych w dalszej części pracy eksperymentach. Światłowód ten bazował na 7 kapilarach stanowiących strukturę płaszcz, każda z nich o średnicy $55 \mu\text{m}$ i ściankach o grubości $\sim 0,99 \mu\text{m}$. Średnica zewnętrzna światłowodu była na poziomie $307 \mu\text{m}$. Jego apertura numeryczna wynosiła $0,04$, została ona oszacowana na podstawie pomiaru metodą *knife-edge* [324]. Przewężenia między kapilarami zawierały się w zakresie od $6,2 \mu\text{m}$ do $11,9 \mu\text{m}$. Jak widać na Rysunku 49 (a), światłowód posiadał defekt w postaci połączonych ze sobą kapilar (między przewężeniem 5 i 6), co sprawiało, iż odseparowana część struktury od rdzenia, nie brała udziału w mierzonej optycznie wymianie gazowej. W eksperymencie wykorzystano odcinek o długości $14,73 \text{ m}$, gdyż to długie odcinki światłowodów mogą konkurować aplikacyjnie z wieloprzejęściowymi komórkami absorpcyjnymi. Całkowita objętość światłowodu to $\sim 0,47 \text{ ml}$ a objętość części struktury biorącej udział w mierzonej optycznie wymianie gazowej to $\sim 0,30 \text{ ml}$. Oznacza to, że stosunek długości drogi optycznej do objętości (ang. optical-path length to volume – OPL) był na poziomie 3130 cm^{-2} co jest wartością niezyskiwaną w przypadku komórek wieloprzejęściowych [325,326].

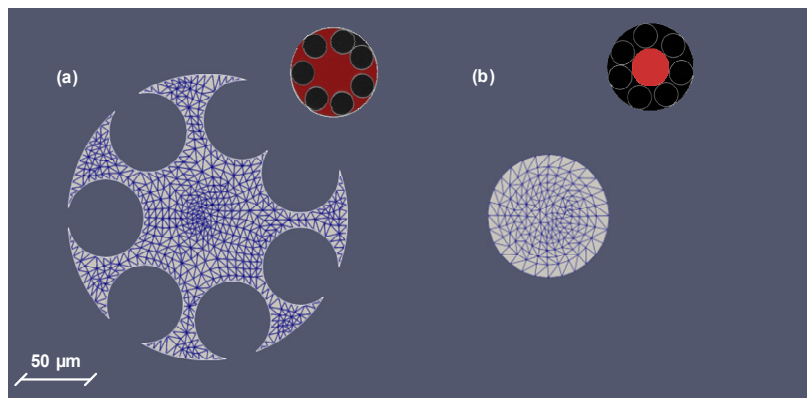


Rysunek 49. (a) Zdjęcie SEM światłowodu wykorzystanego w eksperymencie [307]. Numerami 1-6 oznaczono przewężenia międzykapilarne (t_{przerwa}), których szerokości zamieszczone są w tabeli na rysunku. (b) Zasymlowane tłumienie włókna wykorzystanego w eksperymencie na podstawie modelu ARROW, uzyskane od grupy z SIOM.

3.4.4. Model geometryczny

W pracy wykorzystano dwa modele geometryczne. Zazwyczaj, w przypadku światłowodów HCF, przy przeprowadzaniu symulacji przepływów, rdzeń powietrzny zostaje aproksymowany kapilarą o średnicy przybliżonej do średnicy rdzenia optycznego [315,327]. W przypadku światłowodów typu PBF Kagome, czy ARHCF ze złączonymi kapilarami, przybliżenie to jest akceptowalne i pozwala na uzyskanie dość dokładnych czasów napełniania światłowodu [315,327]. W przypadku światłowodów ARHCF typu bezwęzłowego dużą częścią kanału, którym przepływa gaz, są przestrzenie międzykapilarne, co w sposób znaczący wpływa na

rzeczywisty czas napełniania. Wykorzystane zostały więc dwa modele geometryczne – model będący prostą kapilarą o średnicy odpowiadającej średnicy rdzenia optycznego włókna (Rysunek 50 (a)) oraz model będący dokładnym odwzorowaniem całego kanału powietrznego biorącego udział w napełnianiu światłowodu (Rysunek 50 (b)). Pozwoliło to na sprawdzenie, czy uproszczony model geometryczny sprawdzi się w przypadku włókien ARHCF typu bezwęzłowego.



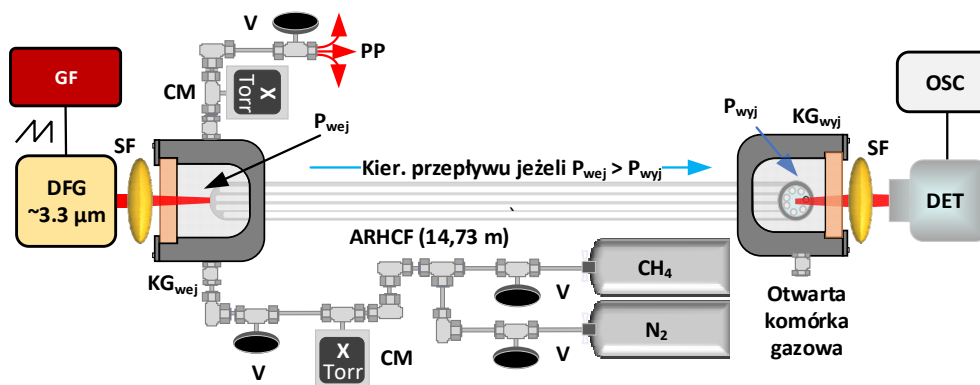
Rysunek 50. (a) Modele 3D wykorzystane w ramach przeprowadzonych symulacji numerycznych wraz z nałożonymi siatkami obliczeniowymi (niebieska siatka na modelach). Na rysunku (a) pokazany jest model odzwierciedlający cały kanał przepływu badanego światłowodu. Na rysunku (b) załączony jest model uproszczony, odtwarzający jedynie obszar rdzenia optycznego. Na wstawkach zawierających zdjęcie SEM wykorzystanego ARHCF, na czerwono zaznaczone zostały obszary przepływu gazu brane pod uwagę które zostały odwzorowane na modelach 3D.

Siatka modelu dokładnego składała się z 310248 komórek, siatka modelu uproszczonego była złożona z 185100 komórek. Siatki obu modeli cechowały się wysokim współczynnikiem proporcji (ang. aspect ratio) rzędu $\sim 10^4$, gdyż krawędzie komórek w przekroju kanału były dużo mniejsze niż ich długość wzdłuż modelowanego kanału. Skrócenie komórek siatki nie powodowało zmian w uzyskanych profilach napełniania, a zwiększało czas obliczeniowy symulacji. Dla wcześniej wspomnianej liczby Couranta $C_{\text{cour}} = 1$, oraz zadanych siatek, uzyskiwany krok czasowy dla kolejnych iteracji modelowanego przepływu (Δt na Rysunku 48) w początkowej fazie obliczeń był na poziomie $\sim 10^{-5}$ s, po czym po częściowym ustaleniu się gradientu ciśnienia we włóknie (i stabilności obliczeniowej), osiągał poziom $\sim 10^{-1}$ s. Całkowity czas obliczeniowy potrzebny dla zamodelowania pojedynczego przepływu zawierał się w zakresie do 24 godzin, co było wynikiem zadowalającym dla zamodelowania czasów napełniania dla różnych różnic ciśnień. Tak ustawiony warunek kroku czasowego pozwalał też na stabilną pracę *solvera*.

3.4.5. Układ eksperymentalny

Układ eksperymentalny bazował na pomiarze dTDLAS z laserem ustawionym cały czas na środku linii absorpcyjnej (bez przestrajania) i został przedstawiony na Rysunku 51. Przestrajalne źródło światła laserowego emitującego światło w zakresie średniej podczerwieni

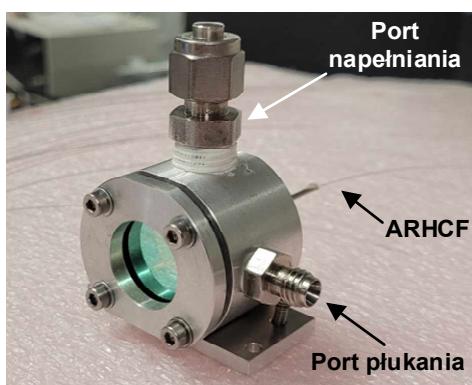
zbudowane zostało na bazie dwóch laserów DFB (1,0 μm i 1,5 μm) bezpośrednio sprzęgniętych do falowodu wykonanego z niobanu litu z periodyczną strukturą domenową (ang. periodical poled lithium niobate – PPLN), osadzonego w module światłowodowym (PPLN WG, NTT Electronics, WD-3333-000-A-B-C). W układzie tym, za sprawą nieliniowego efektu generowania częstotliwości różnicowej (ang. difference frequency generation - DFG) [328], możliwa była generacja światła o długości fali 3,334 μm (2999,01 cm^{-1}). Moc wyjściowa źródła DFG była na poziomie 0,5 mW. Długość emitowanej fali odpowiadała silnej linii absorpcyjnej CH_4 , co pozwalało na detekcję zmian jego koncentracji. Światło laserowe ze źródła DFG za pomocą soczewki wykonanej z fluorku wapnia (CaF_2) o ogniskowej $f = 75 \text{ mm}$ zostało sprzęgnięte do ARHCF wklejonego w dwie specjalne komórki gazowe. Końce ARHCF w każdym prezentowanym eksperymencie, należało odpowiednio przygotować przed umieszczeniem ich na stałe w układzie. Procedura przycinania rozpoczynała się od zdjęcia zewnętrznego polimerowego płaszczka, chroniącego światłowód przed złamaniem, co można było wykonać poprzez delikatne zebranie go przy pomocy noża precyzyjnego. Następnie powierzchnia światłowodu była ręcznie „nacinana” przy pomocy cienkiej płytki ceramicznej. Dzięki temu, poprzez przyłożenie niewielkiej siły do końca światłowodu, ten łamał się wzdłuż zarysowania. Pozwalało to na łatwe uzyskanie płaskiego i równego czoła światłowodu. W obu komórkach umieszczono okna optyczne typu *wedge* także wykonane z CaF_2 . Komórki pozwalały na napełnianie światłowodu za pomocą mieszanek pomiarowych. Komórka gazowa od strony wejściowej podłączona była do układu dystrybucji gazu, pozwalającego na zmianę mieszanki pomiarowej oraz na ustalenie odpowiedniego nadciśnienia podczas napełniania światłowodu. Za komórką wyjściową umieszczona została soczewka CaF_2 ($f = 75 \text{ mm}$), która skupiała światło wychodzące z ARHCF na powierzchnię detektora MCT (PDAVJ10, Thorlabs), umożliwiając tym samym detekcję zmian sygnału optycznego w średniej podczerwieni.



Rysunek 51. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego do pomiarów dynamiki przepływu gazu w ARHCF. GF – generator funkcyjny, DFG – źródło światła laserowego bazujące na zjawisku DFG, SF – soczewka fluorkowa (CaF_2), V – zawór, PP – port płukania, CM – miernik ciśnienia, $\text{KG}_{\text{wej/wyj}}$ – komórka gazowa wejściowa/wyjściowa, DET – detektor, OSC – oscyloskop.

Komórka wejściowa w wersji wykorzystanej w tym eksperymencie, oprócz portu wejściowego dla mieszanki gazowej, posiadała także port płukania (Rysunek 52). Został on wprowadzony ze względu na obserwację, iż nawet niewielka pozostałość gazu z poprzedniego

pomiaru w instalacji gazowej może uniemożliwić przeprowadzenie sprawnego napełnienia światłowodu. Było to spowodowane faktem, iż objętość samego światłowodu była na poziomie $\sim 0,5$ ml, i była wielokrotnie mniejsza niż objętość instalacji doprowadzającej gaz do ARHCF, z której to gaz z poprzedniego pomiaru należałoby przepchać przez światłowód. Dodatkowy port płukania pozwalał na przepłukanie komórki gazem mierzonym pod bardzo niskim ciśnieniem (brak przepływu w światłowodzie stwierdzony na podstawie braku zmian w sygnale optycznym), pozwalając na pozbycie się z komórki i instalacji gazowej pozostałości poprzedniej mierzonej mieszanki. Dzięki temu w trakcie samego eksperymentu mierzony był czas napełniania światłowodu jedynie próbką docelową, pomijając czas potrzebny na przetłoczenie pozostałości gazu z komórki gazowej oraz pozostałej części układu doprowadzającego gaz do ARHCF.



Rysunek 52. Wykorzystana komórka służąca do napełnienia ARHCF wyposażona w dodatkowy port płukania.

Przed rozpoczęciem prac obliczono też wspomniane wcześniej bezwymiarowe wielkości (liczbę Reynoldsa, Macha, Knunsenda oraz zmodyfikowany warunek ściśliwości), które pozwoliły wstępnie określić czy badane rodzaje przepływów mogą być zamodelowane za pomocą *solver* reactingFoam w oprogramowaniu OpenFOAM®. Jako długość charakterystyczną przyjęto średnicę rdzenia optycznego ($84 \mu\text{m}$).

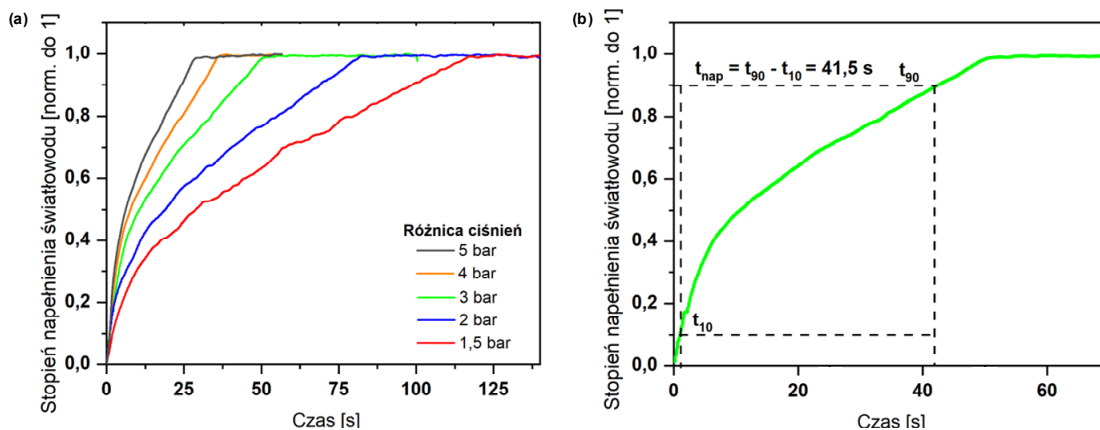
Tabela 3: Uzyskane liczby bezwymiarowe opisujące rodzaj przepływu dla kolejnych wartości maksymalnego ciśnienia.

Różnica ciśnień (względem atmosferycznego) [bar]	Liczba Macha	Liczba Reynoldsa	Liczba Knunsenda	Zmodyfikowany warunek ściśliwości
5,0	0,0018	18,76	0,0001	0,030
4,0	0,0012	11,18	0,0002	0,022
3,0	0,0009	4,03	0,0002	0,032
2,0	0,0005	1,71	0,0003	0,030
1,5	0,0004	1,09	0,0003	0,026

3.4.6. Wpływ modelu geometrycznego na dynamikę napełniania

Pierwszym aspektem prac było porównanie czasów napełniania światłowodu uzyskanych w ramach eksperymentu z czasami napełniania otrzymanymi na podstawie analizy numerycznej z użyciem zadanych modeli. Procedura eksperymentalna wyglądała następująco. Światłowód przed rozpoczęciem pomiaru był płukany N_2 o koncentracji 100%. Następnie podłączano mieszankę pomiarową (CH_4 rozcieńczone w N_2 do koncentracji 50 ppmv – w późniejszej części tekstu określane jako CH_4 o koncentracji 50 ppmv), i otwierano port płukania w komórce wejściowej, tak aby wypłukać układ pomiarowy z czystego azotu. Komórka pomiarowa wraz z podłączeniami gazowymi zostawały przepłukane z N_2 pod niewielkim ciśnieniem ($> 0,01$ bar), tak aby nie napełnić światłowodu mieszanką pomiarową, co było widoczne w formie braku zmian poziomu sygnału optycznego.

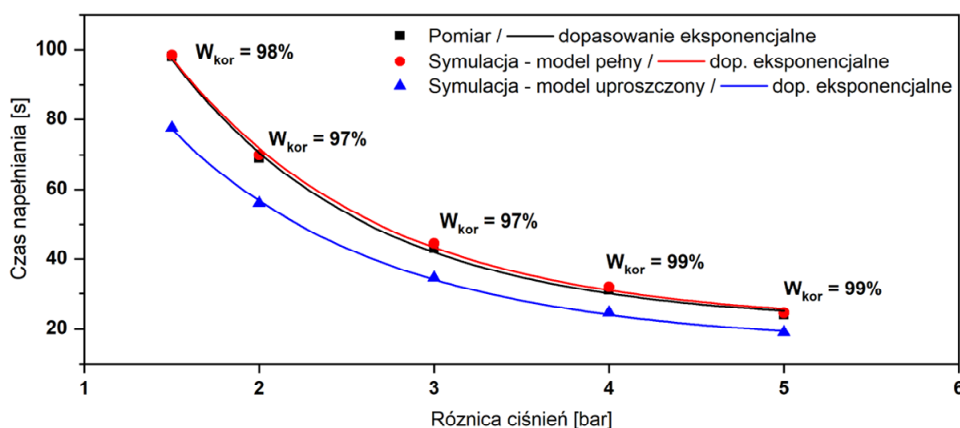
Następnie zawór doprowadzający mieszankę pomiarową oraz port płukania zostawały zakręcone. Ciśnienie gazu ustalano na poziomie docelowym (od 1,5 bar do 5 bar nadciśnienia względem ciśnienia atmosferycznego), po czym odkręcano zawór wejściowy komórki gazowej. Długość fali światła emitowanego przez układ lasera DFG była w trakcie wszystkich pomiarów ustawiona na środku wybranej linii absorpcyjnej CH_4 ($2999,01\text{ cm}^{-1} / 3334\text{ nm}$). Obserwując spadek amplitudy sygnału na wyjściu i znając poziom absorpcji sygnału optycznego (39% dla światłowodu o długości 14,73 m - wartość uzyskana na podstawie bazy HOTW [93,94]), możliwe było określenie stopnia napełnienia światłowodu. Zarejestrowano 5 profili napełniania, kolejno dla 1,5, 2, 3, 4 i 5 barów nadciśnienia względem ciśnienia atmosferycznego (Rysunek 53 (a)). Czas napełniania określony został jako czas potrzebny na napełnienie światłowodu od 10 do 90% pełnego wypełnienia [217], tak jak przedstawiono to na Rysunku 53 (b)).



Rysunek 53. (a) Zmierzone profile napełniania światłowodu mieszanką 100 ppmv CH_4 dla zadanych różnic ciśnień. (b) Wizualizacja definicji czasu napełniania jako czasu zmiany koncentracji mierzonego gazu od 10% do 90% końcowej koncentracji na przykładzie profilu napełniania ARHCF przy nadciśnieniu 3 bar.

Następnie porównano uzyskane czasy napełniania z tymi, uzyskanymi na drodze symulacji komputerowych dla dwóch wcześniej wspomnianych przypadków: pełnego modelu 3D, biorącego pod uwagę występujące przewężenia i przestrzenie międzykapilarne

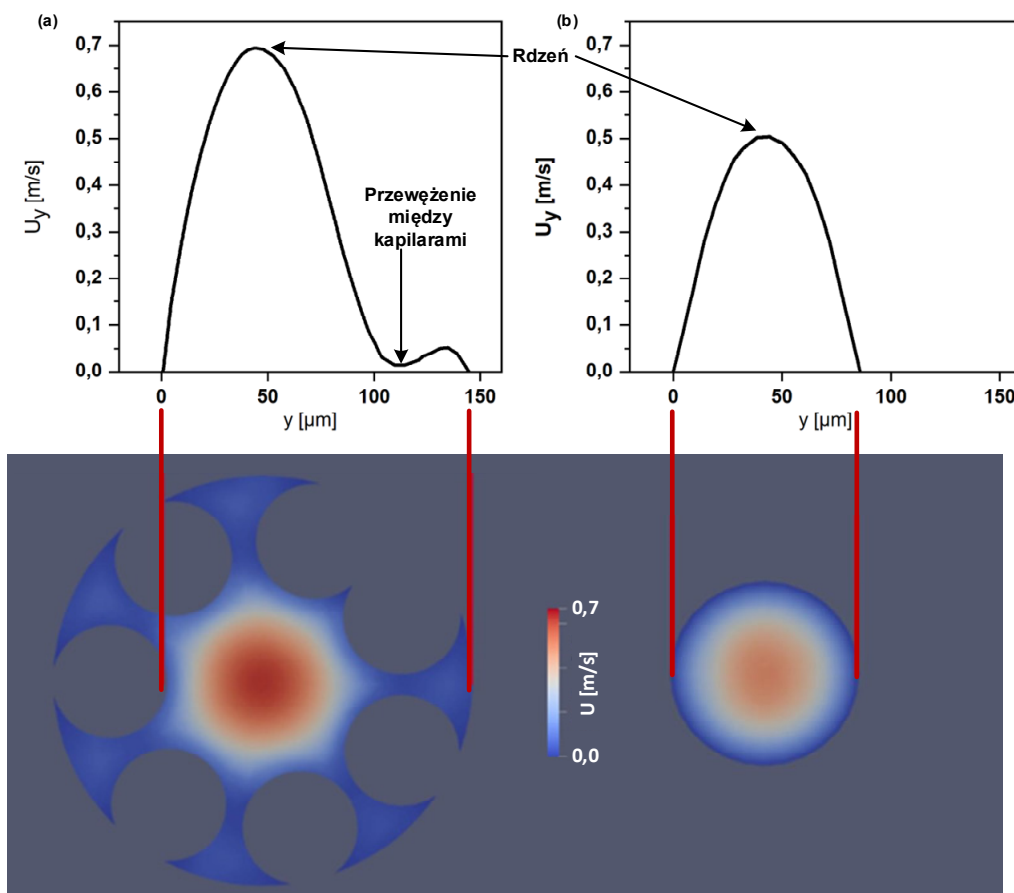
w światłowodzie, oraz modelu 3D uproszczonego do cylindrycznego kanału o średnicy 84 μm . Jak widać na Rysunku 54, uzyskane czasy napełniania dla modelu uproszczonego są znacząco krótsze niż te uzyskane w ramach eksperymentu. W przypadku pełnego modelu 3D korelacja symulowanego czasu napełniania względem tego uzyskiwanego eksperymentalnie, była na poziomie powyżej 97% dla każdej z zadanych różnic ciśnień. Jak widać charakterystyka zmiany czasu napełniania miała charakter eksponencjalny i skalowała się wraz ze zmianą różnicy ciśnień wykorzystanych do napełnienia światłowodu.



Rysunek 54. Porównanie czasów napełniania uzyskanych na drodze eksperymentalnej oraz na bazie przeprowadzonych symulacji numerycznych. W_{kor} – korelacja między czasem napełniania uzyskanym eksperymentalnie a symulacją w przypadku modelu pełnego.

Wyjaśnienie obserwowanych różnic w uzyskanych czasach napełniania dla modelu uproszczonego i pełnego może być oparte na obserwacji poprzecznego profilu rozkładu prędkości przepływu w światłowodzie. Na Rysunku 55 przedstawiony został zasymulowany rozkład prędkości gazu wzdłuż osi optycznej światłowodu w przekroju poprzecznym dla połowy długości światłowodu (7,34 m). Zobrazowany rozkład prędkości został zrealizowany dla różnicy ciśnień $\Delta p = 3$ bar i 18 s czasu trwania napełniania światłowodu. Czas ten został wybrany ze względu na to, iż znajduje się on na początku zakresu wypłaszczenia charakterystyki napełniania światłowodu (Rysunek 55 (b)), co sugeruje pewne ustalenie parametrów przepływu. Jak można zauważyć, w przypadku światłowodu bezwęzłowego prędkość przepływu gazu w przestrzeniach międzykapilarnych jest znacznie mniejsza niż w obszarze rdzenia optycznego. Występujące przewężenia i związane z nimi opory kapilarne powodują drastyczny spadek prędkość przepływu w tych obszarach. Na wykresie maksymalna prędkość przepływu gazu w rdzeniu optycznym to 0,7 m/s, minimalna prędkość w obszarze przewężenia to 0,02 m/s, co oznacza 35-krotną różnicę w prędkości przepływu. Fakt, że obszar między kapilarami stanowi $\sim 40\%$ całej powierzchni kanału powietrznego, którym przepływa gaz, powoduje, że średnia prędkość przepływu jest znacznie mniejsza niż prędkość przepływu gazu, która występowałaby w cylindrycznej kapilarze o średnicy odpowiadającej średnicy rdzenia ARHCF. Próba wykorzystania zastępczego modelu w postaci kapilary o polu powierzchni przekroju równym polu powierzchni kanału światłowodowego także nie przyniosłaby poprawnych wyników ze względu na to, iż im większa średnica kanału, którym

płynie gaz, tym jego prędkość będzie większa, co oznacza, tym większe obniżenie korelacji wyników eksperymentalnych z wartościami otrzymanymi przy pomocy metod CFD.

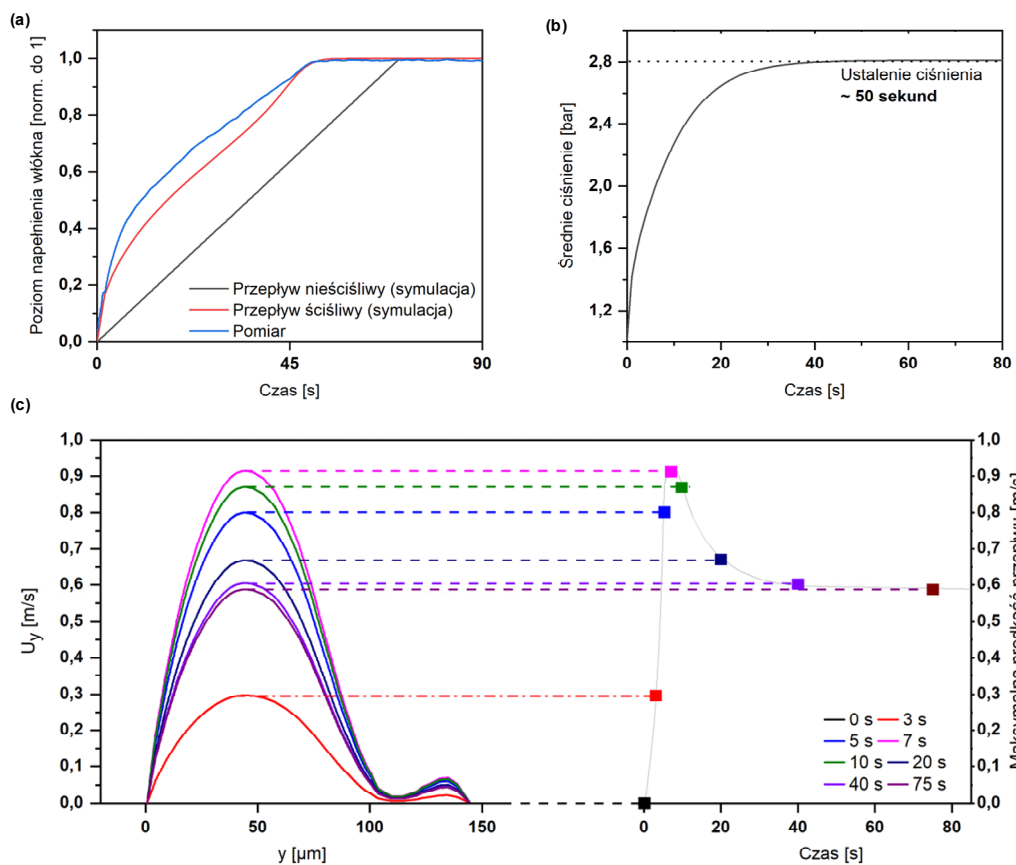


Rysunek 55. Zasympulowanie rozkładu prędkości przepływu gazu dla przekroju światłowodu, w odległości 7,34 m od wejścia światłowodu dla połowy czasu ustalania się przepływu ($\Delta p = 3$ bar, $t_{\text{pomiaru}} = 18$ s) dla modelu (a) pełnego oraz (b) uproszczonego.

3.4.7. Wpływ modelu przepływu na dynamikę napełniania

Drugim zbadanym aspektem odnośnie do przepływów w długich światłowodach była weryfikacja poprawności działania modelu ściśliwego. W przypadku przepływu nieściśliwego lokalna gęstość przepływającego gazu jest stała, gradient ciśnienia ustala się natychmiast po wygenerowaniu różnicy ciśnień, a sam profil napełniania światłowodu ma liniowy charakter. Jak można zauważyć na wcześniej prezentowanych profilach napełniania, w przypadku długiego odcinka bezwęzłowego ARHCF, profil napełniania ma nieliniowy charakter, sugerując zmiany parametrów (ciśnienia / gęstości / prędkości przepływu) gazu w trakcie wypełniania światłowodu, co jest charakterystyczne dla przepływów typu ściśliwego. Na Rysunku 56 (a) pokazany został profil napełniania światłowodu w przypadku wykorzystania modelu ściśliwego, nieściśliwego, oraz uzyskany eksperymentalnie dla różnicy ciśnień $\Delta p = 3$ bar. Na Rysunku 56 (b) pokazano, jak ustala się średnia wartość ciśnienia dla tego samego przypadku modelu ściśliwego. Widocznie silnie nieliniowa charakterystyka przepływu

mierzonego odpowiada profilowi napełniania uzyskanemu w przypadku zamodelowanego przepływu ściśliwego. Jak widać na Rysunku 56 (c), na przykładzie zasymulowanych rozkładów prędkości płynącego gazu w płaszczyźnie przekroju światłowodu na środku jego długości (7,34 m), maksymalna prędkość przepływu jest obserwowana dla 9 sekundy napełniania, a pełne ustalenie prędkości przepływu następuje dopiero po około ~50 sekundach trwania procesu napełniania włókna. Tłumaczy to zmiany obserwowanej dynamiki napełniania włókna, gdzie w trakcie pierwszych ~ 5 sekund napełniania widoczny jest znaczny skok koncentracji mierzonego gazu, po czym charakterystyka wypłaszcza się, co oznacza częściowe ustalenie dynamiki przepływającego gazu. W przypadku modelu nieściśliwego ustalenie gradientu ciśnienia następuje natychmiastowo po otwarciu zaworu – stąd jako przybliżenie model ten może być wykorzystywany dla niskich wartości nadciśnienia i krótkich odcinków światłowodu.



Rysunek 56. (a) Różnice w profilach napełniania ARHCF ($\Delta p = 3$ bar) w zależności od zastosowanego modelu przepływu przez ARHCF. (b) Ustalenie średniego ciśnienia w światłowodzie i rozkładu średniej prędkości przepływu dla przepływu ściśliwego. W przypadku przepływu nieściśliwego, ustalenie stałej wartości ciśnienia jest natychmiastowe (brak zmian gęstości gazu i ciśnienia w trakcie trwania napełniania). (c) Profil pola prędkości w przekroju światłowodu, w odległości 7,34 m od wejścia światłowodu ($\Delta p = 3$ bar) dla różnych czasów napełniania.

Niewielka rozbieżność występująca między profilem zamodelowanego przepływu ściśliwego i pomiaru na Rysunku 56 (a) może być wytłumaczona efektem zaobserwowanym w pracy [329]. Pokazano w niej zmianę charakterystyki transmisji ARHCF pod wpływem zmian

ciśnienia gazu wewnątrz struktury. Efekt ten spowodowany jest przez ciśnieniowo indukowaną zmianę współczynnika załamania gazu i wpływa na właściwości interfejsu powstałego na granicy gaz – ściana kapilary – gaz (model ARROW). Mógł on w ten sposób modyfikować tłumienie transmitowanego sygnału optycznego w ARHCF. Zmiany te ustalają się w czasie, gdyż gaz płynąc w kapilarach, będzie miał inny czas ustalania gradientu ciśnienia aniżeli reszta struktury (w tym rdzeń optyczny).

3.4.8. Wnioski

- W ramach powyższych badań przeprowadzono analizę napełniania ARHCF typu bezwęzłowego za pomocą metody ciśnieniowej generacji przepływu. Zbadana została dynamika napełniania 14,73-metrowego odcinka ARHCF zaprojektowanego do transmisji światła w zakresie średniej podczerwieni ($\sim 3,3 \mu\text{m}$). W pracy pokazano, iż szeroko stosowane przybliżenie geometrii światłowodu prostym kanałem o kształcie kapilary, której wymiary są zgodne z wymiarami rdzenia optycznego światłowodu, jest niedokładne w przypadku ARHCF typu bezwęzłowego. Spowodowane jest to wąskimi przestrzeniami międzykapilarnymi, które obniżają średnią prędkość przepływu gazu przez strukturę. W pracy pokazano także, iż stosowanie modelu nieściśliwego (najczęściej stosowanego w przypadku światłowodów z pustym rdzeniem) nie sprawdza się w przypadku napełniania długiego ARHCF typu bezwęzłowego przy pomocy relatywnie wysokich nadciśnień rzędu pojedynczych atmosfer. Przedstawiono stosowalność zmodyfikowanego warunku ściśliwości w przypadku ARHCF i poprawność stosowania modeli opartych na przepływach ściśliwych. Wyniki powyższych prac zawarte zostały opublikowanej w pierwszej na świecie pracy dotyczącej analizy przepływów gazów w ARHCF typu bezwęzłowego [307]. Dodatkowo była to pierwsza na świecie prezentacja możliwości wykorzystania oprogramowania typu *open-source* jakim jest OpenFOAM® 7.0 do analizy przepływów w mikrostrukturach fotonicznych. Uzyskane wyniki (zgodności czasów napełniania na poziomie powyżej 93% dla każdego z przeprowadzonych pomiarów) jasno wskazują na możliwe stosowanie powyższych narzędzi numerycznych do wstępnego szacowania optymalnych parametrów napełniania ciśnieniowego układów spektroskopowych opartych na ARHCF. Autor w ramach powyższego eksperymentu był jego głównym wykonawcą, przeprowadził kluczowe prace z nim związane, w tym: konceptualizację, pomiary eksperymentalne i symulacje numeryczne, opracowanie teoretyczne zagadnienia oraz analizę uzyskanych wyników. Wkład autora w kolejnych prezentowanych eksperymentach został zbiorczo podsumowany pod koniec Rozdziału 5, czyli w podsumowaniu pracy. Badania zostały sfinansowane w ramach projektu: „Niskostratne włókna antyrezonansowe na zakres średniej podczerwieni - badania możliwości zastosowania w laserach gazowych oraz laserowej detekcji gazów” z ramienia NCN (numer projektu: MO-2018/30/Q/ST3/00809).

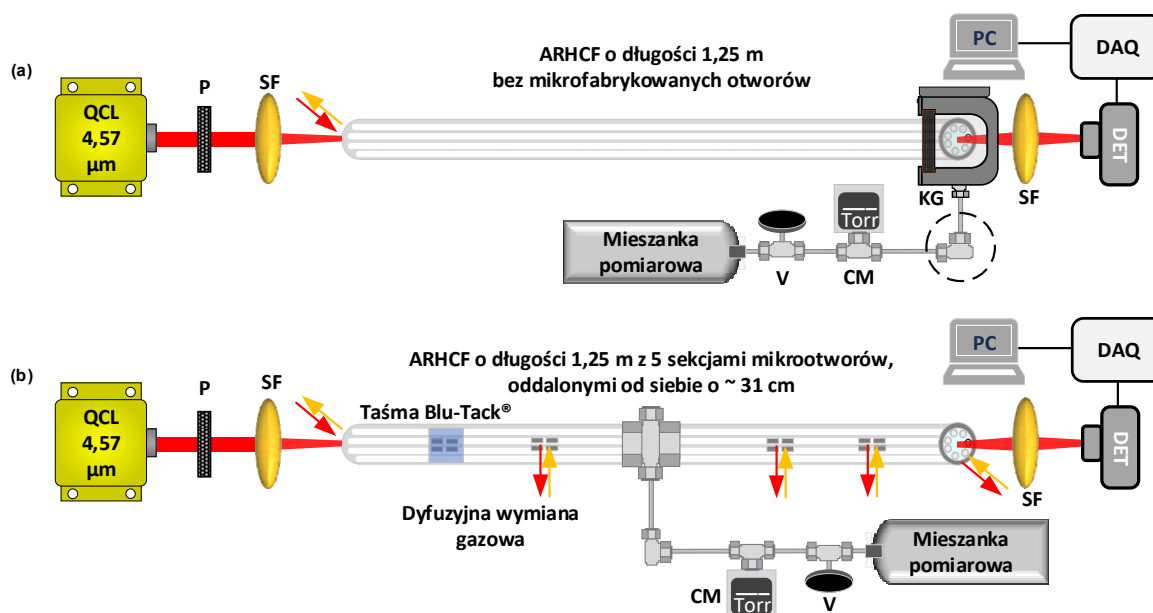
3.5. Dyfuzja

3.5.1. Wstęp

Drugi sposób napełniania włókien ARHCF, który był badany w ramach pracy, oparty był na dyfuzyjnej wymianie gazowej między rdzeniem światłowodu a badanym otoczeniem. Jak zostało pokazane w Tabeli 2 we wstępie teoretycznym, dynamika czysto dyfuzyjnej wymiany gazowej w niemodyfikowanym HCF jest skorelowana w głównej mierze z długością wykorzystanego światłowodu. Skrócenie czasu wymiany gazowej może być zrealizowane w tym wypadku jedynie poprzez skrócenie włókna, co zaprzecza samej idei wykorzystania światłowodów z pustym rdzeniem jako długich komórek absorpcyjnych. Inna możliwość to mikrofabrykacja włókna. Jak zostało wspomniane w sekcji 1.9.2.2., włókna ARHCF typu bezwęzłowego posiadają niezwykle istotną w tym aspekcie cechę – kapilary pełniące rolę płaszczka są osadzone w światłowodzie bez punktów stycznych między sobą. Umożliwia to wykonanie mikrootworów w strukturze płaszczka zewnętrznego, które pozwalają na doprowadzenie mierzonego gazu do rdzenia światłowodu. W tej części pracy pokazane zostaną wyniki eksperymentu, w którym wykonano testy dynamiki napełniania mikrofabrykowanego włókna ARHCF. Wyniki porównane zostały z symulacjami wykonanymi w oprogramowaniu OpenFOAM®. Badania zrealizowane w poniższej sekcji pozwoliły na ocenę wpływu mikrofabrykacji otworów w ARHCF na możliwość ich szybkiego napełnienia w układach spektroskopowych gazów.

3.5.2. Układ eksperymentalny i wykorzystany *solver*

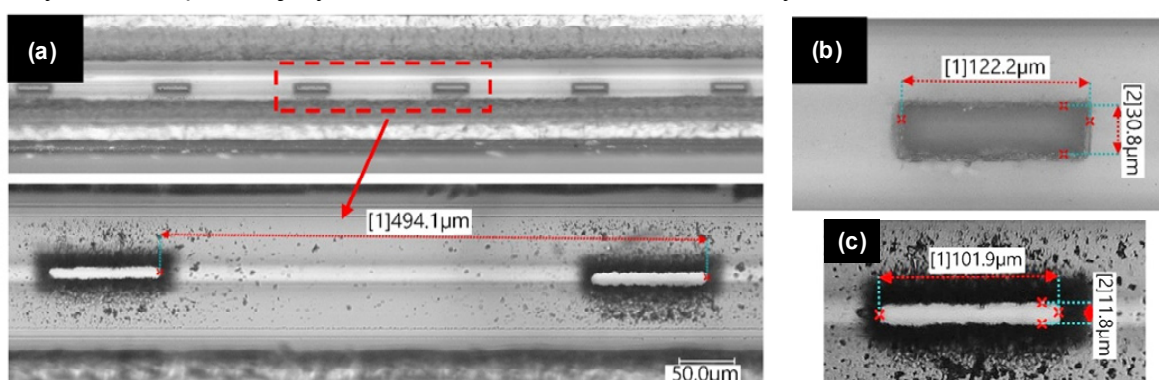
Na Rysunku 57 (kolejna strona) przedstawiony został układ eksperymentalny wykorzystany do pomiarów dyfuzji gazów w ARHCF. Wykorzystane włókno miało analogiczne parametry do tego, które zostało wykorzystane w poprzednim eksperymencie, jego szczegółowy opis znajduje się w Sekcji 3.4.3.



Rysunek 57. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego do pomiarów dyfuzji gazów w ARHCF dla (a) światłowodu bez otworów, (b) światłowodu z mikrofabrykowanymi otworami. QCL – laser QCL, P – polaryzator, SF – soczewka fluorkowa (CaF_2), V – zawór, KG – komórka gazowa, CM – miernik ciśnienia, DET – detektor, DAQ – układ akwizycji danych, PC – komputer. Strzałkami oznaczono wymianę gazową, obszar zaznaczony przerywaną linią na schemacie (a) oznacza punkt rozłączenia komórki od układu dystrybucji gazu podczas pomiaru dyfuzji, tak aby wymiana gazowa między światłowodem a atmosferą mogła odbywać się obustronnie.

Układ do pomiaru dynamiki czasu napełniania światłowodu bazował – tak jak w poprzedniej sekcji – na pomiarze dTDLAS w średniej podczerwieni z długością fali lasera ustawioną na środku linii absorpcyjnej gazu. Jako źródło światła wykorzystany został QCL emitujący światło o długości fali 4570 nm ($2188,1 \text{ cm}^{-1}$), sterowany za pomocą komercyjnie dostępnego sterownika lasera (Thorlabs, ITC4002QCL). Emitowana długość fali odpowiadała silnej linii absorpcyjnej N_2O , którego mieszanka z N_2 została wykorzystana w ramach eksperymentu. Światło laserowe zostało sprzęgnięte do światłowodu za pomocą soczewki CaF_2 ($f = 75 \text{ mm}$). Detekcja światła odbywała się przy pomocy detektora MCT (Vigo System S.A., PVI-4TE-8VPAC-1000F). W eksperymentach mierzony był czas dyfuzji powietrza (z atmosfery do światłowodu) i gazowej mieszanki absorbującej (z światłowodu do atmosfery). Oznaczało to, iż mierzony był wzrost sygnału optycznego i spadek absorpcji w czasie wymiany gazowej. W pierwszej części eksperymentu i pomiarów czasu wymiany gazowej bez mikrofabrykowanych otworów włókno było jednostronnie wklejone w komórkę gazową podłączoną do układu dystrybucji gazu. Umożliwiło to szybkie napełnienie światłowodu metodą nadciśnieniową mieszanką N_2O i N_2 . Koncentracja N_2O w głównej mieszance pomiarowej była na poziomie 500 ppmv co odpowiadało 74% absorpcji światła. Mieszanka została sporządzona przy pomocy komercyjnego mieszacza gazów (EnviroNics, 4000), z wykorzystaniem N_2 o stężeniu 100% oraz 1% mieszanki referencyjnej N_2O . Po napełnieniu światłowodu ciśnienie zostawało zrównane z ciśnieniem atmosferycznym, a następnie mierzony był czas dyfuzji powietrza i mieszanki N_2O . W drugiej części eksperymentu mierzony

był wpływ mikrofabrykowanych otworów w ARHCF na czas wymiany dyfuzyjnej gazów. W tym celu, przy pomocy femtosekundowego lasera (TruMicro 2000, Truumpf) wykonane zostały mikrootwory w strukturze zewnętrznego płaszcza [182]. Otwory zostały wykonane przez dr inż. Pawła Koziola w Laboratorium Mikroobróbki Laserowej, który jest jednym ze współautorów pracy powstałej na bazie niniejszego eksperymentu. Były one rozmieszczane w sekcjach, a w pojedynczej sekcji wykonywano 40 otworów o wymiarach $\sim 102 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$, odseparowanych od siebie o $\sim 500 \mu\text{m}$. Pojedyncza sekcja otworów miała długość $\sim 20 \text{mm}$, a te były rozmieszczone w $\sim 15 \text{cm}$ odstępach, tak aby światłowód podzielony był wlotami gazu na równe odcinki. Zdjęcia wykonanych otworów zostały zamieszczone na poniższym Rysunku [304]. Fabrykacja sekcji otworów zamiast pojedynczych dużych otworów o odpowiadającej im powierzchni, pozwalała ograniczyć możliwość mechanicznego uszkodzenia światłowodu, który stawał się łatwiejszy do złamania w obszarach obrabianych.



Rysunek 58. Zdjęcia SEM wykonanych otworów w strukturze [304]: (a) otwory z jednej sekcji, oddalone od siebie o $\sim 500 \mu\text{m}$, (b) zewnętrzna krawędź pojedynczego otworu, (c) wewnętrzna krawędź pojedynczego otworu. Stożkowatość kanału związana jest z metodą ich wykonania (ablacja laserowa) i kształtem skupionej wiązki laserowej która służyła do wykonania otworów.

ARHCF został wklejony w czwórnik gazowy (Swagelok) 1/16”), który podłączony był do układu dystrybucji gazu. Pozwalało to na wstępne napełnienie światłowodu wyżej wymienioną mieszkanką gazową N_2O i N_2 . Sekcje przed pomiarem były szczelnie zaklejone taśmą Blu-Tack®.

Symulacje dynamiki napełniania dyfuzyjnego światłowodu zostały wykonane w oprogramowaniu OpenFOAM, przy pomocy *solvera* scalarTransportFoam [330]. Jest to *solver* przeznaczony do modelowania nieściśliwych, konwekcyjno – dyfuzyjnych przepływów, wykorzystujący algorytm obliczający transport wartości skalarnej (koncentracji gazu) w zadanym polu skalarnym. Równanie transportu wykorzystywane do obliczeń przepływu konwekcyjno – dyfuzyjnego przyjmuje postać [331]:

$$\frac{\delta C}{\delta t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}C) - \nabla^2(DC) = 0 \quad (3.17)$$

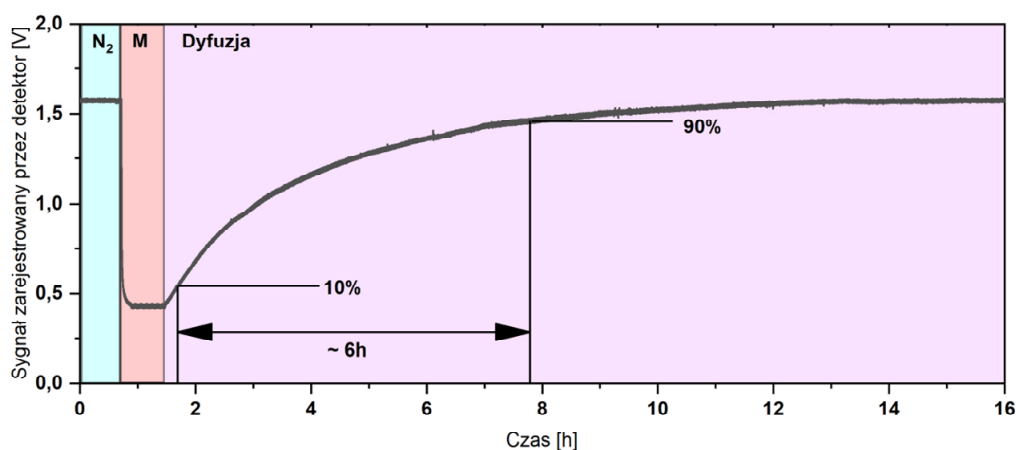
gdzie C – wartość skalarna koncentracji gazu, \mathbf{u} – pole stacjonarne prędkości gazu (dla wymiany czysto dyfuzyjnej = 0), D – współczynnik dyfuzji. Jak widać powyższe równanie transportu dla wymiany czysto dyfuzyjnej jest analogiczne do wzoru opisującego II prawa

Fick'a (wzór 3.3). Stąd też w powyższym modelu, dla wymiany czysto dyfuzyjnej, cała dynamika wymiany gazowej określona jest przez współczynnik dyfuzji. Współczynnik dyfuzji, jak wspomniano w sekcji 3.2 (wzór 3.4), określany jest na podstawie parametrów molekuł dyfundujących oraz warunków fizycznych panujących w trakcie wymiany gazów.

W przypadku dyfuzji jako model geometryczny wykorzystany został prosty model cylindryczny, gdyż średnica i kształt kanału w przypadku małych liczb Knudsen (Kn \ll 1) nie mają wpływu na czas czysto dyfuzyjnej wymiany gazowej [295]. Współczynnik dyfuzji (D), który określany jest przez użytkownika w parametrach *solvera*, obliczony został przy pomocy kalkulatora [332], wykorzystującego wzór wynikający z teorii Chapmana-Eskog (wzór 3.4 w sekcji 3.2).

3.5.3. Wpływ otworów na czas wymiany dyfuzyjnej gazów

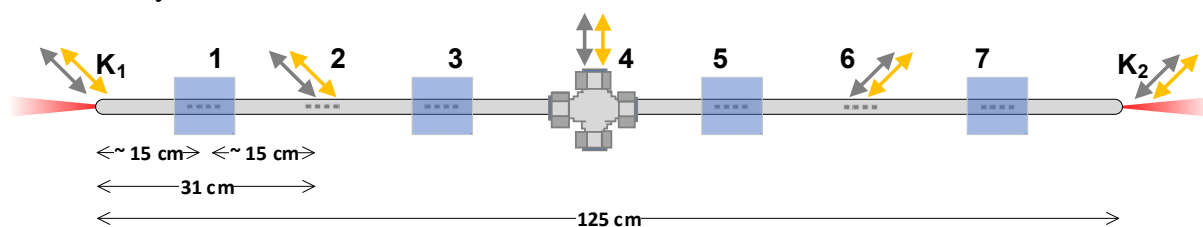
Pomiary rozpoczęte zostały od obserwacji dyfuzji w przypadku 1,25 – metrowego odcinka ARHCF bez mikrofabrykowanych otworów (pomiar kontrolny). Światłowód w pierwszym kroku był płukany czystym N₂ przez 300 sekund. Następnie napełniono go mieszkanką N₂O i N₂ o koncentracji 500 ppmv z nadciśnieniem 20 Torr względem ciśnienia atmosferycznego. Po ustabilizowaniu poziomu sygnału optycznego (światłowód całkowicie napełniony), ciśnienie zostawało zrównane do ciśnienia atmosferycznego, a następnie odłączano komórkę gazową od układu napełniania gazu, pozwalając na swobodną wymianę dyfuzyjną przez oba końca światłowodu. Mierzony wzrost sygnału optycznego skorelowany był ze zmniejszającym się poziomem koncentracji N₂O w ARHCF, który za sprawą dyfuzji stopniowo wypełniał się powietrzem atmosferycznym. Uzyskany czas napełniania (t_{nap}) został określony jako czas dyfuzji gazu od 10% do 90% końcowej koncentracji gazu dyfundującego do światłowodu (powietrza). Czas napełniania był na poziomie 361 min. Na Rysunku 59 przedstawiona została charakterystyka napełniania niemodyfikowanego ARHCF.



Rysunek 59. Profil napełniania 1,25-metrowego ARHCF metodą dyfuzyjną. W niebieskim polu zaznaczony został sygnał pochodzący z transmisji światła przez N₂ (brak absorpcji). Czerwonym oznaczony został proces napełniania światłowodu mieszkanką N₂ – N₂O (M). Różowy obszar to profil wymiany dyfuzyjnej gazów między strukturą

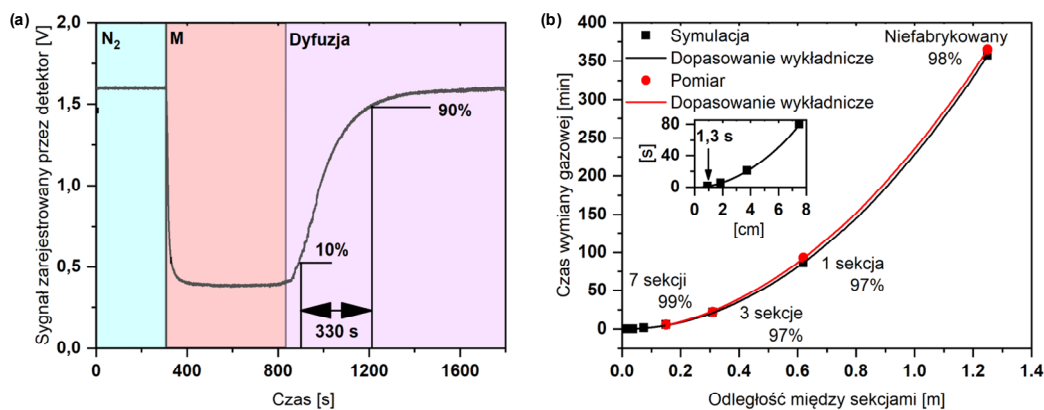
światłowodu wypełnioną mieszką N_2O a powietrzem atmosferycznym, odbywająca się przez otwarte końce włókna.

W kolejnej części eksperymentu wykonany został pomiar wpływu ilości mikrofabrykowanych otworów na czas napełniania ARHCF. W tym celu włókno napełniano gazem przy pomocy centralnego portu napełniania światłowodu wykonanego w oparciu o czwórnik Swagelok z zadaniem nadciśnieniem = 20 Torr, uprzednio płucząc go czystym N_2 . Po uzyskaniu stabilnego poziomu sygnału ciśnienie zrównywano do ciśnienia atmosferycznego (~ 760 Torr), a następnie odłączano go od układu dystrybucji gazu, pozwalając na dyfuzję N_2O i powietrza. W pierwszym pomiarze napełnianie odbywało się jedynie przy pomocy centralnej sekcji otworów będącej w środku komórki gazowej (4 na Rysunku 60) oraz otwartych końców światłowodu (K_1 i K_2). W kolejnych pomiarach natychmiast po odłączeniu światłowodu od układu dystrybucji gazu otwierano odpowiednią ilość sekcji mikrootworów zaklejonych taśmą Blu-Tack®, umożliwiając dodatkową wymianę dyfuzyjną przez mikrootwory.



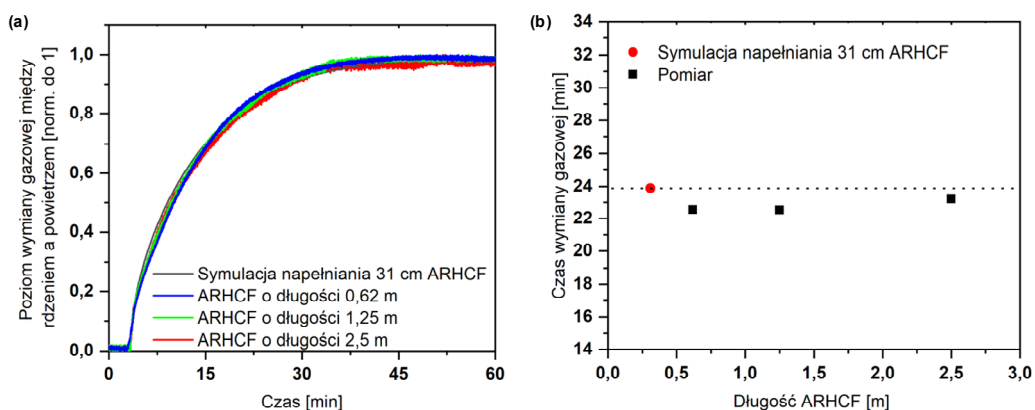
Rysunek 60. Schematyczne przedstawienie układu wykorzystującego 3 sekcje otworów (2, 4, 6) oraz końce światłowodu (K_1/K_2) do dyfuzyjnej wymiany gazów. Kolejne sekcje otworów były oddalone od siebie o ~15 cm. Niebieskie pola wskazują obszary taśmy blokującej wymianę dyfuzyjną, strzałki symbolizują wymianę gazową.

W przypadku światłowodu mikrofabrykowanego, dla wszystkich 7 otwartych sekcji (Rysunek 61 (a)), odseparowanych od siebie w odległości ~15 cm, zmierzony czas dyfuzyjnej wymiany gazowej (10% - 90%) był na poziomie ~5,5 min. W przypadku pośrednich pomiarów dla otwartej jednej (otwory centralne oraz wejście i wyjście światłowodu) i trzech sekcji, były one wybierane tak, aby odległość między otwartymi sekcjami otworów zmniejszała się o połowę (62,5 cm, 31 cm). Na Rysunku 61 (b) przedstawione zostały także uzyskane czasy napełniania w ramach obliczeń w oprogramowaniu OpenFOAM®. Jak przedstawiono na Rysunku 61 (b), wykorzystany model pozwolił na uzyskanie czasów napełniania zgodnych w przynajmniej 97% z czasami napełniania światłowodu uzyskanymi eksperymentalnie. Co więcej, symulacje wykazały, iż redukcja odległości rozmieszczenia sekcji otworów do 0,94 cm, pozwoliłaby na wymianę gazową w czasie na poziomie ~1,3 s.



Rysunek 61. (a) Pomiar napełniania dyfuzyjnego światłowodu, którego wszystkie sekcje otworów brały udział w wymianie gazowej. Niebieskim polem oznaczono sygnał pochodzący z transmisji światła przez ARHCF wypełniony N_2 (brak absorpcji). Czerwonym polem (M) oznaczono sygnał po napełnieniu światłowodu mieszanką N_2 i N_2O . Pole fioletowe opisuje procedurę wymiany gazowej (dyfuzji) powietrza i mieszanki pomiarowej. (b) Czasy napełniania włókna dla różnych ilości otwartych sekcji otworów wraz z czasami uzyskanymi w ramach symulacji numerycznej. We wstawce umieszczone zostały 4 dodatkowe czasy napełniania uzyskane numerycznie, pokazujące dalszą możliwą optymalizację czasu dyfuzji przy większym zagęszczeniu mikrofabrykowanych otworów.

Ostatnim z badanych aspektów był wpływ długości światłowodu na czas wymiany dyfuzyjnej przy jednakowej separacji sekcji otworów. Teoretycznie, sekcje otworów „dzielą” światłowód na niezależne odcinki pod względem napełniania ich gazem, zatem im mniejsza ich separacja tym – niezależnie od długości całego światłowodu – krótszy czas jego napełniania. W tym celu przeprowadzone zostały pomiary dla różnych długości mikrofabrykowanego ARHCF, którego sekcje otworów były odseparowane od siebie o ~ 15 cm. Ponownie wykonano sekcje składające się z 40 otworów o wymiarach $102 \times 12 \mu\text{m}$. Kolejne sekcje odseparowane były od siebie o 31 cm i wykonane zostały na 3 odcinkach ARHCF o długościach kolejno 2,5 m, 1,25 m oraz 0,62 m. Ze względu na zmianę poziomu absorpcji wynikającą z różnych dróg optycznych, pomiary wykonane zostały na przygotowanych w ramach prac mieszankach N_2O i N_2 o koncentracjach 1000 ppmv, 500 ppmv i 250 ppmv, tak aby absorpcja sygnału optycznego nie zmieniała się dla kolejnych długości włókna i była na poziomie $\sim 74\%$. Jak widać na Rysunku 62, czas napełniania światłowodu jest niemal niezmienny dla różnych długości ARHCF i był na poziomie ~ 23 min. Zgodność pomiarów i symulacji czasu napełniania odcinka ARHCF o długości 31 cm (ekwiwalent separacji otworów) była nie mniejsza niż 94 %.



Rysunek 62. (a) Profile napełniania ARHCF o różnej długości przy jednakowej (~31 cm) separacji sekcji otworów oraz symulacja napełniania światłowodu o długości 31 cm. (b) Porównanie uzyskanych czasów napełniania.

3.5.4. Wnioski

W zaprezentowanym eksperymencie wskazano możliwą optymalizację pasywnego napełniania ARHCF przez fabrykację mikrootworów w jego strukturze. Uzyskana redukcja czasu napełniania z 361 min do 5,5 min oznaczała 66-krotne przyspieszenie tej procedury. Jak pokazano na bazie wykonanych symulacji, odpowiednia redukcja odległości między sekcjami otworów (0,93 cm), mogłaby pozwolić na uzyskanie czasów wymiany gazowej poniżej 2 min, co jest czasem na poziomie pozwalającym na zastosowanie tego typu komórki w systemach wymagających krótkiego czasu odpowiedzi na zmianę koncentracji gazu. Poniżej przedstawiona została tabela z czasami napełniania dyfuzyjnego uzyskanego w przypadku HCF w innych zrealizowanych pracach.

Tabela 3. Czasy napełniania dyfuzyjnego w światłowodach HCF prezentowane w innych pracach [304].

Rodzaj HCF	Średnica rdzenia	Gaz	Długość światłowodu	Separacja między otworami/sekcjami otworów	Czas napełniania
HC-PBG [333]	10,9 μm	C_2H_2	230 cm	2 cm	40 s
HC-PBG [334]	10.5 μm	CH_4	7 cm	1 cm	3 s
PCF [335]	1,7 μm	C_2H_2	10 cm	10 cm	400 s
HC-PBG [336]	16 μm	CH_4	65 cm	5 cm	360 s
HC-PBG [302]	10 μm	CH_4	13,7 cm	13.7 cm	248 s
ARHCF [337]	56 μm	C_2H_2	74 cm	2 cm	44 s
ARHCF [304]					
powyższa praca	84 μm	N_2O	125 cm	15 cm	330 s

W badaniach pokazano stosowalność relatywnie prostego modelu opartego o II prawo Ficka do obliczania czasu napełniania czysto dyfuzyjnego ARHCF. Co więcej, symulacje wykonane

zostały w oprogramowaniu typu open-source (OpenFOAM®), pokazując możliwość stosowania łatwo dostępnych narzędzi do optymalizacji rozmieszczenia otworów dla mikrofabrykacji ARHCF. Badania zostały sfinansowane w ramach projektu: „Funkcjonalne światłowody mikrostrukturalne na zakres średniej podczerwieni do zastosowań w laserowych czujnikach gazów na potrzeby ochrony środowiska” z ramienia NCN (numer projektu: 2019/01/Y/ST7/00088).

3.6. Podsumowanie rozdziału

W rozdziale tym podsumowane zostały prace dotyczące wymiany gazowej indukowanej różnicą ciśnień w przypadku 14,73-metrowego bezwęzłowego ARHCF oraz dyfuzyjnego napełniania ARHCF.

Metoda nadciśnieniowa cechuje się wysoką prostotą implementacji przy jednocześnie możliwym do uzyskania krótkim czasie napełniania relatywnie długich odcinków ARHCF [24,290,307]. Co więcej, pozwala ona potencjalnie na produkcję niskoobjętościowych komórek absorpcyjnych, co może być przydatne na przykład przy badaniu gazów wybuchowych czy silnie toksycznych. Mikrofabrykowane ARHCF, choć obecnie trudne do otrzymania (wymagane zaawansowane zaplecze technologiczne do ich obróbki), w przyszłości za sprawą automatyzacji i optymalizacji procesu ich produkcji, mogą stać się świetną alternatywą do komórek wieloodbiciowych, niewymagającą dodatkowej instalacji do napełniania gazem.

Pierwsza ze zrealizowanych prac dotycząca napełniania światłowodów metodą nadciśnieniową była pierwszą na świecie opublikowaną pracą dotyczącą analizy dynamiki napełniania długich włókien ARHCF typu bezwęzłowego [307] w której wskazano potrzebę wykorzystywania dokładnych modeli geometrycznych do symulacji przepływów w tego typu strukturach. Była to także pierwsza opublikowana praca dotycząca napełniania ARHCF, w której wskazano wymóg wykorzystania ściślejszego modelu przepływów w celu poprawnego odtworzenia dynamiki napełniania długich odcinków ARHCF.

W dziedzinie napełniania dyfuzyjnego ARHCF przez mikrofabrykację otworów, zaprezentowana została pierwsza na świecie analiza skupiającą się na wpływie mikrofabrykacji otworów w strukturze bezwęzłowych ARHCF na czas napełniania włókna [304].

W obu pracach przeprowadzono pierwsze na świecie demonstracje wykorzystania darmowego oprogramowania OpenFOAM® do analizy przepływów w światłowodach z pustym rdzeniem. Wykorzystany pakiet obliczeniowy jest obiecującą alternatywą do komercyjnych pakietów obliczeniowych CFD, mogący w znaczny sposób ułatwić dostęp do narzędzi pozwalających na optymalizację procesu projektowania światłowodowych komórek absorpcyjnych do celów spektroskopowych przez badaczy z całego świata.

Podsumowując, zrealizowane badania jasno wskazują na możliwość dynamicznego napełniania światłowodów ARHCF gazem i modelowania dynamiki ich napełniania za pomocą metod obliczeniowych CFD, potwierdzając tym samym 3 tezę pracy.

4. Zastosowanie światłowodu antyrezonansowego z pustym rdzeniem w układach spektroskopowych

Głównym celem niniejszej pracy było pokazanie stosowalności ARHCF w różnych systemach spektroskopowych i wskazanie ich uniwersalności, zarówno pod względem możliwości wykorzystania ich wraz z różnego rodzaju technikami pomiarowymi, jak i pod względem wykorzystania ich właściwości spektralnych do detekcji gazów w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyniki prac eksperymentalnych związanych z implementacją ARHCF w układach spektroskopowych wykorzystujących trzy techniki pomiarowe wymienione w Rozdziale 2: 2f-WMS, LITES oraz CLaDS. Pokazano skonstruowane układy pomiarowe, techniki optymalizacji parametrów pracy układów oraz ich końcowe, kluczowe parametry związane z detekcją gazów. Przeprowadzono również porównanie otrzymanych parametrów do tych opublikowanych w literaturze.

4.1. Spektroskopia 2f-WMS

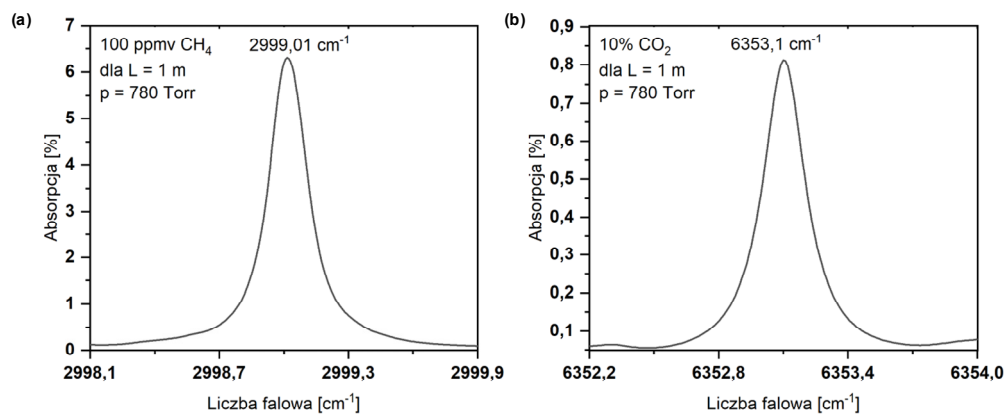
Pierwszą techniką wykorzystaną w ramach konstrukcji czułych układów przeznaczonych do detekcji śladowych stężeń gazów była technika 2f-WMS. W metodzie tej wprowadza się dodatkową szybką modulację długości emitowanej fali, co umożliwia detekcję składowych harmonicznych sygnału optycznego generowanych przy przejściu przez linię absorpcyjną gazu. Jak już wspomniano w rozdziale 2.4, dzięki modulacji sygnału optycznego z częstotliwością rzędu kiloherców, detekcja sygnału odbywa się poza zakresem silnego wpływu niskoczęstotliwościowego szumu różowego ($1/f$) występującego zazwyczaj przy wykorzystaniu źródeł promieniowania laserowego [338]. Dodatkowo, ze względu na to, iż amplituda sygnału 2f-WMS jest proporcjonalna do stężenia mierzonego gazu, detekcja w przypadku niskich koncentracji odbywa się poza zakresem wysokiej stałej składowej DC sygnału, pozwalając na relatywnie prostą interpretację uzyskanych wyników. W większości przypadków 2f-WMS cechuje się wyższymi uzyskiwanymi limitami detekcji względem dTDLAS, stąd też była ona wybrana jako pierwsza technika pomiarowa w czujnikach opracowywanych w niniejszym Rozdziale.

4.1.1. Układ do jednoczesnej, dwupasmowej detekcji CO₂ i CH₄ z wykorzystaniem techniki 2f-WMS

4.1.1.1. Wstęp

Jednym z podstawowych założeń niniejszej pracy jest pokazanie, iż ARHCF mogą konkurować z komórkami absorpcyjnymi w układach laserowej spektroskopii gazów. Jedną z cech komórek wieloodbiciowych jest możliwość ich implementacji w układach do detekcji wielu gazów w różnych zakresach spektralnych, od światła widzialnego po średnią podczerwień [339,340].

i długości emitowanej fali równej 1064,3 nm oraz diodę DFB emitującą światło laserowe o długości 1563 nm (QPhotonics, QDFBLD-1560-20), pracującą w temperaturze 28,2 °C, o mocy wyjściowej na poziomie ~20 mW. Dioda DFB będąca częścią układu DFG była podłączona do komercyjnego sterownika (Thorlabs, CLD1015), a ten został podłączony do drugiego generatora funkcyjnego (Tektronix, AFG3102C). Pozwalało to na modulację długości emitowanej fali jednego z dwóch źródeł biorących udział w generacji częstotliwości różnicowej, co umożliwiało przestrajanie końcowo emitowanego światła laserowego w zakresie średniej podczerwieni. Oba źródła użyte do DFG zostały wzmocnione za pomocą dwustopniowych wzmacniaczy światłowodowych (erbowego dla źródła 1563 nm oraz iterbowego dla 1064 nm), uzyskując w obu przypadkach moc wyjściową na poziomie ~1,2 W. W obu przypadkach, drugie stopnie wzmacniające, oparte na włóknach typu double-clad, były pompowane wielomodowymi diodami emitującymi światło o długości 976 nm o mocy na poziomie ~4 W.



Rysunek 64. Profile absorpcji CH₄ (100 ppmv) i CO₂ (10%) dla 1-metrowej drogi optycznej (L) dla p = 780 Torr, uzyskane na podstawie symulacji w HOTW [93,94]. Wymienione koncentracje gazów zostały wykorzystane w niniejszym eksperymencie do charakteryzacji układu.

Aby uzyskać optymalny stopień generacji częstotliwości różnicowej w zaprojektowanym źródle, należało wprowadzić obie wiązki do kryształu w odpowiedni sposób. Zakłada się, iż optymalny poziom konwersji jest możliwy do uzyskania, gdy długość Rayleigha skupionej wiązki jest równa połowie długości kryształu [341]. Dodatkowo obie skupione i wprowadzone do kryształu wiązki biorące udział w procesie DFG, powinny mieć zbliżone średnice przewężeń. Stąd też należało wykorzystać odpowiedni układ optyczny. Wstępne optymalne parametry soczewek (ogniskowe soczewek i odległość między nimi) zostały oszacowane przy pomocy darmowego programu reZonator [342].

Wiązka wychodząca ze wzmocnionego źródła 1064 nm została skolimowana za pomocą kolimatora światłowodowego, a jej średnica, zmierzona za pomocą profilometru (Thorlabs, BP209-VIS) wynosiła 2,1 mm. Następnie została skolimowana za pomocą soczewki BK-7 o ogniskowej $f = 250$ mm i wprowadzona do kryształu PPLN (Covesion Ltd, MOPO1-1.0-40) o długości 40 mm. Przewężenie wiązki było na poziomie ~170 μm, a szacowana długość Rayleigha była na poziomie 21,2 mm. W przypadku źródła 1562 nm, wiązka wychodząca z

kolimatora miała $\sim 7,5$ mm średnicy. Za pomocą zestawu dwóch soczewek (ZS na schemacie) została ona skolimowana do wiązki równoległej o średnicy $\sim 1,3$ mm. Następnie za pomocą soczewki BK-7 ($f = 125$ mm), wiązka została skupiona i wprowadzona do kryształu PPLN. Jej przewężenie było na poziomie ~ 200 μm , a szacowana długość Rayleigha była równa 20,5 mm. Następnie obie skupione wiązki zostawały współbieżnie ustawione przy pomocy zwierciadła dichroicznego, umożliwiając obserwację efektu DFG w wykorzystanym kryształ. Temperatura kryształu została ustawiona na 93,2 °C. Moc generowanej wiązki 3334 nm była na poziomie $\sim 0,5$ mW. Za kryształem PPLN umieszczona została płytką germanowa typu *wedge*, która pełniła dwie funkcje: odfiltrowywała promieniowanie z zakresu średniej podczerwieni od nieprzekonwertowanego sygnału optycznego przechodzącego przez kryształ PPLN, a dodatkowo, ustawiała współosiowo sygnał optyczny z diody DFB przeznaczonej do detekcji CO₂. Oba lasery zostały skupione za pomocą soczewek (3334 nm - CaF₂ o ogniskowej $f = 75$ mm, 1574 nm – BK7 o ogniskowej $f = 100$ mm), które pozwalały dopasować wiązki do apertury numerycznej światłowodu.

ARHCF użyty w tym układzie miał długość 1 m, a jego parametry zostały opisane w Rozdziale 3.4.3. Komórka gazowa w przypadku tego układu, umieszczona była na wyjściu światłowodu, posiadała jeden port wejściowy gazu, służący do napełniania układu mierzoną mieszkanką i została wydrukowana na drukarce 3D. Jest ona przedstawiona na Rysunku 65. Komórka została podłączona do układu dystrybucji gazu, który pozwalał na ustawienie odpowiedniego poziomu ciśnienia gazu i zmianę wykorzystywanego gazu. W trakcie testów, maksymalne ciśnienie, które było możliwe do ustawienia dla tej wersji komórki, bez zauważalnych jej uszkodzeń czy wycieków gazów, było na poziomie ~ 1875 Torr. Od strony wyjścia światłowodu, komórka była zamknięta poprzez użycie odpowiedniego okna optycznego typu *wedge* wykonanego z CaF₂, który umożliwiał transmisję obu wiązek pomiarowych.



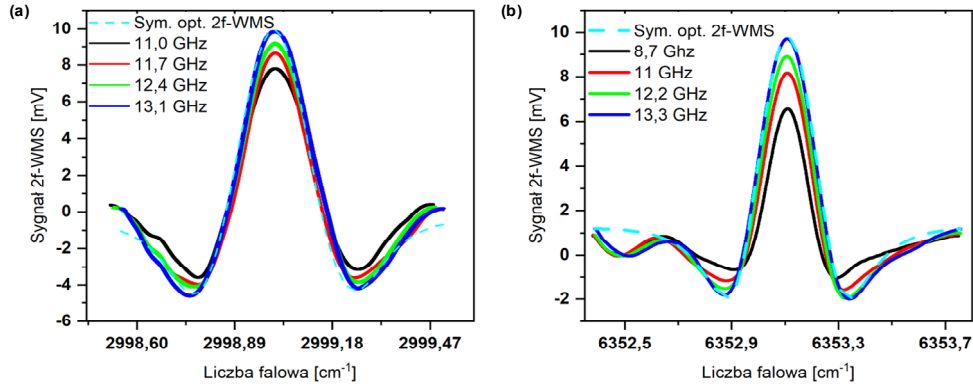
Rysunek 65. Komórka gazowa umożliwiająca napełnienie ARHCF mieszkanką pomiarową [208]. Była to pierwsza z opracowanych wersji komórki gazowej wykonana na drukarce 3D.

Za ARHCF, obie wiązki zostały skolimowane za pomocą pojedynczej soczewki, następnie odseparowywane za pomocą płytki germanowej, a na końcu skupione na detektorach odpowiadających ich zakresom spektralnym za pomocą soczewek – kolejno CaF₂ ($f = 25,4$ mm) z pokryciem na średnią podczerwień w przypadku sygnału CH₄ i N-BK7 ($f = 25,4$ mm) z pokryciem na bliską podczerwień dla wiązki mierzącej CO₂. W przypadku pierwszej z nich, do detekcji sygnału wykorzystano detektor MCT (Vigo System S.A.,

PVI-4TE-8VPAC-1000F.) dla drugiej był to detektor bazujący na fotodiodzie InGaAs (Thorlabs, PDA10DT). Oba detektory podłączone zostały do dwóch jednakowych wzmacniaczy fazoczułych (Stanford Research System, SR830), pozwalając na niezależną analizę składowych harmonicznym modulowanych sygnałów optycznych. Wyjścia sygnałowe wzmacniaczy podłączone zostały do układu akwizycji danych (National Instruments, USB-4432) co pozwalało na rejestrację i analizę danych na komputerze laboratoryjnym.

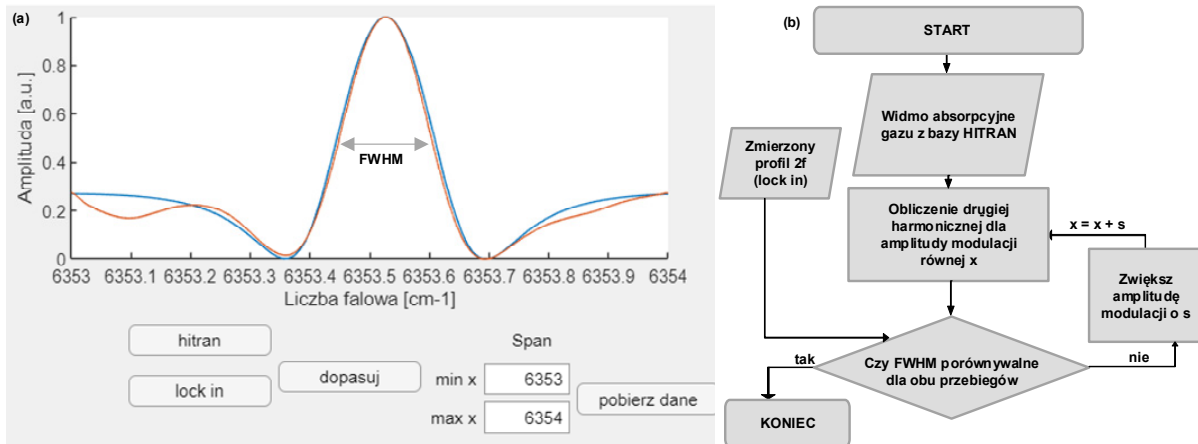
4.1.1.3. Charakteryzacja układu

Pierwszym krokiem do uzyskania optymalnej odpowiedzi układu było ustalenie odpowiednich parametrów modulacji wiązek pomiarowych, to jest optymalnej częstotliwości i głębokości modulacji dla danego gazu. W pierwszym kroku wykonano optymalizację częstotliwości modulacji. Poprzez zmiany częstotliwości modulacji obu wiązek (niezależnie), obserwowano zmiany poziomu mierzonego sygnału 2f-WMS dla mieszanki gazowej CO₂ o koncentracji 10% i CH₄ o koncentracji 100 ppmv (rozrzedzone czystym N₂) z użyciem niewielkiej, zgrubnie wybranej głębokości modulacji. Pozwoliło to na określenie optymalnych częstotliwości modulacji na poziomie $f_1 = 1,0$ kHz oraz $f_2 = 2,1$ kHz kolejno dla CH₄ i CO₂. Ustawienie stałej czasowej i filtra dolnoprzepustowego wzmacniacza fazoczułego podczas optymalizacji parametrów to kolejno 10 ms i 18 dB/oct. W następnym kroku wykonano optymalizację głębokości modulacji. W metodzie 2f-WMS przyjmuje się, iż optymalna głębokość modulacji powinna być na poziomie około $\sim 2,2$ FWHM linii absorpcyjnej [343]. Najprostszą metodą na określenie optymalnej głębokości modulacji jest – jak w przypadku częstotliwości – określenie wartości głębokości modulacji, dla której amplituda sygnału 2f-WMS jest maksymalna. Przeprowadzony został więc pomiar zależności głębokości modulacji do uzyskanej amplitudy sygnału 2f-WMS, co pozwoliło na określenie optymalnych parametrów pracy układu dla obu mierzonych gazów (Rysunek 66). Zmiany zarówno częstotliwości jak i głębokości modulacji w przypadku tego eksperymentu zostawały wykonane manualnie przez krokową zmianę parametrów ustawionych na generatorach funkcyjnych (częstotliwości sygnału sinusoidalnego i jego amplitudy) sterujących źródłami laserowymi. Procedura optymalizacji parametrów pracy w późniejszych eksperymentach została zmodernizowana o częściową jej automatyzację i wyznaczenie dokładnych charakterystyk poziomu sygnału do parametrów modulacji.



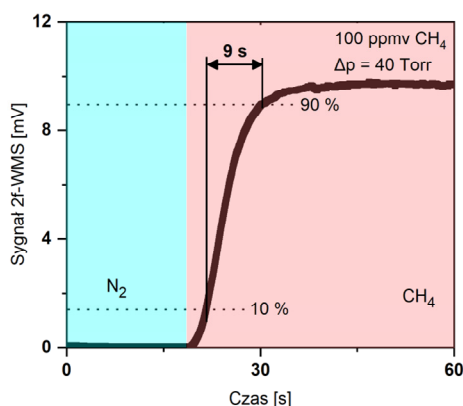
Rysunek 66. Profile sygnału 2f-WMS absorpcji 100 ppmv CH₄ i 10% CO₂ dla wybranych głębokości modulacji wraz z zamodelowanym w oprogramowaniu MATLAB profilem 2f-WMS linii absorpcyjnej zasymulowanej na podstawie bazy danych HITRAN (sym. opt. 2f-WMS). Pomiary wykonano dla $p_{we} = 800$ Torr.

Dodatkowo, jak zostało to wspomniane w części teoretycznej, napisano oprogramowanie w języku MATLAB (wraz z GUI utworzonym w module App Designer) przeznaczone do symulacji optymalnego profilu 2f linii absorpcyjnej badanego gazu. Oprogramowanie wykorzystywało linię absorpcyjną odtworzoną na podstawie danych z bazy HITRAN oraz profil 2f uzyskany w pomiarze eksperymentalnym do iteracyjnego dopasowania symulowanej głębokości modulacji sinusoidalnej, pozwalającej na jak najdokładniejsze odtworzenie optymalnego profilu 2f względem danych eksperymentalnych. Oprogramowanie to zostało wykorzystane także w późniejszych eksperymentach i pozwalało na dodatkową weryfikację poprawności ustawionych parametrów modulacji lasera. Poniżej przedstawione zostało GUI programu (Rysunek 67 (a)) oraz schemat blokowy jego działania (Rysunek 67 (b)).



Rysunek 67. (a) GUI napisanego programu służącego do zasymulowania i dopasowania widma 2f do pomiaru rzeczywistego. Program wykorzystywał skrypt copyUIAxes [344] do eksportu danych po dopasowaniu. (b) Schemat blokowy działania programu. Program na podstawie porównania szerokości zasymulowanej linii 2f-WMS i zmierzonej określa, czy dopasowanie jest poprawne. Porównanie przeprowadzane było na przebiegach normowanych do 1 ze względu na różnicę w jednostkach (sygnał 2f mierzony był sygnałem elektrycznym, przebiegi z bazy HITRAN były wyrażone w poziomie absorpcji). W przypadku zbyt dużej rozbieżności między symulacją a pomiarem (tolerancja określona przez użytkownika wewnątrz kodu), amplituda symulowanej modulacji była zwiększana o stałą s , a procedura obliczenia drugiej harmonicznej linii była przeprowadzana ponownie.

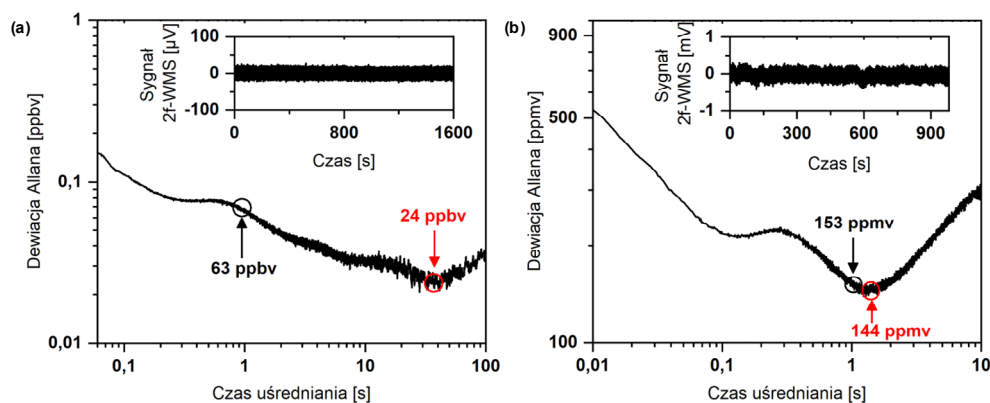
Zmierzony został także czas napełniania światłowodu w przypadku referencyjnego stężenia CH₄ na poziomie 100 ppmv. Procedura napełniania w przypadku tego eksperymentu polegała na wstępnym wypłukaniu światłowodu czystym N₂ z nadciśnieniem na poziomie 1200 Torr. Po przepłukaniu układu, podłączona została mieszanka pomiarowa, a ciśnienie na zaworze wejściowym komórki ustawiano na 800 Torr. Następnie zawór otwarto i zarejestrowano zmianę amplitudy sygnału 2f-WMS ($f_{\text{mod}} = 1$ kHz, brak rampy piłokształtnej f_{ramp}). Zmiana sygnału z poziomu 10% do 90% końcowego sygnału ustalonego, była uznawana jako czas napełniania światłowodu. Jak pokazano na Rysunku 68, na podstawie pomiarów określony został czas napełniania włókna na poziomie około ~ 9 s. Powyższa procedura napełniania światłowodu stosowana była w przypadku każdego z pomiarów występujących w tym eksperymencie.



Rysunek 68. Profil napełniania ARHCF mierzonym gazem (wykonany dla 100 ppmv CH₄). Ciśnienie na wejściu światłowodu $p_{\text{wej}} = 800$ Torr.

4.1.1.4. Limity detekcji

Oszacowanie maksymalnej zdolności detekcyjnej układu dla obu mierzonych gazów zostało oparte na analizie dewiacji Allana, która została opisana w Sekcji 2.2.1. W pierwszym kroku wykonany zostaje pomiar mieszanki referencyjnej, pozwalający na kalibrację układu, czyli uzyskanie informacji o tym, jaki poziom sygnału rejestrowanego odpowiada zadanej koncentracji (wykonany w poprzedniej sekcji). Następnie zarejestrowano szum długoterminowy układu, w którym ARHCF jest wypełniony gazem neutralnym (N₂ firmy Air Liquide 5 klasy czystości, czyli na poziomie 99,999%) a oba źródła pracują z zadanymi optymalnymi ustawieniami modulacji dla odpowiadających im gazów. Pomiar wykonany został przy nadciśnieniu od strony komórki wejściowej $p_{\text{wej}} = 800$ Torr ($\Delta p = 40$ Torr). Na podstawie zarejestrowanych przebiegów, wyznaczone zostały dewiacje Allana dla rosnącego czasu uśredniania (Rysunek 66). Pozwoliło to na określenie MDL i NEA układu dla optymalnego czasu uśredniania. Stała czasowa wzmacniacza fazoczułego podczas pomiarów szumu była ustawiona na 1 ms, a ustawienie filtra dolnoprzepustowego na 18 dB/oct.



Rysunek 69. Wyznaczone dewiacje Allana dla CH₄ (a) i CO₂ w zaprojektowanym układzie detekcji. We wstawkach zamieszczone zostały przebiegi długoterminowego szumu zmierzonego obydwoma detektorami.

W przypadku tego eksperymentu, na bazie ponad 10-minutowych pomiarów szumów dla CH₄ i CO₂, MDL czujnika było kolejno na poziomie 24 ppbv i 144 ppmv przy czasach uśredniania rzędu 40 s i 1,5 s. Odpowiadało to NEA na poziomie $1,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ i $1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ kolejno dla CH₄ i CO₂. Widocznie krótszy możliwy czas uśredniania sygnału w przypadku detekcji CO₂ był prawdopodobnie spowodowany tym, iż włókno zostało zaprojektowane do pracy głównie w 1 oknie transmisyjnym ($\sim 3,3 \mu\text{m}$) i to w tym zakresie wspierało jednomodową transmisję światła. Możliwe wzbudzenie modów wyższego rzędu sprzęgniętej wiązki mogło powodować interferencję międzymodową, wpływającą na charakterystykę szumową układu.

4.1.1.5. Wnioski

W eksperymencie potwierdzono, że ARHCF mogą być z powodzeniem wykorzystywane do szerokopasmowej detekcji gazów. Zrealizowany został jednoczesny pomiar stężenia CO₂ i CH₄ w dwóch różnych zakresach spektralnych (kolejno bliskiej i średniej podczerwieni) stosując technikę 2f-WMS. Czas napełniania włókna był na poziomie 9 s. Optymalny czas uśredniania próbek dla CH₄ był na poziomie 40 s. Procedura napełniania układu przebiegała więc w czasie możliwym do zaakceptowania w zastosowaniach pozalaboratoryjnych i nie jest ona głównym parametrem determinującym czas odpowiedzi czujnika. Wykorzystanie 2 okna transmisyjnego, nieoptymalizowanego pod względem jednomodowego prowadzenia światła o długości fali $1,57 \mu\text{m}$, ograniczyło możliwy do uzyskania czas uśredniania dla pomiaru CO₂ do 1 sekundy. Mimo to czujnik cechował się wysoką zdolnością detekcyjną także w przypadku pomiaru CO₂. Uzyskane MDL (CH₄ – 24 ppbv i CO₂ – 144 ppmv) i NEA (CH₄ – $1,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ i CO₂ – $1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$) były na lepszym poziomie niż w innych zaprezentowanych układach wykorzystujących technikę 2f-WMS/dTDLAS i światłowody z pustym rdzeniem w roli komórek absorpcyjnych [184,345–347]. Tabela porównawcza wyników literaturowych i eksperymentalnych znajduje się w podsumowaniu sekcji 2f-WMS. Praca, w której przedstawiono zaprezentowane wyniki [208] była pierwszą na świecie publikacją dotyczącą dwupasmowej detekcji gazów w ARHCF za pomocą techniki 2f-WMS.

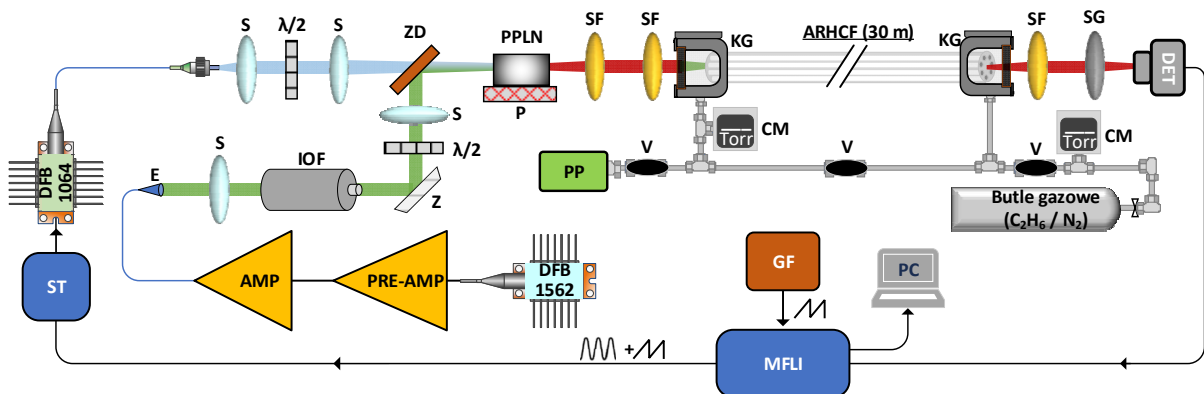
4.1.2. Detekcja C₂H₆ w 30-metrowym odcinku ARHCF przy pomocy metody 2f-WMS

4.1.2.1. Wstęp

Technika 2f-WMS została także wykorzystana do realizacji pracy dotyczącej detekcji etanu (C₂H₆) z wykorzystaniem włókna o długości odpowiadającej drogom optycznym uzyskiwanym w komercyjnie dostępnych MPC. W tym celu wykorzystany został ARHCF o długości 30 metrów, tego samego typu co włókno wykorzystane w poprzednim opisywanym eksperymencie dotyczącym detekcji 2f-WMS. Celem badań było pokazanie, iż układ wykorzystujący połączenie ARHCF i metodę 2f-WMS może z powodzeniem konkurować pod względem detekcyjności z układami opartymi o MPC i może być z powodzeniem wykorzystany do spektroskopii gazów w średniej podczerwieni.

4.1.2.2. Układ eksperymentalny

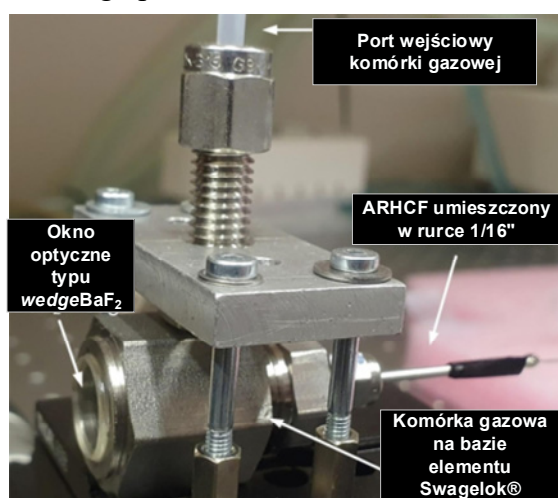
Poniżej zamieszczony został schemat układu pomiarowego wykorzystanego w eksperymencie.



Rysunek 70. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego do detekcji C₂H₆ metodą 2f-WMS. DFB – dioda laserowa DFB, Pre-amp – przedwzmacniacz, AMP – wzmacniacz światłowodowy, ST – sterownik lasera E – end-cap, S – soczewka, IOF – izolator Faradaya, Z – zwierciadło, ZD – zwierciadło dichroiczne, P – moduł grzewczy PPLN, SF – soczewka fluorkowa, KG – komórka gazowa, PP – pompa próżniowa, V – zawór, SG – soczewka germanowa, CM – ciśnieniomierz, DET – detektor, MFLI – wzmacniacz fazoczuły MFLI, GF – generator funkcyjny.

W układzie jako źródło światła wykorzystano układ DFG generujący światło w zakresie bliskiej podczerwieni (3,3 μm). Bazowało ono na przestrajalnej diodzie DFB emitującej światło o długości fali 1562,1 nm oraz diodzie DFB emitującej światło o długości fali 1064 nm, która została podłączona do II-stopniowego iterbowego wzmacniacza światłowodowego. Moc wyjściowa pierwszego źródła była na poziomie 8 mW, a drugiego po wzmocnieniu była na poziomie ~ 2,3 W. Obie diody DFB były typu utrzymującego polaryzację (ang. polarization-maintaining – PM) i sterowane były za pomocą sterowników laserowych (Thorlabs, CLD1015). Temperatury diod DFB były ustawione kolejno na poziomie 26,12 °C (1,56 μm) i 31,78 °C

(1,06 μm). Za pomocą zestawu optyki objętościowej obie wiązki zostały sprzęgnięte do kryształu PPLN o długości 40 mm (Covesion Ltd, MOPO1-1.0-40). Aby uzyskać maksymalną sprawność procesu generacji częstotliwości różnicowej, wykorzystano *period* kryształu o stałej 30,49 μm . Temperatura kryształu ustawiona została za pomocą modułu kontroli temperatury na poziomie 91,7 $^{\circ}\text{C}$. Pozwoliło to na generację 6,5 μW mocy optycznej wiązki DFG, o długości fali 3336,9 nm (2996,8 cm^{-1}). Następnie za pomocą dwóch soczewek CaF_2 , światło zostało skolimowane i sprzęgnięte do ARHCF. Obie strony włókna zostały umieszczone w komórkach gazowych, wykonanych na potrzeby tego eksperymentu, które wyposażone były w okno optyczne typu *wedge*, wykonane z fluorku baru (BaF_2). Były to komórki bez portów płukania, a procedura napełniania opierała się na cyklu kilkukrotnego odsysania gazu za pomocą podciśnienia i napełnienia komórki nadciśnieniowo. Pozwalało to na pozbycie się pozostałości mieszanki gazowej z poprzedniego pomiaru.

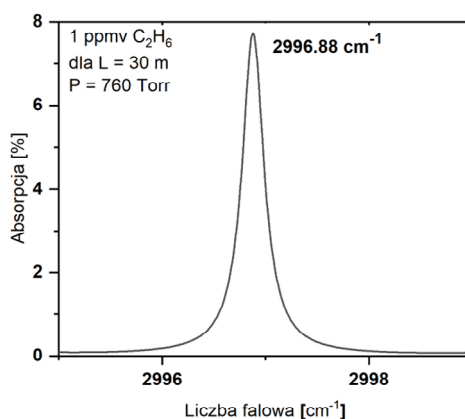


Rysunek 71. Komórka gazowa wykorzystana w eksperymentach bazująca na włóknie ARHCF o długości 30 m [24]. Ze względu na wklejenie elementów na stałe za pomocą kleju do uszczelnień próżniowych, były one przystosowane do pracy w podciśnieniu.

Za wyjściową komórką umieszczono soczewkę CaF_2 i germanową (Ge). Pierwsza z nich służyła do kolimacji wiązki wyjściowej, a druga do skupienia jej na detektorze MCT (VIGO System, PVI-3TE-4), przy okazji służąc jako absorber resztkowego, nieprzekonwertowanego promieniowania ze źródła pompującego (1,06 μm) i zasiewającego (1,56 μm). Detektor podłączony był do wzmacniacza fazoczułego (Zurich Instruments, MFLI), który podłączony do komputera, odpowiadał za demodulację sygnału i akwizycję danych. Aby możliwe było zastosowanie techniki 2f-WMS, sterownik diody zasiewającej DFG, był podłączony do generatora funkcyjnego sygnału, który umożliwiał przestrajanie długości emitowanej fali. Dodatkowy sygnał synchronizacyjny z generatora o częstotliwości modulacji diody był podłączony do wzmacniacza fazoczułego, pozwalając na demodulację sygnału z częstotliwością $2 \times f_{\text{mod}}$.

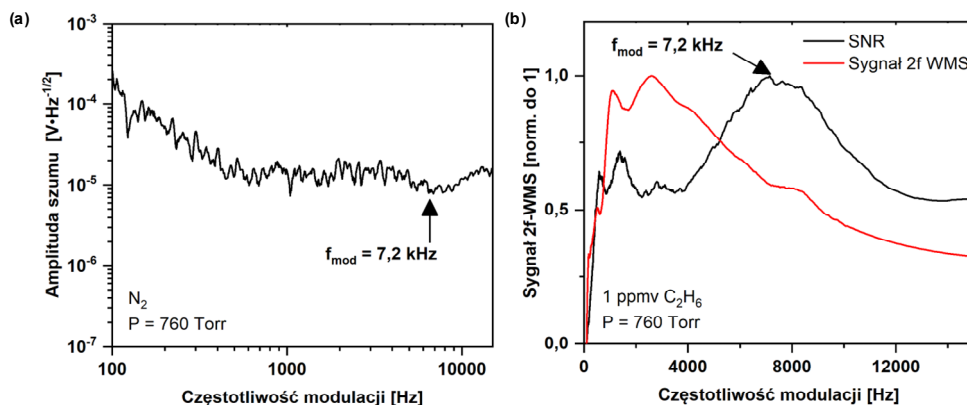
4.1.2.3. Wstępna parametryzacja układu

Dobranie parametrów pracy układu rozpoczęło się od określenia optymalnej głębokości i częstotliwości modulacji sygnału optycznego. Do wstępnych pomiarów wykorzystano N₂ oraz mieszaną C₂H₆ i N₂, w której stężenie C₂H₆ było na poziomie 1 ppmv. Przy 30-metrach drogi optycznej i ciśnieniu = 760 Torr (ciśnienie atmosferyczne), odpowiadało to absorpcji światła o długości fali = 3336,9 nm (2996,88 cm⁻¹) na poziomie 7,8%. Profil linii absorpcyjnej dla wymienionych parametrów zawarty został na Rysunku 72.



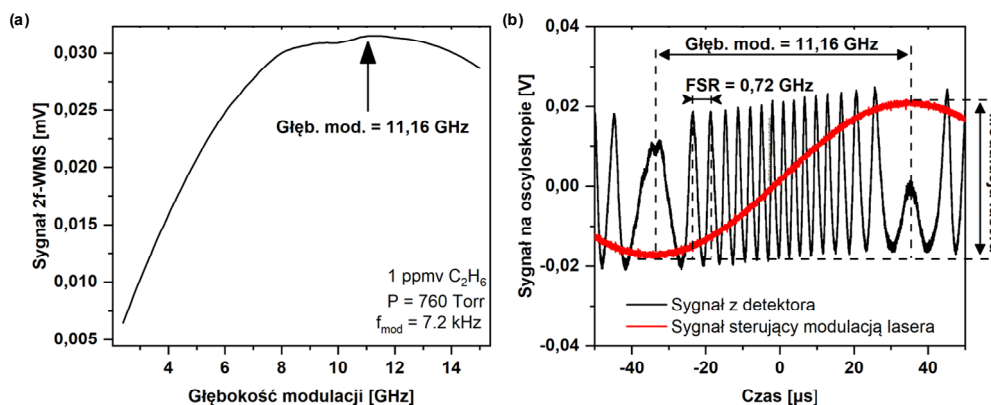
Rysunek 72. Profil absorpcji dla 1 ppmv C₂H₆ w ciśnieniu atmosferycznym dla 30-metrów drogi optycznej uzyskany na podstawie symulacji w HOTW [93,94].

Długość fali źródła laserowego została ustawiona zgodnie z środkiem linii absorpcyjnej gazu. Ustalona została wstępna częstotliwość i głębokość modulacji diody 1,56 μm, pozwalająca na detekcję pewnego nieoptymalnego poziomu sygnału 2f-WMS. Następnie przeprowadzona została optymalizacja parametrów modulacji lasera. Układ został w pierwszym kroku napełniony czystym N₂. Przeprowadzono skan częstotliwości modulacji w zakresie 100 Hz – 15 kHz (1000 punktów pomiarowych na skan) przy stałej głębokości modulacji, wykorzystując wbudowaną funkcję wzmacniacza fazoczułego MLFI. Pozwoliło to na określenie zakresu pracy, w którym generowany szum układu był najniższy (Rysunek 73 (a)). Następnie ARHCF pełniący rolę komórki absorpcyjnej został ponownie napełniony mieszaną 1 ppmv C₂H₆ co pozwoliło na rejestrację poziomu sygnału 2f-WMS w wyżej wymienionym zakresie częstotliwości modulacji. Na podstawie porównania charakterystyki szumowej i poziomu sygnału dla całego zakresu mierzonej częstotliwości modulacji, możliwe było określenie optymalnego punktu pracy, w którym SNR był najwyższy. Jak pokazano na Rysunku 73 (b), uzyskana optymalna częstotliwość modulacji wynosiła $f_{\text{mod}} = 7,2$ kHz.



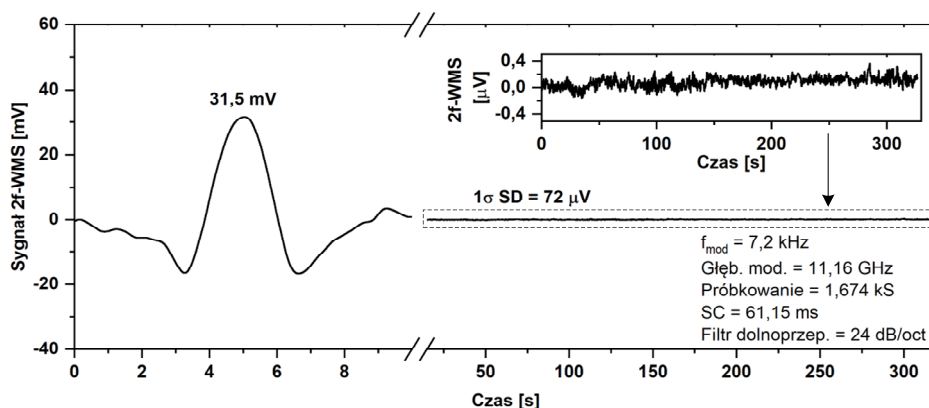
Rysunek 73. Wyznaczenie optymalnej częstotliwości modulacji lasera. Na wykresie (a) przedstawiono odpowiedź szumową układu napełnionego gazem neutralnym (brak absorpcji), na (b) pokazano odpowiedź 2f-WMS układu wypełnionego mieszkanką 1 ppmv C_2H_6 oraz uzyskiwane SNR w zależności od częstotliwości modulacji.

Następnie określono optymalną głębokość modulacji. Ponownie wykorzystano możliwość skanowania parametrów modulacji sygnału przy użyciu wyjścia sygnałowego wzmacniacza fazoczułego. Częstotliwość modulacji została ustawiona na optymalne $f_{mod} = 7,2$ kHz, po czym, jak pokazano na Rysunku 74 (a), wykonany został skan głębokości modulacji lasera w zakresie amplitudy napięcia sterującego od 40 mV do 250 mV (100 punktów pomiarowych na skan). Aby przeliczyć zakres zmian amplitudy modulacji wyrażony w napięciu sterującym sterownikiem lasera na głębokość modulacji w częstotliwości światła, wykorzystano precyzyjny etalon (LightMachinery, OP-5483–50.8) o długości 50,8 mm. Jego zakres swobodnej dyspersji (ang. free spectral range - FSR) dla długości fali 3336,9 nm wynosił 0,72 GHz. Przepuszczając zmodulowany spektralnie sygnał optyczny przez etalon, uzyskany zostaje przebieg prążków odseparowanych od siebie o FSR. Ich liczba przemnożona przez FSR pozwala na dokładne określenie amplitudy modulacji, która w tym wypadku wynosiła 11,16 GHz (oznaczana jako głęb. mod.). Pomiar przedstawiono na Rysunku 74 (b).



Rysunek 74. Wyznaczenie optymalnej głębokości modulacji lasera. Na wykresie (a) przedstawiono odpowiedź amplitudową układu napełnionego 1 ppmv CH_4 w zależności od głębokości modulacji długości fali lasera pomiarowego. Wykres (b) przedstawia metodę pozwalającą na dokładne określenie głębokości modulacji lasera, bazującą na dodaniu dobrze scharakteryzowanego etalonu do układu. Przez transmisję sinusoidalnie modulowanego spektralnie sygnału optycznego, generowane są prążki interferencyjne, oddalone od siebie o FSR etalonu.

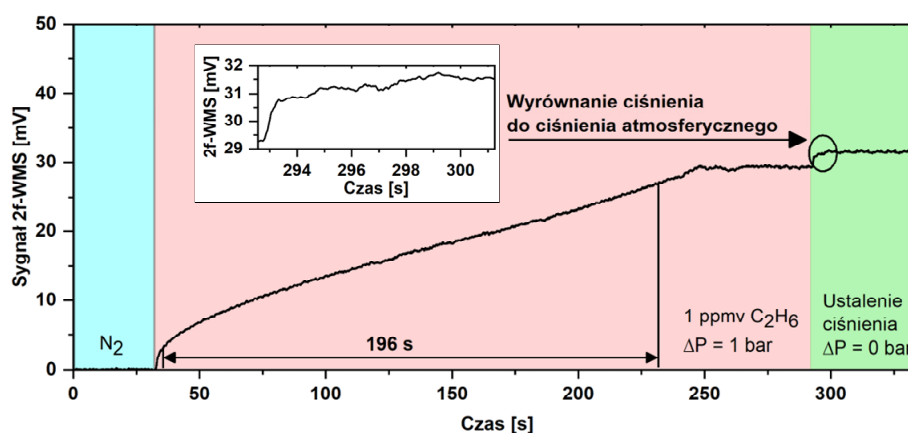
Ostatnim krokiem charakteryzacji układu było wstępne określenie detekcyjności czujnika na podstawie sygnału uzyskanego z wykorzystaniem mieszanki referencyjnej (1 ppmv C₂H₆) i pomiaru charakterystyki szumowej, a wynik procedury przedstawiono na Rysunku 75. Ustawione zostały optymalne parametry sinusoidalnej modulacji długości fali ($f_{\text{mod}} = 7,6 \text{ kHz}$ i głęb. mod. = 11,2 GHz), które pozostały niezmiennie do końca tego eksperymentu. Do sygnału sterującego diodą 1,56 μm , dodany został wolny (0,1 Hz) sygnał piłokształtny, umożliwiającą skan całej linii absorpcyjnej gazu. Stała czasowa, filtr dolnoprzepustowy i próbkowanie wzmacniacza zostały ustawione kolejno na poziomie 61,15 ms, 24 dB/oct, 1,674 kS/s. Podczas rejestracji sygnału, ciśnienie w układzie było na poziomie 760 Torr. Amplituda sygnału wyniosła 31,5 mV. Następnie po zarejestrowaniu całego kształtu sygnału 2f-WMS pochodzącego od linii absorpcyjnej, układ został wypłukany i napełniony N₂. Powrócono do modulacji sinusoidalnej bez długoterminowej rampy, i zarejestrowano 5-min charakterystyki szumowej układu po wyrównaniu ciśnienia w światłowodzie do poziomu 760 Torr. Na podstawie uzyskanego sygnału obliczone zostało odchylenie standardowe szumu (1σ), które wyniosło 72 μV . SNR układu przy pomiarze 1 ppmv etanu w ciśnieniu atmosferycznym (760 Torr), wynosił 437,5, co oznaczało, że MDL w tym punkcie pracy był na poziomie 2,3 ppbv dla pomiaru bez dodatkowego uśredniania próbek.



Rysunek 75. Wstępne określenie detekcyjności układu na podstawie amplitudy sygnału pochodzącego z pomiaru mieszanki referencyjnej 1 ppmv C₂H₆ oraz ~ 5 minutowego pomiaru szumu układu wypełnionego N₂ (szum przedstawiony we wstawce).

4.1.2.4. Czas napełniania

Procedura napełniania ARHCF w tym eksperymencie została zmodyfikowana względem procedury opisywanej w rozdziale 3.6 oraz we wcześniej przedstawionych eksperymentach. Obustronnie zamknięty komórkami gazowymi ARHCF, był w pierwszym kroku odsysany z gazu z poprzedniego pomiaru przy pomocy pompy próżniowej do momentu uzyskania podciśnienia równego 5,3 Torr. Następnie docelowa mieszanka pomiarowa zostawała podawana z nadciśnieniem od strony komórki wejściowej. W przypadku wykorzystania różnicy ciśnień na poziomie 2 bar (ciśnienie ustawione przy zaworze komórki wejściowej $p_{wej} = 2$ bar, ciśnienie w układzie i komórce wyjściowej przed procedurą napełniania $p_{wyj} = 5,3$ Torr), czas napełniania światłowodu był na poziomie ~ 196 s. Dodatkowo, ciśnieniowe poszerzenie linii absorpcyjnej opisane w sekcji 1.4, wpływa na sygnał 2f-WMS, ze względu zarówno na zmianę poziomu absorpcji w funkcji ciśnienia jak i ze względu na zmianę optymalnej głębokości modulacji dla szerszej linii absorpcyjnej. Stąd też optymalne warunki pracy czujnika były wyznaczane dla ciśnienia atmosferycznego (1,06 bar – 760 Torr). Po przeprowadzeniu procedury napełniania, ciśnienie w układzie było więc zrównywane do ciśnienia atmosferycznego, wpływając tym samym na poziom sygnału 2f-WMS. Czas wyrównywania ciśnienia w układzie był na poziomie ~ 8 s, co oznacza, iż końcowy czas pełnej procedury napełniania był na poziomie ~ 204 s. Uzyskany sygnał 2f-WMS pokazujący dynamikę napełniania włókna oraz stabilizacji ciśnienia, zamieszczony został na Rysunku 76.

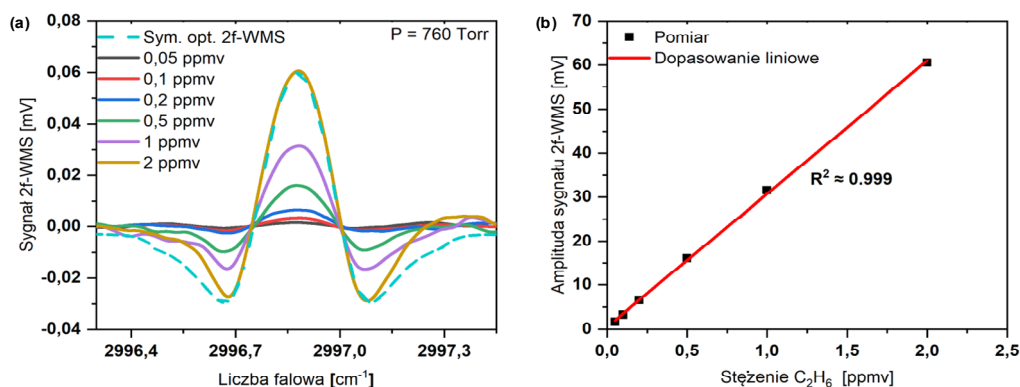


Rysunek 76. Profil napełniania 30-metrowego odcinka ARHCF mieszanką 1 ppmv C₂H₆. We wstawce zaznaczony został przebieg wyrównywania ciśnienia w światłowodzie, trwający ~ 8 sekund.

4.1.2.5. Liniowość czujnika

Po określeniu optymalnych parametrów pracy układu przeprowadzono charakteryzację jego liniowości. W tym celu wykorzystano kilka różnych koncentracji C₂H₆, w zakresie od 50 ppbv do 2 ppmv. Mieszanki uzyskano, wykorzystując komercyjny mieszacz gazów (Environics, 4000), przy pomocy którego rozrzedzano czystym N₂ referencyjną mieszankę 2 ppmv C₂H₆. Przed pomiarem sygnału pochodzącego z każdej kolejnej koncentracji C₂H₆, komórka ARHCF była płukana czystym N₂. W trakcie każdego z pomiarów, ciśnienie w światłowodzie było ustalane na 760 Torr. Podczas pomiarów do sygnału sterującego dodany został sygnał

piłokształtny pozwalający na zarejestrowanie całych przebiegów 2f-WMS dla kolejnych koncentracji C_2H_6 . Wyniki tych pomiarów zamieszczone zostały na Rysunku 77 (a) wraz z zasymulowanym optymalnym kształtem 2f-WMS linii absorpcyjnej dla 2 ppmv C_2H_6 . Następnie, na bazie powyższych pomiarów, określona została liniowość zaprojektowanego czujnika. Przeprowadzono dopasowanie liniowe dla maksymalnej amplitudy sygnału 2f-WMS w funkcji stężenia gazu (Rysunek 77 (b)). Jak widać na podstawie uzyskanego współczynnika determinacji $R^2 = 0,999$ regresji liniowej, możliwe jest stwierdzenie, że opracowany system pomiarowy cechował się wysoką liniowością odpowiedzi, umożliwiając jego prostą kalibrację w całym mierzonym zakresie pomiarowym.

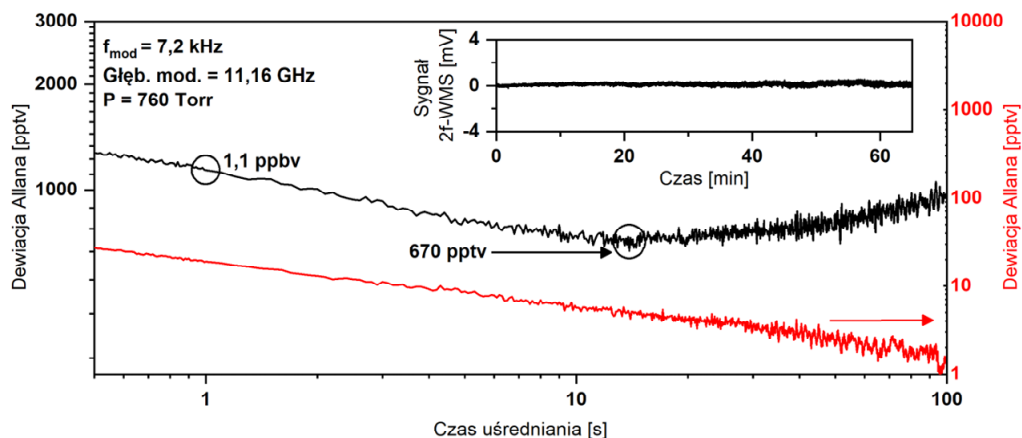


Rysunek 77. (a) Profile 2f-WMS linii absorpcyjnej C_2H_6 dla różnych stężeń mieszanek pomiarowych, wraz z dopasowanym zamodelowanym przebiegiem 2f-WMS na podstawie danych HITRAN. (b) Liniowość odpowiedzi układu wyznaczona na bazie zależności amplitudy sygnału 2f-WMS do stężenia badanego gazu.

4.1.2.6. Limity detekcji

Określenie limitów detekcji czujnika bazowało na długoterminowej rejestracji szumów układu i ich analizie przy pomocy wspomnianej w 2.2.1 metodzie wyznaczania dewiacji Allana. W tym celu ARHCF został napełniony czystym N_2 , którego ciśnienie zostało ustalone na 760 Torr. Źródło laserowe DFG zostało ustawione na środek wybranej linii absorpcyjnej C_2H_6 (3336,9 nm) i modulowane z użyciem optymalnych parametrów ($f_{mod} = 7,6$ kHz, głęb. mod. = 11,2 GHz). Pozwoliło to na rejestrację charakterystyki szumowej sygnału 2f-WMS (przedstawiona we wstawce na Rysunku 75). Pomiar był wykonywany przez 60 minut. Następnie przeprowadzona została 60 minutowa rejestracja porównawcza szumu detektora MCT nieoświetlanego przez laser. Umożliwiło to określenie czy są możliwości dalszej optymalizacji układu względem ograniczeń samego detektora. Oba przebiegi zostały zarejestrowane przy takich samych ustawieniach wzmacniacza fazoczułego (stała czasowa = 1 ms, filtr dolnoprzepustowy = 24 dB/oct, próbkowanie = 1,674 kS/s). Następnie za pomocą skryptu w środowisku OriginLab obliczona została dewiacja Allana dla zarejestrowanych charakterystyk szumowych. Uzyskana charakterystyka optymalnego czasu uśredniania szumu została przeskalowana względem przelicznika koncentracji gazu do poziomu sygnału. Został on obliczony na podstawie stosunku koncentracji do uzyskanego sygnału dla mieszanki referencyjnej w sekcji 4.1.3.3. Pozwoliło to na określenie końcowego MDL i NEA układu, które

wynosiły kolejno 1,1 ppbv i $9,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ dla 1 sekundy uśredniania sygnału oraz 670 pptv i $1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ dla 14 s uśredniania sygnału. Uzyskane charakterystyki Allana przedstawione zostały na Rysunku 78.



Rysunek 78. Wyznaczona dewiacja Allana. Czarny przebieg to MDL dla zadanego uśredniania uzyskane na bazie szumu układu z włączonym, modulowanym laserem. We wstawce zamieszczony został przebieg tego szumu. Czerwony przebieg został wyznaczony na bazie szumu nieoświetlanego detektora MCT.

Jak widać na podstawie porównania charakterystyki szumów całego układu (czarny przebieg na wykresie) i samego nieoświetlanego detektora (czerwony przebieg), uzyskany limit detekcji dla układu pracującego z włączonym, poddawany modulacji laserem dla optymalnego czasu uśredniania = 14 s jest ~ 150 -krotnie wyższy niż dla samego detektora. Oznacza to, iż sam układ optyczny mógłby zostać potencjalnie zoptymalizowany. Jednym ze źródeł dodatkowego szumu w układzie mogła być niejednorodność struktury wykorzystanego włókna ARHCF, która manifestowała się podczas transmisji światła w tak długim odcinku światłowodu. Jak można zauważyć na zdjęciach SEM włókna w sekcji 3.4.3, dwie z kapilar struktury były ze sobą połączone, a bazując na różnicach w odległościach między kapilarami, ich rozmieszczenie było nie w pełni równomierne. Mogło to wpłynąć na pogorszenie parametrów optycznych wykorzystanego włókna.

4.1.2.7. Wnioski

W eksperymencie pokazano wykorzystanie 30-metrowego ARHCF jako komórki absorpcyjnej w układzie do spektroskopii gazów metodą 2f-WMS. Układ pracując w średniej podczerwieni ($3336,9 \text{ nm} / 2996,8 \text{ cm}^{-1}$) był zaprojektowany do detekcji silnej linii absorpcyjnej C_2H_6 i cechował się wysoką liniowością odpowiedzi ($R^2 = 0,999$). Uzyskany limit detekcji układu MDL będący na poziomie 670 pptv i NEA na poziomie $1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ przy czasie uśredniania = 14 s, był najlepszym uzyskanym w swoim czasie wynikiem dla układów wykorzystujących włókna HCF w systemach detekcji opartych na metodzie absorpcyjnej (tabela porównawcza wyników zamieszczona jest przy podsumowaniu sekcji 2f-WMS – Tabela 3). MDL i NEA układu był niecałe 3-krotnie niższe niż w układzie

wykorzystującym MPC typu Herriota o długości drogi optycznej = 100 m, co pokazuje, iż ARHCF mogą być wykorzystane jako alternatywa do długich, objętościowych komórek MPC. Co więcej, postępująca optymalizacja procesu produkcji tego relatywnie nowego rodzaju włókna jakim jest ARHCF, pozwala obecnie na uzyskiwanie coraz bardziej jednorodnych włókien, polepszając ich parametry transmisji, tym samym pozwalając potencjalnie na optymalizację układów spektroskopowych na nich opartych.

Całkowita objętość światłowodu (łącznie z objętością kapilar) o długości 30 metrów była na poziomie ~ 1 ml, co oznacza, że jest 220 razy niższa niż wyżej wymienionej komórki. Przekłada się na 110-krotnie wyższy stosunek drogi optycznej do objętości (OPL/V). W pracy wskazano, więc iż wykorzystanie długich odcinków ARHCF w spektroskopii gazów jest możliwe i daje wymierne rezultaty pod względem polepszenia możliwości detekcyjnych układów spektroskopowych. Wyniki pokazane w tej części rozprawy zostały zawarte w pierwszej na świecie opublikowanej pracy dotyczącej wykorzystania tak długiego odcinka ARHCF w spektroskopii gazów w [24] – co więcej w zakresie średniej podczerwieni, istotnej ze względu na niezwykle silne linie absorpcyjne wielu gazów. Całkowity czas napełniania układu na poziomie około 204 s jest pewnym ograniczeniem w ujęciu czasu odpowiedzi czujnika, aczkolwiek zaproponowana metoda napełniania pasywnego przedstawiona w Podrozdziale 3.5 jasno wskazuje na możliwe przyspieszenie czasu napełniania komórek absorpcyjnych ARHCF przy jednoczesnym uproszczeniu całego układu napełniania.

4.1.3. 2f-WMS – podsumowanie prac

- W ramach prac doświadczalnych zrealizowane zostały dwa układy pozwalające na detekcję gazu przy pomocy techniki 2f-WMS. W pierwszym z nich przeprowadzona została dwupasmowa detekcja CH₄ i CO₂ w pojedynczym ARHCF o długości 1-metra. W drugim przeprowadzono detekcję CH₄ w średniej podczerwieni z wykorzystaniem długiego, 30 – metrowego odcinka ARHCF. W Tabeli 4 zamieszczone zostały uzyskane parametry pracy obu układów dla średniej podczerwieni w porównaniu do innych prezentowanych układów. Oba eksperymenty zostały sfinansowane w ramach projektu: „Niskostratne włókna antyrezonansowe na zakres średniej podczerwieni - badania możliwości zastosowania w laserach gazowych oraz laserowej detekcji gazów” z ramienia NCN (numer projektu: MO-2018/30/Q/ST3/00809).

Tabela 4: Porównanie limitów detekcji układów prezentowanych w innych opublikowanych pracach.

Komórka abs.	Droga	Gaz	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Metoda detekcji	MDL	NEA [cm ⁻¹]	Czas uśredniania	Źródło
Kagome	1,3 m	CH ₄	2999,01	CLaDS	65 ppbv	$4,0 \times 10^{-7}$	100 s	[348]
Kagome	1,3 m	CH ₄	2999,01	WMS	505 ppbv	$3,5 \times 10^{-6}$	-	[346]
ARHCF	0,14 m	C ₂ H ₆	2986,70	PTI-FPI	2.6 ppbv	$2,0 \times 10^{-6}$	410 s	[345]
ARHCF	1,2 m	H ₂ CO	2778,48	PTI-MZI	180 ppbv	$1,3 \times 10^{-6}$	-	[349]
ARHCF	1,2 m	N ₂ O	2778,37	DAS	35 ppmv	$2,5 \times 10^{-7}$		[347]
MPC	54,6 m	C ₂ H ₆	2996,88	WMS	299 pptv	$6,7 \times 10^{-9}$	108 s	[350]
MPC	9,8 m	HCHO	2979,663	WMS	76 ppbv	$1,0 \times 10^{-7}$	40 s	[351]
<u>ARHCF</u>	<u>1 m</u>	<u>CH₄</u>	<u>$\frac{2999,01}{\text{cm}^{-1}}$</u>	<u>WMS</u>	<u>24 ppbv</u>	<u>$1,6 \times 10^{-7}$</u>	<u>40 s</u>	<u>Ta praca (sekcja 4.1.2.)</u>
<u>ARHCF</u>	<u>30 m</u>	<u>C₂H₆</u>	<u>$\frac{2996,88}{\text{cm}^{-1}}$</u>	<u>WMS</u>	<u>670 pptv</u>	<u>$1,5 \times 10^{-8}$</u>	<u>14 s</u>	<u>Ta praca (sekcja 4.1.3.)</u>

Powyższe zestawienie jasno wskazuje, że oba układy zaprezentowane w tej pracy cechują się parametrami na poziomie podobnym lub lepszym niż systemy pokazane w innych pracach dotyczących detekcji gazów, zarówno w komórkach absorpcyjnych opartych na HCF jak i względem tych które wykorzystywały MPC. Uzyskane limity detekcji, CH₄, CO₂ jak i C₂H₆ były niższe niż średnie stężenia wymienionych gazów w atmosferze w 2013 roku [352] (CO₂ ≈ 400 ppmv, CH₄ ≈ 2 ppmv, C₂H₆ ≈ 1,5 ppbv), co pozwala założyć, że układ oparty na kombinacji ARHCF z techniką 2f-WMS mógłby zostać wykorzystany przy pomiarach atmosferycznych. Oba układy jednoznacznie potwierdzają możliwość wykorzystania ARHCF jako komórek absorpcyjnych w spektroskopii gazów zarówno w bliskiej jak i w średniej podczerwieni, potwierdzając drugą tezę niniejszej pracy.

4.2. Spektroskopia z wykorzystaniem techniki LITES

Kolejnymi zrealizowanymi systemami detekcji gazów z wykorzystaniem ARHCF były układy bazujące na spektroskopii przy pomocy indukowanego światłem efektu termoelastycznego, czyli LITES. Metoda ta zakłada wykorzystanie rezonatora kwarcowego jako szerokopasmowego spektralnie czujnika. Rezonator jest ogrzewany promieniowaniem laserowym, zmodulowanym z częstotliwością odpowiadającą jego częstotliwości rezonansowej bądź – co zazwyczaj jest stosowane – z częstotliwością równą połowie jego częstotliwości rezonansowej ($f_{\text{mod}} = \frac{1}{2}f_{\text{rez}}$), co umożliwia detekcję drugiej harmonicznej sygnału (2f). Pozwala to na wzbudzenie silnych drgań rezonatora wywołanych efektem termoelastycznym. To z kolei powoduje generację sygnału elektrycznego dzięki efektowi

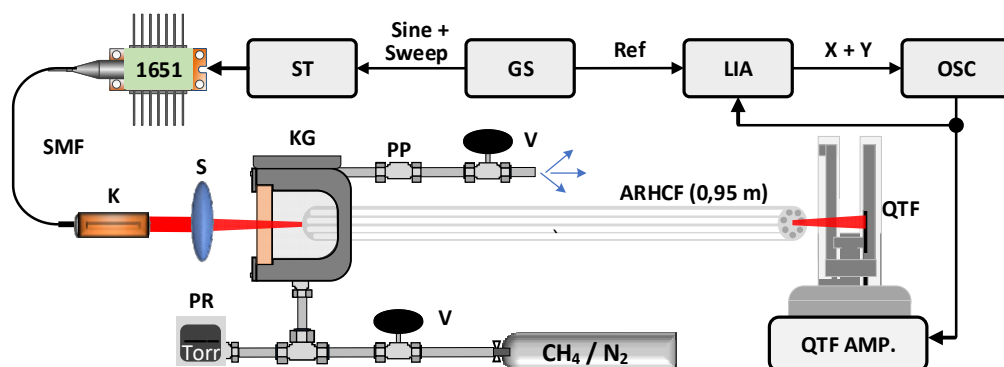
piezoelektrycznemu, występującemu w kwarcu. Więcej informacji o samej technice przedstawionych zostało w Rozdziale 2.6.2.

4.2.1. Układ do detekcji CH₄ przy pomocy techniki LITES

Pierwszy zaprojektowany układ miał na celu sprawdzenie czy połączenie komórki absorpcyjnej ARHCF z detektorem wykorzystującym rezonator kwarcowy pozwoli na efektywną detekcję CH₄. Przeprowadzono detekcję tego gazu w zakresie bliskiej podczerwieni w 0,95-metrowym odcinku światłowodu ARHCF, którego parametry zostały zaprezentowane w Sekcji 3.4.3. Jako źródło światła wybrano diodę DFB o centralnej długości fali równej 1651 nm. Pozwoliło to na detekcję jednej z linii CH₄ za pomocą techniki LITES z wykorzystaniem demodulacji drugiej harmonicznej (2f) sygnału.

4.2.1.1. Układ eksperymentalny

Poniżej przedstawiony został schemat zaprojektowanego układu pomiarowego.



Rysunek 79: Schemat układu pomiarowego. 1651 – dioda laserowa DFB, K – kolimator, S – soczewka, KG – komórka gazowa, PP – port płukania, V – zawór, PR – ciśnieniomierz, ST – sterownik lasera, GS – generator funkcyjny, LIA – wzmacniacz fazoczuły, OSC – oscyloskop, QTF AMP. – wzmacniacz rezonatora kwarcowego.

Źródłem światła laserowego pozwalającym na detekcję gazu w bliskiej podczerwieni była dioda DFB (Eblana Photonics Ltd, EP1651-0-DM-B01-FA) emitująca światło o długości 1651 nm ($6057,1 \text{ cm}^{-1}$). Dioda laserowa podłączona była do komercyjnego sterownika lasera (Thorlabs, CLD1015), który był kontrolowany generatorem funkcyjnym (Tektronix, AFG 3102). Wiązka lasera została skolimowana przy pomocy kolimatora światłowodowego (średnica wiązki wyjściowej = 12 mm) podłączonego przy pomocy złączki FC/APC do lasera, a następnie sprzęgnięta do ARHCF za pomocą soczewki N-BK7 ($f = 200 \text{ mm}$). Od strony wejścia światłowodu znajdowała się komórka gazowa z portem płukania (wersja prezentowana w Sekcji 3.4.5), która została podłączona do układu dystrybucji gazu.

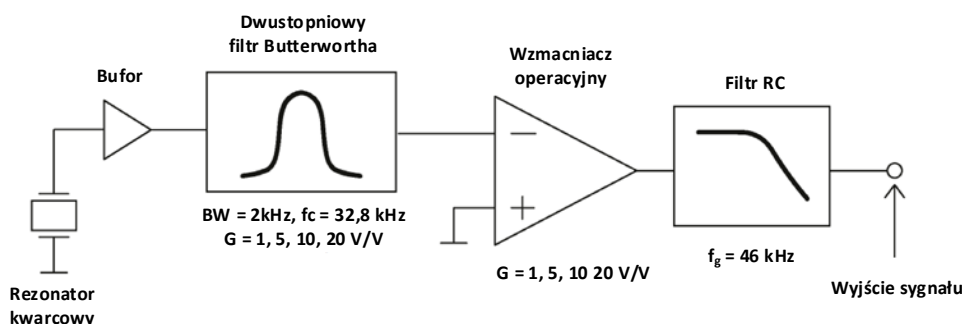
Wejście komórki było zamknięte okienkiem optycznym wykonanym ze szkła N-BK7. Średnie ciśnienie w światłowodzie podczas napełniania było na poziomie 25 Torr nadciśnienia względem ciśnienia atmosferycznego (ciśnienie na wejściu światłowodu $p_{\text{wej}} = 810 \text{ Torr}$). Bezpośrednio za wyjściem światłowodu, umieszczony został moduł detekcyjny. Składał się on

z rezonatora kwarcowego, podłączonego bezpośrednio do niskoszumnego wzmacniacza (opis wzmacniacza znajduje się w kolejnej części opisu eksperymentu). Pozwalało to na bezpośrednie oświetlenie rezonatora wiązką wychodzącą z wyjścia światłowodu, bez korzystania z dodatkowej optyki objętościowej. Cały układ rezonatora i wzmacniacza, umieszczony został na 5-osiowym stoliku (Thorlabs, PY005), pozwalającym na dokładne wypozycjonowanie rezonatora względem czoła światłowodu, co było niezwykle istotne pod względem optymalizacji uzyskiwanego SNR w układzie.

Rezonator użyty w eksperymencie, był standardowym, kwarcowym rezonatorem widelkowym, używanym na masową skalę w elektronice. Jego częstotliwość rezonansowa zgodnie z notą katalogową wynosiła 32,768 kHz. QTF standardowo zamknięty jest w metalowym tubusie chroniącym go przed zmianą warunków zewnętrznych, możliwością zabrudzenia czy uszkodzenia mechanicznego, które to oprócz zniszczenia rezonatora, mogą wpłynąć na jego częstotliwość rezonansową. W przypadku wykorzystania go jako elementu światłoczułego należy go odsłonić tak, aby możliwe było jego oświetlenie wiązką pomiarową, stąd też rezonator został wydobyty z aluminiowego ochronnego tubusu przed montażem w układzie. Sam tubus w niewielkim stopniu wpływa na sztywność całego rezonatora, jak i również na jego częstotliwość rezonansową. Wskutek wyciągnięcia go z tubusu, częstotliwość rezonansowa f_{rez} użytego QTF wynosiła 32,744 kHz.

4.2.1.2. Układ wzmacniacza niskoszumnego

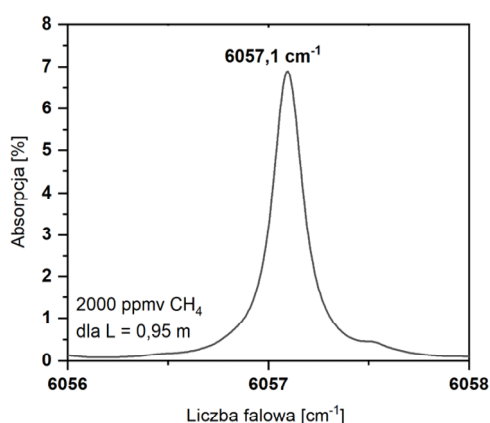
Na potrzeby eksperymentu zastosowano niestandardowy wzmacniacz niskoszumny, pozwalający na wzmocnienie sygnału pochodzącego z rezonatora kwarcowego. Został on zaprojektowany przez dr inż. Piotra Pokryszkę, który jest jednym z współautorów pracy powstałej na bazie niniejszego eksperymentu. Jego schemat znajduje się na Rysunku 80. Składał się on z obwodu buforującego, filtra aktywnego z jednoczesnym wzmocnieniem sygnału, obwodu wzmacniacza z możliwością modyfikacji wzmocnienia oraz filtra pasywnego. Sygnał o małej amplitudzie pochodzący ze wzbudzonego QTF był przekazywany do obwodu buforowego AD8244. Obwód wzmacniacza operacyjnego o wzmocnieniu jednostkowym użyty w eksperymencie miał impedancję wejściową 10 T Ω . Sygnał był następnie przekazywany do aktywnego filtra pasmowoprzepustowego o wzmocnieniu 60 V/V. Zastosowano dwustopniowy filtr pasmowoprzepustowy typu Butterwortha [353] ze względu na płaską charakterystykę w paśmie przepustowym. Jego częstotliwość środkowa wynosiła 32,8 kHz przy szerokości pasma = 2 kHz. Odpowiadało to częstotliwości rezonansowej użytego rezonatora kwarcowego. W filtrze aktywnym zastosowano wzmacniacz operacyjny AD8676. Obwód wzmacniacza instrumentalnego LT6372, który został użyty po filtrze aktywnym, został zaprojektowany tak, aby umożliwić modyfikację wzmocnienia sygnału podczas eksperymentów, bez lutowania. Sygnał wyjściowy był następnie dostarczany do dolnoprzepustowego filtra pasywnego o częstotliwości odcięcia 46 kHz.



Rysunek 80. Uproszczony schemat niskoszumnego wzmacniacza rezonatora kwarcowego.

4.2.1.3. Optymalizacja częstotliwości i głębokość modulacji

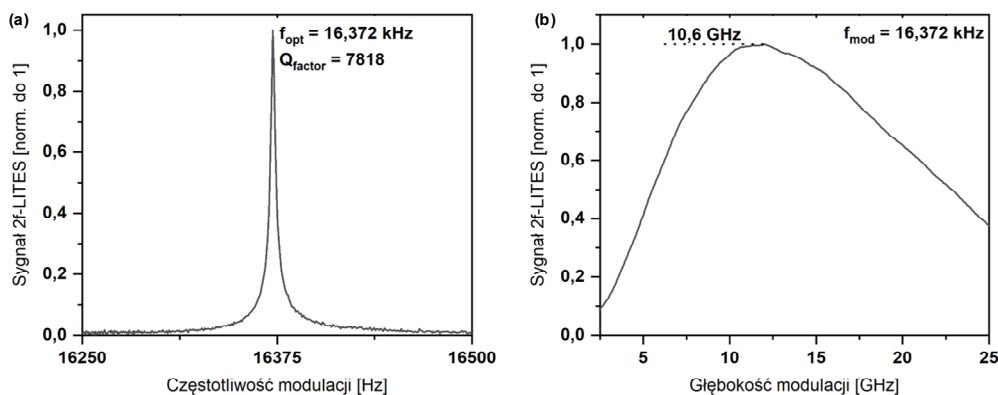
Aby uzyskać maksymalną odpowiedź układu, należało ustawić optymalne parametry, zarówno pod względem częstotliwości modulacji długości fali jak i głębokości modulacji. W zaprezentowanym układzie wykorzystano fakt, iż technika 2f-WMS świetnie nadaje się do pomiarów w połączeniu z detekcją LITES. W przypadku metody modulacji długości fali z wykorzystaniem techniki LITES częstotliwość modulacji długości fali jest zależna jedynie od częstotliwości rezonansowej użytego rezonatora kwarcowego. Do detekcji drugiej składowej harmonicznej, częstotliwość modulacji rezonatora kwarcowego powinna być równa połowie jego częstotliwości rezonansowej ($f_{\text{mod}} = \frac{1}{2} f_{\text{rez}}$). W dalszej części pracy metoda LITES z demodulacją drugiej składowej harmonicznej WMS opisywana będzie poprzez skrót 2f-LITES. W pierwszym kroku wykonano więc optymalizację częstotliwości modulacji emitowanej fali. Światłowód został napełniony przy różnicy ciśnień między wejściem a wyjściem na poziomie 50 Torr mieszką referencyjną CH_4 i N_2 , o stężeniu 2000 ppmv. Czas napełniania światłowodu był na poziomie ~ 10 sekund. Odpowiadało to absorpcji wiązki pomiarowej na poziomie 6,9%. Profil linii absorpcyjnej został zawarty na kolejnym wykresie.



Rysunek 81. Profil absorpcji dla 2000 ppmv CH_4 przy ciśnieniu 1,016 atm (25 Torr nadciśnienia od strony komórki wejściowej) dla 0,95-metrowej drogi optycznej, uzyskany na bazie symulacji w HOTW [93,94].

Ustawiona została wstępna, amplituda modulacji. Rezonator został ustawiony zgrubnie, w odległości ~ 3 mm, tak aby znaczna część jednego z jego widełek była oświetlana wiązką

wychodzącą ze światłowodu. Pozwalało to na uzyskanie nieoptymalnego, lecz zauważalnego wzbudzenia rezonatora przy poprawnym ustawieniu częstotliwości rezonansowej. Podczas wszystkich pomiarów stała czasowa wzmacniacza fazoczułego była ustawiona na 1 ms, a laser pracował na środku linii absorpcyjnej. Następnie poprzez stopniową zmianę częstotliwości sinusoidalnej modulacji od 16,25 do 16,50 kHz, obserwowano zmianę amplitudy generowanego sygnału 2f-LITES. Optymalna częstotliwość modulacji rezonatora z wykorzystaniem sygnału 2f-LITES została określona na poziomie 16,372 kHz. Dzięki temu, na podstawie charakterystyki odpowiedzi rezonatora przy modulacji o różnej częstotliwości, możliwe było określenie jego dobroci na podstawie Równania 2.21 i wynosiła ona $Q_{\text{factor}} = 7818$. Charakterystyka odpowiedzi rezonatora w zależności od częstotliwości modulacji została przedstawiona na Rysunku 82 (a). Kolejnym krokiem był przeprowadzenie optymalizacji głębokości modulacji lasera. Przeprowadzona została ona analogicznie do charakteryzacji optymalnej częstotliwości, z tą różnicą, iż wstępnie ustawiona częstotliwość była już optymalna, czyli równa 16,372 kHz. Przeprowadzono więc pomiar zmian amplitudy sygnału 2f-LITES w zależności od głębokości modulacji, z użyciem tej samej mieszanki gazowej. Zakres zmian głębokości modulacji zawierał się w przedziale od 2,5 do 25 GHz. Głębokość modulacji określona została na podstawie zmiany prądu diody DFB względem przesunięcia długości emitowanej fali, odczytanego bezpośrednio z diody DFB na analizatorze widma (ANDO, AQ6317B). Optymalna głębokość modulacji została określona na podstawie charakterystyki wykreślonej na Rysunku 79 (b) i była równa 10,6 GHz.



Rysunek 82. (a) Wyznaczenie optymalnych parametrów modulacji długości fali lasera DFB do detekcji przy pomocy techniki 2f-LITES: (a) częstotliwości modulacji oraz (b) głębokości modulacji.

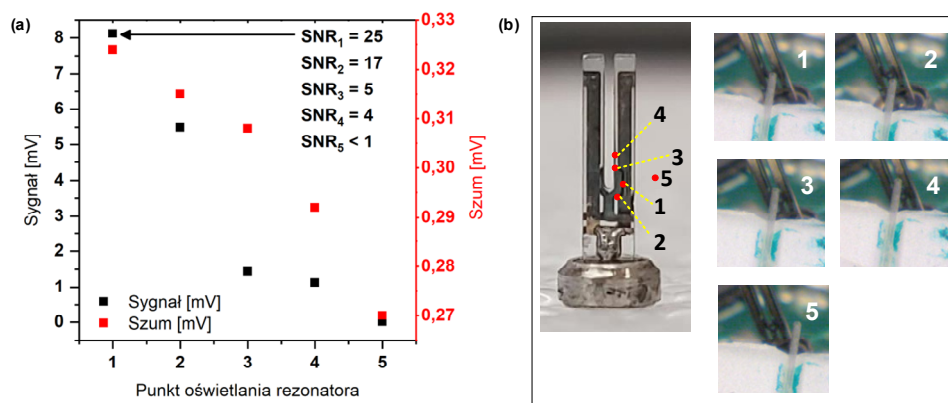
4.2.1.4. Optymalizacja ustawienia rezonatora kwarcowego

Jedną z istotnych czynności podczas konstruowania eksperymentów opartych na LITES, jest znalezienie punktu optymalnej odpowiedzi rezonatora na zmodulowane ogrzewanie światłem laserowym. Jak pokazano w artykule [354], teoretyczny punkt ogrzewania dający optymalną odpowiedź rezonatora można oszacować numerycznie. Pozwala to na wstępne określenie, które miejsce na jego powierzchni należy wybrać do wzbudzenia. Należy zauważyć, że w rzeczywistości niecały rezonator będzie odpowiadał na oświetlenie zgodnie z symulacją maksymalnego pobudzenia drgań dla zadanej geometrii – jest to spowodowane tym, iż jego

część powierzchni pokryta była srebrnym, silnie odbijającym światło pokryciem. Skutkowało to znaczną redukcją generowanego sygnału w tych miejscach oświetlenia.

Inną, prostszą a dającą równie dobre efekty metodą było „przeskanowanie” rezonatora, czyli obserwacja amplitudy sygnału przy zmianie pozycji rezonatora względem czoła ARHCF. Punkt optymalnej odpowiedzi cechował się najwyższym współczynnikiem SNR. W przypadku wykorzystywanych rezonatorów, najwyższa amplituda szumu występowała dla punktu, w którym odpowiedź rezonatora była najwyższa. SNR dla tego punktu także był najwyższy, stąd też stwierdzono, że jest to optymalny obszar oświetlenia powierzchni rezonatora.

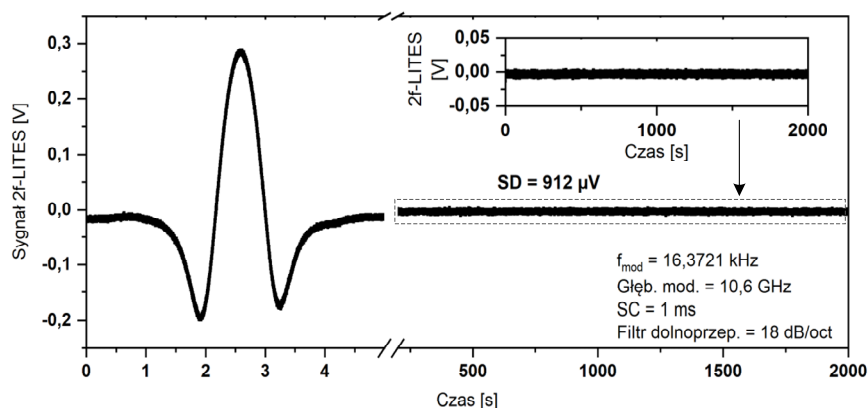
Poniżej na Rysunku 83 przedstawiono charakterystykę SNR i sygnału dla kilku punktów ogrzewania QTF. Należy zaznaczyć, że w prezentowanym przypadku użyty został inny laser pomiarowy oraz gaz. Spowodowane było to tym, iż w początkowym etapie pracy sama metodologia ustawienia rezonatora względem czoła światłowodu zdawała się być nieistotna. Decyzja o pokazaniu zależności SNR i amplitudy od miejsca oświetlenia rezonatora pojawiła się później, w momencie, gdy laser pozwalający na detekcję CH₄ był niedostępny. Jednakże, jak pokazano w Rozdziale 2.6, widmo absorpcyjne kwarcu (a więc i rezonatora kwarcowego) w zakresie spektralnym od 1,4 do 2,5 μm jest niemal płaskie, stąd też sama odpowiedź kwarcu będzie analogiczna. Do określenia optymalnego punktu oświetlenia rezonatora użyty został laser DFB o długości emitowanej fali świetlnej w zakresie 2004 nm (Eblana, EP2004-0-DM-B06-FM), tym samym pozwalając na detekcję CO₂. Stężenie CO₂ w mieszance pomiarowej wynosiło 1,5%, co przekładało się na absorpcje na poziomie 13%. Poniżej przedstawiono 5 przykładowych punktów oświetlenia rezonatora za pomocą zmodulowanego światła laserowego. Należy zaznaczyć, iż amplituda modulacji była ustawiona zgrubnie na wartość maksymalnej odpowiedzi 2f-LITES, gdyż chodziło jedynie o pokazanie zmian w poziomie sygnału i SNR w zależności od punktu ogrzewania rezonatora kwarcowego.



Rysunek 83. (a) Zależność poziomu sygnału i szumu (odchylenie standardowe 1σ) od punktu oświetlenia rezonatora. Na wykresie zaznaczono uzyskane wartości SNR dla kolejnych punktów. (b) Rezonator z oznaczonymi punktami jego oświetlenia: 1 – Punkt optymalnego oświetlenia rezonatora, 2 – $\sim 400 \mu\text{m}$ od punktu optymalnego oświetlenia, 3 – $\sim 300 \mu\text{m}$ od punktu optymalnego oświetlenia, 4 – $\sim 700 \mu\text{m}$ od punktu optymalnego oświetlenia 5 – QTF nieoświetlony, wiązka propagowała obok rezonatora

4.2.1.5. Poziom sygnału i szumu dla mieszanki referencyjnej

Posiadając w pełni zoptymalizowane parametry pracy układu, przeprowadzono pierwszą charakteryzację czujnika dla wzorcowej mieszanki pomiarowej (CH₄ o stężeniu 2000 ppmv). Do sinusoidalnego sygnału modulującego dodany został wolny sygnał piłokształtny ($f_{\text{ramp}} = 0,2 \text{ Hz}$) o dużej amplitudzie, pozwalający na rejestrację całego profilu linii absorpcyjnej 2f-LITES. Po zarejestrowaniu całego profilu (Rysunek 84 – sygnał do 5 sekundy), ARHCF przepłukano czystym N₂ i zarejestrowano szum układu przy włączonej sinusoidalnej modulacji, trwający ~ 33 min. Pozwoliło to na oszacowanie poziomu szumu 2f-LITES układu na podstawie odchylenia standardowego 1σ oraz na wstępne ustalenie przelicznika sygnał/koncentracja dla układu. SNR dla wstępnej charakteryzacji pracy układu wynosił 319 co oznaczało, iż MDL i NEA wynosiły kolejno 6,3 ppmv i $1,23 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

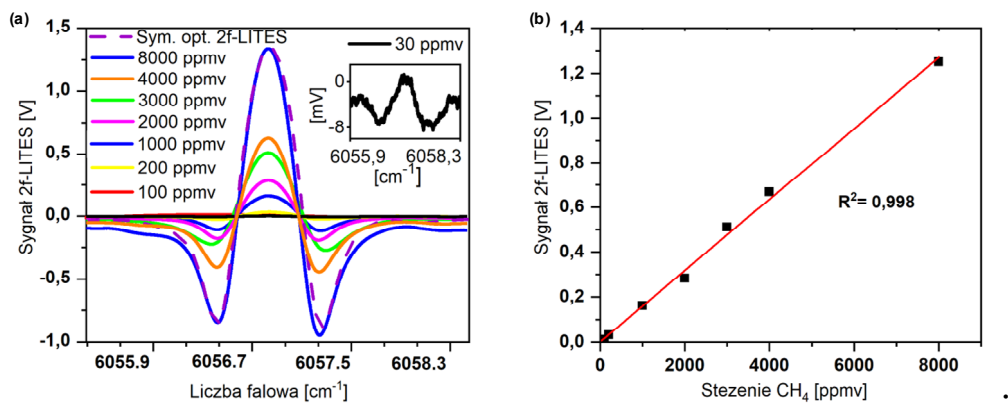


Rysunek 84. Wstępne określenie detekcyjności układu na podstawie amplitudy sygnału pochodzącego z detekcji mieszanki 2000 ppmv CH₄ oraz ~ 33-minutowego pomiaru szumu układu wypłnionego N₂.

4.2.1.6. Liniowość układu

Kolejnym etapem prac była weryfikacja liniowości odpowiedzi czujnika. Wykonany został szereg pomiarów dla różnych koncentracji metanu. Mieszanki zostały przygotowane za pomocą komercyjnego mieszacza Environics 4000, z wykorzystaniem czystego CH₄ i N₂. Uzyskano mieszanki o stężeniach CH₄: 8000, 4000, 2000, 1000, 200, 100 i 30 ppmv. Kolejne uzyskane profile 2f-LITES linii absorpcyjnej zostały przedstawione na Rysunku 85 (a). Na bazie uzyskanych sygnałów 2f-LITES, możliwe było określenie czy czujnik pracuje liniowo w całym zakresie pomiarowym. Przed każdym pomiarem włókno było płukane czystym N₂, a nadciśnienie podczas pomiarów od strony komórki wejściowej wynosiło $p_{\text{wej}} = 50 \text{ Torr}$. W trakcie każdego z pomiarów, ustawienia wzmacniacza fazoczułego były jednakowe: czas uśredniania 1 ms, filtr dolnoprzepustowy = 18 dB/oct. Laser w ich trakcie pracował z optymalnymi parametrami dla modulacji sinusoidalnej niezbędnej do detekcji 2f-LITES oraz z długoterminową rampą umożliwiającą rejestrację całego profilu ($f_{\text{mod}} = 16,372 \text{ kHz}$, $f_{\text{ramp}} = 0,1 \text{ Hz}$, głęb. mod. = 10,6 GHz). Na podstawie uzyskanych zależności amplitudy sygnału do koncentracji próbki, wykonano dopasowanie funkcji liniowej

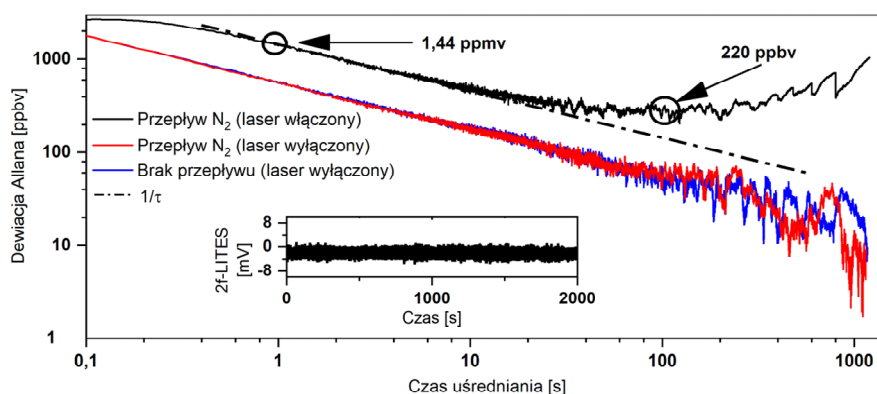
(Rysunek 85 (b)). Wyznaczony współczynnik liniowości R^2 na poziomie 0,998 jasno wskazuje na wysoką liniowość czujnika w całym zakresie pomiarowym.



Rysunek 85. (a) Profile 2f-LITES linii absorpcyjnej CH₄ dla różnych stężeń mieszanek pomiarowych, wraz z dopasowanym zamodelowanym przebiegiem 2f-WMS na podstawie danych HITRAN. We wstawce pokazane jest powiększenie sygnału pochodzącego z mieszanki 30 ppmv CH₄. (b) Liniowość odpowiedzi układu wyznaczona na bazie zależności amplitudy sygnału do stężenia badanego gazu.

4.2.1.7. Limity detekcji

Ostatnią częścią charakteryzacji czujnika było przeprowadzenie długoterminowego pomiaru szumów i określenie maksymalnej detekcyjności zaproponowanego układu pomiarowego. W tym celu zarejestrowano szum 2f-LITES w czasie, gdy komórka gazowa ARHCF była wypełniona czystym N₂. Przeprowadzono analizę zarejestrowanych szumów dla trzech przypadków. Czas zarejestrowanego szumu wynosił w każdym wypadku 2000 s. Pierwszy z pomiarów był dla sensora oświetlonego światłem, którego długość fali wyjściowej była zmodulowana z optymalną częstotliwością dla techniki 2f-LITES dla tego układu ($f_{\text{mod}} = 16,372$ kHz, głęb. mod. = 10,6 GHz) przy gazie płynącym z nadciśnieniem na komórce wejściowej względem ciśnienia atmosferycznego na poziomie $p_{\text{wej}} = 50$ Torr. Drugi, dla sensora nieoświetlonego przy takim samym przepływie oraz trzeci, dla sensora nieoświetlonego bez przepływu gazu. Pierwszy pomiar pozwolił na określenie optymalnego czasu uśredniania pomiarów i wynikającego z niego MDL opracowanego czujnika przy maksymalnym czasie uśredniania. Pozostałe pomiary pozwoliły na określenie charakterystyki szumowej samego modułu detektora ze wzmacniaczem oraz pozwoliły sprawdzić, czy zauważalny będzie fizyczny wpływ strumienia gazu padającego na rezonator kwarcowy umieszczony bezpośrednio za światłowodową komórką absorpcyjną. Końcowa analiza dla wszystkich trzech pomiarów szumów została przeprowadzona na podstawie dewiacji Allana, którego charakterystyki przedstawione zostały na Rysunku 86.



Rysunek 86. Wyznaczona dewiacja Allana. Czarny przebieg to MDL dla zadanego uśredniania uzyskane na bazie szumu układu z włączonym, modulowanym laserem. We wstawce zamieszczony został przebieg tego szumu. Czerwony przebieg został wyznaczony na bazie szumu nieoświetlanego detektora QTF w trybie pracy z włączonym przepływem gazu ($P_{wej} = 50$ Torr). Niebieski przebieg został wyznaczony na bazie sygnału uzyskanego przy detektorze QTF, na który nie padał strumień gazu (brak przepływu N_2 w światłowodzie).

Jak można zauważyć na powyższej grafice, uzyskany MDL dla CH_4 wynosi 1,44 ppmv dla czasu uśredniania 1 s i 220 ppbv dla czasu uśredniania 100 s. Przy pomocy bazy HITRAN [93,94] i uzyskanych wyników MDL, określono NEA, które wynosi kolejno $5,39 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ i $8,23 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ dla wymienionych czasów uśredniania. Dodatkowo, porównując charakterystyki uzyskane na bazie obliczonej dewiacji Allana, zauważalne są dwa aspekty pracy czujnika. Po pierwsze, poziom szumów całego układu jest porównywalny do szumów własnych układu detektora QTF. Sama charakterystyka szumowa detektora ogranicza MDL układu do poziomu 580 ppbv i 50 ppbv dla wcześniej wymienionych czasów uśredniania. Oznacza to, iż prawdopodobnie dalsza optymalizacja czujnika od strony źródła i zestawienia układu optycznego bez wydłużania drogi optycznej, nie poprawiłaby w sposób znaczący jego zdolności detekcyjnych. Po drugie, widoczny brak różnicy w charakterystyce szumowej dla detektora pracującego przy płynącym gazie i bez przepływu gazu, pozwala na stwierdzenie, iż fizyczny wpływ strumienia gazu padającego na QTF nie ma wpływu na jego charakterystykę szumową.

4.2.1.8. Wnioski

- W przedstawionym eksperymencie pokazano skuteczność połączenia techniki LITES z wykorzystaniem komórek absorpcyjnych bazujących na ARHCF w spektroskopii gazów. Uzyskany NEA na poziomie 220 ppbv przy 100 sekundach uśredniania wskazuje na możliwość detekcji śladowych stężeń CH_4 i jest na poziomie niższym, aniżeli atmosferyczne stężenie CH_4 [352]. Uzyskane parametry układu pozwalają założyć, iż sensor ten mógłby być wykorzystywany w pomiarach wymagających relatywnie krótkiego czasu odpowiedzi. Dodatkowo uzyskany limit detekcji jest też jednym z najlepszych uzyskiwanych w tego typu układach (tabela porównawcza – Tabela 4 – znajduje się w podsumowaniu całej sekcji LITES). Wyniki powyższej pracy były jedną z pierwszych na świecie prezentacji czujnika łączącego

wykorzystanie ARHCF jako komórki absorpcyjnej i technikę LITES [32]. Badania zostały sfinansowane w ramach projektu: „Niskostratne włókna antyrezonansowe na zakres średniej podczerwieni - badania możliwości zastosowania w laserach gazowych oraz laserowej detekcji gazów” z ramienia NCN (numer projektu: MO-2018/30/Q/ST3/00809).

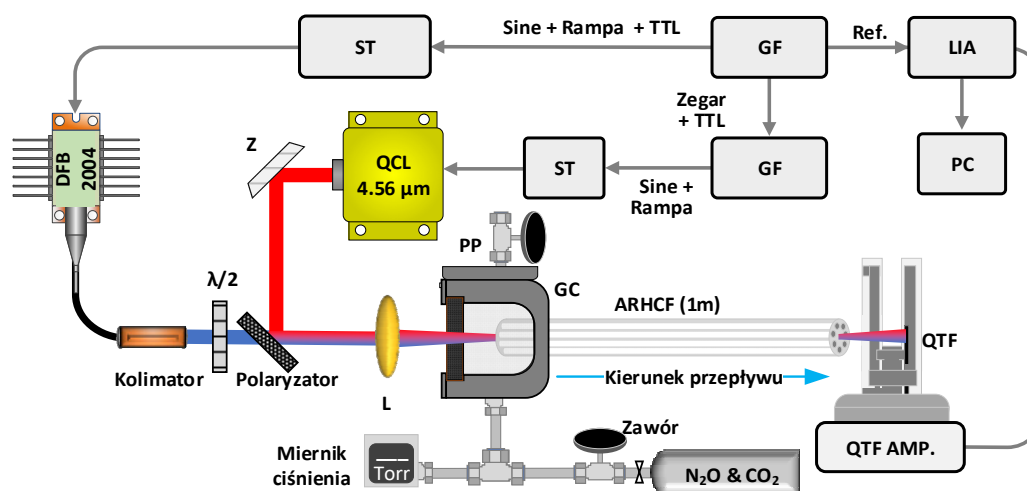
4.2.2. Układ do dwupasmowej detekcji CO₂ i N₂O przy pomocy techniki LITES

4.2.2.1. Wstęp

ARHCF jako szerokopasmowe komórki absorpcyjne umożliwiły detekcję dwóch gazów w różnych zakresach spektralnych w układzie opisanym w sekcji 4.2.1. Technika LITES, opisana w poprzednim podrozdziale, umożliwiła wykorzystanie detektora opartego na rezonatorze kwarcowym do detekcji CH₄ w bliskiej podczerwieni, uzyskując niezwykle wysoki poziom detekcji. W układzie prezentowanym poniżej połączone zostały zalety obu układów opartych o komórki absorpcyjne ARHCF i technikę detekcji LITES. Pozwoliło to na uzyskanie szerokopasmowego sensora, przeznaczonego do detekcji N₂O i CO₂, z wykorzystaniem taniego, a zarazem czułego, szerokopasmowego spektralnie sensora opartego na rezonatorze kwarcowym.

4.2.2.2. Układ eksperymentalny

Schemat układu pomiarowego został zawarty na poniższej grafice.



Rysunek 87. Schemat układu pomiarowego. QCL – kwantowy laser kaskadowy, DFB – dioda laserowa DFB, ST – sterownik lasera, $\lambda/2$ – płytką półfalową, L – soczewka, Z – zwierciadło, GF – generator funkcyjny, PC – komputer, LIA – wzmacniacz fazoczuły, QTF AMP – wzmacniacz niskoszumny rezonatora kwarcowego, GC – komórka gazowa, PP – port płukania.

W zaproponowanym układzie detekcja gazów odbywała się przy pomocy dwóch źródeł promieniowania laserowego: przestrajalnego lasera QCL (Alpes Lasers, HHL-961) emitującego światło o długości fali 4570 nm ($2188,2 \text{ cm}^{-1}$), pozwalającego na detekcję silnej

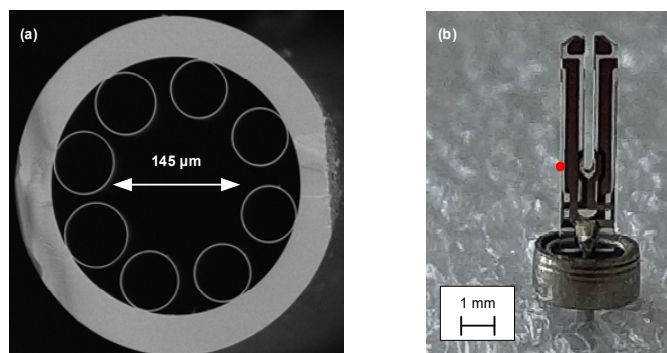
linii N₂O w zakresie średniej podczerwieni, oraz lasera DFB (Eblana, EP2004-0-DM-B06-FM) o długości emitowanej fali = 2006 nm (4985,9 cm⁻¹), odpowiadającego linii CO₂ w bliskiej podczerwieni. Oba lasery, emitujące światło spolaryzowane liniowo, pracowały w trybie pracy ciągłej i były podłączone do komercyjnych sterowników laserowych, pozwalających na ustawienie żądanej temperatury pracy lasera oraz ich modulację prądową. Laser QCL pracował z temperaturą ustawioną na 17 °C i był podłączony do sterownika Thorlabs ITC4002QCL. Laser DFB podłączony był do sterownika Thorlabs ITC4002 i pracował z temperaturą ustawioną na 19 °C. Wiązka z lasera QCL (skolimowana już na wyjściu lasera) była transmitowana na polaryzator siatkowy (Thorlabs, WP25HB) poprzez zestaw zwierciadeł srebrnych. Płaszczyzna polaryzacji polaryzatora została ustawiona tak, aby uzyskać optymalny poziom odbicia wiązki z lasera QCL w stronę komórki absorpcyjnej ARHCF. Było to niezbędne dla uzyskania współbieżności wiązek ze średniej i bliskiej podczerwieni oraz ograniczenia mocy wiązki pochodzącej z QCL do poziomu pozwalającego na optymalne wzbudzenie rezonatora. Wiązka z diody DFB została skolimowana za pomocą kolimatora światłowodowego, a następnie przepuszczona przez płytkę półfalową. Umożliwiało to ustawienie polaryzacji wiązki zgodnie z osią polaryzatora (maksimum transmisji). Następnie obie wiązki zostały skupione za pomocą pojedynczej soczewki CaF₂ (f = 40 mm) i sprzęgnięte do światłowodu wklejonego do komórki gazowej. Komórka gazowa została zamknięta od frontu przez okno optyczne typu *wedge* (CaF₂) i podłączona do układu dystrybucji gazu. Światłowód o długości 1 m posiadał otwarty przeciwległy koniec, za którym umieszczono detektor wykorzystujący QTF. Obie sprzęgnięte wiązki padały na rezonator kwarcowy bezpośrednio zamontowany do układu wzmacniającego. Rezonator kwarcowy wraz ze wzmacniaczem został umieszczony na 5-osiowym stoliku, pozwalającym na odpowiednie ustawienie rezonatora kwarcowego względem sygnału optycznego wychodzącego z ARHCF. Także w przypadku tego układu rezonator był oświetlany bez wykorzystania dodatkowej optyki objętościowej i był ustawiony w odległości ~0,5 mm od czoła światłowodu. Moduł detektora został podłączony do wzmacniacza fazoczułego (Zurich Instruments, MFLI) pozwalając na demodulację i rejestrację sygnału 2f-LITES.

4.2.2.3. ARHCF i rezonator kwarcowy

Wykorzystany ARHCF (Rysunek 88 (a)) został zaprojektowany i wykonany przez grupę z Laboratorium Fizyki Laserowej, Atomowej i Molekularnej (fr. laboratoire de physique des lasers, atomes et molécules - PhLAM). Jest to wspólna jednostka badawcza Uniwersytetu w Lille i francuskiego Narodowego Centrum Badań Naukowych (fr. Centre national de la recherche scientifique – CNRS). Włókno zostało zaprojektowane do transmisji światła w głównym (pierwszym) oknie transmisji leżącym w zakresie 4,5 μm, umożliwiając tym samym detekcję N₂O w średniej podczerwieni. Drugie okno transmisji leżące w zakresie 2 μm pozwoliło dodatkowo na detekcję CO₂ w bliskiej podczerwieni. Płaszcz optyczny światłowodu bazował na 8 kapilarach o średnicach ~ 66 μm. Apertura numeryczna światłowodu była równa

0,03, została ona zmierzona za pomocą metody *knife edge*. W eksperymencie wykorzystano odcinek ARHCF o długości 1-metra. Całkowita objętość światłowodu była na poziomie ~0,07 ml, a objętość części struktury biorącej udział w mierzonej optycznie wymianie gazowej to 0,039 ml. Czas napełniania światłowodu przy nadciśnieniu od strony komórki napełniającej = 40 Torr względem ciśnienia atmosferycznego, był na poziomie ~ 10 sekund.

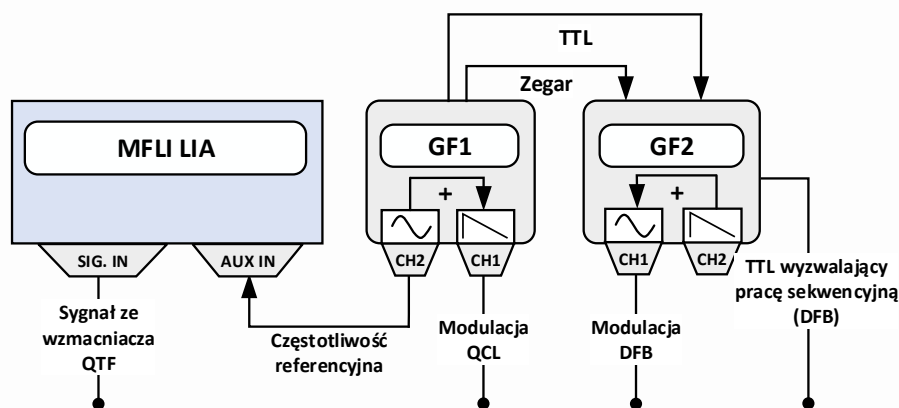
Także w tym eksperymencie wykorzystany został standardowy rezonator kwarcowy o częstotliwości rezonansowej deklarowanej przez producenta równej 32,768 kHz, którego zdjęcie przedstawione zostało na Rysunku 88 (b). Jak można zauważyć, rezonator ten różni się pod względem geometrii i rozmieszczenia srebrnego pokrycia od rezonatora z poprzedniego eksperymentu. Spowodowało to pewne różnice w jego parametrach: mniejszy współczynnik dobroci oraz inny punkt optymalnego oświetlenia jego powierzchni. Punkt oświetlenia został wyznaczony eksperymentalnie, analogicznie do procedury opisaney w poprzednim eksperymencie (4.2.1.4).



Rysunek 88. (a) Zdjęcie SEM przekroju wykorzystanego ARHCF o długości 1 m. (b) Zdjęcie użytego rezonatora kwarcowego wraz z zaznaczonym punktem jego oświetlenia.

4.2.2.4. Procedura rejestracji sygnałów N₂O i CO₂

Ekspierymnt ten miał pokazać możliwość wykorzystania rezonatora kwarcowego do detekcji gazów w więcej niż jednym zakresie spektralnym (bliskiej i średniej podczerwieni), wykorzystując komórkę absorpcyjną ARHCF. W tym celu zrealizowano detekcję quasi-symultaniczną, opartą na sekwencyjnym pomiarze koncentracji N₂O i CO₂. Ze względu na wysoką dobroć rezonatora i pracę w reżimie bardzo wąskiego zakresu częstotliwości jego wzbudzenia, niemożliwa była jednoczesna demodulacja dwóch sygnałów optycznych o różnych częstotliwościach modulacji, jak jest to realizowane w przypadku niektórych układów 2f-WMS wykorzystujących standardowe detektory półprzewodnikowe [355]. Schemat układu sterowania laserami przedstawiony został na Rysunku 89.



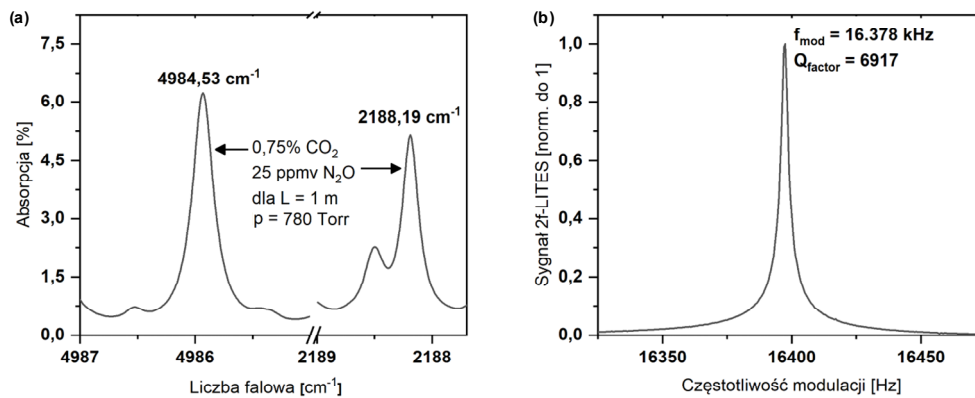
Rysunek 89. Schemat połączeń urządzeń pozwalający na pomiar quasi-symultaniczny CO₂ i N₂O za pomocą techniki 2f-LITES. GF1 – generator funkcyjny sterujący modulacją lasera QCL, GF2 – generator funkcyjny sterujący modulacją lasera DFB, MFLI LIA – wzmacniacz fazoczuły MFLI.

Oba kontrolery laserów zostały zsynchronizowane za pomocą połączonych ze sobą generatorów funkcyjnych. Po uruchomieniu układu pomiarowego generator GF1 przesyłał sygnał sterujący do lasera QCL, pozwalający na skan całej linii absorpcyjnej N₂O. Po zarejestrowaniu linii absorpcyjnej (jeden okres rampy piłokształtnej), generator wysyłał sygnał TTL za pomocą swojej wbudowanej funkcji a sam przechodził w tryb oczekiwania przerywając modulację - zarówno rampę (f_{ramp}) jak i modulację sinusoidalną (f_{mod}). Sygnał TTL wysyłany z generatora GF1 do GF2 inicjował rozpoczęcie modulacji lasera DFB (modulacja sinusoidalna + piłokształtna). Dodatkowo GF2 przesyłał sygnał TTL do sterownika lasera DFB, powodując jego uruchomienie, co umożliwiło rejestrację sygnału 2f-LITES linii absorpcyjnej CO₂. Po zakończeniu skanu GF2 wysyłał sygnał TTL do sterownika DFB wyłączając diodę i przechodząc w tryb oczekiwania na TTL z GF1, a za sprawą odpowiednio ustawionych *timerów*, GF1 ponownie wykonywał skan przez linię N₂O, zaczynając kolejny cykl pomiarowy. Oba generatory były taktowane wspólnym zegarem referencyjnym pochodzącym z generatora GF1, co pozwoliło na uniknięcie skoków fazy sygnału podczas przełączania laserów i pełną synchronizację pomiarów. Dodatkowo generator GF1 (a dokładniej modulacja sinusoidalna z pierwszego kanału) była sygnałem referencyjnym dla wzmacniacza fazoczułego, co pozwalało na poprawną demodulację sygnału 2f-LITES w całym zakresie obu mierzonych linii absorpcyjnych.

4.2.2.5. Częstotliwość modulacji

Pierwszym etapem parametryzacji układu było wyznaczenie optymalnej częstotliwości odpowiedzi rezonatora dla drugiej harmonicznej sygnału LITES. Wykonano więc charakteryzację odpowiedzi rezonatora w funkcji częstotliwości modulacji. Do wstępnej parametryzacji układu wykorzystano mieszkankę N₂O i N₂ o koncentracji 25 ppmv. Ta, została sporządzona na bazie 1-procentowej mieszanki referencyjnej N₂O i czystego N₂ firmy Air Liquide, przy pomocy komercyjnego mieszacza gazów Environics 4000. Profile linii absorpcyjnej N₂O o zadanej koncentracji oraz linii CO₂ o stężeniu 1% (mieszanka

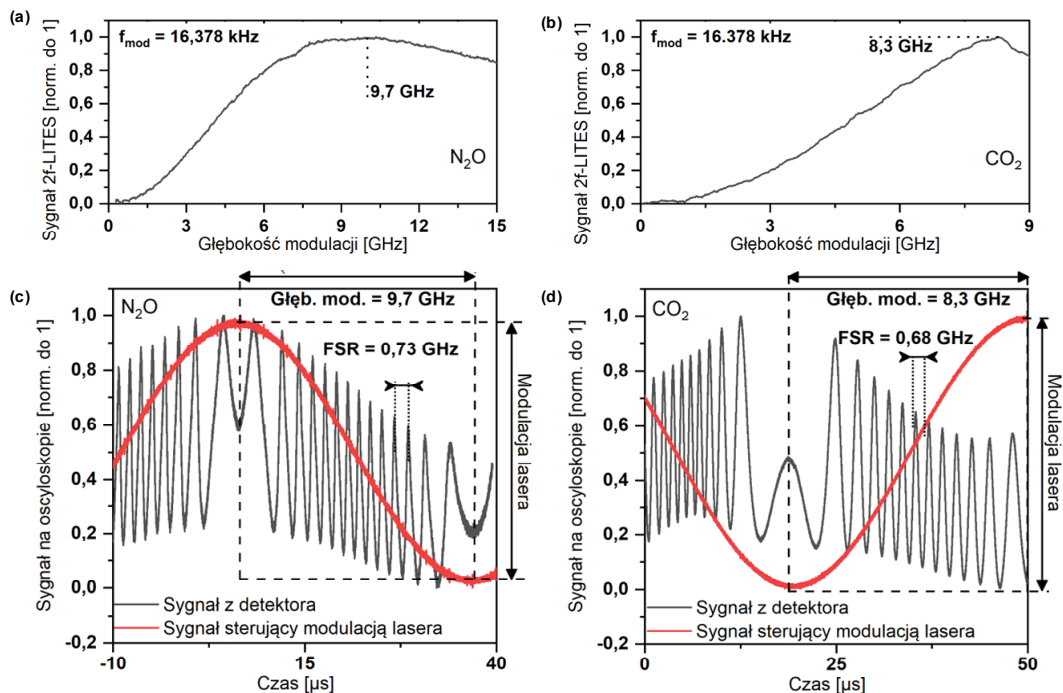
wykorzystana w kolejnych etapach charakteryzacji układu) przedstawione zostały na Rysunku 90 (a). Średnie ciśnienie gazu w światłowodzie w trakcie trwania pomiaru wynosiło ~ 780 Torr. Podczas wstępnej charakteryzacji, laser QCL był modulowany sygnałem sinusoidalnym o amplitudzie 180 mV, generowanym bezpośrednio przez MFLI. Głębokość modulacji optymalizowana była w następnym kroku. Za pomocą wbudowanej funkcji MFLI, możliwe było automatyczne przestrojenie częstotliwości modulacji od 16,325 do 16,475 kHz. Na bazie wykreślonej charakterystyki, określona została optymalna częstotliwość modulacji 2f-LITES wynosząca $f_{\text{mod}} = 16,378$ kHz oraz dobroć wykorzystanego rezonatora $Q_{\text{factor}} = 6917$. Charakterystyka odpowiedzi układu w zależności od częstotliwości modulacji 2f przedstawiona została na Rysunku 90 (b).



Rysunek 90. (a) Widmo absorpcyjne mierzonej linii CO_2 i N_2O dla mieszanek referencyjnych, uzyskane na podstawie bazy danych HITRAN [93,94]. (b) Charakterystyka odpowiedzi rezonatora kwarcowego na modulację długości fali (2f-LITES) przy wykorzystaniu mieszanki referencyjnej N_2O 25 ppmv.

4.2.2.6. Głębokość modulacji

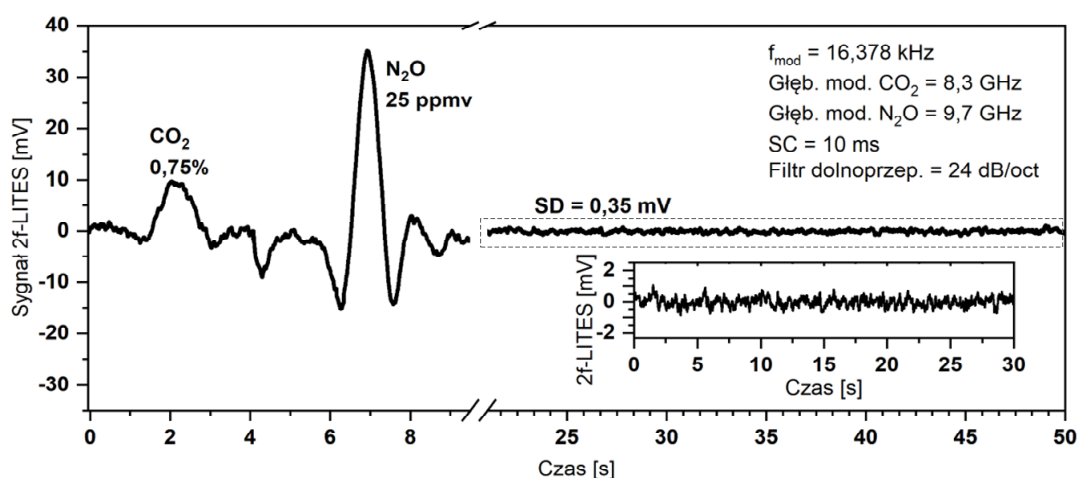
W kolejnym kroku określone zostały optymalne głębokości modulacji dla lasera DFB i QCL. Optymalizacja głębokości modulacji musiała być wykonana dla obu mierzonych gazów niezależnie. Za pomocą mieszacza gazów (EnviroNics, 4000) sporządzona została wstępna mieszanka pomiarowa, w której koncentracja N_2O wynosiła 25 ppmv, a koncentracja CO_2 wynosiła 0,75%. Częstotliwość modulacji została ustawiona na wartość optymalną f_{mod} , wyznaczoną w poprzednim podpunkcie. W tym wypadku to głębokość modulacji była kontrolowana przez MFLI, pozwalając na wykreślenie charakterystyki odpowiedzi czujnika (Rysunek 91 (a) i (b)). Średnie ciśnienie gazu w światłowodzie w trakcie pomiarów wynosiło 780 Torr. W ten sposób uzyskano informację o amplitudzie modulacji sygnału sinusoidalnego pochodzącego z generatora funkcyjnego. Tak jak w eksperymencie przedstawionym w Sekcji 4.1.3.3, określenie dokładnej głębokości modulacji było oparte na zliczeniu generowanych prążków interferencyjnych zmodulowanego spektralnie światła przechodzącego przez dobrze scharakteryzowany etalon. Wyniki tego pomiaru przedstawiono na Rysunku 91 (c) i (d). Na bazie tych pomiarów, wyznaczono optymalną głębokość modulacji lasera QCL wynoszącą 9,7 GHz oraz głębokość modulacji lasera DFB wynoszącą 8,3 GHz.



Rysunek 91. Wyznaczenie optymalnej głębokości modulacji lasera. Wykresy (a) i (b) przedstawiają odpowiedź amplitudową układu napełnionego mieszankami referencyjnymi (kolejno 25 ppmv N_2O i 0,75% CO_2) w zależności od głębokości modulacji długości fali. Wykresy (c) i (d) przedstawiają generowane prążki interferencyjne po przejściu zmodulowanego spektralnie światła przez etalon, których separacja jest równa FSR etalonu.

4.2.2.7. Wstępny pomiar sygnał-szum

Ostatnim krokiem w czasie wstępnej charakteryzacji układu pomiarowego był pomiar sygnał-szumu dla mieszanki odniesienia $N_2O:CO_2:N_2$, w której stężenie N_2O wynosiło 25 ppmv, a CO_2 było na poziomie 0,75%. (Rysunek 92). Pomiary wykonano przy średnim ciśnieniu w ARHCF na poziomie 780 Torr (800 Torr naciśnienia od strony komórki wejściowej). Parametry modulacji sinusoidalnej obu laserów były ustawione na wartości odpowiadające maksymalnemu sygnałowi 2f-LITES pochodzącemu z badanych linii absorpcyjnych. Sygnał był demodulowany i rejestrowany za pomocą wzmacniacza fazoczułego MFLI, z stałą czasową ustawioną na 10 ms. Wykonany został skan obu linii absorpcyjnych przy pomocy sekwencyjnego pomiaru opisanego w punkcie 4.2.2.4. Niewielki skok amplitudy sygnału przy 4 sekundzie pomiaru był spowodowany przełączeniem lasera pomiarowego. Po wykonaniu skanu obu linii absorpcyjnych, ARHCF został przepłukany czystym N_2 po czym zarejestrowana została amplituda szumu 2f-LITES dla samych modulacji sinusoidalnych lasera, bez dodanych sygnałów piłokształtnych, pozwalających na skan całych linii profili absorpcyjnych. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono poziom szumu na podstawie odchylenia standardowego 1σ wynoszący 0,35 mV. SNR na podstawie uzyskanych sygnałów 2f-LITES wynosił 100 i 26,5 kolejno dla N_2O i CO_2 . Na tej podstawie, wstępnie oszacowany limit detekcji układu, który przy pomiarze bez dodatkowego uśredniania wynosił 250 ppbv N_2O oraz 283 ppmv CO_2 .

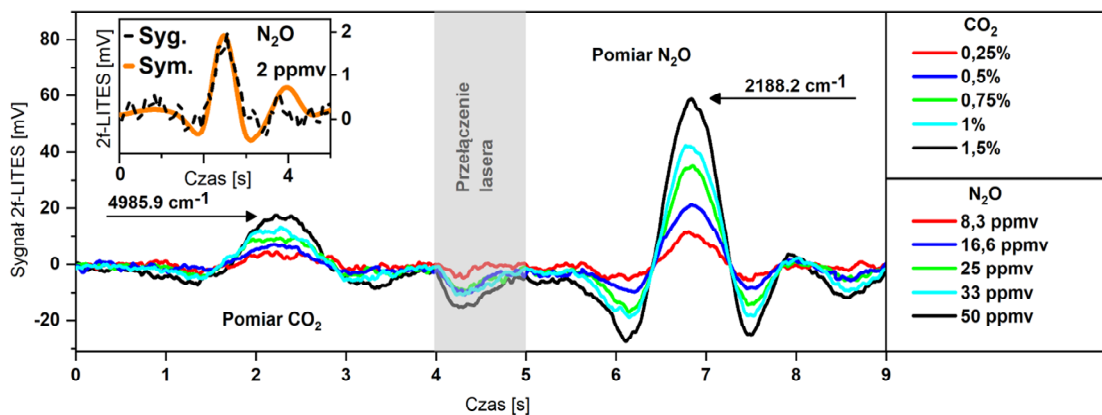


Rysunek 92. Wstępne określenie detekcyjności układu na podstawie amplitudy sygnału pochodzącego z detekcji mieszanki 2000 ppmv CH_4 oraz 30-sekundowego pomiaru szumu układu wypełnionego N_2 .

4.2.2.8. Liniowość układu

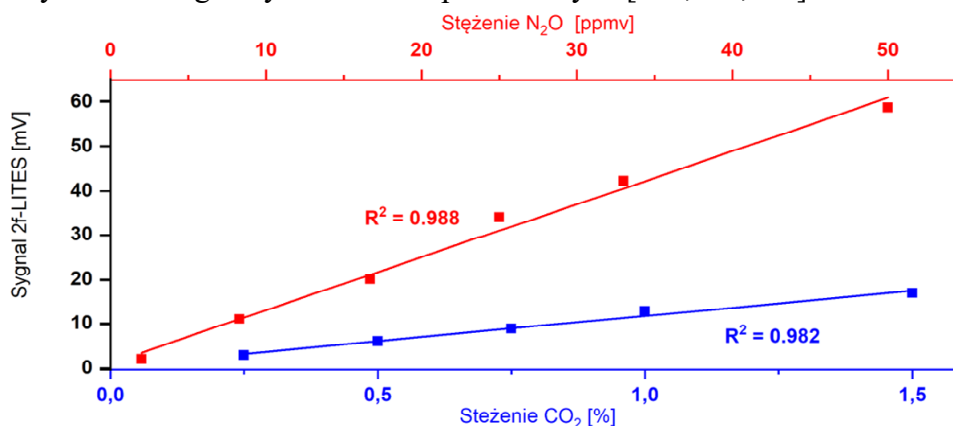
W pierwszym kroku określona została liniowość odpowiedzi czujnika względem koncentracji mierzonego gazu. Wykonano więc pomiar profilu linii 2f-LITES dla wybranych koncentracji N_2O i CO_2 (Rysunek 93), które wynosiły odpowiednio: 50 ppmv, 33 ppmv 25 ppmv 16,6 ppmv, 8,3 ppmv, 2 ppmv dla N_2O oraz 1,5%, 1%, 0,75%, 0,5%, 0,25% dla CO_2 . Mieszanki wykonano

przy pomocy wcześniej już wspomnianego mieszacza, wykorzystując komercyjne mieszanki N₂O i N₂ (1%) oraz CO₂ i N₂ (20%). Dodatkowo zasymulowano profil 2f-LITES na podstawie profilu absorpcji 2 ppmv N₂O z bazy HITRAN. Każdy pomiar koncentracji gazu poprzedzony był przepłukaniem układu czystym N₂. Podczas wszystkich pomiarów sygnału 2f-LITES, światłowód był napełniany gazem przy nadciśnieniu w komórce wejściowej $p_{we} = 800$ Torr. Przepływ gazu był utrzymywany podczas każdego z pomiarów.



Rysunek 93. Profile 2f-LITES linii absorpcyjnych CO₂ i N₂O dla mierzonych mieszanek gazów, wraz z zamodelowanym przebiegiem 2f-WMS na podstawie danych HITRAN (pomarańczowy przebieg na wstawce).

Na podstawie maksymalnych wartości amplitudy dla sygnału 2f-LITES, wykreślono zależność amplitudy sygnału do koncentracji (Rysunek 91). Następnie, dzięki regresji liniowej, bazując na współczynniku determinacji R^2 , określona została liniowość czujnika wynosząca 0,988 i 0,982 kolejno dla N₂O i CO₂. Uzyskany wynik był na poziomie podobnym do rozwiązań proponowanych w analogicznych układach pomiarowych [354,356,357].

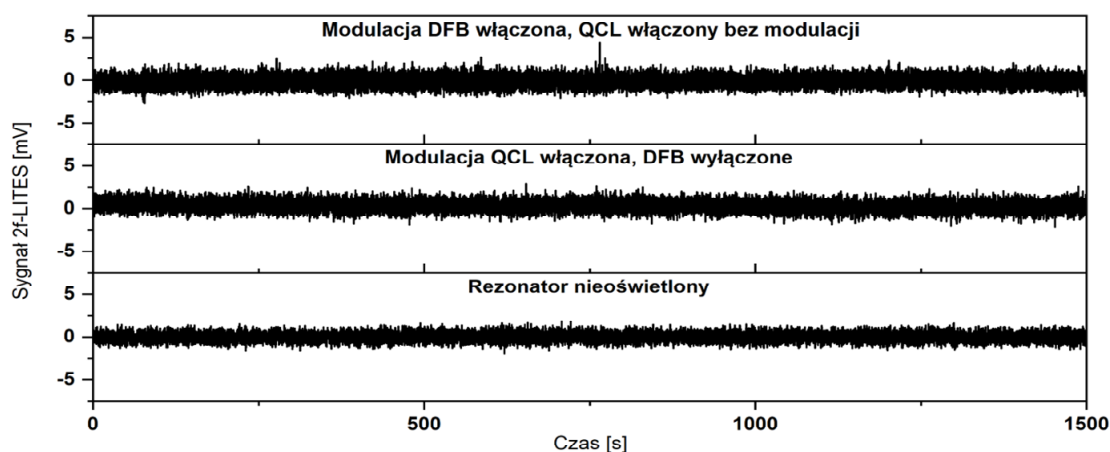


Rysunek 94. Liniowość odpowiedzi układu wyznaczona na bazie zależności amplitudy sygnału do stężenia badanego gazu.

4.2.2.9. Limity detekcji

Ostatnim aspektem prac związanych z charakteryzacją układu było określenie jego limitów detekcji. Pomiar limitów detekcji w przypadku tego układu został wykonany niezależnie dla obu mierzonych gazów w oparciu o wcześniej już opisywaną dewiację Allana. Została ona obliczona na podstawie długoterminowego pomiaru szumu zmierzonego dla trzech przypadków pracy układu, które zostały kolejno przedstawione na Rysunku 95:

- układu pracującego z włączoną modulacją lasera DFB i włączonym QCL bez modulacji,
- układu pracującego z włączoną modulacją lasera QCL i wyłączonym laserem DFB,
- układu mierzącego szum detektora przy obu laserach wyłączonych.

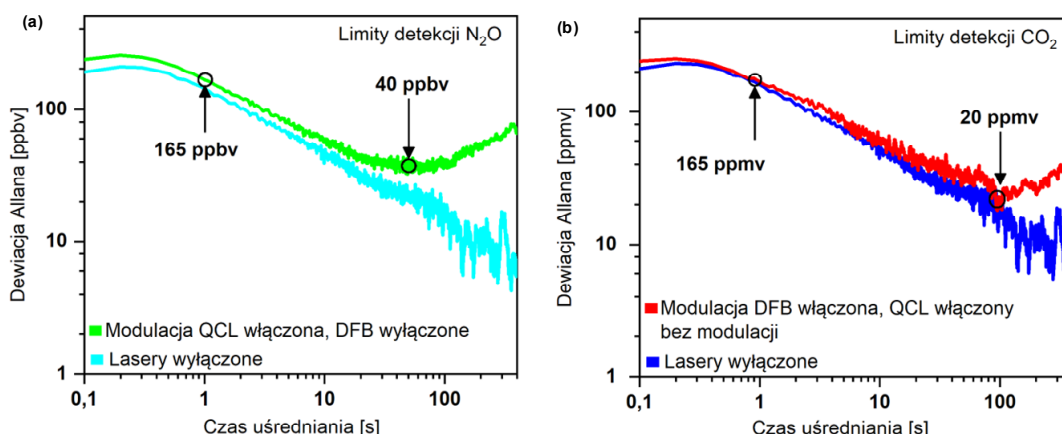


Rysunek 95. Zmierzone charakterystyki szumowe układu.

Dwa pierwsze pomiary pozwoliły na odtworzenie pracy układu pomiarowego podczas detekcji sekwencyjnej opisanej we wcześniejszej części rozdziału i określenie limitów detekcji dla obu mierzonych molekuł niezależnie. Trzeci z pomiarów pozwolił na określenie maksymalnego możliwego do uzyskania limitu detekcji na zaproponowanym module detektora opartego o rezonator kwarcowy. W trakcie każdego z pomiarów, światłowód pracował w trybie stałego przepływu N₂ przy ciśnieniu w komórce wejściowej na poziomie 800 Torr. Każdy z trzech pomiarów przeprowadzono przez 1500 sekund. Stała czasowa wzmacniacza fazoczułego była ustawiona na 10 ms, a parametry sinusoidalnej modulacji wiązek pomiarowych były ustawione na wartości optymalne, tj. $f_{\text{mod}} = 16,378$ kHz, głębokość modulacji QCL (N₂O) = 9,7 GHz i 8,3 GHz dla DFB (CO₂).

Jak można zauważyć na Rysunku 96, uzyskane limity detekcji były na poziomie 165 ppbv i 40 ppbv odpowiednio dla 1 s i 50 s uśredniania w przypadku N₂O. Dla CO₂ przy uśrednianiu 1 s i 100 s wynosiły kolejno 165 ppmv oraz 20 ppmv. Na bazie uzyskanych wyników określone zostało NEA układu które wynosiło $8,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ dla 50 s uśredniania pomiaru N₂O oraz $1,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ dla 100 s uśredniania pomiaru CO₂. Widoczny przebieg dewiacji Allana dla detektora nieoświetlonego, który niemal pokrywa się z przebiegiem układu będącego w obu trybach pracy, jasno wskazuje, iż czujnik wykorzystuje niemal całkowicie

możliwości zaproponowanego układu elektronicznego rezonatora kwarcowego i wzmacniacza niskoszumnego.



Rysunek 96. Dewiacje Allana dla N₂O (a) i CO₂ (b) wyznaczone na podstawie charakterystyk szumowych zamieszczonych na Rysunku 95 w zaprojektowanym układzie detekcji, wraz z przebiegami odpowiadającymi szumom własnym rezonatora kwarcowego podłączonego do wzmacniacza.

Różnice w uzyskanych czasach uśredniania mogły być spowodowane kilkoma czynnikami. Przeprowadzona detekcja N₂O w zakresie 4,56 μm z jednej strony pozwoliła na wykorzystanie silnej linii absorpcyjnej N₂O, z drugiej strony spowodowała detekcję w obszarze nieliniowego profilu absorpcji rezonatora kwarcowego. W połączeniu z wysokim poziomem absorpcji w tym zakresie i faktem wykorzystywania metody opartej na termicznym wzbudzeniu rezonatora, wszelkiego rodzaju fluktuacje temperatury czy mocy samego źródła mogły wprowadzać dodatkowy szum i ograniczać jego stabilność. Dodatkowo laser QCL miał widocznie nieliniowy profil zmian mocy wyjściowej podczas przestrajania długości fali, co w połączeniu z wyżej wymienionymi czynnikami, mogło powodować obniżenie maksymalnego możliwego czasu uśredniania dla detekcji N₂O.

4.2.2.10. Wnioski

W powyższej pracy zaprojektowano i zbudowano czujnik dwóch gazów, pracujący w dwóch różnych zakresach spektralnych, przy jednoczesnym wykorzystaniu komórki absorpcyjnej ARHCF i techniki pomiarowej 2f-LITES.

Uzyskano następujące parametry pracy czujnika:

- wysoka liniowość odpowiedzi czujnika (R^2 dla N₂O i CO₂ równe kolejno 0,988 i 0,982),
- dla pomiaru N₂O MDL i NEA przy czasie uśredniania 50 sekund wynosiły kolejno 40 ppbv i $8,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$,
- dla pomiaru CO₂ MDL i NEA przy czasie uśredniania 100 sekund wynosiły kolejno 20 ppmv i $1,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Uzyskane limity detekcji były więc na poziomie niższym niż średnie koncentracje N₂O i CO₂ w atmosferze [358,359]. Czas napełniania czujnika na poziomie 10 s, był krótszy niż optymalne czasy uśredniania, nie był więc głównym jego ograniczeniem. Mimo nie w pełni optymalnego punktu pracy rezonatora kwarcowego pod względem absorpcji światła w zakresie średniej podczerwieni, detekcja śladowych koncentracji N₂O była możliwa. W pracy pokazano skuteczne wykorzystanie kombinacji stosowania komórki absorpcyjnej opartej o ARHCF i techniki 2f-LITES do dwupasmowej detekcji gazów w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni. Badania zostały sfinansowane w ramach projektu: „Funkcjonalne światłowody mikrostrukturalne na zakres średniej podczerwieni do zastosowań w laserowych czujnikach gazów na potrzeby ochrony środowiska” z ramienia NCN (numer projektu: 2019/01/Y/ST7/00088).

4.2.3. 2f-LITES – podsumowanie

W zaprezentowanych eksperymentach przedstawiono realizację dwóch układów przeznaczonych do detekcji gazów za pomocą kombinacji wykorzystania komórki absorpcyjnej opartej o ARHCF oraz techniki pomiarowej LITES. Poniżej przedstawiona została tabela porównawcza, pokazująca parametry pracy układów na tle układów prezentowanych w literaturze:

Tabela 5: Porównanie limitów detekcji układów prezentowanych w innych opublikowanych pracach.

Komórka abs.	Droga	Gaz / linia absorpcyjna	Technika	MDL	NEA [cm ⁻¹]	Źródło
SPC	20 cm	C ₂ H ₂ (6534,37 cm ⁻¹)	LITES	718 ppbv	4,4 × 10 ⁻⁷	[354]
PBG	30 cm	CH ₄ (6046,95 cm ⁻¹)	LITES	48.8 ppmv	1,5 × 10 ⁻⁵	[360]
MPC	15 m	H ₂ O (7306,75 cm ⁻¹)	OA-CETES	8.7 ppmv	3,0 × 10 ⁻⁶	[224]
MPC	10,13 m	CO (2183,41 cm ⁻¹)	LITES	0.75 ppbv	3,5 × 10 ⁻⁸	[361]
MPC	40 m	HCl (5747,12 cm ⁻¹)	LITES	148 ppbv	6,7 × 10 ⁻⁸	[285]
<u>ARHCF</u>	<u>0.95 m</u>	<u>CH₄</u>	<u>LITES</u>	<u>220 ppbv</u>	<u>8,23 × 10⁻⁸</u>	<u>Ta praca (sekcja 4.2.1) [32]</u>
<u>ARHCF</u>	<u>1 m</u>	<u>N₂O (2188,2 cm⁻¹)</u> <u>CO₂ (4985,9 cm⁻¹)</u>	<u>LITES</u>	<u>40 ppbv</u> <u>20 ppmv</u>	<u>8,6 × 10⁻⁷</u> <u>1,7 × 10⁻⁶</u>	<u>Ta praca (sekcja 4.2.2) [157]</u>

Na podstawie powyższej tabel można wywnioskować, że NEA zaprojektowanych układów są na poziomie porównywalnym do tych, prezentowanych do tej pory w literaturze. Oba eksperymenty jasno wskazały na możliwość wykorzystania połączenia ARHCF i techniki LITES w laserowej spektroskopii gazów. Pierwszy z przedstawionych eksperymentów został przedstawiony w jednej z pierwszych na świecie publikacji [32] dotyczących połączenia detektora bazującego na rezonatorze kwarcowym z komórką ARHCF. W przypadku pierwszego układu do detekcji CH₄ w bliskiej podczerwieni NEA było jednym z najniższych pokazanych

w układach korzystających z techniki LITES do detekcji gazów. Warto zauważyć, że lepszy wynik pod względem NEA ($3,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ [361]) został uzyskany dla układu pracującego z wykorzystaniem 10-krotnie dłuższej drogi optycznej, wykorzystując MPC. Zrealizowany eksperyment potwierdził 3 i 4 tezę niniejszej pracy.

Drugi z eksperymentów został przedstawiony w pierwszej na świecie publikacji [157] dotyczącej realizacji dwupasmowego czujnika LITES wykorzystującego komórkę absorpcyjną ARHCF. Eksperyment w jednoznaczny sposób pokazał, iż połączenie techniki LITES i komórek absorpcyjnych ARHCF pozwala na szerokopasmową detekcję gazów, zarówno w bliskiej jak i w średniej podczerwieni. Praca ta potwierdziła 1, 3 i 4 tezę pracy.

Dodatkowo w przypadku obu układów są dalsze możliwości rozwoju układów. W powyższych pracach wykorzystane zostały krótkie włókna, co sugeruje możliwość znacznego polepszenia zdolności detekcyjnej całego systemu poprzez wykorzystanie dłuższej komórki absorpcyjnej. Dodatkowo rezonator pracował w powietrzu, w ciśnieniu atmosferycznym. Jedną z możliwości polepszenia charakterystyki pracy układu opartego na rezonatorze kwarcowym jest obniżenie ciśnienia w jego otoczeniu, gdyż dobroć rezonatora jest proporcjonalna do ciśnienia, w którym pracuje [362,363], co powinno także wpłynąć na czułość układu. Dodatkowo obniżenie ciśnienia w jego otoczeniu mogłoby w znacznym stopniu odizolować rezonator od wpływu czynników zewnętrznych i obniżyć poziom szumów samego detektora. Umieszczenie rezonatora w szczelnej obudowie, która byłaby niezbędna do obniżenia ciśnienia w jego otoczeniu, samo w sobie także powinno pozwolić na obniżenie wpływu zakłóceń środowiskowych. Dodatkowa izolacja akustyczna, na przykład przy pomocy mat akustycznych, także powinna dać wymierne efekty w postaci obniżenia poziomu szumu układu. Stąd też połączenie techniki detekcyjnej LITES z komórką absorpcyjną bazującą na ARHCF zdaje się być ciekawym kierunkiem dalszych badań w obszarze laserowej spektroskopii gazów.

4.3. Detekcja C_2H_6 w 30-metrowym odcinku ARHCF przy pomocy metody CLaDS

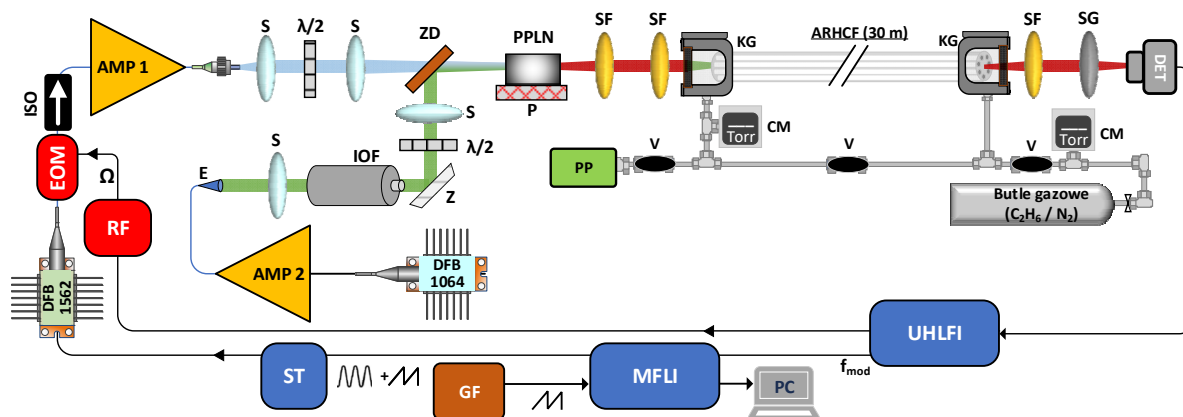
4.3.1. Wstęp

Ostatnim z przeprowadzonych eksperymentów powiązanych z tematem tej pracy była detekcja C_2H_6 w 30-metrowym odcinku ARHCF przy pomocy jednej z technik dyspersyjnych, czyli spektroskopii dyspersyjnej z wykorzystaniem *chirpu* (CLaDS). Metoda ta oparta jest na obserwacji zmiany współczynnika załamania powiązanej z absorpcją światła. Wprowadzone przesunięcie fazowe i wynikające z tego zdużnienie propagujących komponentów spektralnych jest proporcjonalne do koncentracji badanej molekuly i zostało opisane szerzej w Rozdziale 2.7. Celem budowy układu było pokazanie możliwości implementacji długich odcinków ARHCF do układów spektroskopowych bazujących na wykorzystaniu pośrednich efektów wynikających z wpływu absorpcji światła na molekuly gazu. Określenie koncentracji gazu w tym układzie odbywało się na podstawie pomiaru dewiacji częstotliwości zdużnienia sygnału,

które występuje w pobliżu nośnej częstotliwości modulacji intensywności Ω . Dodatkowo także w tym układzie zastosowano technikę modulacji długości fali $2f$, uzyskując dzięki temu sygnał, którego amplituda jest proporcjonalna do poziomowi absorpcji (stąd też w dalszej części prac mierzony sygnał będzie oznaczony jako $2f$ -CLaDS).

4.3.2. Układ eksperymentalny

Poniżej przedstawiony został schemat układu pomiarowego CLaDS.



Rysunek 97. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego do detekcji C_2H_6 metodą $2f$ -CLaDS. DFB – dioda laserowa DFB, EOM – modulator elektrooptyczny, ISO – izolator, AMP 1/2 – wzmacniacze światłowodowe, RF – generator sygnału RF, ST – sterownik lasera, E – end-cap, S – soczewka, $\lambda/2$ – płytki półfalowa, IOF – izolator optyczny Faradaya, Z – zwierciadło, ZD – zwierciadło dichroiczne, P – moduł grzewczy PPLN, SF – soczewka fluorkowa, KG – komórka gazowa, PP – pompa próżniowa, V – zawór, SG – soczewka germanowa, CM – ciśnieniomierz, DET – detektor, MFLI, UHFLI – wzmacniacze fazoczułe MFLI/UHFLI, GF – generator funkcyjny.

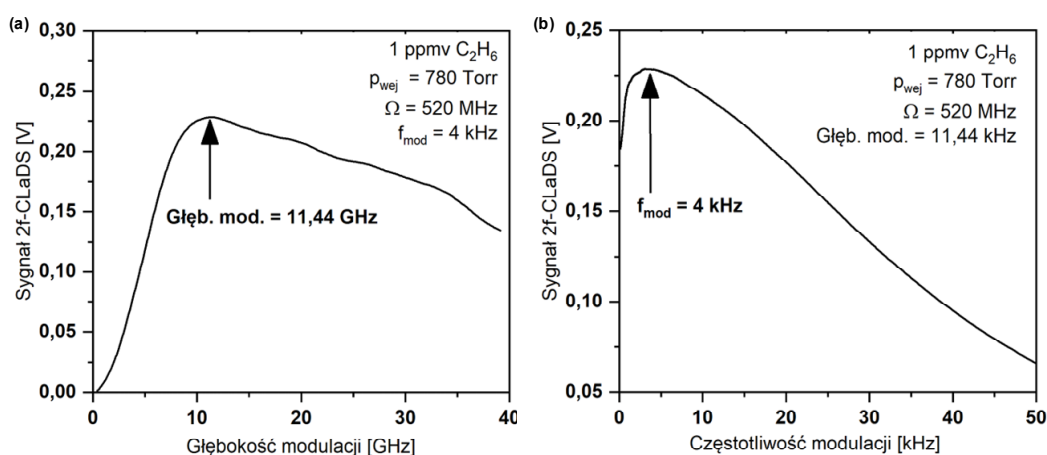
Zbudowany układ eksperymentalny bazował na systemie zaprezentowanym w Podrozdziale 4.1.3. Wykorzystane zostało nieznacznie zmodyfikowane źródło promieniowania oparte o generacji częstotliwości różnicowej, emitujące światło o długości fali $= 3336,9 \text{ nm}$ ($2996,8 \text{ cm}^{-1}$), które pozwalało na interakcję z silną linią etanu w zakresie średniej podczerwieni. Większa część objętościowych elementów układu optycznego (soczewki, komórki gazowe, itd.) pozostały bez zmian. Zmieniony został detektor (VIGO, PVI4TE-8) oraz dodany został dwustopniowy wzmacniacz światłowodowy do toru lasera DFB $1,56 \mu\text{m}$. Aby realizacja pomiaru CLaDS była możliwa, dodany został modulator elektrooptyczny (ang. electro-optical modulator - EOM, JDS Uniphase, OC-192y) na wyjściu diody $1,56 \mu\text{m}$. EOM był sterowany przez generator sygnału RF (Rohde & Schwarz, model SMA100B), a częstotliwość modulacji intensywności diody $1,56 \mu\text{m}$ (f_{EOM}) była ustalona na poziomie 520 MHz i była niezmienna podczas wszystkich pomiarów. Częstotliwość ta była ograniczona przez 3-decybelowe pasmo odpowiedzi detektora. Dodany został drugi wzmacniacz fazoczuły (UHFLI, Zurich Instruments), który pozwalał na demodulację sygnału CLaDS z częstotliwością f_{EOM} . Także w tym układzie wykorzystana została demodulacja drugiej

harmonicznej ($2f$), stąd też zdemodulowany sygnał ze wzmacniacza fazoczułego UHFLI, był przekazywany do drugiego wzmacniacza fazoczułego (MFLI, Zurich Instruments), w którym odbywała się jego demodulacja z częstotliwością równą $2 \times f_{\text{mod}}$. Dzięki temu sygnał 2f-CLaDS tak samo jak w przypadku standardowej techniki 2f-WMS był proporcjonalny do koncentracji mierzonego gazu. Opcjonalny, niskoczęstotliwościowy sygnał piłokształtny (f_{ramp}) dodawany do modulacji sinusoidalnej, pozwalał na rejestrację całego profilu 2f-CLaDS linii absorpcyjnej. Był on generowany za pomocą zewnętrznego generatora funkcyjnego (Tektronix AFG3102C) i przekazywany do wzmacniacza fazoczułego, w którym dodawany był do sygnału f_{mod} . Sygnał sinusoidalny był w przypadku tego eksperymentu generowany bezpośrednio przy pomocy funkcji wzmacniacza fazoczułego MFLI.

4.3.3. Wstępna parametryzacja układu

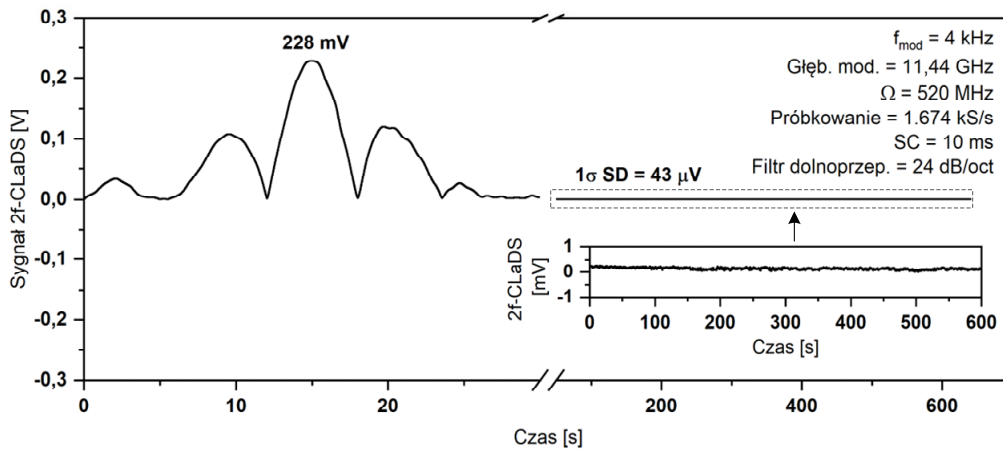
Procedura optymalizacji parametrów modulacji lasera była przeprowadzona w sposób analogiczny do tej przedstawionej w eksperymencie z Sekcji 4.1.3. W pierwszym kroku głębokość modulacji lasera została ustawiona na podobnym poziomie co w eksperymencie z Podrozdziału 4.1.3 (~ 11 GHz). Wynikało to z założenia, że optymalna głębokość modulacji dla tego samego gazu, przy podobnych warunkach pomiarowych (różnica ~ 20 Torr w poziomie ciśnienia wewnątrz ARHCF podczas pomiarów) i tej samej wybranej linii absorpcyjnej, będzie na podobnym poziomie. Układ był napełniany metodą analogiczną do tej wykorzystanej w Sekcji 4.1.3.4 mieszanką N_2 i C_2H_6 o koncentracji 1 ppmv z wykorzystaniem nadciśnienia na poziomie 2 atm. Następnie ciśnienie od strony komórki wejściowej obniżano do $p_{\text{wej}} = 780$ a komórka wyjściowa zostawała otwarta, zrównując ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego (760 Torr), co pozwalało utrzymywać niewielki przepływ gazu w trakcie pomiarów. Metoda ta była wykorzystywana w każdym pomiarze w tym eksperymencie. Dla 30-metrów drogi optycznej absorpcja światła o długości fali 3336,9 nm uzyskana na podstawie bazy danych HITRAN [93,94] była na poziomie 6,8%. Ustalenie niewielkiego nadciśnienia pozwoliło na uzyskanie ciągłego przepływu gazu podczas pomiarów. Następnie długość fali lasera została ustawiona na środek linii absorpcyjnej.

Zarówno optymalizacja głębokości modulacji jak i częstotliwości, zostały przeprowadzone przy pomocy wbudowanej funkcji wzmacniacza fazoczułego MFLI. W pierwszym kroku wykonano serię pomiarową zależności głębokości modulacji sinusoidalnej od poziomu sygnału 2f-CLaDS w zakresie od 0,4 GHz do 39 GHz (1000 punktów pomiarowych) z częstotliwością modulacji $f_{\text{mod}} = 4$ kHz. Optymalna głębokość modulacji została określona na poziomie 11,44 GHz i była nieznacznie wyższa niż w Podrozdziale 4.1.3. ze względu na ciśnieniowe poszerzenie linii absorpcyjnej (Rysunek 98 (a)). Następnie przy pomocy funkcji wzmacniacza fazoczułego MFLI wykonana została seria pomiarowa zależności poziomu sygnału od częstotliwości modulacji sinusoidalnej f_{mod} w zakresie od 100 Hz do 50 kHz (1000 punktów pomiarowych). Podczas pomiarów głębokość modulacji była ustalona na optymalnym poziomie 11,44 GHz. Optymalna wartość częstotliwość modulacji f_{mod} była równa 4 kHz (Rysunek 98 (b)).



Rysunek 98. Wyznaczenie optymalnych parametrów modulacji długości fali lasera użytego w eksperymencie. Na wykresie (a) przedstawiono zależność amplitudy 2f-CLaDS w zależności od poziomu głębokości modulacji długości fali lasera pomiarowego. Wykres (b) przedstawia zależność amplitudy 2f-CLaDS od częstotliwości modulacji.

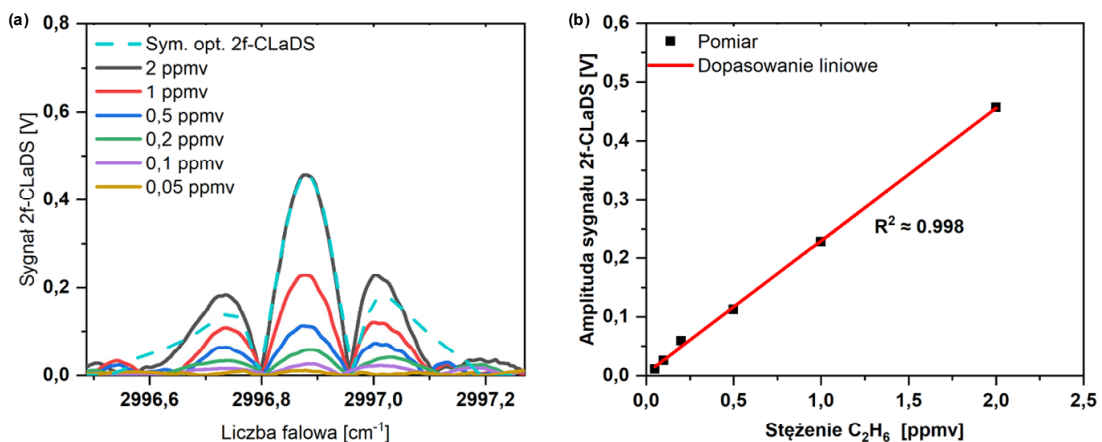
W ostatnim kroku przeprowadzony został pomiar całego profilu 2f-CLaDS z wykorzystaniem 1 ppmv mieszanki C_2H_6 przy nadciśnieniu $p_{\text{wej}} = 780$ Torr. W pierwszej części pomiaru (pierwsze 30 s na Rysunku 96) dodany został niskoczęstotliwościowy (0,033 Hz) sygnał piłokształtny pozwalający na skan całej linii absorpcyjnej. Optymalne parametry modulacji zostały ustawione na wartości uzyskane podczas optymalizacji układu ($f_{\text{mod}} = 4$ kHz, głęb. mod. = 11,44 GHz) Stała czasowa, próbkowanie i filtr dolnoprzepustowy wzmacniacza MFLI zostały ustalone kolejno na 10 ms, 1,674 kS/s i 24 dB/oct. W przypadku niniejszego eksperymentu, mierzono komponent R sygnału 2f-CLaDS. Następnie światłowód został wypłukany z mieszanki pomiarowej i napełniony czystym N_2 . Przeprowadzono wstępny długoterminowy (~ 10 minut) pomiar szumów z ustalonym stałym przepływem N_2 (nadciśnienie mierzone w wejściowej komórce gazowej $p_{\text{wej}} = 780$ Torr). Wstępny profil 2f-CLaDS oraz charakterystykę szumową zamieszczono na Rysunku 99. Na podstawie uzyskanego poziomu sygnału podczas skanu linii absorpcyjnej (228 mV) oraz odchylenia standardowego 1σ szumu (43 μ V) obliczony został SNR (5302) oraz wstępny limit detekcji układu równy 189 pptv C_2H_6 .



Rysunek 99. Wstępne określenie detekcyjności układu na podstawie amplitudy sygnału pochodzącego z detekcji mieszanki referencyjnej 1 ppmv C_2H_6 oraz ~10 minutowego pomiaru szumu układu wypełnionego N_2 .

4.3.4. Liniowość układu

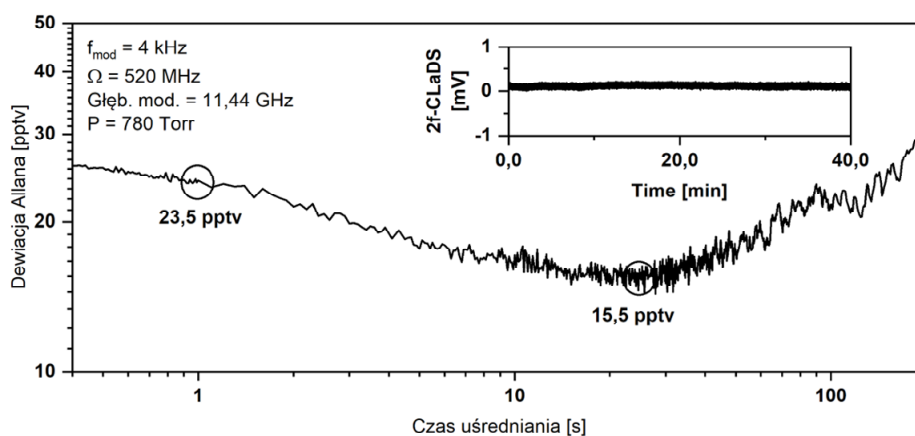
Przeprowadzono serię pomiarów profili sygnału 2f-CLaDS dla różnych koncentracji C_2H_6 , która pozwoliła na określenie liniowości zaprojektowanego czujnika. Mieszanki o koncentracjach w zakresie od 2 ppmv do 0,05 ppmv zostały przygotowane w komercyjnie dostępnym mieszaczu gazów (Environics, 4000) na bazie czystego N_2 oraz mieszanki referencyjnej 50 ppmv C_2H_6 . Przed każdym kolejnym pomiarem światłowód ARHCF był płukany czystym N_2 . Podczas każdego z pomiarów ciśnienie od strony wejściowej komórki gazowej było na poziomie 780 Torr co pozwalało na pomiar gazu w warunkach ciągłego przepływu. Uzyskane profile 2f-CLaDS przedstawione zostały na Rysunku 100 (a) wraz z zasymulowanym, optymalnym profilem dla mieszanki 2 ppmv C_2H_6 . Liniowość czujnika została określona na podstawie parametru dopasowania regresji liniowej R^2 amplitudy sygnału 2f-CLaDS w funkcji mierzonych koncentracji C_2H_6 . Uzyskana liniowość $R^2 = 0,998$ (Rysunek 100 (b)) wskazuje na wysoki poziom liniowości czujnika w całym zakresie pomiarowym.



Rysunek 100. (a) Profile 2f-CLaDS linii absorpcyjnej C_2H_6 dla różnych stężeń mieszanek pomiarowych wraz z dopasowanym zamodelowanym przebiegiem 2f-CLaDS na podstawie danych HITRAN [93,94]. (b) Liniowość odpowiedzi układu wyznaczona na bazie zależności amplitudy sygnału do stężenia badanego gazu.

4.3.5. Limity detekcji

Ostatnią częścią charakteryzacji układu było określenie jego stabilności długoterminowej oraz oszacowanie limitów detekcji C_2H_6 . W tym celu przeprowadzony został 40-minutowy pomiar szumów układu. Zarejestrowany szum został zamieszczony we wstawce Rysunku 101. Komórka ARHCF została napełniona czystym N_2 , a nadciśnienie w układzie od strony wejściowej komórki gazowej zostało ustawione na 780 Torr, gwarantując ciągły przepływ gazu w trakcie pomiaru. Sygnał 2f-CLaDS był mierzony przy stałej czasowej $SC = 1$ ms wzmacniacza fazoczułego MFLI, z ustawionym próbkowaniem na poziomie 1,675 kS/s i filtrem dolnoprzepustowym = 24 dB/oct. Następnie na bazie zmierzonej charakterystyki szumowej układu, obliczona została dewiacja Allana. Przeliczenie sygnału napięciowego na koncentrację odbyło się na bazie parametrów regresji liniowej przeprowadzonej przy określaniu liniowości odpowiedzi czujnika. Jak można odczytać z wykresu uzyskany MDL C_2H_4 był na poziomie 15,5 pptv przy 25 sekundach czasu uśredniania. Przełożyło się to na NEA równe $3,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. Jak widać na podstawie charakterystyki szumów, optymalny czas uśredniania był o 10 sekund wyższy niż w przypadku analogicznego układu detekcyjnego 2f-WMS zaprezentowanego w Sekcji 4.1.3. Mogło to wynikać z faktu, iż w zaproponowanej metodzie detekcji, amplituda sygnału 2f-CLaDS uzyskiwana na bazie pomiaru dewiacji częstotliwości zdudnionego sygnału, jest niemal całkowicie niezależna od fluktuacji mocy sygnału optycznego. Dzięki temu wpływ niejednorodności światłowodu na jego charakterystykę transmisyjną, miał znacznie mniejszy wpływ na szum układu niż w przypadku absorpcyjnej metody 2f-WMS.



Rysunek 101. Wyznaczona dewiacja Allana. Prezentuje ona MDL dla zadanego uśredniania uzyskane na bazie szumu układu z włączonym, modulowanym laserem, dla układu napełnionego N_2 . We wstawce zamieszczony został przebieg badanego szumu.

4.3.6. Wnioski

W pracy przedstawiono wykorzystanie 30-metrowego odcinka ARHCF jako komórki absorpcyjnej w układzie wykorzystującym spektroskopię dyspersyjną do detekcji C_2H_6 w średniej podczerwieni. Uzyskane parametry układu – wysoka liniowość czujnika ($R^2 =$

0,998) i niezwykle niskie limity detekcji ($NEA = 15,5$, $NEA = 3,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ dla 25 sekund uśredniania) jasno wskazują na duży potencjał w wykorzystaniu układów opartych o połączenie techniki 2f-CLaDS i komórek absorpcyjnych ARHCF w laserowej spektroskopii gazów. Zastosowanie techniki 2f-CLaDS pozwoliło na poprawienie zdolności detekcyjnej układu względem wersji wykorzystującej metodę 2f-WMS, która została przedstawiona w Podrozdziale 4.1.3 o dwa rzędy wielkości (2f-WMS $NEA = 1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$). Wyniki uzyskane w ramach eksperymentów zaprezentowanych w tej pracy są lepsze niż te uzyskane w innych układach wykorzystujących światłowody Kagome i PBG do detekcji gazów w średniej podczerwieni (porównanie z Tabelą 3). Co więcej, parametry pracy układu nie były w pełni optymalne. Optymalna częstotliwość modulacji intensywności w metodzie CLaDS powinna być na poziomie 0,58 szerokości linii absorpcyjnej [364]. W przypadku linii C_2H_6 wybranej na potrzeby tego eksperymentu o szerokości $\sim 8,1$ GHz częstotliwość modulacji Ω powinna być na poziomie $\sim 4,7$ GHz, a więc ~ 5 razy wyższa niż w powyższym eksperymencie. Zastosowanie szybszego detektora i wzmacniacza fazoczułego mogłoby pozwolić na polepszenie parametrów pracy układu. Badania zostały sfinansowane w ramach projektu: „Niskostratne włókna antyrezonansowe na zakres średniej podczerwieni - badania możliwości zastosowania w laserach gazowych oraz laserowej detekcji gazów” z ramienia NCN (numer projektu: MO-2018/30/Q/ST3/00809).

4.4. Podsumowanie rozdziału

W rozdziale przedstawiono realizacje układów pomiarowych wykorzystujących ARHCF w roli komórek absorpcyjnych gazów. Wykorzystane zostały 3 techniki pomiarowe: 2f-WMS, LITES oraz CLaDS w 6 różnych układach pomiarowych, bazujących na 2 różnych modelach włókna ARHCF. Przeprowadzono w nich detekcję 4 różnych związków chemicznych (CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , N_2O), których linie absorpcyjne znajdowały się w zakresie bliskiej lub/i średniej podczerwieni.

Tabela 6. Porównanie układów opracowanych w ramach niniejszej pracy. L_{ARHCF} – długość wykorzystanego ARHCF.

Metoda pomiarowa	Gaz i linia absorpcyjna	L_{ARHCF}	Czas nap.	Liniowość układu $[R^2]$	MDL dla 1 s uśred.	Opt. czas uśred.	MDL	NEA $[\text{cm}^{-1}]$
2f-WMS [208]	CH ₄ (2990,0 cm^{-1})	1 m	9 s	-	63 ppbv	40 s	24 ppbv	$1,6 \times 10^{-7}$
	CO ₂ (6353,1 cm^{-1})			-	153 ppmv	1,5 s	144 ppmv	$1,2 \times 10^{-7}$
2f-WMS [24]	C ₂ H ₆ (2996,9 cm^{-1})	30 m	204 s	0,999	1,1 ppbv	14 s	670 pptv	$1,5 \times 10^{-8}$
2f-LITES [32]	CH ₄ (6057,1 cm^{-1})	0,95 m	10 s	0,998	1,44 ppmv	100 s	220 ppbv	$8,2 \times 10^{-8}$
2f-LITES [157]	N ₂ O (2188,2 cm^{-1})	1 m	10 s	0,988	165 ppbv	50 s	40 ppbv	$8,6 \times 10^{-7}$
	CO ₂ (4985,9 cm^{-1})			0,982	165 ppmv	100 s	20 ppmv	$1,7 \times 10^{-6}$
2f-CLaDS [290]	C ₂ H ₆ (2996,9 cm^{-1})	30 m	~5 min	0,998	23,5 pptv	25 s	15,5 pptv	$3,5 \times 10^{-10}$

Opracowane systemy pomiarowe cechowały się wysoką czułością pomiarową. Najlepsze wyniki pod względem detekcyjności uzyskały układy wykorzystujące długi, 30-metrowy ARHCF, a NEA układu bazującego na technice 2f-CLaDS była dwa rzędy wielkości lepsza niż w przypadku analogicznego, wykorzystującego 2f-WMS. Układ ten był jednym z najczulszych układów wykorzystujących CLaDS do detekcji śladowych stężeń gazów [365,366]. Technika CLaDS, ze względu na mechanizm detekcji i uniezależnienie od fluktuacji mocy optycznej, cechuje się możliwością do uzyskania wysoką czułością, jednakże ma też największe wymagania sprzętowe. Układ 2f-CLaDS wymagał dwóch wzmacniaczy fazoczułych oraz modulatora elektrooptycznego do pomiaru stężenia pojedynczego gazu. Dodatkowo czas napełniania na poziomie około 3 minut jest pewnym ograniczeniem pod względem możliwego zastosowania tego typu układu. Wykorzystany ARHCF posiadał defekty powstałe w trakcie jego fabrykacji w postaci nieregularności w rozmieszczeniu kapilar płaszczka oraz złączenia dwóch kapilar, co jak zostało wspomniane w Sekcji 1.9.2.2., wpływa niekorzystnie na straty światłowodu. Ze względu na długość ARHCF, defekty te mogły mieć większy wpływ na poziom szumów optycznych i obniżenie maksymalnego możliwego do uzyskania czasu uśredniania aniżeli w przypadku krótkich odcinków włókna.

W pomiarach CH₄ można zauważyć, jak istotny jest wybór odpowiedniej linii absorpcyjnej podczas projektowania układu. Spośród układów wykorzystujących krótki odcinek ARHCF, układ do detekcji CH₄ przy pomocy techniki 2f-LITES uzyskał najlepsze NEA, będące na poziomie $8,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ przy czasie uśredniania = 100 s. Był to jeden z najczulszych detektorów LITES pod względem NEA w porównaniu do innych prezentowanych w literaturze układów [285,287,367,368]. Detektor 2f-WMS, pracując na

innej linii absorpcyjnej, mimo gorszego NEA i krótszego czasu uśredniania, uzyskał lepszy limit detekcji ze względu na silniejszą mierzoną linię absorpcyjną.

W pracy pokazano dwa czujniki przeznaczone do detekcji dwupasmowej. Oba cechowały się podobnymi zdolnościami detekcyjnymi (na podstawie NEA). W pierwszym układzie bazującym na 2f-WMS, mimo znacznie dłuższego czasu możliwego uśredniania sygnału CH₄, (40 s dla CH₄ do 1,5 s dla CO₂) uzyskane dla niego NEA było nieznacznie niższe (mniej niż rząd wielkości) aniżeli NEA dla pomiaru CO₂. Mogło wynikać to z faktu, iż podstawowe okno transmisyjne wykorzystanego ARHCF było w zakresie 3,3 μm (średnia podczerwień – pomiar CH₄). Światłowod w drugim oknie transmisji pracował nieoptymalnie pod względem prowadzenia wiązki jednomodowo, co mogło być przyczyną sprzęgania się modów wyższego rzędu, generujących dodatkowy szum optyczny i obniżających krótkoterminową stabilność czujnika. W przypadku 2f-LITES uzyskany czas uśredniania dla pomiaru CO₂ był znacznie wyższy (100 sekund), ale ze względu na niższą odpowiedź detektora na zmodulowany sygnał optyczny, limit detekcji układu był niższy niż w przypadku 2f-WMS dla 1,5 s uśredniania.

Wszystkie układy wykorzystujące krótki, ~ 1-metrowy odcinek ARHCF, mogły zostać napełnione mieszanką pomiarową w czasie ~ 10 s przy relatywnie niskich nadciśnieniach z zakresu 30 – 50 Torr, co wskazuje na możliwość wykorzystania ich systemach pomiarowych wymagających krótkich czasów odpowiedzi. Objętości zarówno krótkich jak i długich odcinków ARHCF mieszczą się w zakresie pojedynczych mililitrów (1 ml dla 30-metrów światłowodu), i mogą być setki razy mniejsze niż objętości odpowiadających im długości komórek wieloodbiciowych [326].

Każdy z zaprezentowanych układów, w którym sprawdzano liniowość odpowiedzi i mierzono wiele mieszanek o różnych koncentracjach gazów, cechował się wysoką liniowością odpowiedzi $R^2 > 0,98$. Najgorzej w tym zestawieniu wypadł układ do dwupasmowej detekcji 2f-LITES (R^2 będące na poziomie 0,988 i 0,982 kolejno dla pomiarów N₂O i CO₂). Mogło być to spowodowane mieszaniami w tym wypadku 3 gazów jednocześnie za pomocą mieszacza. Po pierwsze, każda z mieszanek referencyjnych posiadała pewną dokładność koncentracji gazu w butli, na poziomie 2 – 3% względem deklarowanej wartości. Dodatkowo niepewność samego mieszacza była na poziomie 1% docelowej koncentracji, którą użytkownik chciał uzyskać. Oznaczało to, iż w 2f-LITES, gdzie tworzone mieszanek wykorzystywały mieszanie trzech gazów jednocześnie (N₂, CO₂ i N₂O) niepewność względem koncentracji uzyskanej mieszanki była większa niż w pozostałych eksperymentach, gdzie mieszano jedynie dwa gazy.

Cztery z pięciu układów pracowały w zakresie średniej podczerwieni, w wysoce pożądanym zakresie spektralnym ze względu na występujące tam silnie linie absorpcyjne wielu gazów (między innymi węglowodorów, związków azotu czy tlenków węgla).

5. Podsumowanie pracy

Przedmiotem niniejszej rozprawy były badania dotyczące wykorzystania ARHCF w roli niskoobjętościowych komórek absorpcyjnych w układach laserowej spektroskopii gazów. W pracy skupiono się na dwóch aspektach wykorzystania tego typu włókien: analizie możliwości ich sprawnego napełniania gazową mieszkanką pomiarową oraz na technikach pomiarowych możliwych do zaimplementowania w układach wykorzystujących tego typu włókna. Głównym celem pracy było pokazanie, iż włókna ARHCF mogą konkurować pod względem użyteczności z innymi metodami wydłużania drogi optycznej, a parametry urządzeń na nich opartych takich jak czas napełniania komórki absorpcyjnej czy detekcyjność układu, potwierdzają ich aplikacyjność w układach do detekcji gazów, ze szczególnym wskazaniem na pomiary w zakresie średniej podczerwieni.

Rozdział 1 pracy omawia podstawowe zagadnienia związane z laserową spektroskopią gazów. Omówione w nim zostały podstawowe rodzaje interakcji gaz-światło wykorzystywane w laserowej spektroskopii absorpcyjnej, przejścia energetyczne występujące w molekułach, pojęcie linii absorpcyjnej oraz podstawowe metody wydłużania drogi optycznej ze szczególnym naciskiem na włókna z pustym rdzeniem, których konkretny rodzaj (ARHCF) był podstawą powyższej pracy.

W Rozdziale 2 przedstawione zostały wybrane techniki spektroskopowe wykorzystywane w przypadku laserowej spektroskopii absorpcyjnej gazów. Przy omówieniu tak szerokiego zagadnienia, szczególny nacisk został położony na techniki, które zostały wykorzystane w trakcie prac eksperymentalnych (dTDLAS, 2f-WMS, CLaDS oraz LITES). Spektroskopia fototermiczna i fotoakustyczna są silnie powiązane z techniką QEPAS, a ta jest techniką powiązaną z LITES poprzez rodzaj detektora, jakim jest rezonator kwarcowy. Stąd też wszystkie powyższe zostały omówione we wstępie teoretycznym dotyczącym technik pomiarowych.

3 Rozdział pracy jest częścią teoretyczno-eksperymentalną, przedstawiającą problematykę napełniania ARHCF mieszkankami pomiarowymi. Przedstawione w niej zostały podstawowe metody napełniania światłowodów z pustym rdzeniem mieszkanką gazową – metoda dyfuzyjna i przy pomocy różnicy ciśnień. Przedstawiono podstawowe modele fizyczne przepływów gazów, które są wykorzystywane w modelowaniu napełniania włókien z pustym rdzeniem.

W pierwszej części prac eksperymentalnych zaprezentowano analizę napełniania 14,73-metrowego odcinka ARHCF pracującego w średniej podczerwieni. Przeprowadzono szereg pomiarów eksperymentalnych dynamiki napełniania włókna mieszkanką gazową w zależności od wprowadzanego nadciśnienia oraz przeprowadzono porównanie z wynikami uzyskanymi na drodze analizy numerycznej przy pomocy pakietu OpenFOAM®. Wskazano niedokładność szeroko stosowanych modeli w pracach dotyczących napełniania włókien z pustym rdzeniem i pokazano, iż połączenie zastosowania modelu ściśliwego przepływu ciągłego z dokładnym odwzorowaniem struktury geometrycznej ARHCF typu bezwęzłowego,

jest niezbędne do uzyskania poprawnego odwzorowania numerycznego rzeczywistej dynamiki napełniania ARHCF.

W drugiej części prac dotyczących przepływów pokazano możliwość optymalizacji napełniania ARHCF typu bezwęzłowego przez fabrykację mikrostruktur w strukturze. Zaprezentowano 65-krotne przyspieszenie napełniania 1,25-metrowego odcinka ARHCF poprzez wykonanie serii mikrostruktur w jego strukturze, oraz przedstawiono brak wpływu długości światłowodu na dynamikę napełniania mikrofabrykowanych ARHCF typu bezwęzłowego. Uzyskane wyniki porównano z symulacjami napełniania dyfuzyjnego przeprowadzonymi w oprogramowaniu OpenFOAM®, które z wysoką zgodnością odwzorowywały dynamikę napełniania tego typu światłowodów.

W Rozdziale 4 pracy przedstawione zostały zrealizowane prace eksperymentalne dotyczące implementacji ARHCF w formie komórek absorpcyjnych w układach laserowej spektroskopii gazów. Przedstawione zostały realizacje i charakteryzacje 5 układów pomiarowych, wykorzystujące kolejno techniki 2f-WMS, LITES oraz CLaDS. W każdym z układów jako komórka absorpcyjna został wykorzystany ARHCF. W eksperymentach przeprowadzono detekcję 4 różnych gazów, z których każdy jest gazem o potencjale cieplarnianym (CO_2 , N_2O , CH_4 , C_2H_6). Wykorzystane zostały 2 różne modele włókna ARHCF. Uzyskane limity detekcji zostały porównane z danymi literaturowymi. W przypadku każdego z układów osiągnięte limity detekcji kolejnych molekuł były na poziomie niższym niżeli ich średnia koncentracja w atmosferze. Na końcu porównano i przeanalizowano parametry opracowanych układów.

Do oryginalnych osiągnięć autora w przedstawionej pracy zalicza się:

- **Przedstawienie pierwszej na świecie analizy dynamiki napełniania ARHCF typu bezwęzłowego dla naciśnieniowej metody napełniania światłowodu.** Przedstawiona została procedura dokładnego modelowania dynamiki napełniania struktur ARHCF typu bezwęzłowego, pozwalająca na uzyskanie wysokiej korelacji między przepływami rzeczywistymi a tymi uzyskanymi na drodze numerycznej. Praca dotycząca tego zagadnienia była też pierwszą na świecie prezentacją wykorzystania darmowego, otwartego pakietu obliczeniowego OpenFOAM® do modelowania przepływów gazów w strukturach światłowodowych. Autor w pracy dotyczącej przepływów naciśnieniowych był jej głównym wykonawcą, przeprowadził kluczowe prace z nią związane, w tym: konceptualizację, pomiary eksperymentalne i symulacje numeryczne, opracowanie teoretyczne zagadnienia oraz analiza uzyskanych wyników.
- **Przedstawienie analizy wpływu mikrofabrykacji włókien ARHCF na dynamikę ich napełniania gazem pomiarowym metodą dyfuzyjną.** Pozwoliło to na wskazanie możliwej dalszej drogi rozwoju komórek gazowych opartych na ARHCF, a zaprezentowana metoda pozwoliła na 65-krotne skrócenie czasu napełniania 1,25-metrowego odcinka włókna ARHCF. Autor w sekcji tej był odpowiedzialny za współopracowanie części teoretycznej oraz za modelowanie numeryczne dynamiki napełniania włókna.

- **Zaprezentowanie serii układów pomiarowych opartych na ARHCF jako komórek absorpcyjnych w spektroskopii gazów. Poniżej oryginalne aspekty wymienionych układów:**

- Opracowanie pierwszego na świecie układu do symultanicznej dwupasmowej detekcji gazów (CO_2 i CH_4) w zakresie bliskiej ($1,5 \mu\text{m}$) oraz średniej ($3,3 \mu\text{m}$) podczerwieni przy pomocy techniki 2-WMS w ARHCF. W pracy tej autor był odpowiedzialny za budowę, optymalizację i charakteryzację źródła laserowego DFG oraz wykonanie części pomiarów.

- Opracowanie układu do detekcji C_2H_6 techniką 2f-WMS w zakresie średniej podczerwieni ($3,3 \mu\text{m}$), który wykorzystywał rekordowo długi (30 m) odcinek ARHCF na potrzeby spektroskopowe. Był to najczulszy prezentowany w literaturze układ oparty o rodzinę technik TDLAS wykorzystujący światłowód w roli komórki absorpcyjnej. Potwierdzona została możliwość wykorzystania długich odcinków ARHCF w laserowej spektroskopii gazów w średniej podczerwieni. W pracy tej autor był odpowiedzialny za metodologię pomiarową napelniania włókien ARHCF.

- Opracowanie jednego z pierwszych na świecie układów przeznaczonych do detekcji CH_4 w bliskiej podczerwieni ($1,65 \mu\text{m}$) za pomocą techniki LITES w ARHCF. Uzyskana została rekordowa (w momencie publikacji) czułość układu w porównaniu do prac wykorzystujących analogiczną technikę pomiarową. Autor był głównym wykonawcą eksperymentu. Z zakresu głównych prac badawczych, odpowiadał on za konceptualizację oraz konstrukcję systemu pomiarowego, jego optymalizację i parametryzację oraz wszystkie pomiary właściwe i analizę wyników.

- Opracowanie pierwszego na świecie układu do dwupasmowej detekcji gazów (CO_2 i N_2O) w zakresie bliskiej ($2 \mu\text{m}$) oraz średniej ($4,5 \mu\text{m}$) podczerwieni przy pomocy techniki LITES w ARHCF. Autor był głównym wykonawcą eksperymentu. Z zakresu głównych prac badawczych, odpowiadał on za konceptualizację systemu pomiarowego, jego konstrukcję, optymalizację i parametryzację oraz wszystkie pomiary właściwe i analizę wyników.

- Opracowanie układu do detekcji C_2H_6 techniką CLaDS w zakresie średniej ($3,3 \mu\text{m}$) podczerwieni, wykorzystującego 30-metrowy odcinek ARHCF jako komórkę absorpcyjną. Uzyskany limit detekcji układu był najniższy w czasie opublikowania dla układów bazujących na światłowodach z pustym rdzeniem. W pracy tej autor był odpowiedzialny za przeprowadzenie części pomiarów mających na celu charakteryzację układu.

Bibliografia

- [1] Spectroscopy | Definition, Types, & Facts | Britannica, (2023). <https://www.britannica.com/science/spectroscopy> (dostęp online: Listopad, 2023).
- [2] J.A. Lohne, Isaac Newton: the rise of a scientist 1661-1671, Notes and Records of the Royal Society of London 20 (1997) 125–139. <https://doi.org/10.1098/rsnr.1965.0010>.
- [3] A. Elsaesser, F. Merenda, R. Lindner, R. Walker, S. Buehler, G. Boer, A. Villa, Y. Hallak, F. Aguado, E. Alberti, B. Wood, SpectroCube: a European 6U nanosatellite spectroscopy platform for astrobiology and astrochemistry, Acta Astronautica 170 (2020) 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.01.028>.
- [4] B. Sallé, D.A. Cremers, S. Maurice, R.C. Wiens, Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 60 (2005) 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.009>.
- [5] D.P. Mesquita, C. Quintelas, A.L. Amaral, E.C. Ferreira, Monitoring biological wastewater treatment processes: recent advances in spectroscopy applications, Rev Environ Sci Biotechnol 16 (2017) 395–424. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9439-9>.
- [6] G. Rantitsch, A. Bhattacharyya, J. Schenk, N.K. Lünsdorf, Assessing the quality of metallurgical coke by Raman spectroscopy, International Journal of Coal Geology 130 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.005>.
- [7] J. Gruber, J. Heitz, N. Arnold, D. Bäuerle, N. Ramaseder, W. Meyer, J. Hochörtler, F. Koch, *In Situ* Analysis of Metal Melts in Metallurgic Vacuum Devices by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Appl. Spectrosc., AS 58 (2004) 457–462.
- [8] D.E. Vogler, M.W. Sigrist, Near-infrared laser based cavity ringdown spectroscopy for applications in petrochemical industry, Appl. Phys. B 85 (2006) 349–354. <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2313-z>.
- [9] M. Yin, S. Tang, M. Tong, The application of terahertz spectroscopy to liquid petrochemicals detection: A review, Applied Spectroscopy Reviews 51 (2016) 379–396. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1141291>.
- [10] N.H. Bings, A. Bogaerts, J.A.C. Broekaert, Atomic Spectroscopy: A Review, Anal. Chem. 82 (2010) 4653–4681. <https://doi.org/10.1021/ac1010469>.
- [11] J.H. Shorter, D.D. Nelson, J.B. McManus, M.S. Zahniser, S.R. Sama, D.K. Milton, Clinical study of multiple breath biomarkers of asthma and COPD (NO, CO₂, CO and N₂O) by infrared laser spectroscopy, J. Breath Res. 5 (2011) 037108. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/5/3/037108>.
- [12] M.R. McCurdy, Y. Bakhirkin, G. Wysocki, R. Lewicki, F.K. Tittel, Recent advances of laser-spectroscopy-based techniques for applications in breath analysis, J. Breath Res. 1 (2007) 014001. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/1/1/014001>.
- [13] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger, Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy, Applied Physics B: Lasers & Optics 67 (1998) 297. <https://doi.org/10.1007/s003400050509>.
- [14] B. Fu, C. Zhang, W. Lyu, J. Sun, C. Shang, Y. Cheng, L. Xu, Recent progress on laser absorption spectroscopy for determination of gaseous chemical species, Applied Spectroscopy Reviews 57 (2022) 112–152. <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1857258>.
- [15] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, Our World in Data (2020). <https://ourworldindata.org/co2-emissions> (dostęp online: Listopad, 2023).
- [16] R. Tuckett, Greenhouse Gases, in: P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole, M. Miró (Eds.), Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier, 2019: pp. 362–372. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4>.
- [17] J.L. Black, T.M. Davison, I. Box, Methane Emissions from Ruminants in Australia: Mitigation Potential and Applicability of Mitigation Strategies, Animals 11 (2021) 951. <https://doi.org/10.3390/ani11040951>.
- [18] Redukcja emisji gazów cieplarnianych: cele i przepisy Unii Europejskiej | Aktualności | Parlament Europejski, (2018).

- <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20180305STO99003/redukcja-emisji-gazow-cieplarnianych-cele-i-przepisy-unii-europejskiej> (dostęp online: Listopad, 2023).
- [19] D.R. Paschotta, Gas cells, (n.d.). https://www.rp-photonics.com/gas_cells.html (dostęp online: Listopad, 2023).
- [20] F. Poletti, M.N. Petrovich, D.J. Richardson, Hollow-core photonic bandgap fibers: technology and applications, *Nanophotonics* 2 (2013) 315–340. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2013-0042>.
- [21] A. Argyros, S.G. Leon-Saval, J. Pla, A. Docherty, Antiresonant reflection and inhibited coupling in hollow-core square lattice optical fibres, *Opt. Express*, OE 16 (2008) 5642–5648. <https://doi.org/10.1364/OE.16.005642>.
- [22] W. Belardi, J.C. Knight, Hollow antiresonant fibers with low bending loss, *Opt. Express*, OE 22 (2014) 10091–10096. <https://doi.org/10.1364/OE.22.010091>.
- [23] T.P. Hansen, J. Broeng, C. Jakobsen, G. Vienne, H.R. Simonsen, M.D. Nielsen, P.M.W. Skovgaard, J.R. Folkenberg, A. Bjarklev, Air-guiding photonic bandgap fibers: spectral properties, macrobending loss, and practical handling, *J. Lightwave Technol.*, JLT 22 (2004) 11.
- [24] P. Jaworski, K. Krzempek, P. Koziół, D. Wu, F. Yu, P. Bojęś, G. Dudzik, M. Liao, J. Knight, K. Abramski, Sub parts-per-billion detection of ethane in a 30-meters long mid-IR Antiresonant Hollow-Core Fiber, *Optics & Laser Technology* 147 (2022) 107638. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107638>.
- [25] Herriott Cells for Multipass Absorption Spectroscopy, (n.d.). <https://www.thorlabs.com> (dostęp online: Październik, 2024).
- [26] W. Ding, Y.-Y. Wang, S.-F. Gao, M.-L. Wang, P. Wang, Recent progress in low-loss hollow-core anti-resonant fibers and their applications, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 26 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2019.2957445>.
- [27] S. Gu, X. Wang, S. Yan, H. Jia, S. Lou, P. Wang, Low Bending Loss Single-mode Hollow-core Anti-resonant Fiber with Multi-size Tubes, in: 2021 Optical Fiber Communications Conference and Exhibition (OFC), 2021: pp. 1–3. <https://ieeexplore.ieee.org/document/9489878?denied=> (dostęp online: Luty, 2025).
- [28] M. Nissen, B. Doherty, J. Hamperl, J. Kobelke, K. Weber, T. Henkel, M.A. Schmidt, UV Absorption Spectroscopy in Water-Filled Antiresonant Hollow Core Fibers for Pharmaceutical Detection, *Sensors* 18 (2018) 478. <https://doi.org/10.3390/s18020478>.
- [29] J. Thurston, L. Weiner, D. Morrill, T. Kafle, M. Murnane, H. Kapteyn, Narrow Linewidth Tabletop Vacuum-Ultraviolet Laser at 8.4 eV, in: *Frontiers in Optics + Laser Science 2024 (FiO, LS)* (2024), Paper FTu6E.3, Optica Publishing Group, 2024: p. FTu6E.3. <https://doi.org/10.1364/FIO.2024.FTu6E.3>.
- [30] Y. Wang, A.I. Adamu, M.S. Habib, M.K. Dasa, C.R. Petersen, J.E. Antonio-Lopez, B. Zhou, P.U. Jepsen, A. Schülzgen, M. Bache, R.A. Correa, O. Bang, C. Markos, Ultraviolet to mid-infrared gas-filled anti-resonant hollow-core fiber lasers, in: *Micro-Structured and Specialty Optical Fibres VII*, SPIE, 2021: p. 1177308. <https://doi.org/10.1117/12.2592717>.
- [31] P. Jaworski, K. Krzempek, G. Dudzik, P.J. Sazio, W. Belardi, Nitrous oxide detection at 5.26 μm with a compound glass antiresonant hollow-core optical fiber, *Optics Letters* 45 (2020) 1326–1329.
- [32] P. Bojęś, P. Pokryszka, P. Jaworski, F. Yu, D. Wu, K. Krzempek, Quartz-Enhanced Photothermal Spectroscopy-Based Methane Detection in an Anti-Resonant Hollow-Core Fiber, *Sensors* 22 (2022) 5504. <https://doi.org/10.3390/s22155504>.
- [33] Z. Chen, D. Lovett, J. Morris, Process analytical technologies and real time process control a review of some spectroscopic issues and challenges, *Journal of Process Control* 21 (2011) 1467–1482. <https://doi.org/10.1016/j.procont.2011.06.024>.
- [34] W.F. Lamb, T. Wiedmann, J. Pongratz, R. Andrew, M. Crippa, J.G.J. Olivier, D. Wiedenhofer, G. Mattioli, A.A. Khourdajie, J. House, S. Pachauri, M. Figueroa, Y. Saheb, R. Slade, K. Hubacek, L. Sun, S.K. Ribeiro, S. Khennas, S. de la R. du Can, L. Chapungu, S.J. Davis, I. Bashmakov, H. Dai, S. Dhakal, X. Tan, Y. Geng, B. Gu, J. Minx, A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018, *Environ. Res. Lett.* 16 (2021) 073005. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abee4e>.

- [35] E.I. Kabanov, G.I. Korshunov, R.D. Magomet, Quantitative Risk Assessment of Miners Injury During Explosions of Methane-Dust-Air Mixtures in Underground Workings, *J. Appl. Sci. Eng.* 24 (2021) 105–110. [https://doi.org/10.6180/jase.202102_24\(1\).0014](https://doi.org/10.6180/jase.202102_24(1).0014).
- [36] U. Tisch, H. Haick, Chemical sensors for breath gas analysis: the latest developments at the Breath Analysis Summit 2013, *J. Breath Res.* 8 (2014) 027103. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/2/027103>.
- [37] R. Freire, M. Mego, L.F. Oliveira, S. Mas, F. Azpiroz, S. Marco, A. Pardo, Quantitative GC–TCD Measurements of Major Flatus Components: A Preliminary Analysis of the Diet Effect, *Sensors* 22 (2022) 838. <https://doi.org/10.3390/s22030838>.
- [38] V. Vaks, V. Anfertev, M. Chernyaeva, E. Domracheva, A. Yablokov, A. Maslennikova, A. Zhelesnyak, A. Baranov, Y. Schevchenko, M.F. Pereira, Sensing nitriles with THz spectroscopy of urine vapours from cancers patients subject to chemotherapy, *Sci Rep* 12 (2022) 18117. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22783-z>.
- [39] V. Mayorova, A. Morozov, I. Golyak, I. Golyak, N. Lazarev, V. Melnikova, D. Rachkin, V. Svirin, S. Tenenbaum, I. Vintaykin, D. Anfimov, I. Fufurin, Determination of Greenhouse Gas Concentrations from the 16U CubeSat Spacecraft Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Sensors* 23 (2023) 6794. <https://doi.org/10.3390/s23156794>.
- [40] V. Balasubramani, S. Chandraleka, T.S. Rao, R. Sasikumar, M.R. Kuppusamy, T.M. Sridhar, Review—Recent Advances in Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Toxic Gas Sensors Using Semiconducting Metal Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 037572. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab77a0>.
- [41] T. Aldhafeeri, M.-K. Tran, R. Vrolyk, M. Pope, M. Fowler, A Review of Methane Gas Detection Sensors: Recent Developments and Future Perspectives, *Inventions* 5 (2020) 28. <https://doi.org/10.3390/inventions5030028>.
- [42] E. Bakker, M. Telting-Diaz, Electrochemical Sensors, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2781–2800. <https://doi.org/10.1021/ac0202278>.
- [43] M.V. Nikolic, V. Milovanovic, Z.Z. Vasiljevic, Z. Stamenkovic, Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application, *Sensors* 20 (2020) 6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>.
- [44] H. Liu, L. Zhang, K.H.H. Li, O.K. Tan, Microhotplates for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor Applications—Towards the CMOS-MEMS Monolithic Approach, *Micromachines* 9 (2018) 557. <https://doi.org/10.3390/mi9110557>.
- [45] S. Panda, S. Mehlawat, N. Dhariwal, A. Kumar, A. Sanger, Comprehensive review on gas sensors: Unveiling recent developments and addressing challenges, *Materials Science and Engineering: B* 308 (2024) 117616. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117616>.
- [46] J.G. Firth, A. Jones, T.A. Jones, The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices, *Combustion and Flame* 20 (1973) 303–311. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(73\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(73)90021-7).
- [47] P. Li, J. Li, S. Song, J. Chen, N. Zhong, Q. Xie, Y. Liu, B. Wan, Y. He, H. Karimi-Maleh, Recent advances in optical gas sensors for carbon dioxide detection, *Measurement* 239 (2025) 115445. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.115445>.
- [48] L. Lan, J. Chen, Y. Wu, Y. Bai, X. Bi, Y. Li, Self-Calibrated Multiharmonic CO₂ Sensor Using VCSEL for Urban In Situ Measurement, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 68 (2019) 1140–1147. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2863445>.
- [49] Optical Gas Sensor, QCL Scientific (n.d.). <https://www.qclscientific.com/optical-gas-sensor/> (dostęp online: Listopad, 2024).
- [50] J. Hodgkinson, R.P. Tatam, Optical gas sensing: a review, *Meas. Sci. Technol.* 24 (2012) 012004. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>.
- [51] D. Kwak, Y. Lei, R. Maric, Ammonia gas sensors: A comprehensive review, *Talanta* 204 (2019) 713–730. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.034>.
- [52] N. Picqué, T.W. Hänsch, Frequency comb spectroscopy, *Nature Photon* 13 (2019) 146–157. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0347-5>.
- [53] Z. Wang, Q. Wang, H. Zhang, S. Borri, I. Galli, A. Sampaolo, P. Patimisco, V.L. Spagnolo, P. De Natale, W. Ren, Doubly resonant sub-ppt photoacoustic gas detection with eight decades dynamic range, *Photoacoustics* 27 (2022) 100387. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2022.100387>.

- [54] A.E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, 1986.
- [55] J. Hecht, Short history of laser development, *OE* 49 (2010) 091002. <https://doi.org/10.1117/1.3483597>.
- [56] S. Suckewer, P. Jaeglé, X-Ray laser: past, present, and future, *Laser Physics Letters* 6 (2009) 411–436. <https://doi.org/10.1002/lapl.200910023>.
- [57] A. Halavanau, A. Benediktovitch, A.A. Lutman, D. DePonte, D. Cocco, N. Rohringer, U. Bergmann, C. Pellegrini, Population inversion X-ray laser oscillator, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117 (2020) 15511–15516. <https://doi.org/10.1073/pnas.2005360117>.
- [58] C. Koral, Z. Mazaheri, G.P. Papari, A. Andreone, I. Drebot, D. Giove, M.R. Masullo, G. Mettivier, M. Opromolla, D. Paparo, A. Passarelli, V. Petrillo, B. Piccirillo, A. Rubano, M. Ruijter, P. Russo, L. Serafini, Multi-Pass Free Electron Laser Assisted Spectral and Imaging Applications in the Terahertz/Far-IR Range Using the Future Superconducting Electron Source BriXSinO, *Front. Phys.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.725901>.
- [59] M. Billardon, J.M. Ortega, P. Elleaume, C. Bazin, M. Bergher, Free electron laser experiment at Orsay - A review, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 21 (1985) 805–823. <https://doi.org/10.1109/JQE.1985.1072733>.
- [60] N. Jourdain, U. Chaulagain, M. Havlík, D. Kramer, D. Kumar, I. Majerová, V.T. Tikhonchuk, G. Korn, S. Weber, The L4n laser beamline of the P3-installation: Towards high-repetition rate high-energy density physics at ELI-Beamlines, *Matter and Radiation at Extremes* 6 (2020) 015401. <https://doi.org/10.1063/5.0022120>.
- [61] T.M. Jeong, J. Lee, Femtosecond petawatt laser, *Annalen Der Physik* 526 (2014) 157–172. <https://doi.org/10.1002/andp.201300192>.
- [62] M.R.A. Hassan, F. Yu, W.J. Wadsworth, J.C. Knight, Cavity-based mid-IR fiber gas laser pumped by a diode laser, *Optica*, *OPTICA* 3 (2016) 218–221. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000218>.
- [63] A.V.V. Nampoothiri, A.M. Jones, C. Fourcade-Dutin, C. Mao, N. Dadashzadeh, B. Baumgart, Y.Y. Wang, M. Alharbi, T. Bradley, N. Campbell, F. Benabid, B.R. Washburn, K.L. Corwin, W. Rudolph, Hollow-core Optical Fiber Gas Lasers (HOFGLAS): a review [Invited], *Opt. Mater. Express*, *OME* 2 (2012) 948–961. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000948>.
- [64] M.-C. Amann, Semiconductor Lasers, in: T. Chakraborty (Ed.), *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2005: pp. 770–780. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90800-9.00294-8>.
- [65] M.-P. Lord, M. Olivier, M. Bernier, R. Vallée, Visible femtosecond fiber laser, *Opt. Lett.*, *OL* 48 (2023) 3709–3712. <https://doi.org/10.1364/OL.492671>.
- [66] W. Shi, Q. Fang, X. Zhu, R.A. Norwood, N. Peyghambarian, Fiber lasers and their applications [Invited], *Appl. Opt.*, *AO* 53 (2014) 6554–6568. <https://doi.org/10.1364/AO.53.006554>.
- [67] U. Brauch, C. Röcker, T. Graf, M. Abdou Ahmed, High-power, high-brightness solid-state laser architectures and their characteristics, *Appl. Phys. B* 128 (2022) 58. <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07736-0>.
- [68] Y. Yao, A.J. Hoffman, C.F. Gmachl, Mid-infrared quantum cascade lasers, *Nature Photon* 6 (2012) 432–439. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.143>.
- [69] I. Vurgaftman, R. Weih, M. Kamp, J.R. Meyer, C.L. Canedy, C.S. Kim, M. Kim, W.W. Bewley, C.D. Merritt, J. Abell, S. Höfling, Interband cascade lasers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 123001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/12/123001>.
- [70] E.A. Seddon, J.A. Clarke, D.J. Dunning, C. Masciovecchio, C.J. Milne, F. Parmigiani, D. Rugg, J.C.H. Spence, N.R. Thompson, K. Ueda, S.M. Vinko, J.S. Wark, W. Wurth, Short-wavelength free-electron laser sources and science: a review*, *Rep. Prog. Phys.* 80 (2017) 115901. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa7cca>.
- [71] J. Li, H. Deng, J. Sun, B. Yu, H. Fischer, Simultaneous atmospheric CO, N₂O and H₂O detection using a single quantum cascade laser sensor based on dual-spectroscopy techniques, *Sensors and Actuators B: Chemical* 231 (2016) 723–732. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.089>.

- [72] G.B. Rieker, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments, *Appl. Opt.* 48 (2009) 5546–5560. <https://doi.org/10.1364/AO.48.005546>.
- [73] J.M. Supplee, E.A. Whittaker, W. Lenth, Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy, *Appl. Opt.*, AO 33 (1994) 6294–6302. <https://doi.org/10.1364/AO.33.006294>.
- [74] S. Schilt, L. Thévenaz, P. Robert, Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation, *Appl. Opt.*, AO 42 (2003) 6728–6738. <https://doi.org/10.1364/AO.42.006728>.
- [75] absorpcja – Słownik języka polskiego PWN, (n.d.). <https://sjp.pwn.pl/sjp/absorpcja;2548647.html> (dostęp online: Listopad, 2024).
- [76] A.B. Garrett, The Bohr atomic model: Niels Bohr, *Journal of Chemical Education* 39 (1962) 534. <https://doi.org/10.1021/ed039p534>.
- [77] H. Miller, Z. Zhou, J. Shepherd, A.J.M. Wollman, M.C. Leake, Single-molecule techniques in biophysics: a review of the progress in methods and applications, *Rep. Prog. Phys.* 81 (2017) 024601. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa8a02>.
- [78] H. Förster, UV/vis spectroscopy, *Characterization I: -/-(2004)* 337–426.
- [79] P. Schroeder, Infrared spectroscopy in clay science, *Teaching Clay Science* 11 (2002).
- [80] E.W. Ciurczak, Chapter 6 Near-infrared spectroscopy, in: S. Ahuja, N. Jespersen (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2006: pp. 157–176. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)47006-9](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)47006-9).
- [81] C. Rey, O. Marsan, C. Combes, C. Drouet, D. Grossin, S. Sarda, Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies, in: B. Ben-Nissan (Ed.), *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014: pp. 229–266. https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0_8.
- [82] D.F. McIntosh, The determination of Wilson–Decius F matrix elements from Cartesian force constants, *Theor Chem Acc* 125 (2010) 177–184. <https://doi.org/10.1007/s00214-009-0575-3>.
- [83] L. Hedberg, I.M. Mills, ASYM20: A Program for Force Constant and Normal Coordinate Calculations, with a Critical Review of the Theory Involved, *Journal of Molecular Spectroscopy* 160 (1993) 117–142. <https://doi.org/10.1006/jmsp.1993.1162>.
- [84] J. Sadlej, *Spektroskopia molekularna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.
- [85] A. Adamski, M. Barańska, A. Bodzoń-Kuśkowska, K. Chruszcz-Lipska, Ł. Hetmańczyk, A. Kaczor, A. Kraj, K. Małek, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, *Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*, Kraków: Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2005. https://ruj.uj.edu.pl/xmlui/bitstream/handle/item/276992/adamski_et-al_wybrane_metody_spektroskopii_2005.pdf?sequence=1 (dostęp online: Listopad, 2024).
- [86] C.R. Baiz, B. Błasiak, J. Bredenbeck, M. Cho, J.-H. Choi, S.A. Corcelli, A.G. Dijkstra, C.-J. Feng, S. Garrett-Roe, N.-H. Ge, M.W.D. Hanson-Heine, J.D. Hirst, T.L.C. Jansen, K. Kwac, K.J. Kubarych, C.H. Londergan, H. Maekawa, M. Reppert, S. Saito, S. Roy, J.L. Skinner, G. Stock, J.E. Straub, M.C. Thielges, K. Tominaga, A. Tokmakoff, H. Torii, L. Wang, L.J. Webb, M.T. Zanni, *Vibrational Spectroscopic Map, Vibrational Spectroscopy, and Intermolecular Interaction*, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7152–7218. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00813>.
- [87] S. Flügge, P. Walger, A. Weiguny, A generalization of the morse potential for diatomic molecules, *Journal of Molecular Spectroscopy* 23 (1967) 243–257. [https://doi.org/10.1016/S0022-2852\(67\)80013-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2852(67)80013-4).
- [88] P.G. Hajigeorgiou, An extended Lennard-Jones potential energy function for diatomic molecules: Application to ground electronic states, *Journal of Molecular Spectroscopy* 263 (2010) 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2010.07.003>.
- [89] D. Luckhaus, M. Quack, The far infrared pure rotational spectrum and the Coriolis coupling between ν_3 and ν_8 in CH₃ClF₂, *Molecular Physics* 68 (1989) 745–758. <https://doi.org/10.1080/00268978900102511>.
- [90] L.R. Zink, P. De Natale, F.S. Pavone, M. Prevedelli, K.M. Evenson, M. Inguscio, Rotational far infrared spectrum of ¹³CO, *Journal of Molecular Spectroscopy* 143 (1990) 304–310. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90094-Q](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90094-Q).

- [91] C.C. LIN, J.D. SWALEN, Internal Rotation and Microwave Spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959) 841–892. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.31.841>.
- [92] F.C. De Lucia, E. Herbst, T. Anderson, P. Helminger, The analysis of the rotational spectrum of methanol to microwave accuracy, *Journal of Molecular Spectroscopy* 134 (1989) 395–411. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90325-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90325-1).
- [93] HITRAN on the Web, (n.d.). <https://hitran.iao.ru/> (dostęp online: Listopad, 2022).
- [94] 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.Yu. 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. Sadiq, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Vigan, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko, The HITRAN2020 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 277 (2022) 107949. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>.
- [95] T.A. Gomez, T. Nagayama, P.B. Cho, D.P. Kilcrease, C.J. Fontes, M.C. Zammit, Introduction to spectral line shape theory, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 55 (2022) 034002. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ac4f31>.
- [96] R. Wynands, A. Nagel, Precision spectroscopy with coherent dark states, *Appl Phys B* 68 (1999) 1–25. <https://doi.org/10.1007/s003400050581>.
- [97] An Introduction to Atmospheric Radiation, 2002. <https://shop.elsevier.com/books/an-introduction-to-atmospheric-radiation/liou/978-0-12-451451-5> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [98] F.K. Tittel, D. Richter, A. Fried, Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy, in: I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov (Eds.), *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003: pp. 458–529. https://doi.org/10.1007/3-540-36491-9_11.
- [99] W. Liang, X. Dong, Y. Bi, T. Lv, Temperature and pressure dependence of the line shape at $\lambda = 763$ nm in oxygen concentration detection, *Optik* 176 (2019) 236–240. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.09.084>.
- [100] W.C. Swann, S.L. Gilbert, Pressure-induced shift and broadening of 1510–1540-nm acetylene wavelength calibration lines, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* 17 (2000) 1263–1270. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.17.001263>.
- [101] S. Wójtewicz, P. Wcisło, D. Lisak, R. Ciuryło, Dispersion corrections to the Gaussian profile describing the Doppler broadening of spectral lines, *Phys. Rev. A* 93 (2016) 042512. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.042512>.
- [102] H. Fischer, F. Hase, OBSERVATIONS FOR CHEMISTRY (REMOTE SENSING) | IR/FIR, in: J.R. Holton (Ed.), *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Academic Press, Oxford, 2003: pp. 1499–1508. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/00270-0>.
- [103] S. Chib, A. Belafhal, Simple Analytical Expression of the Voigt Profile, *Quantum Reports* 4 (2022) 36–46. <https://doi.org/10.3390/quantum4010004>.
- [104] S. Chib, A. Belafhal, Simple Analytical Expression of the Voigt Profile, *Quantum Reports* 4 (2022) 36–46. <https://doi.org/10.3390/quantum4010004>.
- [105] T. Ida, M. Ando, H. Toraya, Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile, *J Appl Cryst* 33 (2000) 1311–1316. <https://doi.org/10.1107/S0021889800010219>.
- [106] Z. Limpouchová, K. Procházka, Theoretical Principles of Fluorescence Spectroscopy, in: K. Procházka (Ed.), *Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 91–149. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26788-3_4.

- [107] D.C. Dumitras, D.C. Dutu, C. Matei, A.M. Magureanu, M. Petrus, C. Popa, Laser photoacoustic spectroscopy: principles, instrumentation, and characterization, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 3655.
- [108] J.-P. Besson, Photoacoustic spectroscopy for multi-gas sensing using near infrared lasers, EPFL, 2006.
- [109] M.A. Omary, H.H. Patterson, Luminescence Theory, in: J.C. Lindon (Ed.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, Oxford, 1999: pp. 1186–1207. <https://doi.org/10.1006/rwsp.2000.0160>.
- [110] M.A. Proskurnin, 11 - Photothermal spectroscopy, in: M. Baudelet (Ed.), *Laser Spectroscopy for Sensing*, Woodhead Publishing, 2014: pp. 313–361. <https://doi.org/10.1533/9780857098733.2.313>.
- [111] S.E. Bialkowski, N.G.C. Astrath, M.A. Proskurnin, *Photothermal Spectroscopy Methods*, 1st ed., Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119279105>.
- [112] K. Krzempek, A review of photothermal detection techniques for gas sensing applications, *Applied Sciences* 9 (2019) 2826.
- [113] Jablonski Diagram | What is it? | Edinburgh Instruments, (n.d.). <https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram-2/> (dostęp online: Październik, 2024).
- [114] S.A. Korff, G. Breit, Optical Dispersion, *Rev. Mod. Phys.* 4 (1932) 471–503. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.4.471>.
- [115] R.A. Meyers, *Encyclopedia of physical sciences and technology*, San Diego: Academic Press (1992). <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1992epst.book.....M/abstract> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [116] M. Nikodem, G. Wysocki, Molecular dispersion spectroscopy – new capabilities in laser chemical sensing, *Annals of the New York Academy of Sciences* 1260 (2012) 101–111. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2012.06660.x>.
- [117] M.N. Polyanskiy, Refractiveindex.info database of optical constants, *Sci Data* 11 (2024) 94. <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02898-2>.
- [118] G.M. Hale, M.R. Querry, Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μm Wavelength Region, *Appl. Opt.*, AO 12 (1973) 555–563. <https://doi.org/10.1364/AO.12.000555>.
- [119] M. Crance, P. Juncar, J. Pinard, A new method for measuring relative oscillator strengths using a CW dye laser, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 8 (1975) 2461. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/8/15/009>.
- [120] S. Marchetti, R. Simili, Measurement of the refractive index dispersion around an absorbing line, *Optics Communications* 249 (2005) 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2005.01.057>.
- [121] A.B. Duval, A.I. McIntosh, Measurement of oscillator strength by tunable laser interferometry, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 13 (1980) 1617. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/13/9/008>.
- [122] Y.-J. Kim, P.M. Celliers, J.H. Eggert, A. Lazicki, M. Millot, Interferometric measurements of refractive index and dispersion at high pressure, *Sci Rep* 11 (2021) 5610. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84883-6>.
- [123] M.K. Kiteto, C.A. Mecha, Insight into the Bouguer-Beer-Lambert Law: A review, *Sustainable Chemical Engineering* (2024) 567–587. <https://doi.org/10.37256/sce.5220245325>.
- [124] J.H. Lambert, *Photometria*, 1760.
- [125] D.W.T. Griffith, D. Pöhler, S. Schmitt, S. Hammer, S.N. Vardag, U. Platt, Long open-path measurements of greenhouse gases in air using near-infrared Fourier transform spectroscopy, *Atmospheric Measurement Techniques* 11 (2018) 1549–1563. <https://doi.org/10.5194/amt-11-1549-2018>.
- [126] F.R. Giorgetta, J. Peischl, D.I. Herman, G. Ycas, I. Coddington, N.R. Newbury, K.C. Cossel, Open-Path Dual-Comb Spectroscopy for Multispecies Trace Gas Detection in the 4.5–5 μm Spectral Region, *Laser & Photonics Reviews* 15 (2021) 2000583. <https://doi.org/10.1002/lpor.202000583>.
- [127] J.A. Zuclich, S.T. Schuschereba, H. Zwick, S.A. Boppart, J.G. Fujimoto, F.E. Cheney, B.E. Stuck, A comparison of laser-induced retinal damage from infrared wavelengths to that from visible wavelengths, *Lasers and Light in Ophthalmology* 8 (1997) 15–29.

- [128] B. Tuzson, M. Mangold, H. Looser, A. Manninen, L. Emmenegger, Compact multipass optical cell for laser spectroscopy, *Opt. Lett.*, OL 38 (2013) 257–259. <https://doi.org/10.1364/OL.38.000257>.
- [129] Y. Liu, Y. Ma, Advances in multipass cell for absorption spectroscopy-based trace gas sensing technology [Invited], *Chin. Opt. Lett.*, COL 21 (2023) 033001.
- [130] Item # 0008-9304, Saturn™ Glass-Bodied 20-200M Variable Path Gas Cell On International Crystal Laboratories, (n.d.). <https://spectroscopy.internationalcrystal.net/item/gas-cells-/saturn-long-path-gas-cells/0008-9304> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [131] 43.8m Long optic path Herriote cell-LD-PD PTE. LTD., (n.d.). <https://www.ld-pd.com/?a=cpinfo&id=290> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [132] J.A. Nwaboh, J. Hald, J.K. Lyngsø, J.C. Petersen, O. Werhahn, Measurements of CO₂ in a multipass cell and in a hollow-core photonic bandgap fiber at 2 μm, *Appl. Phys. B* 110 (2013) 187–194. <https://doi.org/10.1007/s00340-012-5047-0>.
- [133] G. Durry, T. Danguy, I. Pouchet, Open multipass absorption cell for in situ monitoring of stratospheric trace gas with telecommunication laser diodes, *Appl. Opt.*, AO 41 (2002) 424–433. <https://doi.org/10.1364/AO.41.000424>.
- [134] Z. Zhang, H. Zhou, X. Chen, Y. Bi, Design method of variable optical path length multi-pass cell, *Appl. Phys. B* 127 (2021) 12. <https://doi.org/10.1007/s00340-020-07565-7>.
- [135] A. Manninen, B. Tuzson, H. Looser, Y. Bonetti, L. Emmenegger, Versatile multipass cell for laser spectroscopic trace gas analysis, *Appl. Phys. B* 109 (2012) 461–466. <https://doi.org/10.1007/s00340-012-4964-2>.
- [136] N. Rothbart, K. Schmalz, H.-W. Hübers, A Compact Circular Multipass Cell for Millimeter-Wave/Terahertz Gas Spectroscopy, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology* 10 (2020) 9–14. <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2019.2950123>.
- [137] H. Gao, X. Cao, J. Li, Z. Du, Evaluating the thermal stability of multi-pass cells' effective optical path length using optical frequency domain reflectometer, in: Beijing, China, 2016: p. 101572J. <https://doi.org/10.1117/12.2246925>.
- [138] C. Dyroff, A. Zahn, W. Freude, B. Jänker, P. Werle, Multipass cell design for Stark-modulation spectroscopy, *Appl. Opt.*, AO 46 (2007) 4000–4007. <https://doi.org/10.1364/AO.46.004000>.
- [139] Protected Silver Mirrors, (n.d.). <https://www.thorlabs.com> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [140] K. Liu, L. Wang, T. Tan, G. Wang, W. Zhang, W. Chen, X. Gao, Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell, *Sensors and Actuators B: Chemical* 220 (2015) 1000–1005. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.136>.
- [141] C. Saavedra, D. Pandey, W. Alt, D. Meschede, H. Pfeifer, Spectroscopic Gas Sensor Based on a Fiber Fabry-Perot Cavity, *Phys. Rev. Appl.* 18 (2022) 044039. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.044039>.
- [142] F. Hindle, R. Bocquet, A. Pienkina, A. Cuisset, G. Mouret, Terahertz gas phase spectroscopy using a high-finesse Fabry-Pérot cavity, *Optica*, OPTICA 6 (2019) 1449–1454. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.001449>.
- [143] D.A. Long, A.J. Fleisher, Q. Liu, J.T. Hodges, Ultra-sensitive cavity ring-down spectroscopy in the mid-infrared spectral region, *Opt. Lett.*, OL 41 (2016) 1612–1615. <https://doi.org/10.1364/OL.41.001612>.
- [144] J.P. Carmo, R.P. Rocha, M. Bartek, G. de Graaf, R.F. Wolffenbuttel, J.H. Correia, A review of visible-range Fabry-Perot microspectrometers in silicon for the industry, *Optics & Laser Technology* 44 (2012) 2312–2320. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.03.036>.
- [145] J. Alnis, A. Matveev, N. Kolachevsky, Th. Udem, T.W. Hänsch, Subhertz linewidth diode lasers by stabilization to vibrationally and thermally compensated ultralow-expansion glass Fabry-Pérot cavities, *Phys. Rev. A* 77 (2008) 053809. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.053809>.
- [146] R.W. Fox, Fabry-Perot temperature dependence and surface-mounted optical cavities, in: *Photonics North 2008*, SPIE, 2008: pp. 506–513. <https://doi.org/10.1117/12.806850>.
- [147] S. Banerjee, S. Johnson, Y. Vaghasia, K. Palodhi, S. Haldar, S. De, Modelling and design of ultra-high stable Fabry-Pérot cavity, *International Journal of Mechanical Sciences* 250 (2023) 108299. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2023.108299>.

- [148] O. Axner, I. Silander, T. Hausmaninger, M. Zelan, Drift-Free Fabry-Perot-Cavity-based Optical Refractometry -- Accurate Expressions for Assessments of Gas Refractivity and Density, (2018). <https://doi.org/10.48550/arXiv.1704.01187>.
- [149] B. Debord, F. Amrani, L. Vincetti, F. Gérôme, F. Benabid, Hollow-Core Fiber Technology: The Rising of “Gas Photonics,” *Fibers* 7 (2019) 16. <https://doi.org/10.3390/fib7020016>.
- [150] J.A. Harrington, A Review of IR Transmitting, Hollow Waveguides, Fiber and Integrated Optics 19 (2000) 211–227. <https://doi.org/10.1080/01468030050058794>.
- [151] L.R. F.R.S, XVIII. On the passage of electric waves through tubes, or the vibrations of dielectric cylinders, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1897). <https://doi.org/10.1080/14786449708620969>.
- [152] M. Chafer, J.H. Osório, F. Amrani, F. Delahaye, M. Maurel, B. Debord, F. Gérôme, F. Benabid, 1-km Hollow-Core Fiber With Loss at the Silica Rayleigh Limit in the Green Spectral Region, *IEEE Photonics Technology Letters* 31 (2019) 685–688. <https://doi.org/10.1109/LPT.2019.2904341>.
- [153] G.T. Jasion, T.D. Bradley, K. Harrington, H. Sakr, Y. Chen, E.N. Fokoua, I.A. Davidson, A. Taranta, J.R. Hayes, D.J. Richardson, F. Poletti, Hollow Core NANF with 0.28 dB/km Attenuation in the C and L Bands, in: *Optical Fiber Communication Conference Postdeadline Papers 2020* (2020), Paper Th4B.4, Optica Publishing Group, 2020: p. Th4B.4. <https://doi.org/10.1364/OFC.2020.Th4B.4>.
- [154] S.-F. Gao, Y.-Y. Wang, X.-L. Liu, W. Ding, P. Wang, Bending loss characterization in nodeless hollow-core anti-resonant fiber, *Opt. Express*, OE 24 (2016) 14801–14811. <https://doi.org/10.1364/OE.24.014801>.
- [155] L.F. Michaille, D.M. Taylor, C.R.H. Bennett, T.J. Shepherd, C. Jacobsen, T.P. Hansen, Damage threshold and bending properties of photonic crystal and photonic band-gap optical fibers, in: *Integrated Optical Devices, Nanostructures, and Displays*, SPIE, 2004: pp. 30–38. <https://doi.org/10.1117/12.583481>.
- [156] K. Krzempek, P. Jaworski, P. Koziół, W. Belardi, Antiresonant hollow core fiber-assisted photothermal spectroscopy of nitric oxide at 5.26 μm with parts-per-billion sensitivity, *Sensors and Actuators B: Chemical* 345 (2021) 130374. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130374>.
- [157] P. Bojeś, P. Jaworski, P. Pokryszka, W. Belardi, V. Spagnolo, K. Krzempek, Dual-band light-induced thermoelastic spectroscopy utilizing an antiresonant hollow-core fiber-based gas absorption cell, *Appl. Phys. B* 129 (2023) 177. <https://doi.org/10.1007/s00340-023-08122-8>.
- [158] Compact Multipass Gas Cells for Absorption Spectroscopy, (n.d.). <https://www.thorlabs.com> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [159] R.F. Cregan, B.J. Mangan, J.C. Knight, T.A. Birks, P.St.J. Russell, P.J. Roberts, D.C. Allan, Single-Mode Photonic Band Gap Guidance of Light in Air, *Science* 285 (1999) 1537–1539. <https://doi.org/10.1126/science.285.5433.1537>.
- [160] M. Skorobogatiy, Efficient antiguiding of TE and TM polarizations in low-index core waveguides without the need for an omnidirectional reflector, *Opt. Lett.*, OL 30 (2005) 2991–2993. <https://doi.org/10.1364/OL.30.002991>.
- [161] J. Li, K. Nallappan, Optimization of hollow-core photonic Bragg fibers towards practical sensing implementations, *Opt. Mater. Express*, OME 9 (2019) 1640–1653. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001640>.
- [162] B. Temelkuran, S.D. Hart, G. Benoit, J.D. Joannopoulos, Y. Fink, Wavelength-scalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission, *Nature* 420 (2002) 650–653. <https://doi.org/10.1038/nature01275>.
- [163] C.K. Chong, D.B. McDermott, M.M. Razeghi, N.C. Luhmann, J. Pretterebner, D. Wagner, M. Thumm, M. Caplan, B. Kulke, Bragg reflectors, *IEEE Transactions on Plasma Science* 20 (1992) 393–402. <https://doi.org/10.1109/27.142841>.
- [164] R.S. Windeler, DIFFRACTIVE SYSTEMS | Microstructure Fibers, in: R.D. Guenther (Ed.), *Encyclopedia of Modern Optics*, Elsevier, Oxford, 2005: pp. 316–326. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00930-1>.
- [165] K. Borzycki, T. Osuch, Hollow-Core Optical Fibers for Telecommunications and Data Transmission, *Applied Sciences* 13 (2023) 10699. <https://doi.org/10.3390/app131910699>.

- [166] D. Melniczuk, M. Jacak, Testing of the Entangled QKD System EPR S405 Quelle (AIT) in Commercial 1550 nm Fiber Network, *Int'l J. of Communications, Network and System Sciences* 2014 (2014). <https://doi.org/10.4236/ijens.2014.71004>.
- [167] C. Markos, G. Antonopoulos, G. Kakarantzas, Broadband Guidance in a Hollow-Core Photonic Crystal Fiber With Polymer-Filled Cladding, *IEEE Photonics Technology Letters* 25 (2013) 2003–2006. <https://doi.org/10.1109/LPT.2013.2280817>.
- [168] E.N. Fokoua, S.A. Mousavi, G.T. Jasion, D.J. Richardson, F. Poletti, Loss in hollow-core optical fibers: mechanisms, scaling rules, and limits, *Adv. Opt. Photon., AOP* 15 (2023) 1–85. <https://doi.org/10.1364/AOP.470592>.
- [169] R.J. Noble, E.R. Colby, B. Cowan, C.M. Sears, R.H. Siemann, J.E. Spencer, Designing photonic bandgap fibers for particle acceleration, in: 2007 IEEE Particle Accelerator Conference (PAC), 2007: pp. 3103–3105. <https://doi.org/10.1109/PAC.2007.4440682>.
- [170] T.A. Birks, D.M. Bird, T.D. Hedley, J.M. Pottage, P.S.J. Russell, Scaling laws and vector effects in bandgap-guiding fibres, *Opt. Express*, OE 12 (2004) 69–74. <https://doi.org/10.1364/OPEX.12.000069>.
- [171] N. Gayraud, Ł.W. Kornaszewski, J.M. Stone, J.C. Knight, D.T. Reid, D.P. Hand, W.N. MacPherson, Mid-infrared gas sensing using a photonic bandgap fiber, *Appl. Opt.*, AO 47 (2008) 1269–1277. <https://doi.org/10.1364/AO.47.001269>.
- [172] T. Ritari, J. Tuominen, H. Ludvigsen, J.C. Petersen, T. Sørensen, T.P. Hansen, H.R. Simonsen, Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers, *Opt. Express*, OE 12 (2004) 4080–4087. <https://doi.org/10.1364/OPEX.12.004080>.
- [173] R. Thapa, K. Knabe, M. Faheem, A. Naweed, O.L. Weaver, K.L. Corwin, Saturated absorption spectroscopy of acetylene gas inside large-core photonic bandgap fiber, *Opt. Lett.*, OL 31 (2006) 2489–2491. <https://doi.org/10.1364/OL.31.002489>.
- [174] X. Li, J. Liang, S. Lin, Y. Zimin, Y. Zhang, T. Ueda, NIR Spectrum Analysis of Natural Gas Based on Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber, *IEEE Sensors Journal* 12 (2012) 2362–2367. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2012.2188099>.
- [175] C.J. Hensley, D.H. Broaddus, C.B. Schaffer, A.L. Gaeta, Photonic band-gap fiber gas cell fabricated using femtosecond micromachining, *Opt. Express*, OE 15 (2007) 6690–6695. <https://doi.org/10.1364/OE.15.006690>.
- [176] B.J. Mangan, L. Farr, A. Langford, P.J. Roberts, D.P. Williams, F. Couny, M. Lawman, M. Mason, S. Coupland, R. Flea, H. Sabert, T.A. Birks, J.C. Knight, P.S.J. Russell, Low loss (1.7 dB/km) hollow core photonic bandgap fiber, in: *Optical Fiber Communication Conference* (2004), Paper PD24, Optica Publishing Group, 2004: p. PD24. <https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=OFC-2004-PD24> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [177] P.J. Roberts, F. Couny, H. Sabert, B.J. Mangan, D.P. Williams, L. Farr, M.W. Mason, A. Tomlinson, T.A. Birks, J.C. Knight, P.S.J. Russell, Ultimate low loss of hollow-core photonic crystal fibres, *Opt. Express*, OE 13 (2005) 236–244. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.000236>.
- [178] N.V. Wheeler, A.M. Heidt, N.K. Baddela, E.N. Fokoua, J.R. Hayes, S.R. Sandoghchi, F. Poletti, M.N. Petrovich, D.J. Richardson, Low-loss and low-bend-sensitivity mid-infrared guidance in a hollow-core-photonic-bandgap fiber, *Opt. Lett.*, OL 39 (2014) 295–298. <https://doi.org/10.1364/OL.39.000295>.
- [179] P. Jaworski, Molecular dispersion spectroscopy in a CO₂-filled all-fiber gas cells based on a hollow-core photonic crystal fiber, *OE* 58 (2019) 026112. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.2.026112>.
- [180] C. Yao, S. Gao, Y. Wang, W. Jin, W. Ren, Heterodyne interferometric photothermal spectroscopy for gas detection in a hollow-core fiber, *Sensors and Actuators B: Chemical* 346 (2021) 130528. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130528>.
- [181] F. Yu, P. Song, D. Wu, T. Birks, D. Bird, J. Knight, Attenuation limit of silica-based hollow-core fiber at mid-IR wavelengths, *APL Photonics* 4 (2019) 080803. <https://doi.org/10.1063/1.5115328>.
- [182] P. Kozioł, P. Jaworski, K. Krzempek, V. Hoppe, G. Dudzik, F. Yu, D. Wu, M. Liao, J. Knight, K. Abramski, Fabrication of Microchannels in a Nodeless Antiresonant Hollow-Core Fiber Using Femtosecond Laser Pulses, *Sensors* 21 (2021) 7591.

- [183] F. Benabid, J.C. Knight, G. Antonopoulos, P.S.J. Russell, Stimulated Raman scattering in hydrogen-filled hollow-core photonic crystal fiber, *Science* 298 (2002) 399–402. <https://doi.org/10.1126/science.1076408>.
- [184] K. Krzempek, K. Abramski, M. Nikodem, Kagome hollow core fiber-based mid-infrared dispersion spectroscopy of methane at sub-ppm levels, *Sensors* 19 (2019) 3352.
- [185] P. Jaworski, D. Wu, F. Yu, K. Krzempek, Direct performance comparison of antiresonant and Kagome hollow-core fibers in mid-IR wavelength modulation spectroscopy of ethane, *Opt. Express*, OE 31 (2023) 24810–24820. <https://doi.org/10.1364/OE.493177>.
- [186] C. Dumitrache, J. Rath, A.P. Yalin, High Power Spark Delivery System Using Hollow Core Kagome Lattice Fibers, *Materials* 7 (2014) 5700–5710. <https://doi.org/10.3390/ma7085700>.
- [187] K. Subramanian, I. Gabay, O. Ferhanoğlu, A. Shadfan, M. Pawlowski, Y. Wang, T. Tkaczyk, A. Ben-Yakar, Kagome fiber based ultrafast laser microsurgery probe delivering micro-Joule pulse energies, *Biomed. Opt. Express*, BOE 7 (2016) 4639–4653. <https://doi.org/10.1364/BOE.7.004639>.
- [188] K. Murari, G.J. Stein, H. Cankaya, B. Debord, F. Gérôme, G. Cirimi, O.D. Mücke, P. Li, A. Ruehl, I. Hartl, K.-H. Hong, F. Benabid, F.X. Kärtner, Kagome-fiber-based pulse compression of mid-infrared picosecond pulses from a Ho:YLF amplifier, *Optica*, OPTICA 3 (2016) 816–822. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000816>.
- [189] A. Ravaille, G. Feugnet, B. Debord, F. Gérôme, F. Benabid, F. Bretenaker, Rotation measurements using a resonant fiber optic gyroscope based on Kagome fiber, *Appl. Opt.*, AO 58 (2019) 2198–2204. <https://doi.org/10.1364/AO.58.002198>.
- [190] Y. Wang, M. Alharbi, T.D. Bradley, C. Fourcade-Dutin, B. Debord, B. Beaudou, F. Gerôme, F. Benabid, Hollow-core photonic crystal fibre for high power laser beam delivery, *High Power Laser Science and Engineering* 1 (2013) 17–28. <https://doi.org/10.1017/hpl.2013.3>.
- [191] C. Wei, R.J. Weiblen, C.R. Menyuk, J. Hu, Negative curvature fibers, *Adv. Opt. Photon.*, AOP 9 (2017) 504–561. <https://doi.org/10.1364/AOP.9.000504>.
- [192] F. Poletti, Nested antiresonant nodeless hollow core fiber, *Opt. Express*, OE 22 (2014) 23807–23828. <https://doi.org/10.1364/OE.22.023807>.
- [193] M.A. Duguay, Y. Kokubun, T.L. Koch, L. Pfeiffer, Antiresonant reflecting optical waveguides in SiO₂-Si multilayer structures, *Applied Physics Letters* 49 (1986) 13–15. <https://doi.org/10.1063/1.97085>.
- [194] N.V. Wheeler, T.D. Bradley, J.R. Hayes, M.A. Gouveia, S. Liang, Y. Chen, S.R. Sandoghchi, S.M.A. Mousavi, F. Poletti, M.N. Petrovich, D.J. Richardson, Low-loss Kagome hollow-core fibers operating from the near- to the mid-IR, *Opt. Lett.*, OL 42 (2017) 2571–2574. <https://doi.org/10.1364/OL.42.002571>.
- [195] L. Vincetti, V. Setti, Confinement Loss in Kagome and Tube Lattice Fibers: Comparison and Analysis, *J. Lightwave Technol.*, JLT 30 (2012) 1470–1474.
- [196] A.D. Pryamikov, A.S. Biriukov, A.F. Kosolapov, V.G. Plotnichenko, S.L. Semjonov, 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*, OE 19 (2011) 1441–1448. <https://doi.org/10.1364/OE.19.001441>.
- [197] S. Février, B. Beaudou, P. Viale, Understanding origin of loss in large pitch hollow-core photonic crystal fibers and their design simplification, *Opt. Express*, OE 18 (2010) 5142–5150. <https://doi.org/10.1364/OE.18.005142>.
- [198] E. Coscelli, F. Poli, D. Passaro, A. Cucinotta, S. Selleri, Guiding properties of kagome-lattice hollow-core fibers, in: K. Kalli, W. Urbanczyk (Eds.), Brussels, Belgium, 2010: p. 771415. <https://doi.org/10.1117/12.853776>.
- [199] F. Yu, W.J. Wadsworth, J.C. Knight, Low loss silica hollow core fibers for 3–4 μm spectral region, *Opt. Express*, OE 20 (2012) 11153–11158. <https://doi.org/10.1364/OE.20.011153>.
- [200] A.N. Kolyadin, A.F. Kosolapov, A.D. Pryamikov, A.S. Biriukov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, Light transmission in negative curvature hollow core fiber in extremely high material loss region, *Opt. Express*, OE 21 (2013) 9514–9519. <https://doi.org/10.1364/OE.21.009514>.
- [201] W. Belardi, Design and Properties of Hollow Antiresonant Fibers for the Visible and Near Infrared Spectral Range, *Journal of Lightwave Technology* 33 (2015) 4497–4503. <https://doi.org/10.1109/JLT.2015.2477775>.

- [202] N.M. Litchinitser, A.K. Abeeluck, C. Headley, B.J. Eggleton, Antiresonant reflecting photonic crystal optical waveguides, *Opt. Lett.*, OL 27 (2002) 1592–1594. <https://doi.org/10.1364/OL.27.001592>.
- [203] Z. Wang, M. Cui, C. Yu, Hollow-Core Antiresonant Fibers, in: L. Wei (Ed.), *Advanced Optical and Optoelectronic Fibers*, Springer Nature, Singapore, 2024: pp. 1–18. https://doi.org/10.1007/978-981-97-6218-7_1.
- [204] R.M. Carter, F. Yu, W.J. Wadsworth, J.D. Shephard, T. Birks, J.C. Knight, D.P. Hand, Measurement of resonant bend loss in anti-resonant hollow core optical fiber, *Opt. Express* 25 (2017) 20612–20621. <https://doi.org/10.1364/OE.25.020612>.
- [205] M. Nikodem, G. Gomółka, M. Klimczak, D. Pysz, R. Buczyński, Laser absorption spectroscopy at 2 μm inside revolver-type anti-resonant hollow core fiber, *Opt. Express*, OE 27 (2019) 14998–15006. <https://doi.org/10.1364/OE.27.014998>.
- [206] W. Belardi, P.J. Sazio, Borosilicate Based Hollow-Core Optical Fibers, *Fibers* 7 (2019) 73. <https://doi.org/10.3390/fib7080073>.
- [207] H. Zhang, Y. Chang, Y. Xu, C. Liu, X. Xiao, J. Li, X. Ma, Y. Wang, H. Guo, Design and fabrication of a chalcogenide hollow-core anti-resonant fiber for mid-infrared applications, *Opt. Express*, OE 31 (2023) 7659–7670. <https://doi.org/10.1364/OE.482941>.
- [208] P. Jaworski, P. Kozioł, K. Krzempek, D. Wu, F. Yu, P. Bojęś, G. Dudzik, M. Liao, K. Abramski, J. Knight, Antiresonant Hollow-Core Fiber-Based Dual Gas Sensor for Detection of Methane and Carbon Dioxide in the Near- and Mid-Infrared Regions, *Sensors* 20 (2020) 3813. <https://doi.org/10.3390/s20143813>.
- [209] X. Zhang, W. Song, Z. Dong, J. Yao, S. Wan, Y. Hou, P. Wang, Low loss nested hollow-core anti-resonant fiber at 2 μm spectral range, *Opt. Lett.*, OL 47 (2022) 589–592. <https://doi.org/10.1364/OL.447418>.
- [210] V.S. Shiryayev, A.F. Kosolapov, A.D. Pryamikov, G.E. Snopatin, M.F. Churbanov, A.S. Biriukov, T.V. Kotereva, S.V. Mishinov, G.K. Alagashv, A.N. Kolyadin, Development of technique for preparation of As₂S₃ glass preforms for hollow core microstructured optical fibers, *J. Optoelectron. Adv. Mater* 16 (2014) 1020–1025.
- [211] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy 1: Basic Principles*, Springer, 2014.
- [212] CMOS Optical Emission Spectrometer for Metals Industry Applications - Spectrometer and Spectrometer for Metal Analysis, (n.d.). <https://jinyiboyiqi.en.made-in-china.com/product/csMnKejDLgkL/China-CMOS-Optical-Emission-Spectrometer-for-Metals-Industry-Applications.html> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [213] OPGAL EyeCGas™ Optical Gas Camera, (n.d.). <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/EYECGAS2> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [214] methane,gas detector, portable gas detector,laser detector, (n.d.). <https://www.hwsensor.com/portable-gas-detector/portable-single-gas-detector/handheld-remote-laser-methane-detector.html> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [215] I. Galli, S. Bartalini, R. Ballerini, M. Barucci, P. Cancio, M.D. Pas, G. Giusfredi, D. Mazzotti, N. Akikusa, P.D. Natale, Spectroscopic detection of radiocarbon dioxide at parts-per-quadrillion sensitivity, *Optica*, OPTICA 3 (2016) 385–388. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000385>.
- [216] X. Yin, L. Dong, H. Wu, L. Zhang, W. Ma, W. Yin, L. Xiao, S. Jia, F.K. Tittel, Highly sensitive photoacoustic multicomponent gas sensor for SF₆ decomposition online monitoring, *Opt. Express*, OE 27 (2019) A224–A234. <https://doi.org/10.1364/OE.27.00A224>.
- [217] F. Liu, H. Bao, H.L. Ho, W. Jin, S. Gao, Y. Wang, Multicomponent trace gas detection with hollow-core fiber photothermal interferometry and time-division multiplexing, *Opt. Express*, OE 29 (2021) 43445–43453. <https://doi.org/10.1364/OE.446478>.
- [218] R. Rousseau, N. Maurin, W. Trzpił, M. Bahriz, A. Vicet, Quartz Tuning Fork Resonance Tracking and application in Quartz Enhanced Photoacoustics Spectroscopy, *Sensors (Basel)* 19 (2019) 5565. <https://doi.org/10.3390/s19245565>.
- [219] G. Pillai, S.-S. Li, Piezoelectric MEMS Resonators: A Review, *IEEE Sensors Journal* 21 (2021) 12589–12605. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3039052>.

- [220] K. Wilcken, J. Kauppinen, Optimization of a Microphone for Photoacoustic Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, AS 57 (2003) 1087–1092.
- [221] Y. Bezyk, M. Górka, I. Sówka, J. Nęcki, D. Strąpoć, Temporal dynamics and controlling factors of CO₂ and CH₄ variability in the urban atmosphere of Wrocław, Poland, *Science of The Total Environment* 893 (2023) 164771. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164771>.
- [222] L. Li, H. Zhao, N. Ni, Y. Wang, J. Gao, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Zhang, Study on the origin of linear deviation with the Beer-Lambert law in absorption spectroscopy by measuring sulfur dioxide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 275 (2022) 121192. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121192>.
- [223] M. Šimečková, D. Jacquemart, L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Goldman, Einstein *A*-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the *HITRAN* database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 98 (2006) 130–155. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2005.07.003>.
- [224] K. Zheng, C. Zheng, C. Zheng, L. Hu, G. Guan, Y. Ma, F. Song, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, F.K. Tittel, Light-induced off-axis cavity-enhanced thermoelastic spectroscopy in the near-infrared for trace gas sensing, *Opt. Express* 29 (2021) 23213–23224. <https://doi.org/10.1364/OE.430745>.
- [225] B. Lins, P. Zinn, R. Engelbrecht, B. Schmauss, Simulation-based comparison of noise effects in wavelength modulation spectroscopy and direct absorption TDLAS, *Appl. Phys. B* 100 (2010) 367–376. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3881-5>.
- [226] J. Borkowski, *Metody interpolacji widma i metoda LIDFT w estymacji parametrów sygnału wieloczęstotliwościowego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2011. https://www.dbc.wroc.pl/Content/10137/borkowski_metody_interpolacji.pdf (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [227] D.W. Allan, Statistics of atomic frequency standards, *Proceedings of the IEEE* 54 (1966) 221–230. <https://doi.org/10.1109/PROC.1966.4634>.
- [228] W.J. Riley, D.A. Howe, *Handbook of frequency stability analysis*, (2008). <https://safe.nrao.edu/wiki/pub/Main/ToddHunter/nist1065.pdf> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [229] S.R. Stein, The Allan Variance - challenges and opportunities, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 57 (2010) 540–547. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2010.1445>.
- [230] Allan Variance - File Exchange - OriginLab, (n.d.). <https://www.originlab.com/fileExchange/details.aspx?fid=231> (dostęp online: Listopad, 2023).
- [231] W. Shin, S. Hong, Y. Jeong, G. Jung, J. Park, D. Kim, K. Choi, H. Shin, R.-H. Koo, J.-J. Kim, J.-H. Lee, Low-frequency noise in gas sensors: A review, *Sensors and Actuators B: Chemical* 383 (2023) 133551. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133551>.
- [232] P. Werle, R. Mücke, F. Slemr, The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS), *Appl. Phys. B* 57 (1993) 131–139. <https://doi.org/10.1007/BF00425997>.
- [233] jball, Understanding and performing Allan variance measurements, *Liquid Instruments* (2024). <https://liquidinstruments.com/white-papers/understanding-and-performing-allan-variance-measurements/> (dostęp online: Styczeń, 2025).
- [234] Z. Bańkowski, H. Chmielewski, J. Groszkowski, W. Gajewski, O. Achmatowicz, M. Michalski, H. Kowalski, T. Minczewski, A. Orszagh, W. Naukowo-Techniczne, *Encyklopedia techniki: Chemia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1965. <https://books.google.pl/books?id=zjOeHAAACAAJ>.
- [235] A. Fathy, Y.M. Sabry, I.W. Hunter, D. Khalil, T. Bourouina, Direct Absorption and Photoacoustic Spectroscopy for Gas Sensing and Analysis: A Critical Review, *Laser & Photonics Reviews* 16 (2022) 2100556. <https://doi.org/10.1002/lpor.202100556>.
- [236] E.D. Hinkley, P.L. Kelley, Detection of Air Pollutants with Tunable Diode Lasers, *Science* 171 (1971) 635–639. <https://doi.org/10.1126/science.171.3972.635>.
- [237] J.A. Nwaboh, Z. Qu, O. Werhahn, V. Ebert, Towards an Optical Gas Standard for Traceable Calibration-Free and Direct NO₂ Concentration Measurements, *Applied Sciences* 11 (2021) 5361. <https://doi.org/10.3390/app11125361>.

- [238] A. Klein, O. Witzel, V. Ebert, Rapid, Time-Division Multiplexed, Direct Absorption- and Wavelength Modulation-Spectroscopy, *Sensors* 14 (2014) 21497–21513. <https://doi.org/10.3390/s141121497>.
- [239] P. Kluczynski, J. Gustafsson, Å.M. Lindberg, O. Axner, Wavelength modulation absorption spectrometry — an extensive scrutiny of the generation of signals, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 1277–1354. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00248-8).
- [240] W. Liang, G. Wei, A. He, H. Shen, A novel wavelength modulation spectroscopy in TDLAS, *Infrared Physics & Technology* 114 (2021) 103661. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2021.103661>.
- [241] H. Li, G.B. Rieker, X. Liu, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, Extension of wavelength-modulation spectroscopy to large modulation depth for diode laser absorption measurements in high-pressure gases, *Appl. Opt.*, AO 45 (2006) 1052–1061. <https://doi.org/10.1364/AO.45.001052>.
- [242] J. Reid, D. Labrie, Second-harmonic detection with tunable diode lasers — Comparison of experiment and theory, *Appl. Phys. B* 26 (1981) 203–210. <https://doi.org/10.1007/BF00692448>.
- [243] Z. Li, Z. Wang, R. Mével, X. Chao, Fourier and wavelet transform analysis of wavelength modulation spectroscopy signal, *Appl. Phys. B* 128 (2022) 109. <https://doi.org/10.1007/s00340-022-07834-7>.
- [244] W. Wei, J. Chang, Q. Wang, Z. Qin, Modulation Index Adjustment for Recovery of Pure Wavelength Modulation Spectroscopy Second Harmonic Signal Waveforms, *Sensors* 17 (2017) 163. <https://doi.org/10.3390/s17010163>.
- [245] K. Kishore, S.A. Akbar, Evolution of Lock-In Amplifier as Portable Sensor Interface Platform: A Review, *IEEE Sensors Journal* 20 (2020) 10345–10354. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2993309>.
- [246] A. Chighine, E. Fisher, D. Wilson, M. Lengden, W. Johnstone, H. McCann, An FPGA-based lock-in detection system to enable Chemical Species Tomography using TDLAS, in: 2015 IEEE International Conference on Imaging Systems and Techniques (IST), 2015: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/IST.2015.7294460>.
- [247] P. Majumder, H. Yadav, R. Tirupathi, Kamalkant, S. Jain, P. Yadav, A. Ghosh, A.S. Deo, D. Singh, Advancing frequency locking: Modified FPGA-Guided direct modulation spectroscopy for laser stabilization, *Optics & Laser Technology* 170 (2024) 110247. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110247>.
- [248] Y. Xia, J. Xia, D. Xiao, Y. Chen, G. Enemali, C. Liu, A Portable Data Acquisition System for Online Wavelength Modulation Spectroscopy, in: 2024 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), 2024: pp. 01–06. <https://doi.org/10.1109/I2MTC60896.2024.10560592>.
- [249] B.C.N. De Oliveira Lima, R.A. De Lima, E. Fontana, Microcontrolled Lock-In Amplifier for Spectroscopy Applications, in: 2023 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2023: pp. 301–303. <https://doi.org/10.1109/IMOC57131.2023.10379736>.
- [250] G. Li, Y. Wu, Z. Zhang, X. Zhang, K. Ma, Y. Jiao, J. Li, Y. Liu, Y. Song, H. Zhao, S. Zhai, Q. Li, WMS based dual-range real-time trace sensor for ethane detection in exhaled breath, *Optics and Lasers in Engineering* 159 (2022) 107222. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2022.107222>.
- [251] C. Li, L. Dong, C. Zheng, F.K. Tittel, Compact TDLAS based optical sensor for ppb-level ethane detection by use of a 3.34 μm room-temperature CW interband cascade laser, *Sensors and Actuators B: Chemical* 232 (2016) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.141>.
- [252] J. Xia, C. Feng, F. Zhu, S. Ye, S. Zhang, A. Kolomenskii, Q. Wang, J. Dong, Z. Wang, W. Jin, Hans.A. Schuessler, A sensitive methane sensor of a ppt detection level using a mid-infrared interband cascade laser and a long-path multipass cell, *Sensors and Actuators B: Chemical* 334 (2021) 129641. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129641>.
- [253] H. Coufal, J.F. McClelland, Photothermal and photoacoustic spectroscopy, *Journal of Molecular Structure* 173 (1988) 129–140. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(88\)80048-6](https://doi.org/10.1016/0022-2860(88)80048-6).
- [254] S. Sharma, *Thermal and Statistical Physics: Concepts and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-07685-5>.

- [255] T. Yang, W. Chen, P. Wang, A review of all-optical photoacoustic spectroscopy as a gas sensing method, *Applied Spectroscopy Reviews* 56 (2021) 143–170. <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1760875>.
- [256] V. Koskinen, J. Fonsen, K. Roth, J. Kauppinen, Progress in cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy* 48 (2008) 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.01.013>.
- [257] Yuji. Kawabata, Kenichi. Yasunaga, Totaro. Imasaka, Nobuhiko. Ishibashi, Photoacoustic spectrometry using a fiber-optic pressure sensor, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3493–3496. <https://doi.org/10.1021/ac00071a027>.
- [258] M. Dostál, J. Suchánek, V. Válek, Z. Blatoňová, V. Nevrlý, P. Bitala, P. Kubát, Z. Zelinger, Cantilever-Enhanced Photoacoustic Detection and Infrared Spectroscopy of Trace Species Produced by Biomass Burning, *Energy Fuels* 32 (2018) 10163–10168. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01021>.
- [259] H. Lv, H. Luo, H. Zheng, W. Zhu, J. Fang, J. Yu, F. Tittel, Z. Chen, Application of piezoelectric transducers in photoacoustic spectroscopy for trace gas analysis, *Microwave and Optical Technology Letters* 63 (2021) 2040–2051. <https://doi.org/10.1002/mop.32830>.
- [260] J. Li, W. Chen, B. Yu, Recent Progress on Infrared Photoacoustic Spectroscopy Techniques, *Applied Spectroscopy Reviews* 46 (2011) 440–471. <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.570835>.
- [261] Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Smulko, J. Wojtas, Ammonia Gas Sensors: Comparison of Solid-State and Optical Methods, *Applied Sciences* 10 (2020) 5111. <https://doi.org/10.3390/app10155111>.
- [262] C. Haisch, Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements, *Meas. Sci. Technol.* 23 (2011) 012001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/1/012001>.
- [263] Z. Xu, T. Li, C. Sima, Y. Long, X. Zhang, Y. Ai, M. Hong, M. Chen, B. Deng, D. Lv, P. Lu, Mid-Infrared Hollow-Core Fiber Based Flexible Longitudinal Photoacoustic Resonator for Photoacoustic Spectroscopy Gas Sensing, *Photonics* 9 (2022) 895. <https://doi.org/10.3390/photonics9120895>.
- [264] B. Zhang, J. Jiang, X. Zhang, Y. Jia, X. Zhu, Y. Shi, Low-frequency Resonant Photoacoustic Gas Sensor by Employing Hollow Core Fiber-Based O-Shaped Multipass Cells, *Anal. Chem.* 95 (2023) 12811–12818. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c01784>.
- [265] T. Tomberg, M. Vainio, T. Hieta, L. Halonen, Sub-parts-per-trillion level sensitivity in trace gas detection by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy, *Sci Rep* 8 (2018) 1848. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20087-9>.
- [266] J. Wojtas, Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Mikołajczyk, M. Nowakowski, Ultrasensitive laser spectroscopy for breath analysis, *Opto-Electronics Review* 20 (2012) 26–39. <https://doi.org/10.2478/s11772-012-0011-4>.
- [267] Y. Lin, W. Jin, F. Yang, J. Ma, C. Wang, H.L. Ho, Y. Liu, Pulsed photothermal interferometry for spectroscopic gas detection with hollow-core optical fibre, *Sci Rep* 6 (2016) 39410. <https://doi.org/10.1038/srep39410>.
- [268] W. Jin, Y. Cao, F. Yang, H.L. Ho, Ultra-sensitive all-fibre photothermal spectroscopy with large dynamic range, *Nat Commun* 6 (2015) 6767. <https://doi.org/10.1038/ncomms7767>.
- [269] K. Krzempek, Sensitive mid-infrared photothermal gas detection enhanced by self-heterodyne harmonic amplification of a mode-locked fiber laser probe, *Optics Express* 30 (2022) 31354–31366.
- [270] M. Oehme, J. Werner, E. Kasper, M. Jutzi, M. Berroth, High bandwidth Ge p-i-n photodetector integrated on Si, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 071117. <https://doi.org/10.1063/1.2337003>.
- [271] X. Li, L. Peng, Z. Liu, Z. Zhou, J. Zheng, C. Xue, Y. Zuo, B. Chen, B. Cheng, 30 GHz GeSn photodetector on SOI substrate for 2 μm wavelength application, *Photon. Res., PRJ* 9 (2021) 494–500. <https://doi.org/10.1364/PRJ.413453>.
- [272] Ultrafast Fiber Optic Photodetectors, (n.d.). <https://www.thorlabs.com> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [273] D. Long, Photovoltaic and photoconductive infrared detectors, in: R.J. Keyes (Ed.), *Optical and Infrared Detectors*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1980: pp. 101–147. https://doi.org/10.1007/3540101764_12.

- [274] <https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/DsJRUKhHN>, (dostęp online: Grudzień , 2024).
- [275] Photodiode - Symbol, Working and Types - Diode, (n.d.). <https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/photodiodesymboltypes.html> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [276] K.-H. Kim, E. Kabir, S.A. Jahan, A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts, *Journal of Hazardous Materials* 306 (2016) 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.031>.
- [277] P.M. Randall, Mercury reduction in products and processes: A review of the electrical and electronic industries, *Environmental Progress* 14 (1995) 232–239. <https://doi.org/10.1002/ep.670140411>.
- [278] G. Genchi, M.S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, A. Catalano, The Effects of Cadmium Toxicity, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17 (2020) 3782. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>.
- [279] P. Madejczyk, W. Gawron, J. Sobieski, P. Martyniuk, J. Rutkowski, MCT heterostructures for higher operating temperature infrared detectors designed in Poland, *Opto-Electronics Review* Vol. 31, Special Issue (2023). <https://doi.org/10.24425/opelre.2023.144551>.
- [280] D. Franta, D. Nečas, I. Ohlídal, A. Giglia, Optical characterization of SiO₂ thin films using universal dispersion model over wide spectral range, in: *Optical Micro- and Nanometrology VI*, SPIE, 2016: pp. 253–267. <https://doi.org/10.1117/12.2227580>.
- [281] A.A. Kosterev, Y.A. Bakirkin, R.F. Curl, F.K. Tittel, Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, *Opt. Lett.*, OL 27 (2002) 1902–1904. <https://doi.org/10.1364/OL.27.001902>.
- [282] Y. Ma, Review of Recent Advances in QEPAS-Based Trace Gas Sensing, *Applied Sciences* 8 (2018) 1822. <https://doi.org/10.3390/app8101822>.
- [283] J.W. Yi, W.Y. Shih, R. Mutharasan, W.-H. Shih, In situ cell detection using piezoelectric lead zirconate titanate-stainless steel cantilevers, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 619–625. <https://doi.org/10.1063/1.1524022>.
- [284] Z. Lang, S. Qiao, Y. He, Y. Ma, Disturbance-immune, fast response LITES gas sensor based on out-plane vibration mode employing micro Fabry-Perot cavity with heterodyne phase demodulation, *Sensors and Actuators B: Chemical* 419 (2024) 136412. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136412>.
- [285] S. Qiao, A. Sampaolo, P. Patimisco, V. Spagnolo, Y. Ma, Ultra-highly sensitive HCl-LITES sensor based on a low-frequency quartz tuning fork and a fiber-coupled multi-pass cell, *Photoacoustics* 27 (2022) 100381. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2022.100381>.
- [286] W. Chen, S. Qiao, Y. He, J. Zhu, K. Wang, L. Qi, S. Zhou, L. Xiao, Y. Ma, Mid-infrared all-fiber light-induced thermoelastic spectroscopy sensor based on hollow-core anti-resonant fiber, *Photoacoustics* 36 (2024) 100594. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2024.100594>.
- [287] Y. Ma, Y. Hu, S. Qiao, Y. He, F.K. Tittel, Trace gas sensing based on multi-quartz-enhanced photothermal spectroscopy, *Photoacoustics* 20 (2020) 100206. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2020.100206>.
- [288] Y. Ma, T. Liang, S. Qiao, X. Liu, Z. Lang, Highly Sensitive and Fast Hydrogen Detection Based on Light-Induced Thermoelastic Spectroscopy, *Ultrafast Science* 3 (2023) 0024. <https://doi.org/10.34133/ultrafastscience.0024>.
- [289] G. Wysocki, D. Weidmann, Molecular dispersion spectroscopy for chemical sensing using chirped mid-infrared quantum cascade laser, *Opt. Express*, OE 18 (2010) 26123–26140. <https://doi.org/10.1364/OE.18.026123>.
- [290] P. Jaworski, K. Krzempek, P. Bojęś, D. Wu, F. Yu, Mid-IR antiresonant hollow-core fiber based chirped laser dispersion spectroscopy of ethane with parts per trillion sensitivity, *Optics & Laser Technology* 156 (2022) 108539. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108539>.
- [291] A. Hangauer, G. Spinner, M. Nikodem, G. Wysocki, Chirped laser dispersion spectroscopy using a directly modulated quantum cascade laser, *Applied Physics Letters* 103 (2013) 191107. <https://doi.org/10.1063/1.4829036>.
- [292] P. Martín-Mateos, P. Acedo, Heterodyne phase-sensitive detection for calibration-free molecular dispersion spectroscopy, *Opt. Express*, OE 22 (2014) 15143–15153. <https://doi.org/10.1364/OE.22.015143>.

- [293] M. Nikodem, G. Wysocki, Chirped Laser Dispersion Spectroscopy for Remote Open-Path Trace-Gas Sensing, *Sensors* 12 (2012) 16466–16481. <https://doi.org/10.3390/s121216466>.
- [294] M.N. Petrovich, F. Poletti, A. van Brakel, D.J. Richardson, Robustly single mode hollow core photonic bandgap fiber, *Opt Express* 16 (2008) 4337–4346. <https://doi.org/10.1364/oe.16.004337>.
- [295] W.A. Challener, A.M. Kasten, F. Yu, G. Puc, B.J. Mangan, Dynamics of trace methane diffusion/flow into Hollow Core fiber using laser absorption spectroscopy, *IEEE Sensors Journal* 21 (2021) 6287–6292. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3042345>.
- [296] E. Elistratova, T.W. Kelly, I.A. Davidson, H. Sakr, T.D. Bradley, A. Taranta, F. Poletti, R. Slavík, P. Horak, N.V. Wheeler, Distributed Measurement and Modified Navier-Stokes Model of Gas Pressure Profile Evolution in Hollow-Core Antiresonant Fibres, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 30 (2024) 1–10. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2024.3397456>.
- [297] L.B. Loeb, *The kinetic theory of gases*, Courier Corporation, 2004.
- [298] R.B. Evans III, G.M. Watson, E.A. Mason, Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure, *The Journal of Chemical Physics* 35 (1961) 2076–2083. <https://doi.org/10.1063/1.1732211>.
- [299] F. Javadpour, D. Fisher, M. Unsworth, Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments, *Journal of Canadian Petroleum Technology* 46 (2007). <https://doi.org/10.2118/07-10-06>.
- [300] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, 2001.
- [301] T.R. Marrero, E.A. Mason, Gaseous Diffusion Coefficients, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1 (1972) 3–118. <https://doi.org/10.1063/1.3253094>.
- [302] J.P. Carvalho, H. Lehmann, H. Bartelt, F. Magalhães, R. Amezcua-Correa, J.L. Santos, J.V. Roosbroeck, F.M. Araújo, L.A. Ferreira, J.C. Knight, Remote System for Detection of Low-Levels of Methane Based on Photonic Crystal Fibres and Wavelength Modulation Spectroscopy, *Journal of Sensors* 2009 (2009) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2009/398403>.
- [303] Y.L. Hoo, W. Jin, C. Shi, H.L. Ho, D.N. Wang, S.C. Ruan, Design and modeling of a photonic crystal fiber gas sensor, *Appl. Opt.*, AO 42 (2003) 3509–3515. <https://doi.org/10.1364/AO.42.003509>.
- [304] P. Koziół, P. Bojeś, P. Jaworski, D. Wu, F. Yu, K. Krzempek, Enhancing Gas Diffusion in Antiresonant Hollow-Core Fiber Gas Sensors Using Microchannels, *Photonic Sens* 15 (2025) 250336. <https://doi.org/10.1007/s13320-025-0753-5>.
- [305] C.C. Novo, D. Choudhury, B. Siwicki, R.R. Thomson, J.D. Shephard, Femtosecond laser machining of hollow-core negative curvature fibres, *Opt. Express*, OE 28 (2020) 25491–25501. <https://doi.org/10.1364/OE.394100>.
- [306] M. Amanzadeh, S.M. Aminossadati, A new approach for drilling lateral microchannels in photonic crystal fibres, in: *2016 IEEE Photonics Conference (IPC)*, 2016: pp. 779–780. <https://doi.org/10.1109/IPCon.2016.7831311>.
- [307] P. Bojeś, P. Jaworski, K. Krzempek, Z. Malecha, F. Yu, D. Wu, P. Koziół, G. Dudzik, M. Liao, K. Abramski, Experimental and numerical analysis of gas flow in nodeless antiresonant hollow-core fibers for optimization of laser gas spectroscopy sensors, *Optics & Laser Technology* 152 (2022) 108157. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108157>.
- [308] C. Yao, L. Xiao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, R. Kan, W. Jin, W. Ren, Sub-ppm CO detection in a sub-meter-long hollow-core negative curvature fiber using absorption spectroscopy at 2.3 μm , *Sensors and Actuators B: Chemical* 303 (2020) 127238. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127238>.
- [309] Y. Ma, W. Feng, S. Qiao, Z. Zhao, S. Gao, Y. Wang, Hollow-core anti-resonant fiber based light-induced thermoelastic spectroscopy for gas sensing, *Opt. Express*, OE 30 (2022) 18836–18844. <https://doi.org/10.1364/OE.460134>.
- [310] G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru, *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [311] C.C. Wong, T.L. Zoeller, D.R. Adkins, J.N. Shadid, Investigation of gas flow in long and narrow channels, in: *FEDSM00-11314, Proceedings of ASME 2000 Fluid Engineering Division Summer Meeting*, 2000. https://www.researchgate.net/profile/C-Wong-3/publication/236486638_Investigation_of_gas_flow_in_long_and_narrow_channels/links/5edf

- 136345851516e661a583/Investigation-of-gas-flow-in-long-and-narrow-channels.pdf (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [312] N. Rott, NOTE ON THE HISTORY OF THE REYNOLDS NUMBER, (1990). <http://ocean.phys.msu.su/courses/currents/%D0%9B%D0%B8%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0/1990%20Rott%2C%20Note%20on%20the%20history%20of%20the%20Reynolds%20number.pdf> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [313] R.S. Subramanian, Reynolds number, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University, Clarkson (2014). <https://lin-web.clarkson.edu/projects/subramanian/ch330/notes/Reynolds%20Number.pdf> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [314] G.K. Batchelor, An introduction to fluid dynamics, Cambridge university press, 2000. <https://books.google.com/books?hl=pl&lr=&id=aXQgAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR13&ots=0VbZbDqQ1j&sig=QfvV3BZe-8tn-HE9Bh087HAb73c> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [315] B.M. Masum, S.M. Aminossadati, M.S. Kizil, C.R. Leonardi, Numerical and experimental investigations of pressure-driven gas flow in hollow-core photonic crystal fibers, *Appl. Opt.* 58 (2019) 963–972. <https://doi.org/10.1364/AO.58.000963>.
- [316] OpenFOAM, (n.d.). <https://www.openfoam.com/> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [317] H.G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, C. Fureby, A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques, *Computer in Physics* 12 (1998) 620–631. <https://doi.org/10.1063/1.168744>.
- [318] F.M.L.M.M. Darwish, The finite volume method in computational fluid dynamics, 2016.
- [319] R. Eymard, T. Gallouët, R. Herbin, Finite volume methods, in: *Handbook of Numerical Analysis*, Elsevier, 2000: pp. 713–1018. [https://doi.org/10.1016/S1570-8659\(00\)07005-8](https://doi.org/10.1016/S1570-8659(00)07005-8).
- [320] P. Milbradt, W. Abed, GENERALIZED STABILIZATION TECHNIQUES IN COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS, 2008.
- [321] H.J. Aguerre, S.M. Damián, J.M. Gimenez, N.M. Nigro, Modeling of Compressible Fluid Problems with OpenFOAM Using Dynamic Mesh Technology, *Mecánica Computacional* 32 (2013) 995–1011.
- [322] Y. Deng, L. Zhang, D. Sun, B. Yu, Development of an efficient large time step unsteady solver for incompressible flows using the IDEAL algorithm in OpenFOAM, *Journal of Computational Science* 61 (2022) 101692. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2022.101692>.
- [323] T. Holzmann, Mathematics, Numerics, Derivations and OpenFOAM 2017, Holzmann CFD, (n.d.).
- [324] J. Lapointe, R. Kashyap, Laser Processed Photonic Devices, in: G. Marowsky (Ed.), *Planar Waveguides and Other Confined Geometries: Theory, Technology, Production, and Novel Applications*, Springer, New York, NY, 2015: pp. 129–167. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1179-0_6.
- [325] Y. Jia, L. Zhang, X. Sun, X. Cui, B. Yu, S. Zhou, J. Li, Miniature multi-pass cell design with high path-to-volume ratio based on trough reflector, *Micro & Optical Tech Letters* 65 (2023) 1073–1079. <https://doi.org/10.1002/mop.33142>.
- [326] A. Hudzikowski, A. Głuszek, K. Krzempek, J. Sotor, Compact, spherical mirror-based dense astigmatic-like pattern multipass cell design aided by a genetic algorithm, *Optics Express* 29 (2021) 26127–26136.
- [327] W.A. Challener, A.M. Kasten, F. Yu, G. Puc, B.J. Mangan, Dynamics of trace methane diffusion/flow into Hollow Core fiber using laser absorption spectroscopy, *IEEE Sensors Journal* 21 (2021) 6287–6292. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3042345>.
- [328] Z. Cao, X. Gao, W. Chen, H. Wang, W. Zhang, Z. Gong, Study of quasi-phase matching wavelength acceptance bandwidth for periodically poled LiNbO₃ crystal-based difference-frequency generation, *Optics and Lasers in Engineering* 47 (2009) 589–593. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.09.008>.
- [329] T.W. Kelly, P. Horak, I.A. Davidson, M. Partridge, G.T. Jasion, S. Rikimi, A. Taranta, D.J. Richardson, F. Poletti, N.V. Wheeler, Gas-induced differential refractive index enhanced guidance in hollow-core optical fibers, *Optica*, OPTICA 8 (2021) 916–920. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.424224>.

- [330] OpenFOAM: User Guide: scalarTransportFoam, (n.d.). <https://www.openfoam.com/documentation/guides/latest/doc/guide-applications-solvers-basic-scalarTransportFoam.html> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [331] S. Pawlowski, N. Nayak, M. Meireles, C.A.M. Portugal, S. Velizarov, J.G. Crespo, CFD modelling of flow patterns, tortuosity and residence time distribution in monolithic porous columns reconstructed from X-ray tomography data, *Chemical Engineering Journal* 350 (2018) 757–766. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.017>.
- [332] Binary Diffusion Coefficients for Gases | Wolfram Demonstrations Project, (n.d.). <https://demonstrations.wolfram.com/BinaryDiffusionCoefficientsForGases> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [333] F. Yang, W. Jin, Y. Lin, C. Wang, H. Lut, Y. Tan, Hollow-Core Microstructured Optical Fiber Gas Sensors, *J. Lightwave Technol.* 35 (2017) 3413–3424. <https://doi.org/10.1109/JLT.2016.2628092>.
- [334] Y.L. Hoo, Shujing Liu, Hoi Lut Ho, Wei Jin, Fast Response Microstructured Optical Fiber Methane Sensor With Multiple Side-Openings, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 22 (2010) 296–298. <https://doi.org/10.1109/LPT.2009.2039016>.
- [335] Y.L. Hoo, W. Jin, H.L. Ho, D.N. Wang, Measurement of gas diffusion coefficient using photonic crystal fiber, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 15 (2003) 1434–1436. <https://doi.org/10.1109/LPT.2003.818241>.
- [336] H. Lehmann, H. Bartelt, R. Willsch, R. Amezcua-Correa, J.C. Knight, In-Line Gas Sensor Based on a Photonic Bandgap Fiber With Laser-Drilled Lateral Microchannels, *IEEE Sensors J.* 11 (2011) 2926–2931. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2011.2151184>.
- [337] P. Zhao, Y. Zhao, H. Bao, H.L. Ho, W. Jin, S. Fan, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, Mode-phase-difference photothermal spectroscopy for gas detection with an anti-resonant hollow-core optical fiber, *Nat Commun* 11 (2020) 847. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14707-0>.
- [338] P. Werle, F. Slemr, Signal-to-noise ratio analysis in laser absorption spectrometers using optical multipass cells, *Appl. Opt.*, AO 30 (1991) 430–434. <https://doi.org/10.1364/AO.30.000430>.
- [339] Y. Yu, N.P. Sanchez, M. Lou, C. Zheng, H. Wu, A.K. Głuszek, A.J. Hudzikowski, R.J. Griffin, F.K. Tittel, CW DFB-QCL and EC-QCL based sensor for simultaneous NO and NO₂ measurements via frequency modulation multiplexing using multi-pass absorption spectroscopy, in: *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XIV*, SPIE, 2017: pp. 32–37. <https://doi.org/10.1117/12.2251228>.
- [340] D. Stachowiak, P. Jaworski, P. Krzaczek, G. Maj, M. Nikodem, Laser-Based Monitoring of CH₄, CO₂, NH₃, and H₂S in Animal Farming—System Characterization and Initial Demonstration, *Sensors* 18 (2018) 529. <https://doi.org/10.3390/s18020529>.
- [341] Y. Avetisyan, Y. Sasaki, H. Ito, Analysis of THz-wave surface-emitted difference-frequency generation in periodically poled lithium niobate waveguide, *Appl Phys B* 73 (2001) 511–514. <https://doi.org/10.1007/s003400100675>.
- [342] reZonator, (n.d.). <http://rezonator.orion-project.org/> (dostęp online: Luty, 2025).
- [343] R. Arndt, Analytical Line Shapes for Lorentzian Signals Broadened by Modulation, *Journal of Applied Physics* 36 (1965) 2522–2524. <https://doi.org/10.1063/1.1714523>.
- [344] copyUIAxes, (2025). <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/73103-copyuiaxes> (dostęp online: Luty, 2025).
- [345] F. Chen, S. Jiang, W. Jin, H. Bao, H.L. Ho, C. Wang, S. Gao, Ethane detection with mid-infrared hollow-core fiber photothermal spectroscopy, *Opt. Express*, OE 28 (2020) 38115–38126. <https://doi.org/10.1364/OE.410927>.
- [346] M. Nikodem, K. Krzempek, G. Dudzik, K. Abramski, Hollow core fiber-assisted absorption spectroscopy of methane at 3.4 μm, *Optics Express* 26 (2018) 21843–21848.
- [347] C. Yao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, W. Jin, W. Ren, Silica Hollow-Core Negative Curvature Fibers Enable Ultrasensitive Mid-Infrared Absorption Spectroscopy, *Journal of Lightwave Technology* 38 (2020) 2067–2072. <https://doi.org/10.1109/JLT.2019.2960804>.
- [348] K. Krzempek, K. Abramski, M. Nikodem, Kagome hollow core fiber-based mid-infrared dispersion spectroscopy of methane at sub-ppm levels, *Sensors* 19 (2019) 3352.

- [349] C. Yao, S. Gao, Y. Wang, P. Wang, W. Jin, W. Ren, MIR-Pump NIR-Probe Fiber-Optic Photothermal Spectroscopy With Background-Free First Harmonic Detection, *IEEE Sensors Journal* 20 (2020) 12709–12715. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3000795>.
- [350] C. Li, C. Zheng, L. Dong, W. Ye, F.K. Tittel, Y. Wang, Ppb-level mid-infrared ethane detection based on three measurement schemes using a 3.34- μm continuous-wave interband cascade laser, *Appl. Phys. B* 122 (2016) 185. <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6460-6>.
- [351] K. Tanaka, K. Miyamura, K. Akishima, K. Tonokura, M. Konno, Sensitive measurements of trace gas of formaldehyde using a mid-infrared laser spectrometer with a compact multi-pass cell, *Infrared Physics & Technology* 79 (2016) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.09.004>.
- [352] G.W. Team, Trends in CH₄ - NOAA Global Monitoring Laboratory, (n.d.). https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/index.html (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [353] I.W. Selesnick, C.S. Burrus, Generalized digital Butterworth filter design, *IEEE Transactions on Signal Processing* 46 (1998) 1688–1694. <https://doi.org/10.1109/78.678493>.
- [354] Y. Ma, Y. He, Y. Tong, X. Yu, F.K. Tittel, Quartz-tuning-fork enhanced photothermal spectroscopy for ultra-high sensitive trace gas detection, *Opt. Express* 26 (2018) 32103–32110. <https://doi.org/10.1364/OE.26.032103>.
- [355] A. Genner, P. Martín-Mateos, H. Moser, B. Lendl, A Quantum Cascade Laser-Based Multi-Gas Sensor for Ambient Air Monitoring, *Sensors* 20 (2020) 1850. <https://doi.org/10.3390/s20071850>.
- [356] Y. Mi, Y. Ma, Ultra-Highly Sensitive Ammonia Detection Based on Light-Induced Thermoelastic Spectroscopy, *Sensors* 21 (2021) 4548. <https://doi.org/10.3390/s21134548>.
- [357] X. Liu, S. Qiao, G. Han, J. Liang, Y. Ma, Highly sensitive HF detection based on absorption enhanced light-induced thermoelastic spectroscopy with a quartz tuning fork of receive and shallow neural network fitting, *Photoacoustics* 28 (2022) 100422. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2022.100422>.
- [358] G.W. Team, Trends in N₂O - NOAA Global Monitoring Laboratory, (n.d.). https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_n2o/index.html (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [359] G.W. Team, LOGOS - NOAA Global Monitoring Laboratory, (n.d.). <https://gml.noaa.gov/hats/gases/C2H6.html> (dostęp online: Grudzień, 2024).
- [360] L. Hu, C. Zheng, Y. Zhang, J. Zheng, Y. Wang, F.K. Tittel, Compact all-fiber light-induced thermoelastic spectroscopy for gas sensing, *Opt. Lett.*, OL 45 (2020) 1894–1897. <https://doi.org/10.1364/OL.388754>.
- [361] S. Qiao, Y. Ma, Y. He, P. Patimisco, A. Sampaolo, V. Spagnolo, Ppt level carbon monoxide detection based on light-induced thermoelastic spectroscopy exploring custom quartz tuning forks and a mid-infrared QCL, *Opt. Express*, OE 29 (2021) 25100–25108. <https://doi.org/10.1364/OE.434128>.
- [362] Y. He, Y. Ma, Y. Tong, X. Yu, F.K. Tittel, Ultra-high sensitive light-induced thermoelastic spectroscopy sensor with a high Q-factor quartz tuning fork and a multipass cell, *Opt Lett* 44 (2019) 1904–1907. <https://doi.org/10.1364/OL.44.001904>.
- [363] S.D. Russo, S.D. Russo, A. Zifarelli, A. Zifarelli, P. Patimisco, P. Patimisco, A. Sampaolo, A. Sampaolo, T. Wei, H. Wu, L. Dong, L. Dong, V. Spagnolo, V. Spagnolo, V. Spagnolo, Light-induced thermo-elastic effect in quartz tuning forks exploited as a photodetector in gas absorption spectroscopy, *Opt. Express*, OE 28 (2020) 19074–19084. <https://doi.org/10.1364/OE.393292>.
- [364] W. Ding, L. Sun, L. Yi, X. Ming, Dual-sideband heterodyne of dispersion spectroscopy based on phase-sensitive detection, *Appl. Opt.*, AO 55 (2016) 8698–8704. <https://doi.org/10.1364/AO.55.008698>.
- [365] M. Nikodem, Chirped laser dispersion spectroscopy for laser-based hydrogen sulfide detection in open-path conditions, *Opt. Express*, OE 24 (2016) A878–A884. <https://doi.org/10.1364/OE.24.00A878>.
- [366] M. Nikodem, G. Plant, D. Sonnenfroh, G. Wysocki, Open-path sensor for atmospheric methane based on chirped laser dispersion spectroscopy, *Appl. Phys. B* 119 (2015) 3–9. <https://doi.org/10.1007/s00340-014-5938-3>.

- [367] X. Liu, Y. Ma, Sensitive carbon monoxide detection based on light-induced thermoelastic spectroscopy with a fiber-coupled multipass cell [Invited], *Chin. Opt. Lett.*, COL 20 (2022) 031201.
- [368] H. Zheng, H. Lin, L. Dong, Z. Huang, X. Gu, J. Tang, L. Dong, W. Zhu, J. Yu, Z. Chen, Quartz-Enhanced Photothermal-Acoustic Spectroscopy for Trace Gas Analysis, *Applied Sciences* 9 (2019) 4021. <https://doi.org/10.3390/app9194021>.

Lista osiągnięć ściśle związanych z rozprawą doktorską

Lista publikacji

1. **P. Bojęś**, P. Jaworski, K. Krzempek, Z. Malecha, F. Yu, D. Wu, P. Kozioł, G. Dudzik, M. Liao, K. Abramski, Experimental and numerical analysis of gas flow in nodeless antiresonant hollow-core fibers for optimization of laser gas spectroscopy sensors, *Optics & Laser Technology* 152 (2022) 108157. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108157>.
2. **P. Bojęś**, P. Pokryszka, P. Jaworski, F. Yu, D. Wu, K. Krzempek, Quartz-Enhanced Photothermal Spectroscopy-Based Methane Detection in an Anti-Resonant Hollow-Core Fiber, *Sensors* 22 (2022) 5504. <https://doi.org/10.3390/s22155504>.
3. **P. Bojęś**, P. Jaworski, P. Pokryszka, W. Belardi, V. Spagnolo, K. Krzempek, Dual-band light-induced thermoelastic spectroscopy utilizing an antiresonant hollow-core fiber-based gas absorption cell, *Appl. Phys. B* 129 (2023) 177. <https://doi.org/10.1007/s00340-023-08122-8>.
4. P. Kozioł, **P. Bojęś**, P. Jaworski, D. Wu, F. Yu, K. Krzempek, Enhancing Gas Diffusion in Antiresonant Hollow-Core Fiber Gas Sensors Using Microchannels, *Photonic Sens* 15 (2025) 250336. <https://doi.org/10.1007/s13320-025-0753-5>.
5. P. Jaworski, P. Kozioł, K. Krzempek, D. Wu, F. Yu, **P. Bojęś**, G. Dudzik, M. Liao, K. Abramski, J. Knight, Antiresonant Hollow-Core Fiber-Based Dual Gas Sensor for Detection of Methane and Carbon Dioxide in the Near- and Mid-Infrared Regions, *Sensors* 20 (2020) 3813. <https://doi.org/10.3390/s20143813>.
6. P. Jaworski, K. Krzempek, P. Kozioł, D. Wu, F. Yu, **P. Bojęś**, G. Dudzik, M. Liao, J. Knight, K. Abramski, Sub parts-per-billion detection of ethane in a 30-meters long mid-IR Antiresonant Hollow-Core Fiber, *Optics & Laser Technology* 147 (2022) 107638. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107638>.
7. P. Jaworski, K. Krzempek, **P. Bojęś**, D. Wu, F. Yu, Mid-IR antiresonant hollow-core fiber based chirped laser dispersion spectroscopy of ethane with parts per trillion sensitivity, *Optics & Laser Technology* 156 (2022) 108539.

Wystąpienia konferencyjne

1. **P. Bojęś**, K. Krzempek, P. Jaworski, P. Koziół, Z. Malecha, G. Dudzik, F. Yu, K. Abramski, "Komputerowe symulacje napełniania światłowodów antyrezonansowych typu hollow-core", FOKA 2023, 11-13 grudnia 2020, Wrocław (zdalnie), Polska. Rodzaj prezentacji: poster.
2. **P. Bojęś**, K. Krzempek, P. Jaworski, P. Koziół, Z. Malecha, G. Dudzik, F. Yu, D. Wu, K. Malecha, M. Liao, K. Abramski, "Modelling of pressure-driven gas flow in a nodeless anti-resonant hollow core fiber for laser absorption spectroscopy". 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC) : 21-25 czerwiec 2021, Monachium (zdalnie), Niemcy. Rodzaj prezentacji: ustna.
3. **P. Bojęś**, P. Jaworski, K. Krzempek, Z. Malecha, P. Koziół, G. Dudzik, F. Yu, M. Liao, D. Wu, K. Abramski, "Simulations of pressure-driven gas flow in a nodeless antiresonant hollow-core fiber for laser absorption spectroscopy applications". SPIE/COS Photonics Asia, 10-20 Październik 2021, Nantong (zdalnie), Jiangsu, Chiny. Rodzaj prezentacji: poster.
4. **P. Bojęś**, K. Krzempek, P. Jaworski, P. Koziół, Z. Malecha, F. Yu, D. Wu, M. Liao, Krzysztof Abramski. "Modelling of pressure-driven gas flow in a nodeless Anti-Resonant Hollow Core Fiber" OPTO 2021, Wrocław (zdalnie), Polska. Rodzaj prezentacji: ustna.
5. **P. Bojęś**, P. Koziół, Z. Malecha, P. Jaworski, K. Krzempek, "Analysis of pressure-driven and diffusion-based gas filling methods of Antiresonant Hollow-Core Fibers". Mirsens5, 4 – 6 lipca 2022, Wrocław, Polska. Rodzaj prezentacji: ustna.
6. **P. Bojęś**, P. Pokryszka, P. Jaworski, Y. Ma, P. Koziół, G. Dudzik, F. Yu, D. Wu, K. Krzempek, "Methane and acetylene detection in an antiresonant hollow-core fiber using quartz-enhanced photothermal spectroscopy technique." SPIE Optical Engineering + Applications, 21-25 sierpnia 2022, San Diego, Kalifornia, Stany Zjednoczone. Rodzaj prezentacji: ustna.

Pozostałe osiągnięcia

Lista publikacji niezwiązanych z rozprawą

1. **P. Bojęś**, K. Krzempek, All-optical output power stabilization of double-clad Er:Yb amplifiers using 1064 nm signal injection, *Optics & Laser Technology* 180 (2025) 111439. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.111439>.
2. **P. Bojęś**, P. Jaworski, K. Krzempek, Precise passive synchronization of dissipative soliton resonance lasers via cascaded cross-phase- and cross-absorption-modulation for mid-infrared mode-locked pulse generation, *Optics & Laser Technology* 182 (2025) 112214. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.112214>.
3. **P. Bojęś**, P. Jaworski, K. Krzempek, Nonlinear frequency conversion of dissipative soliton resonance pulses using the second harmonic generation effect, *IEEE Photonics Journal* (2024) 1–9. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2024.3477718>.
4. **P. Bojęś**, Y. Xu, W. Chang, K. Krzempek, Controllable multipulsing in a 1 μm dissipative soliton mode-locked laser, *Optical Fiber Technology* 91 (2025) 104154. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2025.104154>.
5. K. Krzempek, P. Jaworski, **P. Bojęś**, P. Koziół, Photothermal Gas Detection Using a Mode-Locked Laser Signal Readout, *Journal of Lightwave Technology* 40 (2022) 4436–4442. <https://doi.org/10.1109/JLT.2022.3155354>.
6. P. Jaworski, **P. Bojęś**, K. Krzempek, Supercontinuum generation in singlemode fibers using dissipative soliton resonance pulses at 1560 nm, *Optics & Laser Technology* 181 (2025) 112022. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.112022>.

Wystąpienia konferencyjne niezwiązane z rozprawą

1. **P. Bojęś**, P. Jaworski, K. Krzempek. "Światłowodowy laser iterbowy pracujący w reżymie wieloimpulsowego dyssypującego rezonansu solitonowego." VII Polska Konferencja Optyczna, 4 – 7 lipca 2023, Toruń, Polska. Rodzaj prezentacji: poster.
2. **P. Bojęś**, P. Jaworski, K. Krzempek. "Second harmonic generation of 532 nm square pulses from amplified DSR mode-locked double-clad fiber laser." OPTO 2024, 22 – 26 lipca 2024, Praga, Republika Czeska. Rodzaj prezentacji: ustna.

Udział w projektach badawczych

1. „Niskostratne włókna antyrezonansowe na zakres średniej podczerwieni - badania możliwości zastosowania w laserach gazowych oraz laserowej detekcji gazów.”, numer projektu: MO-2018/30/Q/ST3/00809, źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauki, kwota brutto projektu: 1 879 300 PLN, rola: wykonawca.
2. „Funkcjonalne światłowody mikrostrukturalne na zakres średniej podczerwieni do zastosowań w laserowych czujnikach gazów na potrzeby ochrony środowiska.”, numer projektu: 2019/01/Y/ST7/00088, źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauki, kwota brutto projektu: 932 921 PLN, czas realizacji projektu: rola: wykonawca.
3. „Całkowicie światłowodowe, zsynchronizowane źródła mikrodżulowych impulsów laserowych – badania nad możliwością zastosowania w układach nieliniowej generacji częstotliwości optycznych.”, numer projektu: MO-2018/30/Q/ST3/00809, źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauki, kwota brutto projektu: 1 455 600 PLN, rola: wykonawca.
4. „Badania nad wykorzystaniem mikrostrukturalnych światłowodów antyrezonansowych z rdzeniem powietrznym oraz optycznych grzebieni częstotliwości w szerokopasmowej detekcji gazów w paśmie średniej podczerwieni.”, numer projektu: 2022/47/B/ST7/0097, źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauki, kwota brutto projektu: 1 762 284 PLN, rola: wykonawca.

Zagraniczne szkoły letnie

1. Szkoła letnia „ELI Summer School 2020”, 26-28.08.2020, ELI-ALPS Research Institute (zdalnie).
2. Szkoła letnia „2023 Siegman International School on Lasers”, 18-24.06.2023, Dublin City University, Dublin, Irlandia.

Pozostałe

1. Dwukrotne uzyskanie nagrody dziekana (za rok 2020/2021 i 2021/2022).
2. Uzyskanie stypendium naukowego z funduszu własnego uczelni za rok 2022/2023.
3. Dwukrotnie uzyskane stypendium o zwiększonej wysokości w ramach szkoły doktorskiej (2022/2023, 2020/2021).
5. Wyróżnienie wystąpienia ustnego na konferencji OPTO 2021 przez komitet naukowy oraz nagroda za najlepsze wystąpienie od firmy NANORES, która była jednym ze sponsorów konferencji.
6. 98 cytowań (według bazy Scopus na dzień 08.02.2025).

Streszczenie pracy w języku polskim

Światłowody antyrezonansowe z pustym rdzeniem (ang. antiresonant hollow-core fiber – ARHCF) są rodzajem włókien, które pozwalają na szerokopasmową i jednomodową transmisję światła w wielu zakresach spektralnych jednocześnie. Ze względu na strukturę bazującą na pustym rdzeniu powietrznym, ARHCF mogą być wykorzystane jako niskoobjętościowe, jednoprzęściowe komórki absorpcyjne w układach laserowej spektroskopii gazów. ARHCF pozwalają na niskostratną transmisję światła w średniej podczerwieni, umożliwiając detekcję silnych linii absorpcyjnych wielu gazów w tym właśnie zakresie. Ze względu na wyżej wymienione cechy są one potencjalną alternatywą do szeroko wykorzystywanych komórek wieloprzęściowych. Jednym z interesujących zagadnień pod względem użycia tego typu włókien w układach spektroskopowych jest ich napełnianie. ARHCF cechują się niewielkimi przekrojami rdzeni powietrznych (o wymiarach zazwyczaj rzędu kilkudziesięciu mikrometrów), co sprawia, że proces ten staje się nietrywialnym zagadnieniem, wymagającym odpowiedniej optymalizacji. Niniejsza praca została poświęcona implementacji tych niezwykle ciekawych struktur fonicznych w układach laserowej spektroskopii gazów. Główny nacisk położony został na wykorzystaniu ARHCF w układach spektroskopowych przeznaczonych do detekcji śladowych stężeń gazów w więcej niż jednym zakresie spektralnym, na detekcji gazów w zakresie średniej podczerwieni oraz na analizie problematyki napełniania ARHCF.

Rozdział pierwszy rozprawy opisuje teoretyczne zagadnienia związane z laserową spektroskopią gazów, takie jak występujące rodzaje wzbudzenia molekuly, pojęcie linii absorpcyjnej czy możliwe do obserwacji efekty oddziaływania światła z gazem, pozwalające na określenie jego stężenia. W rozdziale tym przedstawione zostały także techniki wydłużenia drogi optycznej w układach spektroskopowych, w tym przez wykorzystanie włókien ARHCF, będących tematem przewodnim opisywanej pracy. W drugim rozdziale opisane zostały metody określania możliwości detekcyjnych badanych układów oraz podstawy wybranych technik spektroskopii laserowej gazów, ze szczególnym uwzględnieniem tych, które zostały wykorzystane w ramach zrealizowanych prac badawczych.

Rozdział trzeci pracy skupiał się na przeprowadzonych badaniach dotyczących problematyki napełniania ARHCF docelową próbką gazową. Przedstawione zostały dwa podstawowe sposoby napełniania włókien z pustym rdzeniem: metoda dyfuzyjna oraz metoda oparta na przepływie wymuszonym ciśnieniowo. Przedstawione zostały mechanizmy transportu gazu oraz klasyfikacje obserwowanych przepływów. W ramach prac dotyczących napełniania ciśnieniowego zaprezentowane zostały pierwsze na świecie badania dotyczące dynamiki napełniania ARHCF typu bezwęzłowego. Wskazano w nich, iż w przypadku modelowania przepływów w bezwęzłowych ARHCF – w przeciwieństwie do pozostałych rodzajów światłowodów z pustym rdzeniem, w których obszar rdzenia jest otoczony zwartą strukturą foniczną – dokładny model geometryczny jest niezbędny do uzyskania poprawnych

charakterystyk występujących w nich przepływów. Dodatkowo w pracy pokazano, iż w przypadku długiego odcinka bezwęzłowego ARHCF (14,73 m) i zakresu nadciśnień pozwalających na relatywnie szybkie napełnienie światłowodu (1,5 – 5 bar), zastosowanie modelu ściśliwego gazu jest niezbędne do poprawnego odtworzenia charakterystyki napełniania światłowodu. Druga z omówionych prac w rozdziale trzecim, dotyczyła optymalizacji napełniania dyfuzyjnego ARHCF poprzez fabrykację mikrootworów w ich strukturze. Dzięki tej technice uzyskano 65-krotne obniżenie czasu napełniania ARHCF. Wskazano też, iż model obliczeniowy bazujący na II prawie Fick'a pozwala na szybkie modelowanie dynamiki dyfuzyjnego napełniania bezwęzłowych ARHCF. W obu pracach pokazano możliwość wykorzystania darmowego pakietu obliczeniowego OpenFOAM® do symulacji przepływów gazów w strukturach fonicznych.

W czwartym rozdziale przedstawione zostały zrealizowane prace eksperymentalne dotyczące implementacji ARHCF w formie komórek absorpcyjnych w układach laserowej spektroskopii gazów. Zrealizowano i scharakteryzowano 5 układów pomiarowych, wykorzystujących techniki: 2f-WMS, LITES oraz CLaDS. W każdym z układów jako komórka absorpcyjna został wykorzystany ARHCF. W eksperymentach przeprowadzono detekcję CO₂, N₂O, CH₄ i C₂H₆. Wykorzystane zostały 2 różne modele włókna ARHCF, dla obu zaprezentowano możliwość dwupasmowej detekcji gazów w bliskiej i średniej podczerwieni. Przeanalizowano parametry opracowanych układów i porównano je do tych, które zostały uzyskane w analogicznych systemach pomiarowych prezentowanych w literaturze. W przypadku każdego z układów osiągnięte limity detekcji kolejnych molekuł były na poziomie niższym aniżeli ich średnia koncentracja w atmosferze. NEA zbudowanych układów było w zakresie od $1,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (CO₂ - detekcja LITES w bliskiej podczerwieni) do $3,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (C₂H₆ - detekcja CLaDS w średniej podczerwieni). Uzyskane limity detekcji w niemal każdym ze zrealizowanych układów były na poziomie podobnym bądź lepszym niż dla analogicznych systemów wykorzystujące inne metody wydłużania drogi optycznej, co wskazuje na duży potencjał w stosowaniu włókien ARHCF w laserowej spektroskopii gazów.

Wyniki zaprezentowane w pracy zostały opublikowane w siedmiu artykułach naukowych z listy JCR (w trzech Autor jest autorem wiodącym), oraz zostały przedstawione przez Autora pracy na sześciu konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Streszczenie pracy w języku angielskim

Antiresonant hollow-core fibers (ARHCF) are a type of fiber that allows for broadband and single-mode light transmission in multiple spectral ranges simultaneously. Due to their air hollow-core structure, ARHCFs can be used as low-volume, single-pass absorption cells in laser gas spectroscopy systems. These optical fibers, due to their ability to guide light in the mid-infrared, can be used to detect strong absorption lines of many gases in this range. Thanks to the above-mentioned features, they are a potential alternative to widely used multi-pass cells. One of the interesting issues in terms of the use of this type of fibers in spectroscopic systems is their filling. Due to the small cross-sections of photonic structures in ARHCF, this process becomes a non-trivial issue that requires appropriate optimization.

This paper is devoted to the implementation of these extremely interesting photonic structures in laser gas spectroscopy systems. The main focus is placed on the use of ARHCF in spectroscopic systems designed for the detection of trace concentrations of gases in more than one spectral range, on their detection in the mid-infrared range and on the analysis of the problems of their filling.

The first chapter of the dissertation describes theoretical issues related to laser gas spectroscopy, such as the types of excitation of a molecule by light or observable phenomena which allowing to determine the concentration of the studied gas. This chapter also presents methods of extending the optical path in spectroscopic systems, including ARHCF, which is the main topic of this work. The second chapter describes the basics of selected techniques of laser spectroscopy of gases, including those that have been used in the dissertation.

The third chapter of the paper focused on the research carried out on the problem of filling ARHCF with the target gas sample. Two basic methods of filling fibers with a hollow core are presented: the diffusion method and the method based on pressure-driven flow. The mechanisms of gas transport and the classification of the observed flows are presented. As part of the work on pressure filling, the world's first research on the dynamics of the nodeless type ARHCF filling was presented. This research shows that, unlike other types of hollow-core fibers, in which the core area is surrounded by a closed photonic structure, in the case of nodeless ARHCFs, an accurate geometric model is necessary to obtain the correct characteristics of the flows occurring in them. In addition, the paper also indicates that in the case of a long nodeless ARHCF section (14.73 m) and a pressure range allowing for relatively fast filling of the optical fiber, the use of a compressible gas model is necessary to correctly reproduce the filling characteristics of the optical fiber. The second of the papers discussed in the third chapter concerned the optimization of ARHCF diffusion filling by fabricating micro-holes in their structure. In this work, thanks to this procedure, a 65-times reduction in ARHCF filling time was achieved. It was also indicated that a simple computational model based on Fick's second law allows for rapid modeling of the dynamics of diffusion filling of nodeless ARHCFs. Both papers also showed the possibility of using the free OpenFOAM® package to simulate flows in photonic structures.

The fourth chapter presents the experimental work on the implementation of ARHCF in the form of absorption cells in laser gas spectroscopy systems. 5 measurement systems were implemented and characterized, using the following techniques: 2f-WMS, LITES and CLaDS. In each of the systems, ARHCF was used as an absorption cell. In the experiments, the detection of CO₂, N₂O, CH₄ and C₂H₆ was performed. 2 different models of ARHCF fiber were used, for both of which the possibility of dual-band gas detection in the near and mid-infrared was presented. The parameters of the developed systems were analyzed and compared to those obtained in analogous measurement systems presented in the literature. In the case of each of the systems, the limits for detecting subsequent molecules were lower than their average concentration in the atmosphere. The NEA of the systems built ranged from $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (CO₂ - LITES detection in the near-infrared) to $3.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (C₂H₆ - CLaDS detection in the mid-infrared). The detection limits obtained in almost each of the implemented systems were at a similar or better level than for analogous systems using other methods of optical path extension, which indicates a high potential for the use of ARHCF fibers in laser gas spectroscopy.

The results presented in the paper have been published in seven scientific articles from the JCR list (in three of them the Author is the lead author), and have been presented by the Author of the work at six national and international conferences.