

## Исследование характеристик сенсорных элементов для волоконной эванесцентной спектроскопии среднего ИК диапазона

© С.В. Корсакова<sup>1</sup>, Е.А. Романова<sup>1</sup>, А.П. Вельмузов<sup>2</sup>, Т.В. Котерева<sup>2</sup>,  
М.В. Суханов<sup>2</sup>, В.С. Ширяев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,  
603950 Нижний Новгород, Россия

e-mail: korsakovasv@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 16.03.2018 г.

В окончательной редакции 28.05.2018 г.

На основе электромагнитной теории волоконных световодов проведено исследование характеристик сенсорного элемента волоконного датчика для эванесцентной спектроскопии среднего ИК диапазона на примере задачи определения концентрации водных растворов ацетона. В качестве сенсорного элемента использовался многомодовый халькогенидный световод. Показано, что при селективном возбуждении мод световода можно увеличить чувствительность волоконного сенсорного элемента, уменьшить минимальную обнаруживаемую концентрацию вещества в растворе и увеличить диапазон измеряемых значений концентрации раствора.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46559.78-18

### 1. Введение

Датчики, позволяющие определять химический состав газовой или водной среды, востребованы в различных сферах жизнедеятельности человека. Так, мониторинг химического состава воздуха и воды в режиме реального времени упростил бы задачу контроля состояния окружающей среды. В настоящее время для решения этой задачи обычно производится забор проб почвы и воды для лабораторных спектроскопических исследований, что не позволяет своевременно выявлять наличие тех или иных примесей. Для обеспечения качественного контроля за постоянно текущими промышленными и экологическими процессами могут быть использованы волоконно-оптические спектроскопические датчики, обладающие целым рядом преимуществ: быстрдействие, низкая стоимость, безопасность использования. Поскольку колебательные спектры поглощения многих органических и неорганических веществ находятся в области длин волн 3–10  $\mu\text{m}$ , освоение среднего инфракрасного (ИК) диапазона позволило бы эффективно решать многие производственные, экологические и научные задачи. Халькогенидные волоконные световоды, прозрачные в области 1–15  $\mu\text{m}$  (в зависимости от состава) [1], являются наиболее подходящим материалом для создания волоконных спектроскопических датчиков среднего ИК диапазона.

Использование халькогенидного световода в качестве сенсорного элемента (СЭ) в спектроскопическом датчике основано на методе поглощения эванесцентной волны, который заключается в том, что часть излучения, распространяющегося по СЭ, находится во внешней

среде и поглощается на длинах волн  $\lambda$ , соответствующих полосам поглощения молекул окружающей среды, что приводит к уменьшению регистрируемой мощности. Метод волоконной эванесцентной спектроскопии был использован, в частности, для определения химического состава жидкостей в работах [2–19].

В работе [2] бесструктурное халькогенидное волокно из стекла состава  $\text{Ge}_{27}\text{Se}_{18}\text{Te}_{55}$  с диаметром сердцевины  $d = 380 \mu\text{m}$  использовалось для исследования химического состава водных растворов ацетона, этилового спирта и серной кислоты. Водные растворы ацетона исследовались в диапазоне частот 1800–1100  $\text{cm}^{-1}$ . Минимальная обнаруживаемая концентрация (МК) составила 5% на частоте 1710  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda \sim 5.84 \mu\text{m}$ ) для СЭ длиной  $L$  (часть световода, погруженная в исследуемую жидкость), равной 15 см. Для водного раствора этилового спирта на частоте 1045  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda \sim 9.6 \mu\text{m}$ ) МК составила 2%. Для водного раствора серной кислоты исследования проводились в области частот 1300–1050  $\text{cm}^{-1}$ , МК составила 2%.

Халькогенидное волокно из стекла системы As–Se–Te с  $d = 500 \mu\text{m}$  и  $L = 1 \text{ cm}$  использовалось в [3] для регистрации спектров поглощения хлороформа, ацетона и этанола в диапазоне частот 1800–800  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, была получена зависимость пиков поглощения чистой воды и изопропилового спирта от  $L$  в диапазоне частот 4000–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Были также исследованы спектры поглощения водных растворов ацетона и глюкозы, МК ацетона составила 4%, а МК глюкозы  $\sim 0.1\%$  при  $L = 2.5 \text{ cm}$ .

Бесструктурное халькогенидное волокно из стекла состава  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$  с  $d = 200 \mu\text{m}$  использовалось

в [4] для измерения пропускания метанола, этанола, изопропилового спирта, ацетона, уксусной кислоты, воды, гексана и хлороформа в области среднего ИК диапазона. Кроме того, проводились исследования водных растворов метанола, этанола, изопропанола, ацетона и уксусной кислоты в области  $\lambda = 2-12 \mu\text{m}$ . Для этих растворов МК составила  $\sim 2\%$ . Волокно того же состава с  $d = 185 \mu\text{m}$  было использовано в [5] для исследования чистых токсических соединений, таких как хлорированные углеводороды, бензол, их производных и смесей в области  $\lambda = 2-12 \mu\text{m}$ .

В работе [6] были представлены результаты эксперимента с многомодовым халькогенидным бесструктурным волокном из стекла состава  $\text{As}_2\text{Se}_3$  для исследования поглощения в изопропиловом спирте в области  $\lambda = 2-12 \mu\text{m}$  в зависимости от угла ввода, диаметра волокна ( $d = 200-700 \mu\text{m}$ ) и от  $L$ . Соответствующие зависимости были получены для пика полосы поглощения изопропилового спирта на частоте  $1379 \text{cm}^{-1}$ .

Авторами настоящей работы были проведены измерения с волокном с  $d = 290 \mu\text{m}$  и  $L = 14 \text{cm}$  из стекла состава  $[\text{GeSe}_4]_{95}\text{I}_5$  для исследования особенностей метода волоконной эванесцентной спектроскопии на примере водных растворов ацетона различной концентрации в диапазоне  $\lambda = 2-5 \mu\text{m}$  [7]. В работе [8] были представлены результаты для водных растворов ацетона в диапазоне  $\lambda = 5-9 \mu\text{m}$  с использованием волокна с  $d = 300 \mu\text{m}$  из стекла состава  $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ . Величина МК раствора составила  $1\%$ . Измерения проводились с СЭ различной длины.

Многомодовое халькогенидное волокно использовалось в [9] для исследования поглощения липидных составляющих холестерина, холестериновых эфиров и триглицеридов. Использование халькогенидного волокна в качестве биосенсора для диагностики в онкологии методом *in vitro* нашло отражение в [10].

Для оптимизации СЭ были предложены различные структуры на основе волоконных световодов: сплюснутые и U-образные, спиральное волокно [11]. В [12] исследовалась МК для  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , растворенных в воде. Для этого халькогенидное волокно из стекла состава  $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$  с  $d = 400 \pm 20 \mu\text{m}$ , тейперной зоной  $20 \text{cm}$  с диаметром  $d = 100 \mu\text{m}$  погружалось в стакан с исследуемой жидкостью. Измерения проводились в диапазоне частот  $4000-900 \text{cm}^{-1}$ . Технология изготовления тейперного волокна в качестве СЭ была описана в ряде статей [13-18].

В работе [19] проводилось сравнение поглощательной способности халькогенидного волокна из стекла состава  $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$  с  $d = 250 \mu\text{m}$  прямой и U-образной формы, погруженного в этанол. Измерения производились в диапазоне частот  $1150-3950 \text{cm}^{-1}$ . Было установлено, что поглощательная способность возрастает при наличии витка световода, а при двух витках значение поглощательной способности выше, чем при одном и трех. Фирмой Artphotonics были созданы волоконно-оптические зонды на основе халькогенидных и поликри-

сталлических материалов, работающих в диапазоне  $\lambda$  от  $200 \text{nm}$  до  $18 \mu\text{m}$  [20].

При достаточно большом количестве накопленных экспериментальных данных до последнего времени не был развит теоретический подход, который позволил бы выявить особенности распространения эванесцентных волн в волоконных световодах и дал возможность оптимизировать характеристики волоконных спектроскопических датчиков. Впервые такой подход, основанный на строгой электромагнитной теории волоконных световодов, был применен авторами настоящей работы в [7,8] для исследования свойств эванесцентных волн в многомодовых халькогенидных волокнах, погруженных в водные растворы ацетона. Краткое описание этого теоретического подхода приводится ниже в разд. 2. Далее в разд. 3 представлен расчет и анализ основных характеристик волоконного эванесцентного датчика для среднего ИК (диапазон измеряемых значений, чувствительность и минимальная обнаруживаемая концентрация) при селективном возбуждении эванесцентных мод в СЭ различной длины и в зависимости от диаметра сердцевины используемого халькогенидного световода.

## 2. Теоретический подход в задачах волоконной эванесцентной спектроскопии

Ранее для теоретического рассмотрения распространения эванесцентного излучения в волоконных световодах использовались как лучевой, так и волновой подходы.

Приближенный подход, разработанный в рамках геометрической оптики [6,21,22], относительно прост и эффективен для анализа условий ввода излучения в многомодовый световод. Поскольку распространение излучения рассматривается через френелевские отражения от границы световода с поглощающей средой в приближении локальных плоских волн, в таком подходе не учитывается проникновение излучения за пределы световода в поглощающую среду.

Теоретическое рассмотрение поглощения эванесцентных волн в рамках волнового подхода основывалось на упрощенном представлении, согласно которому в световоде происходит уменьшение мощности только той части излучения, которая распространяется в окружающей поглощающей среде. Окружающая среда, по сути, является оболочкой световода, а в его сердцевине мощность остается постоянной [23-25]. Согласно этому подходу нормированное пропускание световода можно рассчитать по следующей формуле:

$$T = P/P_0 = \sum_{i=0}^N (P_1^i + P_2^i \exp(-\alpha L)) / \sum_{i=0}^N (P_1^i + P_2^i) = 1 - (1 - \exp(-\alpha L)) \sum_{i=0}^N r_2^i, \quad (1)$$

где  $P$  и  $P_0$  — полная мощность излучения, прошедшего через световод соответственно при наличии поглощающей среды на отрезке длиной  $L$  и в отсутствие поглощающей среды,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $N$  — число направляемых мод,  $P_1^i$  и  $P_2^i$  — мощность  $i$ -й направляемой моды соответственно внутри и снаружи сердцевины световода в непоглощающей среде,  $r_2^i$  — доля мощности  $i$ -й направляемой моды снаружи сердцевины световода:

$$r_2^i = P_2^i / \sum_{i=0}^N (P_1^i + P_2^i) \quad (2)$$

В предположении, что  $\alpha L \ll 1$ , (1) можно свести к выражению

$$T \approx 1 - \alpha L \sum_{i=0}^N r_2^i \approx \exp(-\sigma L), \quad (3)$$

где  $\sigma = \alpha \sum_{i=0}^N r_2^i$  — коэффициент поглощения эванесцентных волн.

Однако такой подход неприменим для среднего ИК диапазона, так как в полосах поглощения колебательных спектров в среднем ИК условие  $\alpha L \ll 1$  в общем случае не выполняется. Поэтому для рассмотрения эванесцентных волн необходим строгий подход, основанный на электромагнитной теории оптических волноводов [26]. Согласно этому подходу поглощающая среда является „оболочкой“ световода, имеющей комплексный показатель преломления:  $n_{cl} = n'_{cl} + in''_{cl}$ , где мнимая часть  $n''_{cl}$  определяется поглощением во внешней среде. Излучение в световоде представляется как сумма направляемых мод, причем продольная постоянная распространения  $\beta = \beta' + i\beta''$  каждой моды также является комплексной и зависит от доли мощности излучения, распространяющегося в поглощающей среде за пределами сердцевины световода. Такие направляемые моды принято называть эванесцентными. Величина  $\beta$  на заданной длине волны может быть определена путем решения характеристического уравнения для каждой моды световода [26].

Этот подход был применен авторами настоящей работы в [7,8] для описания затухания гибридных мод  $HE_{1m}$  ( $m$  — радиальный порядок моды) многомодового халькогенидного световода, погруженного в водный раствор ацетона. Продольная составляющая потока мощности  $m$ -й эванесцентной моды:

$$P_m(z) = P_{0m} \exp(-\eta_m z) \quad (4)$$

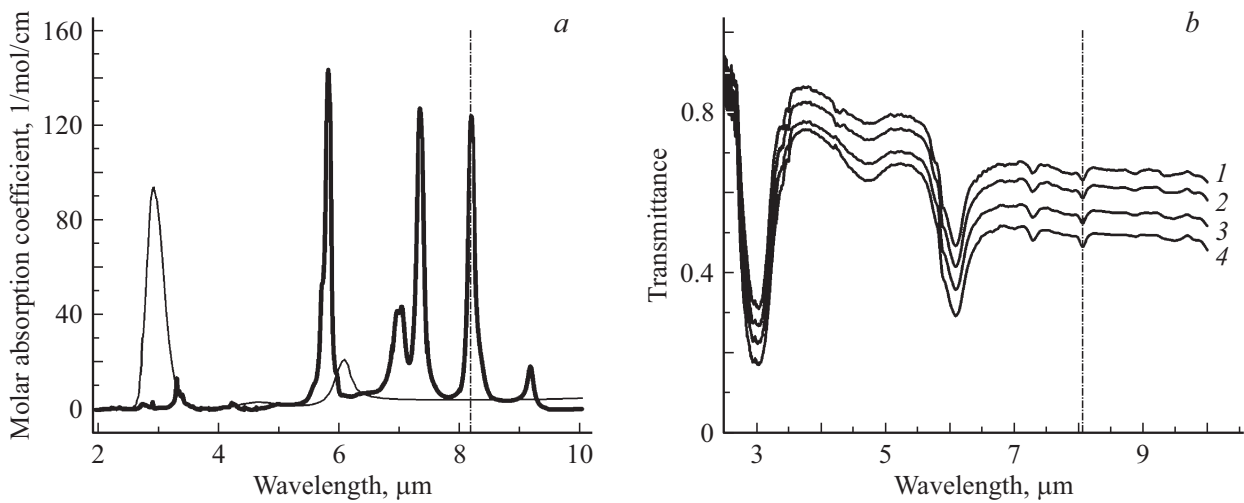
уменьшается при распространении вдоль оси  $z$  световода, а коэффициент затухания  $\eta_m = 2\beta''_m$ . Здесь  $P_{0m} = P_m(0)$  определяется на входном торце световода. Характерная длина затухания моды вдоль оси световода:  $L_m = \eta_m^{-1}$ . Было установлено, что моды с высокими порядками  $m$  имеют большие  $\eta_m$  [7] и соответственно затухают на значительно меньшей длине, чем фундаментальная мода  $HE_{11}$  и моды с низкими  $m$ . Вследствие

этого зависимость поглощательной способности от  $L$  не является линейной [8] в отличие от аналогичной зависимости для объемного образца раствора. В объемном образце поглощательная способность определяется как  $A = A^w + A^a = (\alpha_m^w c_w + \alpha_m^a c_a)l$ , где  $\alpha_m^w$  и  $\alpha_m^a$  — молярные коэффициенты поглощения воды и ацетона соответственно,  $c_w$  и  $c_a$  — молярные концентрации воды и ацетона,  $l$  — длина пути излучения в объемном образце. В [7] было показано, что на заданной длине волны при уменьшении диаметра световода происходит возрастание коэффициента затухания каждой эванесцентной моды. Полное число мод в световоде уменьшается, поскольку некоторые высшие моды переходят через отсечку и становятся вытекающими.

### 3. Характеристики сенсорного элемента при селективном возбуждении эванесцентных мод

Для определения коэффициента поглощения водного раствора ацетона использовались спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения воды и ацетона в области  $\lambda = 2-10 \mu\text{m}$  (рис. 1, *a*). Для записи спектра поглощения ацетона использовалась кювета, толщина которой ( $\Delta l = 11 \mu\text{m}$ ) подбиралась так, чтобы избежать интерференции излучения, а также полного поглощения излучения внутри кюветы. Спектр поглощения воды взят из литературы [27]. В жидком состоянии вода поглощает излучение среднего ИК диапазона на всех длинах волн. Характерные полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей в молекулах воды, приходятся на области  $\lambda = 3$  и  $6 \mu\text{m}$ . Здесь наблюдается перекрытие полос поглощения ацетона и воды, что усложняет измерение концентрации ацетона. В настоящей работе нами была рассмотрена полоса поглощения ацетона с максимумом  $\lambda_m = 8.18 \mu\text{m}$  (отмечена штрихпунктирной линией на рис. 1, *a*), поскольку здесь вода имеет слабое поглощение, так что отношение  $\alpha_m^w/\alpha_m^a$  мало. Эта полоса поглощения ацетона соответствует валентным колебаниям связи С–С между атомами углерода метильной и карбоксильной групп [28]. Отметим, что при уменьшении концентрации ацетона происходит небольшой сдвиг  $\lambda_m$  в сторону меньших длин волн [8,28] вследствие взаимодействия молекул воды и ацетона. Так, на рис. 1, *b* для водного 1%-раствора ацетона положение минимума в пропускании СЭ приходится на  $\lambda_m = 8.08 \mu\text{m}$  (отмечена штрихпунктирной линией на рис. 1, *b*).

Значение показателя преломления воды для  $\lambda_m = 8.18 \mu\text{m}$  равно  $n_w = 1.28$  [29,30]. Поскольку в литературе нет данных о значениях показателя преломления ацетона в среднем ИК диапазоне, использовалось значение  $n_a = 1.35$  (измерено в [29,31] на длине волны  $\lambda = 0.83 \mu\text{m}$ ). В расчетах для действительной



**Рис. 1.** Спектральные зависимости: (а) молярных коэффициентов поглощения ацетона (жирная линия) и воды (тонкая линия); (б) пропускания СЭ, погруженного в водный раствор с концентрацией ацетона 1 mol.% ,  $L = 4$  (1), 8 (2), 12 (3), 20 cm (4).

части показателя преломления раствора любой концентрации использовалось значение  $n = 1.35$ . Мнимая часть показателя преломления раствора в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера задавалась как  $n''_{cl} = (\alpha_m^w c^w + \alpha_m^a c^a) \ln(10)/(2k)$ , где  $k = 2\pi/\lambda_m$ .

В расчетах использовались параметры световода из халькогенидного стекла состава  $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ , имеющего низкие потери в области длин волн 5–9  $\mu\text{m}$  [8]. Показатель преломления стекла равен  $\sim 2.8$  в среднем ИК диапазоне [32]. Такое многомодовое халькогенидное волокно без стеклянной оболочки с  $d = 300 \mu\text{m}$  использовалось нами в [8] для исследований водных растворов ацетона различных концентраций. На рис. 1, б показано измеренное пропускание СЭ на основе такого волокна, погруженного в водный раствор ацетона с концентрацией 1 mol.% (молярная доля, выраженная в процентах).

В компьютерном эксперименте рассматривалось селективное распространение в таком СЭ отдельных мод  $\text{HE}_{1m}$  или групп мод с разными радиальными индексами  $m$  и рассчитывались основные характеристики волоконного эванесцентного датчика на длине волны  $\lambda_m = 8.18 \mu\text{m}$ . Сдвиг  $\lambda_m$  при изменении концентрации раствора в расчетах не учитывался.

### 3.1. Диапазон измеряемых значений концентрации раствора

Рассчитаем пропускание

$$T_m = P_m(z)/P_{0m} \quad (5)$$

волоконного СЭ в предположении, что вся входная мощность распространяется лишь в одной  $\text{HE}_{1m}$  моде.

На рис. 2, а представлена зависимость пропускания СЭ от логарифма концентрации  $C_{\text{mol}}$  (молярная доля, выраженная в процентах) водного раствора ацетона для

световода с  $d = 300 \mu\text{m}$  при разных  $L$ . Как видно из графиков, каждая кривая имеет два почти линейных участка, разделенных граничным значением  $C_{\text{mol}} \sim 1\%$ . Линейный участок I описывает пропускание при малых концентрациях, и большее значение пропускания здесь соответствует модам с меньшим  $m$ , имеющим меньший коэффициент затухания [7]. При увеличении  $m$  крутизна кривых в области I несколько возрастает. Линейные участки в области II имеют большую крутизну, причем область концентраций  $\Delta C_{\text{II}}$ , соответствующая линейному участку, с ростом  $m$  и  $L$  перемещается в область меньших концентраций.

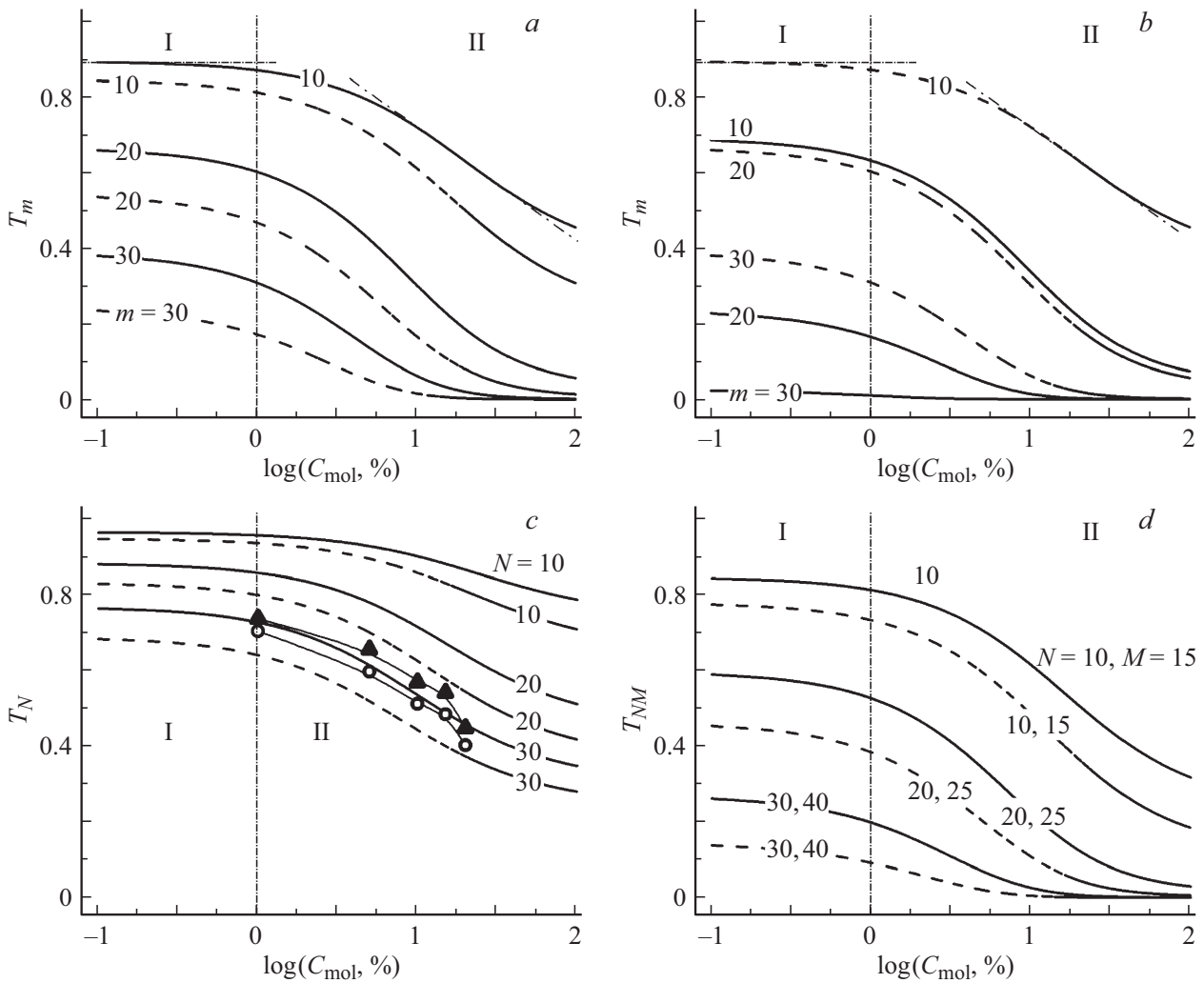
На рис. 2, б представлена зависимость пропускания СЭ при  $L = 8 \text{ cm}$  и разных значениях  $d$ . Для моды с заданным  $m$  пропускание узкого волокна меньше, чем широкого, так как коэффициент затухания моды больше в волокне с меньшим  $d$  [7]. Так, мода с  $m = 30$  практически полностью затухает в волокне с  $d = 200 \mu\text{m}$ . В области I уменьшение  $d$  несколько увеличивает крутизну кривых для мод с  $m = 10, 20$ . Крутизна линейного участка в области II как возрастает, так и уменьшается при изменении  $d$  для мод с разными порядками при заданном  $L$ .

Рассчитаем пропускание

$$T_N = N^{-1} \sum_{m=1}^N \exp(-\eta_m L) \quad (6)$$

волоконного СЭ в предположении, что вся входная мощность распределена равномерно на входном торце световода между модами  $\text{HE}_{1m}$  с  $m$  от 1 до  $N$  (условие ввода А).

На рис. 2, с длина линейного участка в области I больше при меньших  $N$ , а в области II — при больших  $N$ . Отметим, что в области I основной вклад в изменение пропускания вносят моды с большими  $m$ , поскольку мо-



**Рис. 2.** Пропускание СЭ в зависимости от логарифма концентрации (mol.%) ацетона, рассчитанное для мод  $HE_{1m}$  на длине волны  $8.18 \mu\text{m}$ : (a, b, c)  $d = 300 \mu\text{m}$ ,  $L = 8$  (сплошная линия),  $12 \text{ cm}$  (штриховая линия); (b)  $d = 200$  (сплошная линия),  $300 \mu\text{m}$  (штриховая линия),  $L = 8 \text{ cm}$ ; символами обозначены результаты измерений,  $L = 8$  (треугольники),  $12 \text{ cm}$  (кружки).

ды низких порядков слабо затухают при малых концентрациях ацетона. При увеличении концентрации растет вклад мод с малыми  $m$ . Сравнение экспериментальных значений, построенных по результатам измерений в [8] и результатам расчета, позволяет сделать вывод, что при  $L = 8$  и  $12 \text{ cm}$  число мод, возбуждавшихся на торце волокна, было не менее 30. Отметим, что в реальном эксперименте мощность неравномерно распределена по модам в зависимости от условий ввода излучения. Если излучение вводится соосно световоду, то большая часть излучения распространяется в фундаментальной моде и модах с малыми  $m$ , что соответствует условиям эксперимента в [8]. Наклон экспериментальных кривых меньше, чем расчетных, потому что при условии ввода А моды с меньшими  $m$  имеют большую начальную мощность, и вклад мод с большими  $m$  меньше, чем у расчетных кривых. Дальнейшее наблюдаемое в эксперименте уменьшение пропускания при увеличении концентрации

ацетона связано с возросшим вкладом группы высших мод.

Теперь предположим, что входная мощность равномерно распределена в группе мод с индексами от  $M$  до  $N$  (условие ввода Б). В этом случае пропускание

$$T_{NM} = (N - M)^{-1} \sum_{m=M}^N \exp(-\eta_m L). \quad (7)$$

В области I на рис. 2, d выборка высших мод позволяет несколько увеличить крутизну линейного участка. В области II кривые для выборки мод с  $N = 10$ ,  $M = 15$  и  $N = 20$ ,  $M = 25$  имеют больший наклон, чем для мод с  $N = 10$  и  $N = 20$  на рис. 2, c. Выборки мод более высоких порядков ( $N = 30$ ,  $M = 40$ ) приводят к уменьшению пропускания и крутизны кривых при значениях  $L = 8$  и  $12 \text{ cm}$ , но при меньших  $L$  можно получить для этих выборок характеристики с большой крутизной.

### 3.2. Чувствительность сенсорного элемента

Для оценки чувствительности волоконного СЭ определим величину  $S_m = dT_m/dC_{\text{mol}}$  для отдельных эванесцентных мод. Величина  $S_m$  для каждой моды уменьшается с ростом  $C_{\text{mol}}$  (рис. 3, *a, b*). При заданном  $d$  в области малых концентраций ( $C_{\text{mol}} < 1\%$ , область I на рис. 2)  $S_m$  выше у мод с бóльшими  $m$ . Как показано на рис. 3, *b*, чувствительность больше у мод СЭ на основе более узкого волокна с  $d = 200 \mu\text{m}$ , за исключением моды с  $m = 30$ , которая на длине  $L = 8 \text{ cm}$  сильно затухает даже при малых  $C_{\text{mol}}$ . В области II величина  $S_m$  падает с ростом  $C_{\text{mol}}$ , но по-разному у мод с разными порядками.

Оценим чувствительность СЭ при условиях ввода А ( $S_N = dT_N/dC_{\text{mol}}$ ) и условиях ввода Б ( $S_{NM} = dT_{NM}/dC_{\text{mol}}$ ). На рис. 3, *c* для суммы  $N$  мод показано, что чувствительность СЭ растет при увеличении  $N$ , и в особенности в области низких концентраций. При условиях ввода Б использование выборки мод с  $N = 10$ ,  $M = 15$  и  $N = 20$ ,  $M = 25$  позволяет повысить чувствительность в 2 раза по сравнению с кривыми соответственно для групп мод с  $N = 10$  и  $N = 20$  на рис. 3, *c*.

### 3.3. Минимальная обнаруживаемая концентрация раствора

В среднем ИК диапазоне поглощение жидкой воды наблюдается на всех длинах волн, а не только в области основных полос поглощения. Так, на рис. 1, *b* измеренное пропускание 1%-раствора ацетона имеет минимум в области  $\lambda_m = 8.08 \mu\text{m}$  за счет совместного поглощения ацетона и воды. Как показали расчеты, в отличие от измерений с объемными образцами растворов полное пропускание волоконного СЭ при условиях ввода А или Б не равно произведению пропускания воды и пропускания ацетона при заданных концентрациях компонентов раствора. Поэтому метод определения поглощения исследуемого вещества в растворе путем деления полного пропускания на пропускание других компонент раствора, строго говоря, не подходит для обработки спектров пропускания СЭ на основе многомодового световода.

Величину МК ацетона можно оценить через определение вклада пропускания ацетона  $\Delta T_m^a$  в полное пропускание  $T$  раствора. Для отдельных мод  $\Delta T_m^a = (T_m^w - T_m)/T_m$ , где  $T_m^w$  — пропускание воды при заданной концентрации ацетона.

В области малых концентраций ацетона  $\Delta T_m^a$  растет линейно с ростом  $C_{\text{mol}}$  (рис. 4), а величина МК определяется наклоном построенных прямых. Как показано на рис. 4, *a, b*, при заданной  $C_{\text{mol}}$  величина больше у мод  $\text{HE}_{1m}$ , имеющих высокие радиальные порядки, для световодов с меньшим  $d$  при большей длине СЭ. Если точность измерений мощности излучения в спектрофотометре позволяет регистрировать изменение пропускания  $\Delta T_m^a \sim 0.01$  (отмечено пунктирной линией), то можно получить МК ацетона  $< 0.1\%$  для отдельных

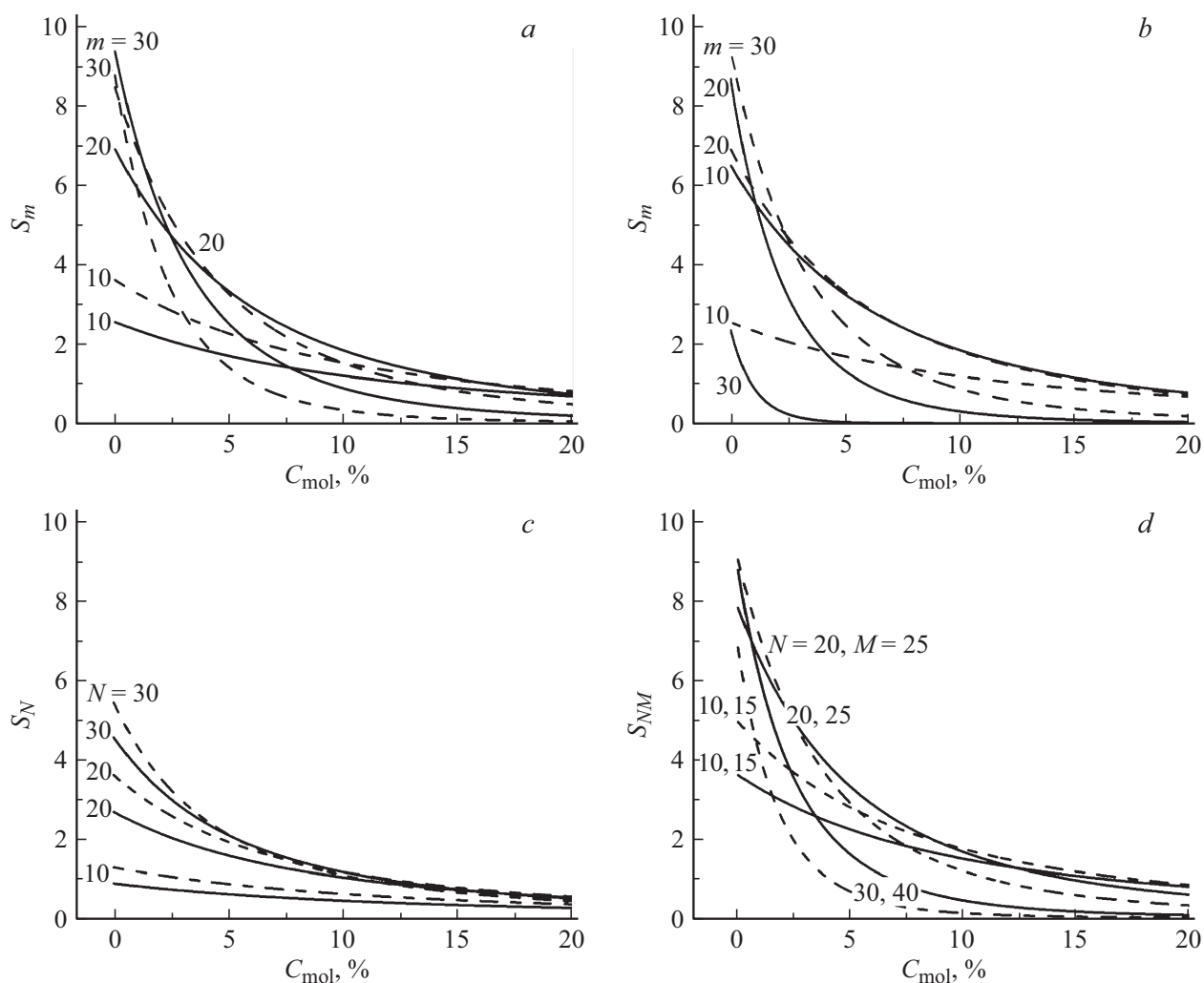
эванесцентных мод с  $m > 20$  (рис. 4, *a*). Увеличение  $L$  позволяет уменьшить величину МК. При уменьшении  $d$  можно уменьшить МК для заданной моды в несколько раз. Как показано на рис. 4, *b*, для световода с  $d = 200 \mu\text{m}$  величина МК моды с  $m = 10$  уменьшается в 3 раза по сравнению со световодом, имеющим  $d = 400 \mu\text{m}$ .

Оценим МК при условиях ввода А ( $\Delta T_N^a = (T_N^w - T_N)/T_N$ ) и условиях ввода Б: ( $\Delta T_{NM}^a = (T_{NM}^w - T_{NM})/T_{NM}$ ). Как показано на рис. 4, *c*, для суммы  $N$  мод значение МК, определенной по уровню  $\Delta T_m^a \sim 0.01$ , превышает МК, рассчитанные для отдельных мод этой суммы с  $m > 10$  на рис. 4, *a*, так как в эту сумму входят и моды с  $m < 10$ , имеющие меньший наклон зависимости  $\Delta T_m^a(C_{\text{mol}})$ . Для условий ввода Б, используя выборки высших мод, можно понизить величину МК до значений  $C_{\text{mol}} < 0.01\%$  (рис. 4, *d*).

## 4. Обсуждение результатов

Измерение поглощения излучения в среднем ИК диапазоне в объемных образцах жидких веществ является сложной задачей, поскольку коэффициенты поглощения в колебательных спектрах молекул жидкостей обычно очень велики. Так, коэффициент поглощения воды на длине волны  $3 \mu\text{m}$  равен  $12\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Поэтому в объемном образце воды излучение полностью поглотится на длине в несколько микрон. Для измерений надо использовать кювету с толщиной, сравнимой с длиной волны, что может привести к интерференции излучения внутри кюветы. Характерные длины затухания эванесцентных мод волоконного световода, погруженного в поглощающую жидкость, могут варьировать в диапазоне от нескольких миллиметров до метров. Использование волоконных СЭ для эванесцентной спектроскопии среднего ИК диапазона дает возможность создания надежных датчиков с требуемыми размерами и выходными характеристиками.

Результаты анализа свойств эванесцентных мод и рассчитанных характеристик волоконного СЭ показывают, что селективное возбуждение эванесцентных мод позволяет оптимизировать метод волоконной эванесцентной спектроскопии в задаче определения концентрации водных растворов различных веществ. В большинстве известных нам работ излучение вводилось в световод соосно, что, согласно нашим результатам, не является оптимальным. Для селективного возбуждения высших мод излучение должно вводиться под углом к оси световода. В работе [6] были проведены измерения поглощательной способности многомодового халькогенидного волокна из стекла состава  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , погруженного в изопропиловый спирт, при различных углах ввода излучения в торец волокна и было показано, что при увеличении угла ввода растет поглощательная способность. Другим способом селективного возбуждения эванесцентных мод в СЭ является создание пространственных переходов



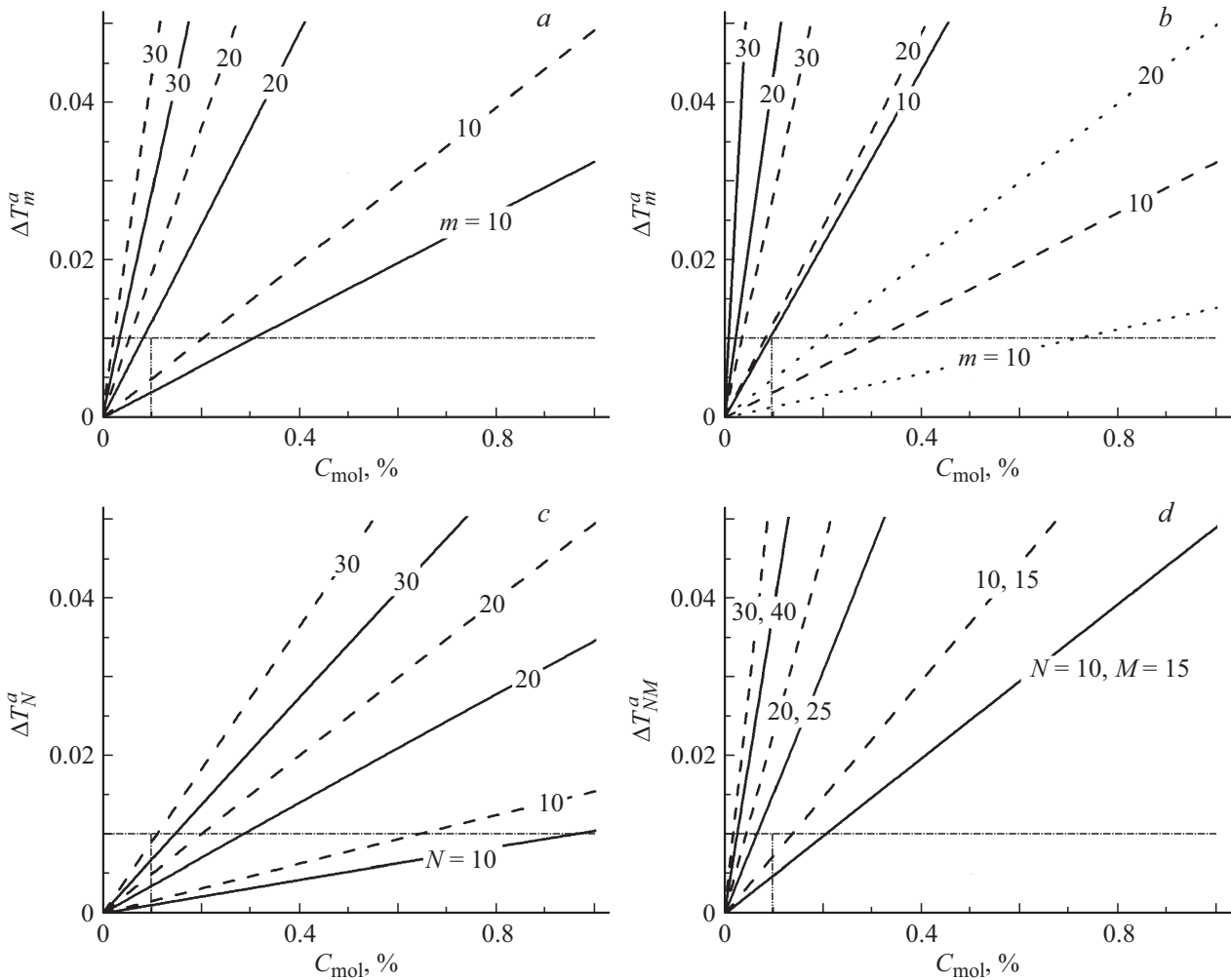
**Рис. 3.** Чувствительность СЭ в зависимости от концентрации (mol.%) ацетона, рассчитанная для мод  $HE_{1m}$  на длине волны  $8.18 \mu\text{m}$ : (a, b, d)  $d = 300 \mu\text{m}$ ,  $L = 8$  (сплошная линия),  $12 \text{ cm}$  (штриховая линия); (b)  $d = 200$  (сплошная линия),  $300 \mu\text{m}$  (штриховая линия),  $L = 8 \text{ cm}$ .

(утолщение, сужение, изгиб) и периодических структур на основе оптического волокна. Такой способ особенно эффективен при использовании теплового источника, так как для селективного возбуждения группы высших мод при вводе излучения в торец под углом к оси световода необходим источник когерентного излучения. В настоящее время ведутся работы по созданию широкополосных когерентных источников в ИК диапазоне. Генерация суперконтинуума в халькогенидном световоде в области  $\lambda = 1-14 \mu\text{m}$  получена в [33].

Результаты проведенного нами исследования показывают, что динамический диапазон измерения концентраций исследуемого вещества в растворе зависит от модового состава излучения и может быть увеличен за счет возбуждения эванесцентных мод более высоких радиальных порядков. Используя выборку мод и подбирая длину СЭ, можно изменять диапазон значений концентраций, который соответствует линейному участку

выходной характеристики логарифмического датчика. Селективное возбуждение высших мод позволяет увеличивать чувствительность датчика при малых концентрациях ацетона. Другим способом увеличения чувствительности является уменьшение диаметра сердцевины световода. Использование высших мод позволяет также значительно уменьшить МК раствора при соответствующем подборе диаметра и длины СЭ.

Спецификой разработок волоконного СЭ для среднего ИК диапазона является то, что халькогенидные световоды имеют большие показатели преломления по сравнению с показателями преломления многих жидкостей. Поэтому в компьютерных моделях нельзя использовать теоретический подход, основанный на приближении слабонаправляющего световода. Разработанная нами методика исследования свойств волоконных СЭ на основе строгой электромагнитной теории оптических волноводов является эффективным средством оптимизации



**Рис. 4.** Величина МК ацетона в зависимости от концентрации (mol.%) ацетона, рассчитанная для мод  $HE_{1m}$  на длине волны  $8.18 \mu\text{m}$ : (a, b, d)  $d = 300 \mu\text{m}$ ,  $L = 8$  (сплошная линия),  $12 \text{ cm}$  (штриховая линия); (b)  $d = 200$  (сплошная линия),  $300$  (штриховая линия),  $400 \mu\text{m}$  (пунктирная линия),  $L = 8 \text{ cm}$ .

ции выходных характеристик волоконных эванесцентных датчиков.

Отметим, что в многомодовых волоконных световодах могут распространяться не только моды  $HE_{1m}$ , рассмотренные в этой работе, но и моды  $HE_{\nu m}$  с азимутальными порядками  $\nu \neq 1$ , а также моды  $EH_{\nu m}$ ,  $TE_{0m}$  и  $TM_{0m}$ . При увеличении радиального или азимутального порядка у всех мод растет доля излучения, распространяющегося вне сердцевины световода. Поэтому результаты, полученные для мод  $HE_{1m}$ , могут быть качественно обобщены на все типы мод волоконного световода. Возбуждение того или иного типа мод определяется условиями ввода излучения на входном торце или преобразованием мод на пространственных переходах в световоде. Для создания компьютерной модели селективного возбуждения мод в волоконном СЭ необходимо провести строгий электродинамический расчет амплитуд мод на входе в СЭ волоконного эванесцентного датчика определенной конфигурации.

## 5. Основные выводы

В исследованиях и разработках СЭ для волоконной спектроскопии среднего ИК диапазона необходимо использовать строгий теоретический подход, основанный на электромагнитной теории оптических волноводов. На примере задачи определения концентрации водных растворов ацетона мы показали, что использование такого подхода позволяет выявить направления оптимизации характеристик волоконного эванесцентного датчика. В частности, показано, что функционирование датчика существенно зависит от модового состава излучения, распространяющегося по световоду. Для оптимизации характеристик датчика излучение должно передаваться по световоду эванесцентными модами высших радиальных порядков, что требует разработки устройств ввода излучения и специальных сенсорных элементов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 16-13-10251).



## Список литературы

- [1] Конохов А.И., Романова Е.А., Ширяев В.С. // Опт. и спектр. 2013. Т.115 № 2. С. 288–296; Konukhov A.I., Romanova E.A., Shiryayev V.S. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 115. N 2. P. 288–296. doi 10.7868/S0030403413080126
- [2] Heo J., Monica Rodrigues M., Saggese S.J., Sigel G.H. // J. Appl. Opt. 1991. V. 30. N 6. P. 3944–3951. doi 10.1364/AO.30.003944
- [3] Jonas R.E., Braiman M.S. // J. Appl. Spectrosc. 1993. V. 47. N 11. P. 1751–1759. doi 10.1366/0003702934066118
- [4] Sanghera J.S., Kung F.H., Pureza P.C., Nguyen V.Q., Miklos R.E., Aggarwal I.D. // J. Appl. Opt. 1994. V. 33. N 27. P. 6315–6322. doi 10.1364/AO.33.006315
- [5] Sanghera J.S., Kung F.H., Busse L.E., Pureza P.C., Aggarwal I.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N 8. P. 2198–2202. doi 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08636.x
- [6] Katz M., Katzir A., Schnitzer I., Bornstein A. // J. Appl. Opt. 1994. V. 33. N 25. P. 5888–5894. doi 10.1364/AO.33.005888
- [7] Romanova E.A., Korsakova S., Komanec M., Nemecek T., Velmuzhov A., Sukhanov M., Shiryayev V.S. // IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 2017. V. 23. N 2. P. 1–7. doi 10.1109/JSTQE.2016.2630846
- [8] Korsakova S., Romanova E., Velmuzhov A., Kotereva T., Sukhanov M., Shiryayev V. // J. Non-Cryst. Solids. 2017. V. 475. P. 38–43. doi 10.1016/j.noncrsol.2017.08.027
- [9] Krug A., Kellner R. // J. Mol. Struct. 1993. V. 294. P. 211–214. doi 10.1016/0022-2860(93)80352-V
- [10] Artyushenko V., Schulte F., Zabarylo U., Berlien H.-P., Usenov I., Saeb Gilani T., Eichler H., Pieszczyk L., Bogomolov A., Krause H., Minet O. // Proc. SPIE. 2015. V. 9537. P. 953720-1-10. doi 10.1364/ECBO.2015.953720
- [11] Raichlin Y., Katzir A. // J. Appl. Spectrosc. 2008. V. 62. N 2. P. 55A–72A. doi 10.1366/000370208783575456
- [12] Michel K., Bureau B., Boussard-Plédel C., Jouan T., Adam J.L., Staubmann K., Baumann T. // Sens. Actuators B. 2004. V. 101. P. 252–259. doi 10.1016/j.snb.2004.03.014
- [13] Michel K., Bureau B., Pouvreau C., Sangleboeuf J.C., Boussard-Plédel C., Jouan T., Rouxel T., Adam J.-L., Staubmann K., Steinner H., Baumann T., Katzir A., Bayona J., Konz W. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 434–438. doi 10.1016/S0022-3093(03)00438-1
- [14] Bureau B., Boussard-Plédel C., Nazabal V., Adam J.-L., Lucas J. // Advanced Photonics. doi 10.1364/SENSORS.2014.SeTh1C.1
- [15] Le Coq D., Michel K., Fonteneau G., Hocde S., Boussard-Plédel C., Lucas J. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3 P. 233–239. doi 10.1016/S1466-6049(01)00007-1
- [16] Lepine E., Yang Z., Gueguen Y., Troles J., Zhang X.-H., Bureau B., Boussard-Plédel C., Sangleboeuf J.-C., Pierre Lucas P. // JOSA. B. 2010. V. 27. N 5. P. 966–971. doi 10.1364/JOSAB.27.000966
- [17] Lucas P., Coq D.L., Juncker C., Collier J., Boesewetter D.E., Boussard-Plédel C., Bureau B., Riley M.R. // J. Appl. Spectrosc. 2005. V. 59. N 1. P. 1–9. doi 10.1366/0003702052940387
- [18] Keirsse J., Boussard-Plédel C., Loreal O., Sire O., Bureau B., Turlin B., Leroyer P., Lucas J. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 430–433. doi 10.1016/S0022-3093(03)00434-4
- [19] Houizot P., Anne M.-L., Boussard-Plédel C., Loréal O., Tariel H., Lucas J., Bureau B. // Sensors. 2014. V. 14. P. 17905–17914. doi 10.3390/s141017905
- [20] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.artphotonics.de>
- [21] Messica A., Greenstein A., Katzir A. // J. Appl. Opt. 1996. V. 35. N 13. P. 2274–2284. doi 10.1364/AO.35.002274
- [22] Xu Y., Cottenden A., Barrie Jones N. // J. Opt. Laser Eng. 2006. V. 44. P. 93–101. doi 10.1016/j.optlaseng.2005.05.003
- [23] Amorphous Chalcogenides, Advances and Applications. Ed. by Wang R. Pan Stanford Publishing, 2013. 318 p.
- [24] Kumar P.S., Vallabhan C.P.G., Nampoore V.P.N., Sivasankara Pillai V.N., Radhakrishnan P. // J. Opt. A. 2002. V. 4. P. 247–250. doi 10.1088/1464-4258/4/3/305
- [25] Thomas L.S., George N.A., Kumar P.S., Radhakrishnan P., Vallabhan C.P.G., Nampoore V.P.N. // Opt. Lett. 2001. V. 26. P. 1541–1543. doi 10.1364/OL.26.001541
- [26] Snyder W., Love J.D. Optical Waveguide Theory. Chapman and Hall, London. 1983. P. 190–223; Перевод: Снайдер А., Лав Дж. Теория оптических волноводов. М.: Радио и связь. 1987. 656 с.
- [27] Bertie J. John Bertie's Download Site. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://sites.ualberta.ca/~jbertie/JBDownload.HTM>
- [28] Velmuzhov A.P., Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Zernova N.S., Plekhovich A.D. // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 525–532. doi 10.1016/j.optmat.2017.11.012
- [29] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://refractiveindex.info/?shelf=3d&book=liquids&page=water>
- [30] Hale G.M., Query M.R. // J. Appl. Opt. 1973. V. 12. P. 555–563. doi 10.1364/AO.12.000555
- [31] Rheims J., Köser J., Wriedt T. // Meas. Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 601–605. doi 10.1088/0957-0233/8/6/003
- [32] Savage J.A., Webber P.J., Pitt A.M. // Infrared Phys. 1980. V. 20. P. 313–320. doi 10.1016/0020-0891(80)90045-7
- [33] Petersen C.R., Moller U., Kubat I., Zhou B., Dupont S., Ramsay J., Benson T., Sujecki S., Abdel-Moneim N., Tang Z., Furniss D., Seddon A., Bang O. // Nature Photonics. 2014. V. 8. P. 830–834. doi 10.1038/nphoton.2014.213