



6-я Международная Конференция по Диодно-Лазерной Спектроскопии (ДЛС)

**Время и место проведения:
9-13 июля, 2007
Реймс, Франция**

Организаторы:

Коннектикут Колледж, Нью Лондон, Коннектикут США
Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия
Университет Реймса, Шампань-Ардены, Реймс, Франция

Поддержка и спонсорство:

Aerodyne Research, Inc.	<u>http://www.aerodyne.com/</u>
Alpes Laser	<u>http://www.alpeslasers.ch</u>
EKIPS Technologies	<u>http://www.breathmeter.com/</u>
IDIL	<u>http://www.idil.fr</u>
Laser 2000 SAS	<u>http://www.laser2000.fr</u>
Laser Components Group	<u>http://www.laser-components.com/</u>
MELE Associates	<u>http://www.meleassociates.com</u>
Nanoplus	<u>http://www.nanoplus.com/</u>
Norsk Elektro Optikk AS	<u>http://www.neo.no/</u>
Opton Laser International	<u>http://www.optonlaser.com</u>

Председатели конференции

Professor A. W. Mantz
Connecticut College

Professor A. I. Nadezhdinskii
General Physics Institute

Международный программный комитет

Mark Allen (USA) Claude Camy-Peyret (France)
A. R. W. McKellar (Canada) Frank Tittel (USA)
Hiromichi Uehara (Japan) Volker Ebert (Germany)

Председатель локального оргкомитета

Professor Claude Thiébeaux
Université de Reims Champagne-Ardenne
E-mail: claudethiebeaux@univ-reims.fr

Локальный Оргкомитет

Chair: Pr. Claude Thiébeaux G.S.M.A., Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims cedex 2, France.
Dr. Virginie Zéninari G.S.M.A., Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims cedex 2, France.
Dr. Bertrand Parvite G.S.M.A., Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims cedex 2, France.

Conference Web Page: <http://tdls.conncoll.edu>
E-Mail: tdls@conncoll.edu

На Конференции было представлено 124 доклада, из них 22 приглашенных или устных. Процентное соотношение докладов, посвященных какой-либо теме, вычислялось как отношение докладов, посвященных этой теме, к общему числу докладов. Ссылки на оригинальные работы даются в виде номера доклада, присвоенного ему в тезисах докладов (Abstracts), например (Р-4). Здесь буква – название сессии, число – номер доклада в этой сессии. Буквенные обозначения означают: L – приглашенные доклады, Р – устные сообщения, S – доклады, посвященные специальной сессии МАГАТЭ, и буквы от А до F – постерные сообщения.

Составители обзора:

А.Г.Березин, С.Л.Малюгин, А.И.Надеждинский, Д.Ю.Наместников,
Д.Б.Ставровский

Кто представлял доклады

Страна	число докладов	% от общего числа докладов
Россия	29	23.4
(из них отдел ДЛС ИОФАН)	18.5	14.9
Франция	25	20.2
США	16.5	13.3
Германия	14.5	11.7
Великобритания	7	5.6
Швейцария	7	5.6
Швеция	4.5	3.6
Канада	4	3.2
Италия	4	3.2
Япония	3	2.4
Бельгия	3	2.4
Ирландия	2	1.6
Китай	1.5	1.2
Австрия	1	0.8
Другие страны	2	1.6

Тематика докладов

ДЛС датчики	ДЛС датчики с пределом обнаружения до 1 ppm	7.20%	21.00%
	ДЛС сенсоры средней чувствительности (диапазон от 1 ppm до 1 ppb)	9.80%	
	Высокочувствительные ДЛС сенсоры (предел обнаружения менее 1 ppb)	4%	
Спектроскопические исследования			15.30%
Детекторы изотопного состава			11,3 %
Дистанционные ДЛС сенсоры			10.50%
Многопроходные кюветы			10.50%
Детектирование взрывчатых веществ			4%
Волоконная оптика			3,2 %

Чем проводились измерения

Тип лазера или другого инструмента	Частота применений, в %
РОС лазеры ближнего ИК	25.8
квантово-каскадные лазеры	17.7
фотоакустические приемники	11.3
многопроходные кюветы	10.5
внешние оптические резонаторы	6.5
ДЛ среднего ИК	6.4
VCSEL	4
DFG	4
ФП лазеры ближнего ИК	2.4

Наиболее часто применялись РОС лазеры, затем следуют квантово-каскадные лазеры, последние все чаще в сочетании с оптико-акустическими приемниками для получения сенсоров без применения криогенных охлаждающих жидкостей. Также достаточно много применений с использованием многопроходных кювет, в основном астигматичной Эрио (в работах западных коллег) и матричной кюветы Чернина (в российских работах).

Работы, которые хотелось бы выделить-1

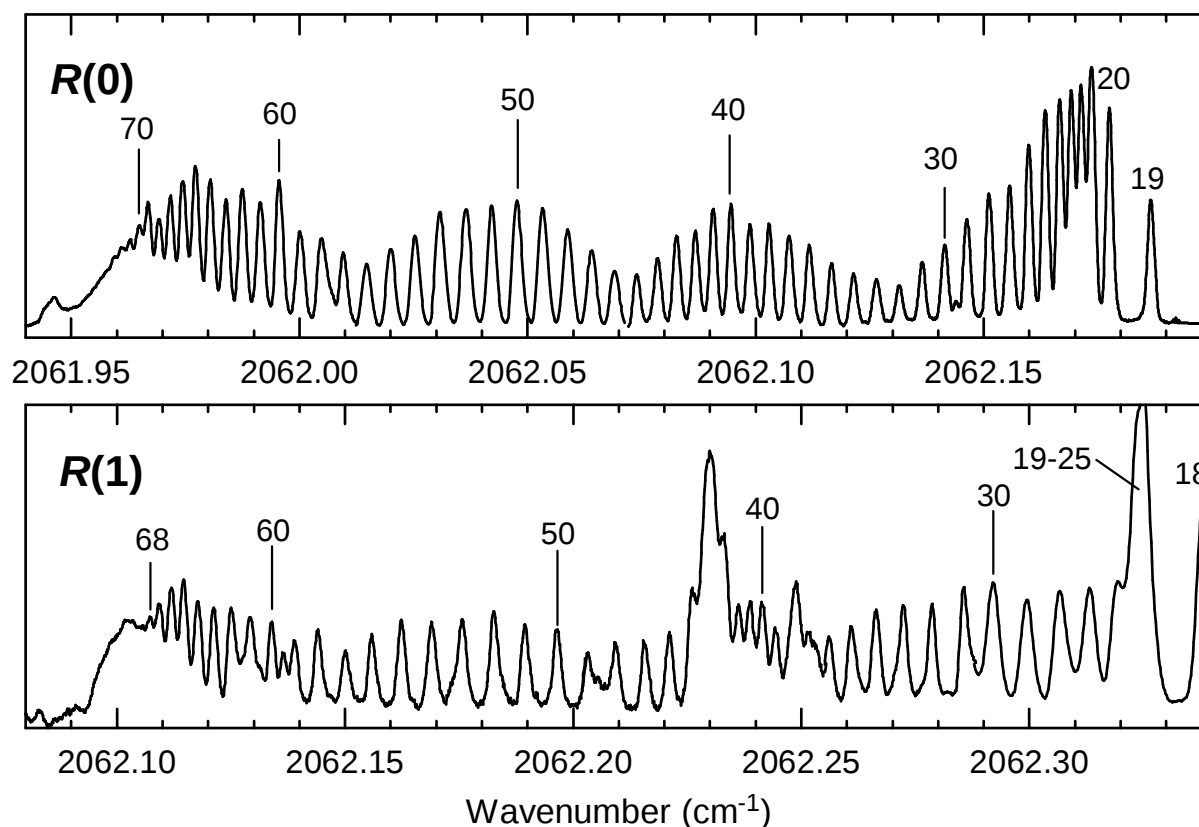
С помощью охлаждаемого (LN_2) диодного лазера и приемника создан прибор для определения обогащения урана по UF_6 в реальном масштабе времени для нужд МАГАТЭ (С-11, С-13), чувствительность 0.1 промиле. Одна из первых работ по определению изотопного состава урана с тех времен, когда диодные лазеры использовались для разделения изотопов. ***A.Nadezhdinskii, D.Namestnikov, Ya.Ponurovskii, I.Popov, Yu.Shapovalov, D.Stavrovskii, A.Babichev, G.Grigoriev, S.Malyugin, Sh.Nabiev РФ***

Проведены измерения CO_2 , CO , CH_4 при низких температурах с использованием охлаждаемой кюветы Эрио (537 см, 19 см между зеркалами, изготовлена из отожженной высокочистой меди, температурный диапазон 300 – 15 К, однородность температуры лучше 10 мК. Детально изучены спектры CH_4 и CO_2 в широком диапазоне температур и при разных буферных газах, проведено сравнение с HITRAN (L-5, ***D. Mondelain, C. Camy-Peyret, A. Henry, A. Valentin, C. Claveau, D. Hurtmans, A. W. Mantz, США-Франция***

(L-9) Работа посвящена улучшению характеристик квантовых каскадных лазеров (QCL) за счет понимания процессов, в них происходящих, и подбора технологий их изготовления. Предложены QCL на возбужденных состояниях с длиной волны до 200 микрон. В настоящее время возможно изготовление QCL практически на любую длину волны в среднем ИК диапазоне ***Claire Gmachl США***

Работы, которые хотелось бы выделить-2

Проведены измерения спектров различных молекул (OSC, CO₂) в окружении молекул гелия при температурах ниже 2 К. Получены зависимости вращательных постоянных от числа атомов гелия, присоединенных к исследуемой молекуле. Обнаружен минимум вращательной постоянной при числе атомов гелия, равном 8, свидетельствующие о проявлении сверхтекучих эффектов даже в таких кластерах. (L-6, A.R.W. McKellar) Канада



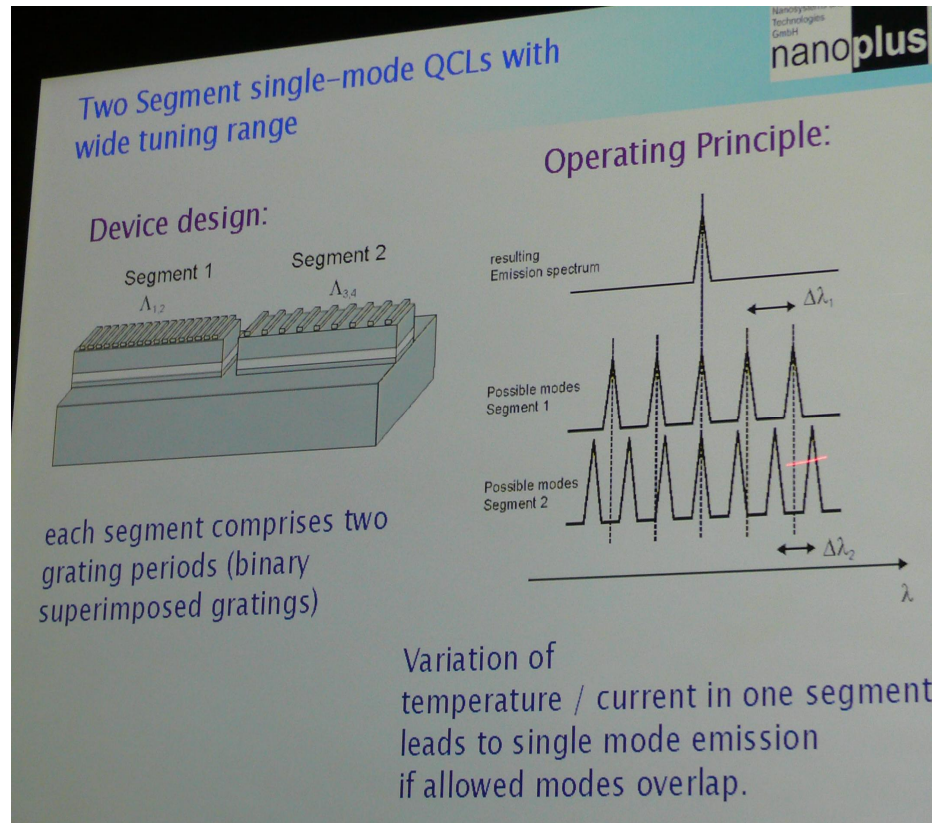
Работы, которые хотелось бы выделить-3

Первое применение диодно-лазерной спектроскопии для обнаружения диастероизомера эфедрина (diastereoisomers ephedrine) нелегального в спорте и псевдоэфедрина (pseudoephedrine) (легального) для изучения анализов спортсменов, предел обнаружения 25 ppm. Хорошо известно, как трудно работать с диодными лазерами для обнаружения broad-band-absorbers – поглотителей с невыраженными особенностями. (L-7) ***M.W. Sigrist, Швейцария***

Продемонстрирован датчик кислорода, вворачиваемый в крыло самолета. Применен VCSEL, но при этом проводятся тщательные измерения температуры и давления, и вводится корректировка (F-5,) ***Richard Wainner, Mickey Frish, Matthew Laderer, Ankit Patel, and Mark Allen, США***

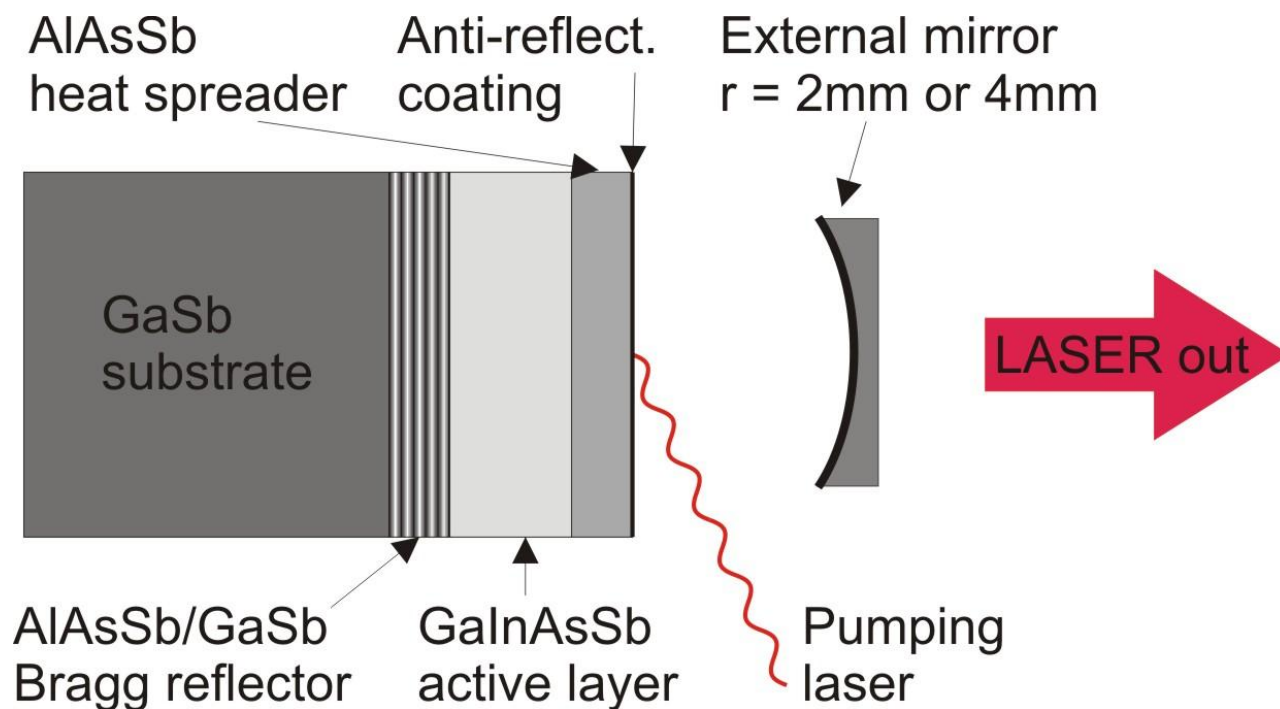
Новые лазеры

Разработан квантово-каскадный лазер с распределенной обратной связью, с областью перестройки 9 см^{-1} , длина волны 10 микрон (одна из). Увеличение области перестройки достигалось за счет того, что лазер состоял из двух секций с нанесенными решетками, периоды которых несколько отличались. Каждая из секций управлялась по току и температуре автономно. Это позволяло возбуждать генерацию на длине волны, общей для двух секций. Эта общая длина волны перестраивалась без перескоков мод в диапазоне, по крайней мере, в два раза большем, чем для односекционного лазера (P-3, E-7). Германия



Новые лазеры-2

Предложен новый тип лазера (VECSEL): вертикально излучающий с внешним зеркалом. Такая конфигурация позволяет использовать оптическую накачку, что невозможно сделать в VCSEL. Получена мощность несколько мВт на длине волны 2.3 микрон (С-9). Франция



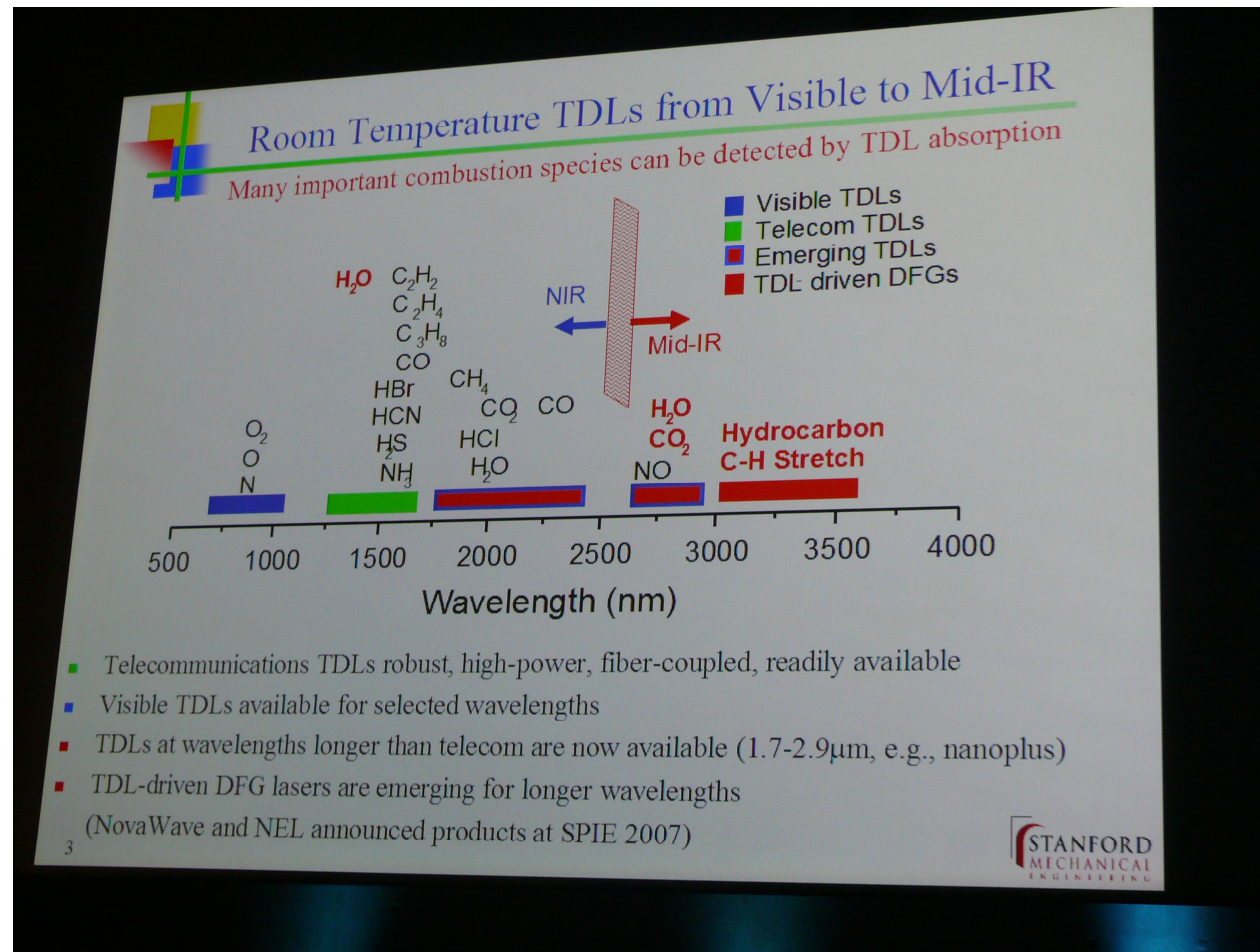
В несколько строк...

Демонстрировался оптический параметрический генератор. Исключительно полезная вещь для спектроскопии: и мощность (ватты!), и большая перестройка (1.4 - 3 микрон), и узкая линия генерации. Даже скорость измерений была доведена до 60 кГц. Если бы не цена.... (\$160 000) (E-14) США

Разработаны новые криогенные лазеры на длины волн **2.97 - 20 микрона**, состав (Pb,Sr)Se (F-6) Германия.

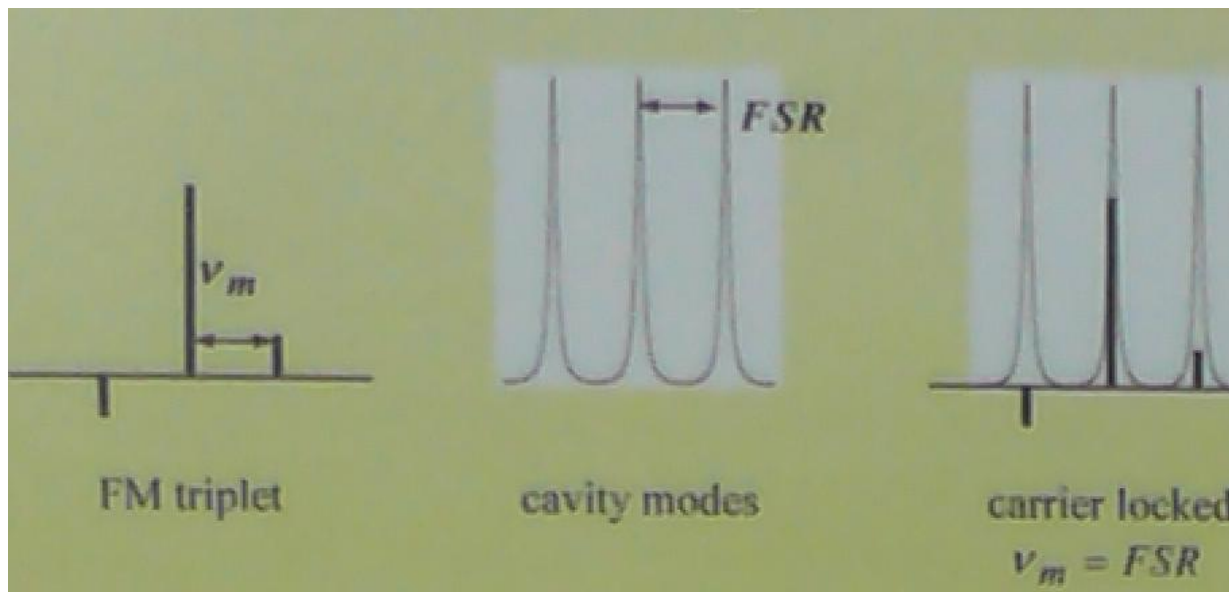
Изготовлены и коммерчески доступны РОС-лазеры **на длины волн 2-2,7 мкм, работающие при комнатной температуре.** Подавление побочных мод составляет более 20 дБ. Рабочие токи от 15 до 130 мА, мощность излучения 1,2-2,1 мВт. Температурная перестройка порядка 0.2 нм/К, токовая 0,032 нм/К. Весьма привлекательно, но стоят пока порядка \$8K (D-7) Франция

Сводный график имеющихся в наличии лазеров (без квантово-каскадных)



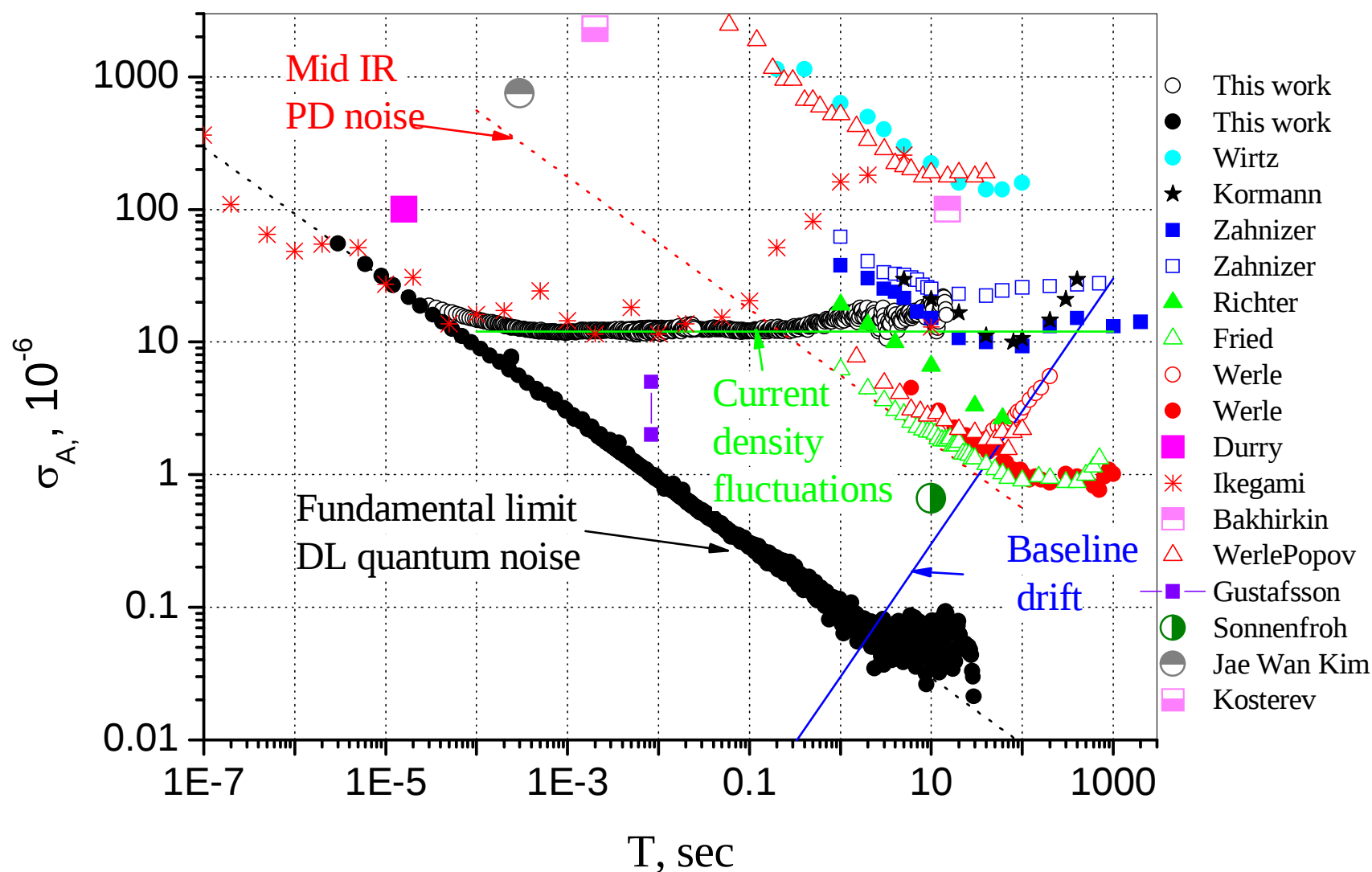
Новые методы

Разработан метод нечувствительной к шумам оптико-гетеродинной спектроскопии с внешним резонатором (Noise-immune cavity-enhanced optical-heterodyne molecular spectroscopy (NICE-OHMS)), являющийся обобщением метода частотной модуляции (FM) и метода волновой модуляции (WM). Суть метода заключается в том, что частота модуляции лазера подбирается равной межмодовому расстоянию внешнего резонатора (величине свободной дисперсии FSR, Free Spectral Range). При этом при применении методики регистрации на удвоенной частоте модуляции ($2f$ методика), шумы должны вычитаться за счет разной фазы компонент $2f$ модуляции. Используется метод внутрирезонаторной спектроскопии при наличии оптического резонатора с базовой длиной 0.4 м и эффективным оптическим путем 1.2 км (добротность резонатора до 4800). Для ацетилена C_2H_2 получено значение чувствительности 130 ppt (по данным стендового доклада, даже 4.5 ppt) за время 120 мс на длине волны 1531 нм (P-1, C-7). Швеция



Новые методы-2

С помощью высокоточной стабилизации температуры лазера, высокоточной стабилизации токовых импульсов лазера, используя токовые импульсы специальной формы, (F-10) можно выйти на детектирование на уровне квантовых шумов лазера, РФ ИОФАН.



Спектроскопические исследования

Целью большинства спектроскопических исследований являлось: уточнение полученных экспериментальных данных с имеющимися теоретическими спектроскопическими данными (HITRAN), получение новых данных для известных молекул в достаточно экзотических условиях: низкие или высокие температуры и давления, имеющие место на других планетах или при производственных процессах, а также выяснение влияния спектров поглощения одних молекул на другие (например, влияние этилена на определение метана в атмосфере или влияния примесей на спектр поглощения воды, что важно для вычисления баланса парниковых газов).

ДЛС датчики

измерялось содержание NH_3 в установке газофазного осаждения; проводилось пространственное измерение концентрации HCl в камере сгорания;

разработана методика определения следовых количеств воды в высокочистом аммиаке;

создан датчик обнаружения кислорода в метане (необходимо для обеспечения безопасности транспортировки природного газа);

разработан датчик определения CO_2 в продуктах горения;

разработан датчик CO_2 для виноделия;

разработан датчик для фармацевтической промышленности для измерения кислорода в лекарственных таблетках;

получены замеры концентрации формальдегида на фабрике производства нетканых материалов;

проводилось определение кислорода в выдохе с помощью VCSEL лазера.

.

Высококчувствительные ДЛС сенсоры с рекордной чувствительностью (менее 1 ppb)

Проведено измерение NO_2 с помощью голубого лазера и оптико-акустического приемника. Достигнутый предел обнаружения составил **200 ppt** (E-8) Нидерланды. Применение голубого лазера с внешним зеркалом позволило достичь чувствительности по NO_2 **10 ppt**, экстраполированной к 1 бару давления и 30 км оптического пути (P-5) Франция.

С использованием квантово-каскадных лазеров на 5,2 микрона и 8,6 микрона и оптико-акустического приемника были проведены измерения концентраций NO , N_2O , фреона, спирта и ацетилена на уровне **ppb** (A-6) США.

Представлен высококчувствительный детектор аммиака на квантовокаскадном лазере 967 см^{-1} и с использованием многопроходной кюветы Эрио (оптический путь 76 м). Предел обнаружения составлял **40 ppt** за время 60 с, вес 25 кг., криогенно охлаждаемый ИК детектор (A-16) США.

Проведены измерения формальдегида с помощью VCSEL 1.78 микрон Достигнут предел обнаружения **1.3 ppb** при 1сек. (B-12) РФ ИОФАН

Разработан высококчувствительный сенсор HF для нужд МАГАТЭ (определение нелегального производства по обогащению урана). Использовался РОС-лазер на длину волны 1.285 микрона. Предел обнаружения **600 ppt** (C-10) РФ ИОФАН.

Охлаждаемые лазеры среднего ИК диапазона использовались для детектирования этилена на длине волны 3.4 микрона, предел обнаружения составил **70 ppt** за 1 сек (F-13) Великобритания.

Метод NICE-ONMS - для ацетилена C_2H_2 получено оценочное значение чувствительности **4.5 ppt** за время 120 мс на длине волны 1531 нм (P-1, C-7) Швеция.

Дистанционные ДЛС сенсоры

Проведено дистанционное измерение (до 100 м, при наличии специального отражателя) CO_2 (30 ppm), CH_4 (0.3 ppm), NH_3 (1 ppm) (E-11) РФ ИОФАН.

Проведены измерения CO_2 в диапазоне 2,06 мкм с РОС лазером НаноПлюс в лидарной схеме. Предел обнаружения порядка 460 ppm (D-5) Франция.

Приведен прибор для дистанционного обнаружения CO_2 . Содержание CO_2 в выдохе обнаруживается с 35 м (предел обнаружения 10 ppm*m) при наличии картонного отражателя. Без отражателя (от лица) уверенная регистрация с 4 м (E-5) США.

Предложен портативный дистанционный детектор метана, предназначенный для поиска утечек на газопроводах. Дальность действия 25 м, предел обнаружения 100 ppm*m (A-14) Китай.

Проведено дистанционное обнаружение с помощью квантово-каскадных лазеров и криогенно охлаждаемого детектора: NH_3 с расстояния 30 м, предел обнаружения ~ 20 ppb, C_2H_4 с 50 м ~0.17 ppm (E-15) Канада.

Детекторы изотопного состава

Примеры: проведены измерения изотопного состава CO_2 с помощью квантового-каскадного лазера 4,3 микрона, миниатюрной кюветы 0,3 л и термоэлектрически-охлаждаемым ИК-детектором. Достигнут предел обнаружения 0.1‰ (200 сек) по изотопному составу (А-9, Р-4) США.

Изотопное содержание CO_2 проводилось также в (F-14), получено $\sigma_{\text{Allan}} = 0.03 \text{ ‰}$ при 300 сек при использовании охлаждаемого детектора Швейцария. С помощью лазера ближнего ИК диапазона и перестраиваемого внешнего резонатора (от 1500 до 1640 нм) исследовались выдыхаемые пациентом газовые микропримеси. Для обнаружения изотопсостава CO_2 использовался РОС-лазер на 1605 нм. Чувствительности 1.8 промилле (Е-17) Великобритании

Исследовалось изотопное содержание CO_2 с помощью квантового-каскадного лазера и охлаждаемого детектора, получен предел обнаружения 0.03 промилле при 300 сек. (Р-8) Швейцария

С помощью охлаждаемого диодного лазера и приемника создан прибор для определения обогащения урана (по UF_6) в реальном масштабе времени (С-11, С-13) РФ ИОФАН

Проведено измерение изотопов воды в районе 1.39 микрон (F-12) РФ ИОФАН.

Метод ДЛС применялся для измерения отношения орто-пара воды (D-10) РФ ИОФАН

Измерялось изотопное содержание О в CO_2 , предел обнаружения 2 ppm при использовании QCL, MCT (охлаждаемый детектор).

Детектирование взрывчатых веществ

Предложен метод детектирование взрывчатых веществ, основанный на детектировании методом ДЛС их продуктов распада, таких, как аммиак, NO, N₂O, формальдегид H₂CO, CO. Показана возможность обнаружения взрывчатых веществ (ВВ) по выделяемому ими аммиаку. Проведены эксперименты по реальному обнаружению ВВ селитряной группы, исследовано влияние различных упаковочных материалов (А-11) РФ ИОФАН. Предложен многокомпонентный подход для уменьшения вероятности ложных срабатываний (В-11) РФ ИОФАН.

Метод ДЛС и Фурье-спектроскопия применялись для обнаружения продуктов спонтанного распада взрывчатых веществ. Обнаружены NO, N₂O, CO, во многих случаях NH₃ (D-11) РФ ИОФАН.

Проводилось измерение наличия взрывчатых веществ с помощью квантово-каскадных лазеров. Использовалось как прямое измерение паров вещества (для ВВ, обладающих достаточно большим давлением паров насыщения, с помощью открытого волокна (кв-каскад. лазер на 8,05 микрона)), или дистанционное измерение NO, NO₂ в парах, полученных с помощью лазерной абляции - Er-Yb 1,55 волоконный лазер и кв-каскад 5,3 микрона). Предложены волоконно-оптические сенсоры на TNT (тринитротолуол), основанные на том, что при попадании молекул ВВ на специальным образом обработанное волокно (с помощью рецепторов (triphenylen ketals), последние перестают быть бесцветными, что можно легко зарегистрировать в видимом диапазоне (С-6) Германия.

Многопроходные кюветы

Многопроходные кюветы использовались как минимум в 10,5 % работ, представленных на Конференции. Приведены некоторые новые модификации кювет:

миниатюрная кювета Эрио. При длине порядка 10 см обеспечивает 5 м оптического пути с объемом 40 мл. Имеет волоконный ввод с коллиматором и посадочное место для фотоприемника. (D-9) Германия

Предлагается многопроходная система Эрио с одним из зеркал, разрезанным пополам. При повороте одной его части меняется число проходов. Оптическая длина более 200 м. Заявлено о высокой оптико-механической стабильности. (B-17) Франция.

Разработана охлаждаемая кювета Эрио (537 см, 19 см между зеркалами, изготовлена из высокочистой меди, температурный диапазон 300 – 15 К, стабильность 10 мК) для высокоточных измерений при низких температурах (L-5) США.

Многопроходная матричная четырех-объективная кювета С.М.Чернина - применялась для решения многих задач РФ ИОФАН.

Выставка-1

Aerodyne Research, Inc. представила систему, в которой используются QC лазеры среднего ИК. Система предназначена для длительного слежения за концентрацией одной из микропримесей (N_2O , CH_4 , NH_3) в атмосфере США



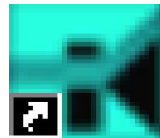
Выставка-2-куветы



Оптическая схема	Астигматичная схема Эрио с центральным входным и выходным пучком
Зеркала	Алюминий с никелевым покрытием и широкополосным диэлектрическим напылением
Отражение	99.2 %
Материал окон	BaF ₂
Материалы	Никелированный алюминий, нержавеющая сталь (фланцы), труба из Пирекса (Pyrex tube)

Выставка-3

Laser Components представила ДЛ-спектрометр на базе QC лазера, в котором лазер интегрирован в миниатюрный электронный блок Германия.



Laser Modules - QCL Module QUANTAsup®-sup-OEM.url