

Диодная лазерная спектроскопия: современное состояние и перспективы

**(по материалам доклада на Научном
совете по спектроскопии РАН 29.05.08)**

А.И.Надеждинский

***Доклад на 10-ом ОБЩЕРОССИЙСКОМ СЕМИНАРЕ ПО
ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ им.
А.М.Прохорова (ДЛС-10)***

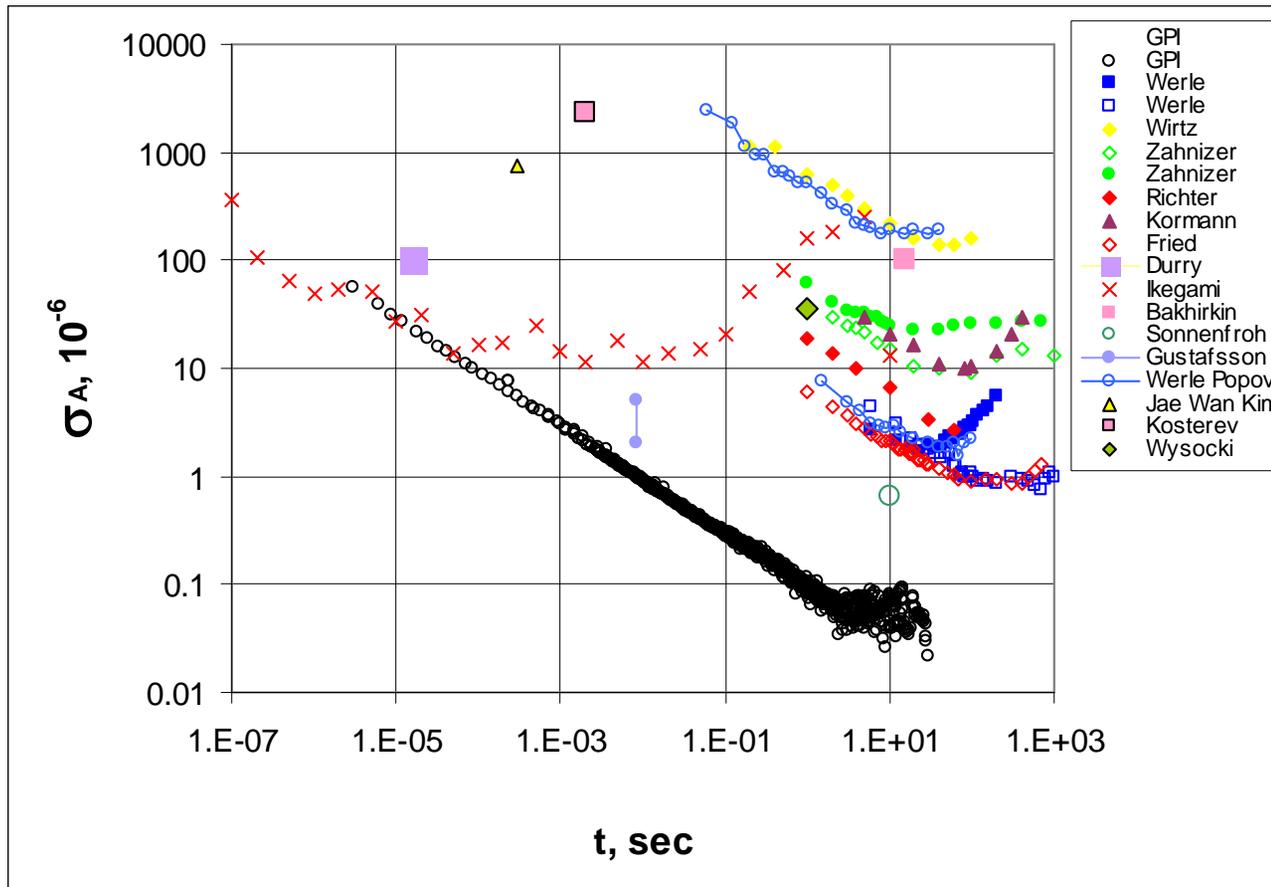
**DLS
LAB**

*Институт общей физики
им.А.М.Прохорова*

Диодная лазерная спектроскопия: современное состояние и перспективы

- История ДЛС: Первые спектры молекул с помощью ДЛ получены E.D.Hinkley в 1969. В нашей стране это произошло в 1976 практически одновременно: А.Д.Бритов (НИИПФ), Ю.А.Курицын (ИСАН) и А.И.Надеждинский (ФИАН).
- ДЛС в мире: 6 Международная конференция TDLS 2007 - Reims, France. TDLS 2009 – Зерматт, Швейцария.
Рабочая группа МАГАТЭ по внедрению методов ДЛС в системы контроля МАГАТЭ. Последнее ежегодное заседание – Москва, март 2008; следующее заседание – Вена, декабрь 2009.
- ДЛС в России: Общероссийский семинар по ДЛС имени А.М.Прохорова, Отдел ДЛС: Отдел ДЛС ИОФАН в настоящее время занимает доминирующее положение в данном направлении исследований не только в нашей стране, но и в мире.

Что есть в мире



Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения. Показаны лучшие результаты, полученные в мире к настоящему времени. **Все уступают нашим результатам 1-4 порядка. Почему?**

Незнание законов физики никого не освобождает от необходимости следования им

Диодная лазерная спектроскопия

Область диодной лазерной спектроскопии:

- Физика диодных лазеров применительно к спектроскопическим исследованиям
- Физика различных объектов, исследуемых методами ДЛС

ДЛС в традиционных областях спектроскопии:

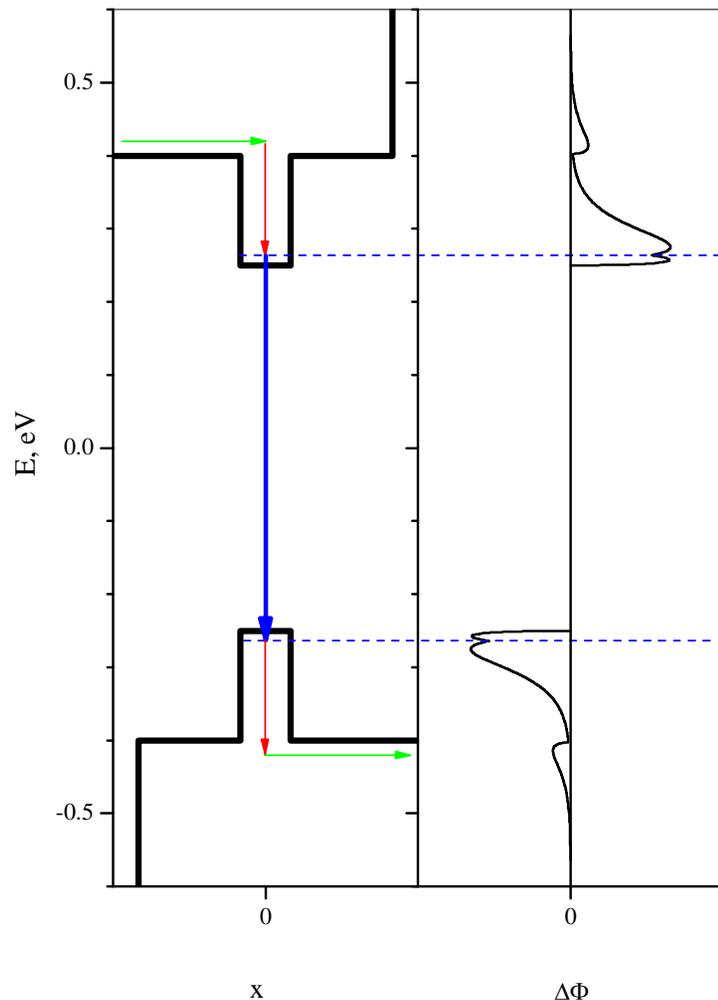
- измерение частот переходов
- интенсивности спектральных линий
- столкновительные уширения и сдвиги, контур линии

В настоящее время центр тяжести переносится на следующие направления:

- *приборы на основе ДЛ*
- *аналитические и диагностические применения, измерения изотопического состава, высокочувствительные измерения*
- *высокоточные измерения спектров поглощения: исследование новых физических эффектов, изотопический состав UF_6 для МАГАТЭ, государственные стандарты газовых смесей и т.д.*
- *новые объекты исследования: дистанционное детектирование ВВ; утечки из газопроводов; медицинская диагностика*

Диодные лазеры

Почему ДЛ доминируют по сравнению с другими типами лазеров и будут доминировать в дальнейшем?

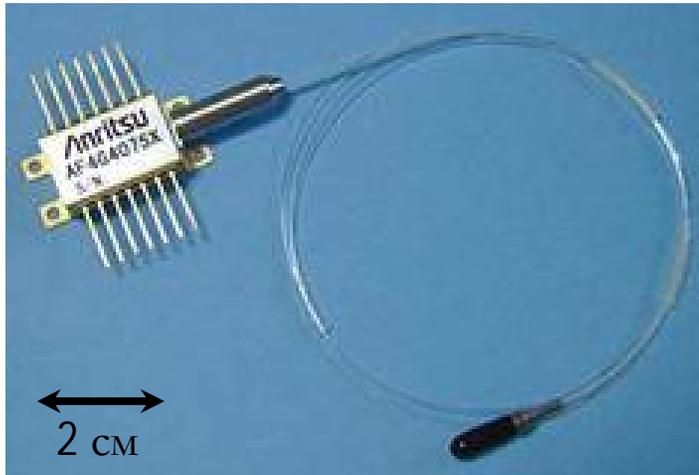


Энергетическая диаграмма и принцип работы ДЛ (слева), отступление от равновесного распределения электронов в активной области ДЛ (справа). Видно, что в ДЛ реализуется оптимальная четырехуровневая схема генерации. В других типах лазеров уровни энергии задаются природой. В ДЛ эти уровни могут быть оптимизированы технологически. Частота генерации (синий), а также расстояния между уровнями 1-2 и 3-4 (красный) могут быть сделаны любыми. В современных ДЛ последние расстояния находится в резонансе с энергией оптических фононов, что обеспечивает времена релаксации на уровне 0.1 псек.

Диодные лазеры

Почему ДЛ доминируют и в дальнейшем будут доминировать по сравнению с другими типами лазеров?

В ДЛ все необходимые компоненты лазера (активный элемент, накачка, резонатор) находятся в одном полупроводниковом чипе.

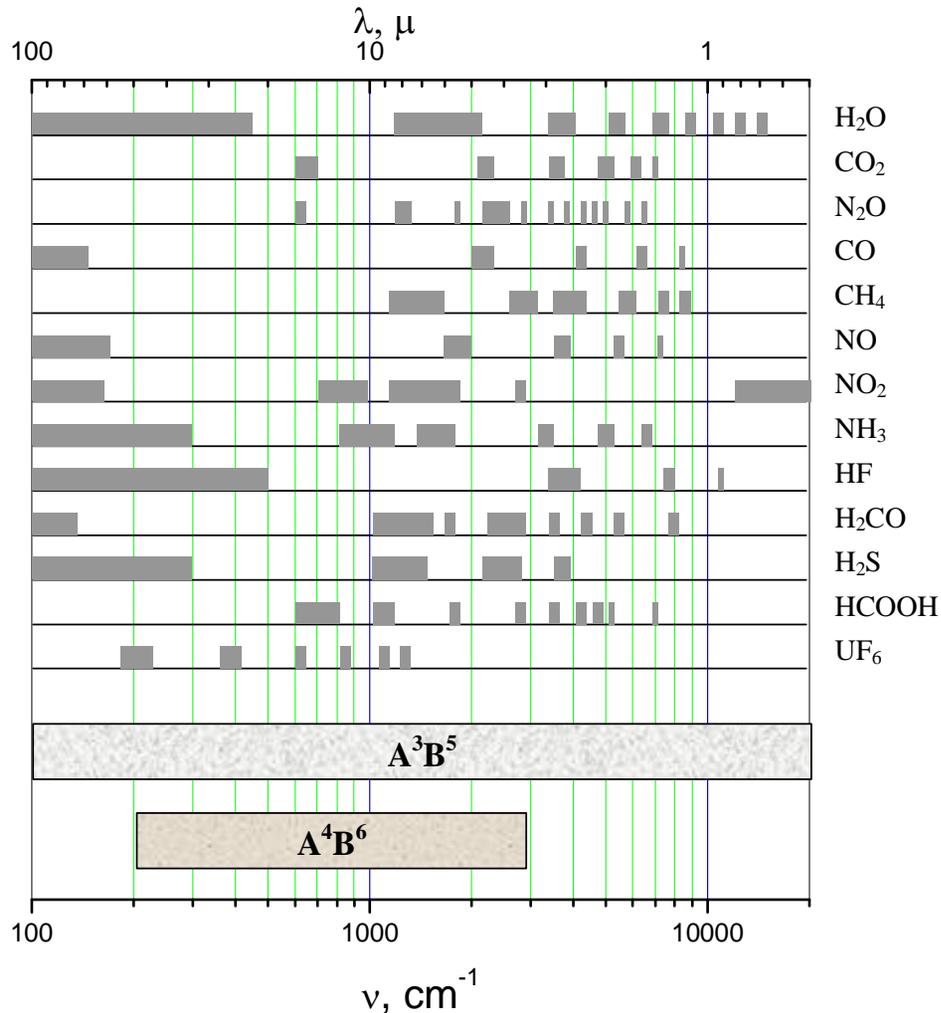


Полупроводник в качестве активного элемента обеспечивает максимально возможную эффективность лазерной генерации по сравнению с другими типами лазеров [Нобелевская лекция Н.Г.Басова]. Данное обстоятельство определяет миниатюрность ДЛ.

Оптимизированная инжекционная накачка обеспечивает КПД ДЛ от розетки на уровне 90 %. Уже сегодня серьезно рассматривается, что в будущем освещение будет обеспечиваться подобными системами.

Встроенный резонатор – отсутствие технических шумов, типичных для других типов лазеров и достижение фундаментального предела чувствительности, обусловленного квантовыми шумами излучения.

Диодные лазеры



Существующие в настоящее время типы ДЛ перекрывают огромный спектральный диапазон от ближнего УФ до ТГц диапазона, где располагаются полосы поглощения различных молекул. Это позволяет на единой аппаратной и методической основе обеспечить детектирование их следовых количеств, используя единые аппаратные и методические средства.

Т.о., регистрировать различные молекулы можно в различных спектральных диапазонах, используя различные типы ДЛ.

Спектры поглощения молекул

Мы используем ближний ИК диапазон. Это требует объяснений.

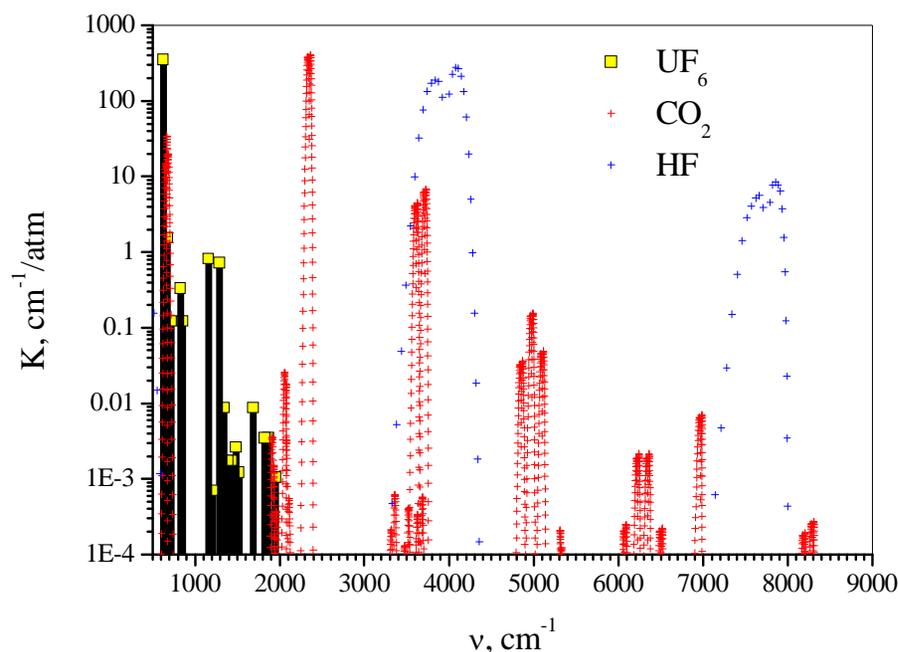
Начнем с утверждения, что поглощение в обертонах и составных полосах во много раз слабее поглощения в фундаментальных полосах.

Во много раз – это сколько? Ответ на этот вопрос дает адиабатическая теория спектров молекул, в которой рассматривается движение электронов при заданном положении ядер.

Движение ядер при этом учитывается по теории возмущений (параметр Борна-Оппенгеймера). В этом случае много определяется величиной $\sqrt{(m/M)}$, где m – масса электрона, а M – эффективная масса колебания.

С учетом этой классификации все молекулярные полосы поглощения могут быть разделены на 3 группы:

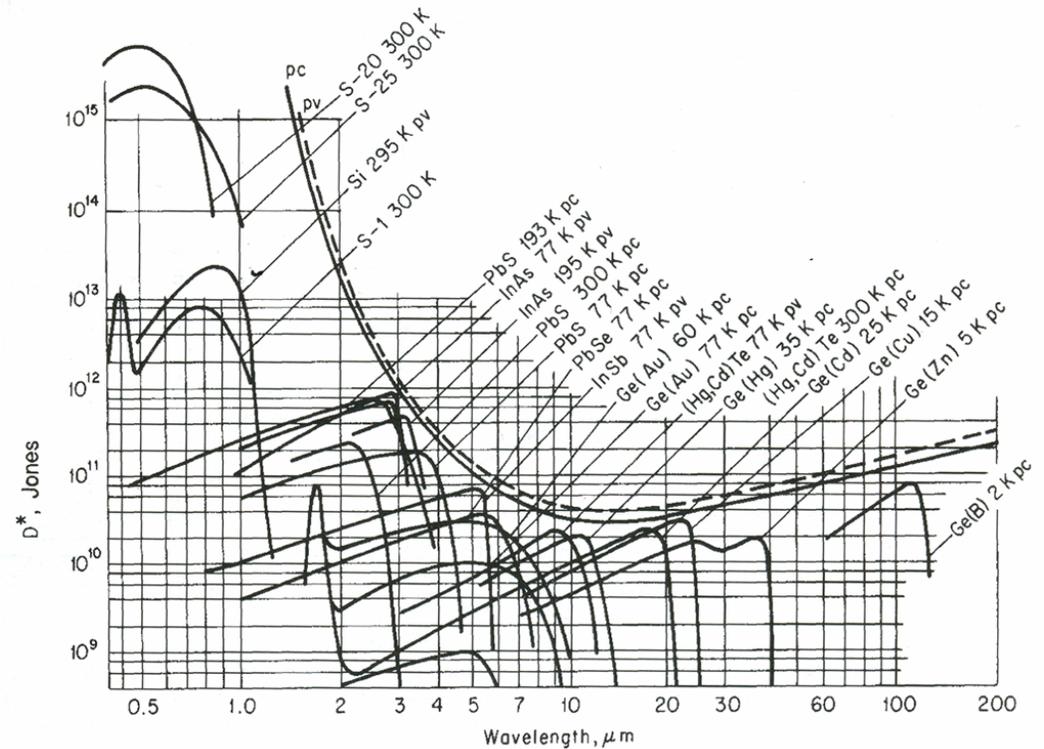
1. $M \sim 1$ (колебания водородной связи).
2. $M \sim 10$ (C-O, N-O, ...)
3. $M \sim 100$ (UF_6 , OsO_4 , ...)



Спектры поглощения трех молекул (HF , CO_2 , UF_6), являющихся характерными представителями рассмотренных групп, для которых обертонов слабее в 30, 100 и 300 раз, соответственно.

Фото-приемник

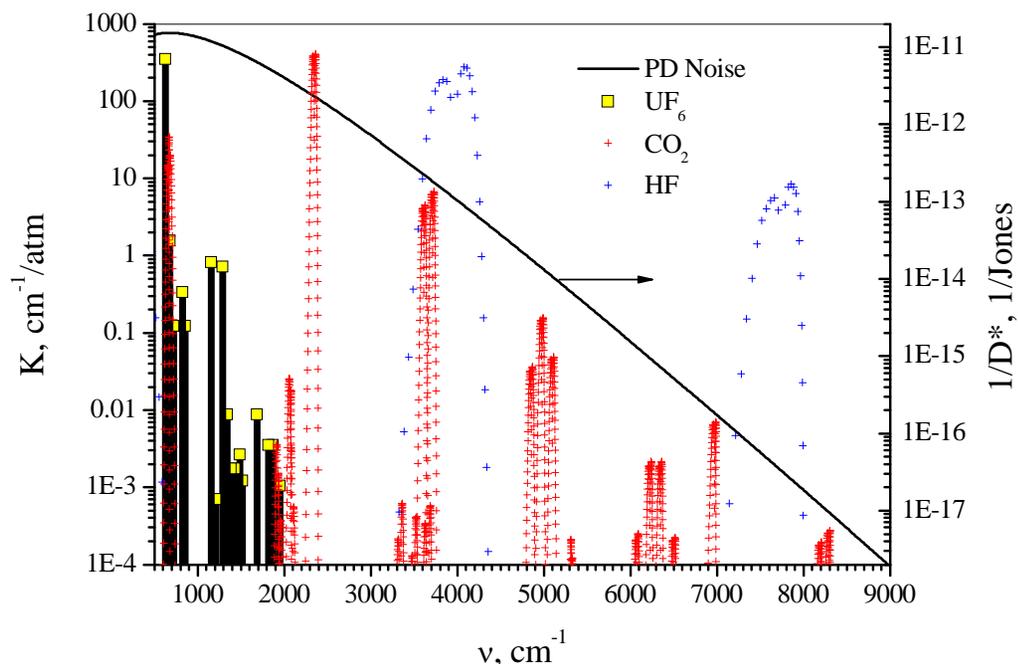
Настал момент вспомнить, что в игре присутствует еще один игрок – фото-приемник (ФП). Классическая картинка [1] D^* – обнаружительная способность различных фото-приемников. Традиционно в качестве единицы измерения D^* используется Jones = $\text{cm}\sqrt{\text{Hz/W}}$. Пунктирная кривая описывает теоретический предел D^* . Природа этого предела связана с дробовыми шумами фототока, обусловленного фоном (излучение черного тела при комнатной температуре).



Величина, обратная D^* , характеризует шумы ФП или NEP (Noise Equivalent Power) - мощность, эквивалентную шуму.

1. R.Smith, F.Jones, R.Chasmar, Detection and measurement of infrared radiation, Oxford University, London, (1957)

Спектры молекул + фото-приемник

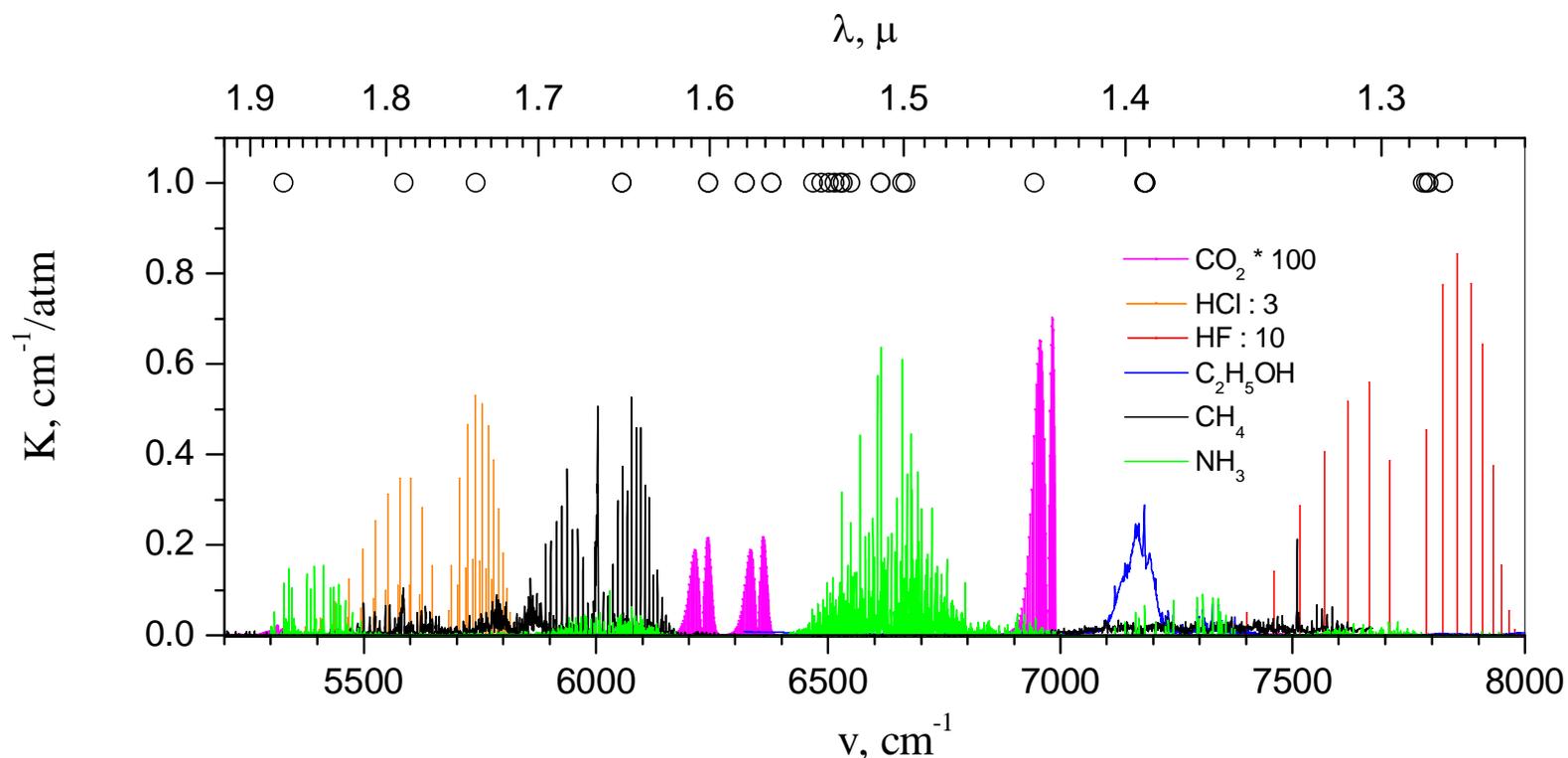


Сопоставление сигнала (поглощение) для трех групп полос поглощения с шумом ФП приводит к принципиальному заключению. Детектирование молекулярных полос первой группы (водородные связи) предпочтительно в ближней ИК области, где располагаются их обертона. **Преимущество в S/N в ближнем ИК по сравнению со средним ИК может достигать 200 (HF).**

Для второй группы отношение сигнал шум для фундаментальной полосы и обертона одинаковы. Поэтому предпочтение зависит от квалификации исследователя. В частности, при измерении изотопического состава CO_2 , мы использовали ближний ИК диапазон, получив при этом результат лучшие, чем другие группы, работающие в среднем ИК.

Для третьей группы работа в средней ИК области является предпочтительной. По этой причине измерение изотопического состава UF_6 производилось нами в средней ИК области.

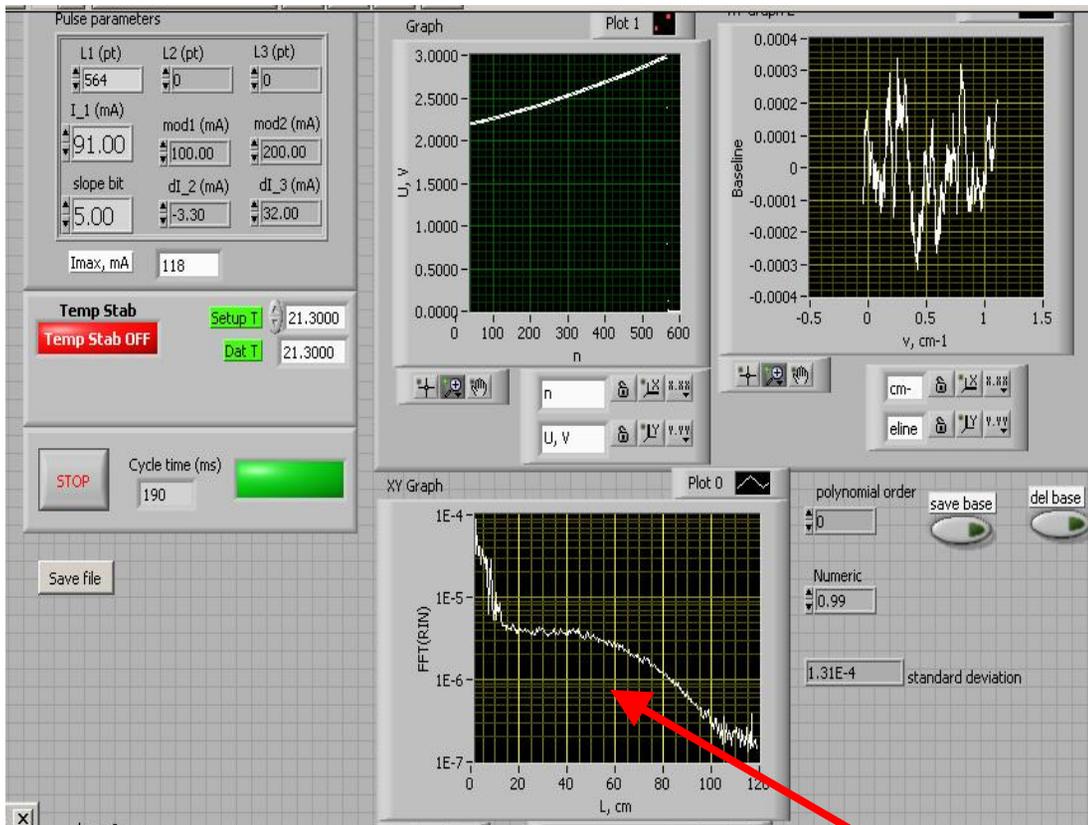
Диодные лазеры и спектры молекул в ближнем ИК диапазоне



Практически все молекулы имеют полосы поглощения между 1 и 2 мкм. Расположенные в этом спектральном диапазоне молекулярные полосы поглощения являются характеристическими для связей С-Н, О-Н, N-H и т.д. Здесь же работают выпускаемые промышленностью диодные лазеры. Черные кружки описывают линейку ДЛ, имеющуюся в отделе ДЛС.

Отсутствие интерференции

У подавляющего числа исследователей интерференция в оптическом тракте является лимитирующим фактором. Для контроля присутствия интерференции была разработана программа (baseline&interference). Цель программы: в реальном масштабе времени идентифицировать источники интерференции и обратной связи и устранять их влияние.



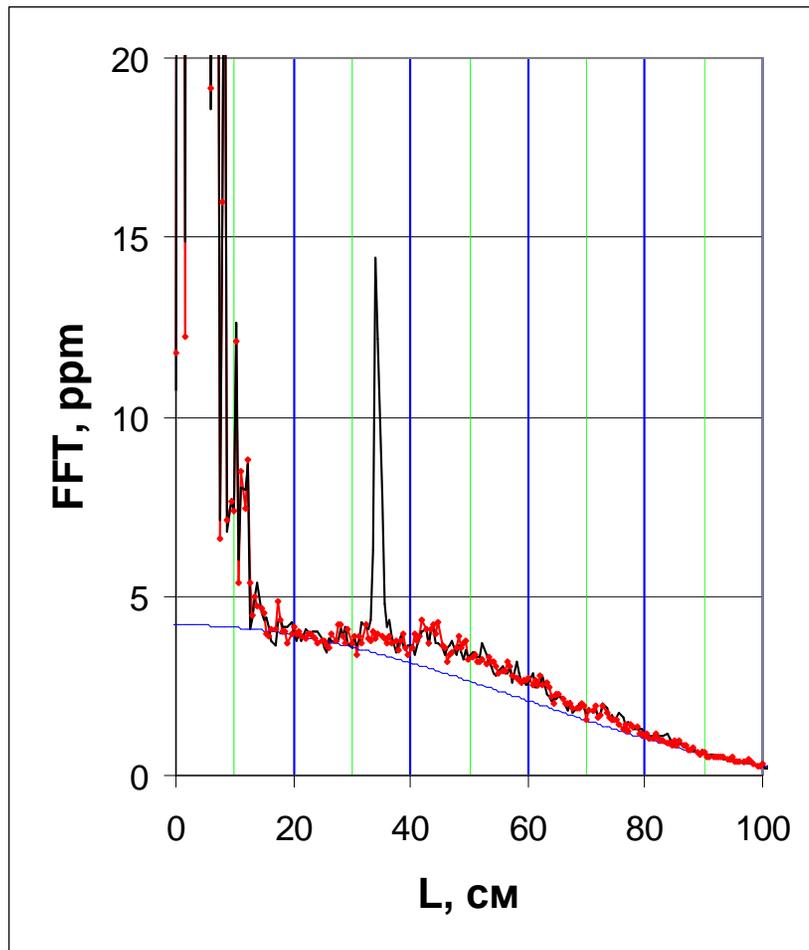
Интерфейс программы baseline&interference.

Сигнал (U), регистрируемый спектр (Baseline) и его Фурье преобразование (FFT).

Программа прокалибрована: L соответствует расстоянию между поверхностями, между которыми возникает интерференция; вертикальная шкала показывает амплитуду гармонической помехи.

No interference above 10^{-6}

Диффузное рассеяние



Фурье преобразование регистрируемого спектра – FFT.

Слева ($L < 10$ см) FFT базовой линии.

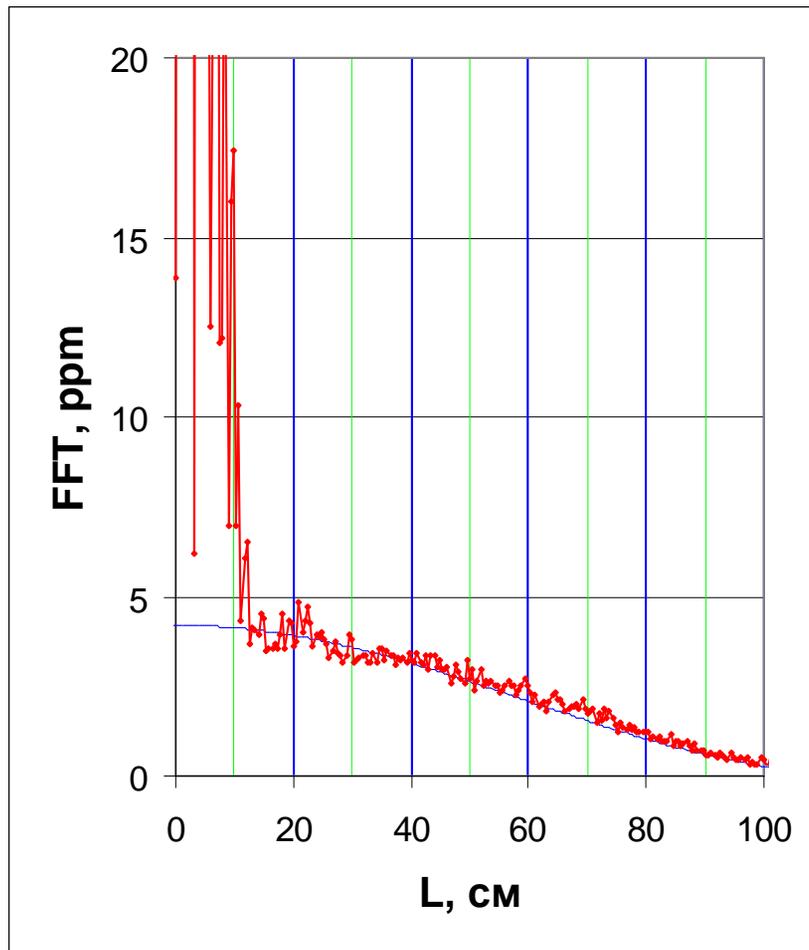
Диффузное рассеяние приводит к попаданию части излучения в активную область ДЛ и образованию оптической обратной связи.

Резонансная особенность - диффузионное рассеяние от листа белой бумаги, установленного на расстоянии 34 см от ДЛ.

Синяя кривая - теоретический предел, обусловленный шумами ФД+ПУ.

Превышение сигналом этого теоретического предела обусловлено диффузным рассеянием излучения ДЛ поверхностью оптического стола.

Диффузное рассеяние



Фурье преобразование регистрируемого спектра – FFT.

Слева ($L < 10$ см) FFT базовой линии.

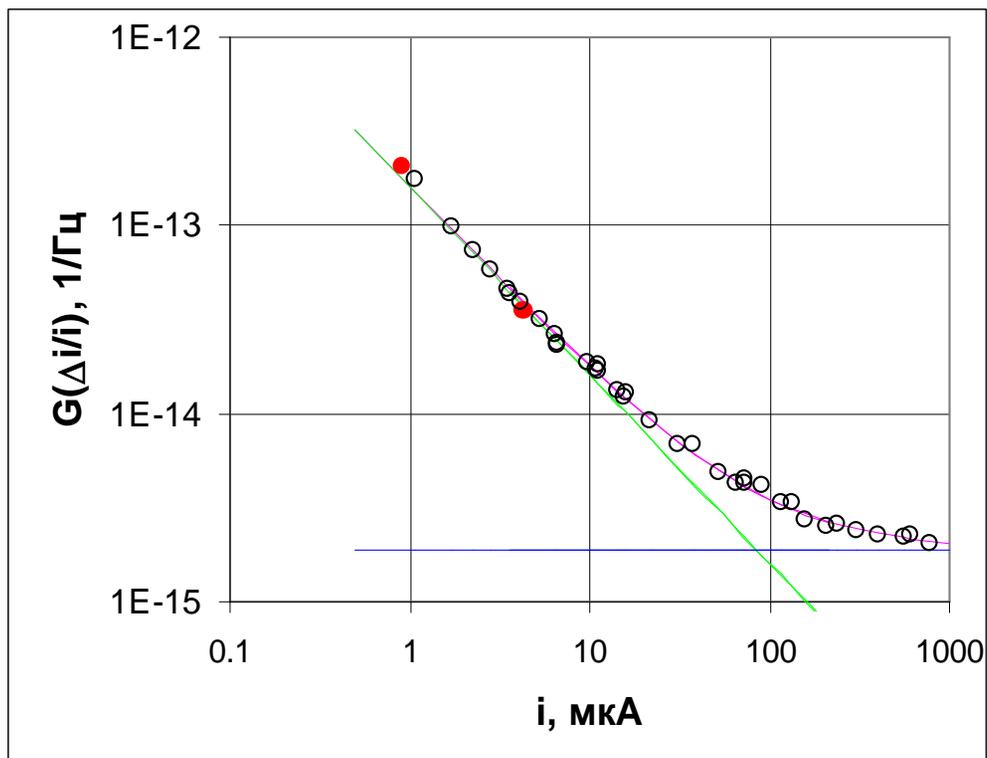
Диффузное рассеяние приводит к попаданию части излучения в активную область ДЛ и образованию оптической обратной связи.

Синяя кривая - теоретический предел, обусловленный шумами ФД+ПУ.

Для подавления диффузного рассеяния излучения ДЛ поверхностью оптического стола на стол было положено зеркало.

Фундаментальный предел ДЛС

Переход в ближний ИК диапазон позволил достичь фундаментального предела чувствительности. Спектральная плотность относительных шумов фототока i как функция его величины: красные сплошные и черные открытые кружки – ФД освещался солнечным излучением и ДЛ, соответственно.



Дискретность фототока приводит к дробовому шуму, спектральная плотность которого равна - e/i (зеленая прямая). Квантовая природа света связана со вторичным квантованием, результатом которого является спонтанное излучение.

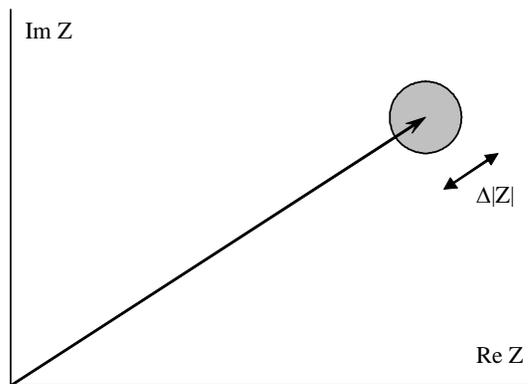
Шумы спонтанного излучения (синяя прямая) определяют шумы ДЛС для фототока более 100 мкА.

Эта величина в 200 раз меньше той, что может быть получена при регистрации всего излучения ДЛ!!!

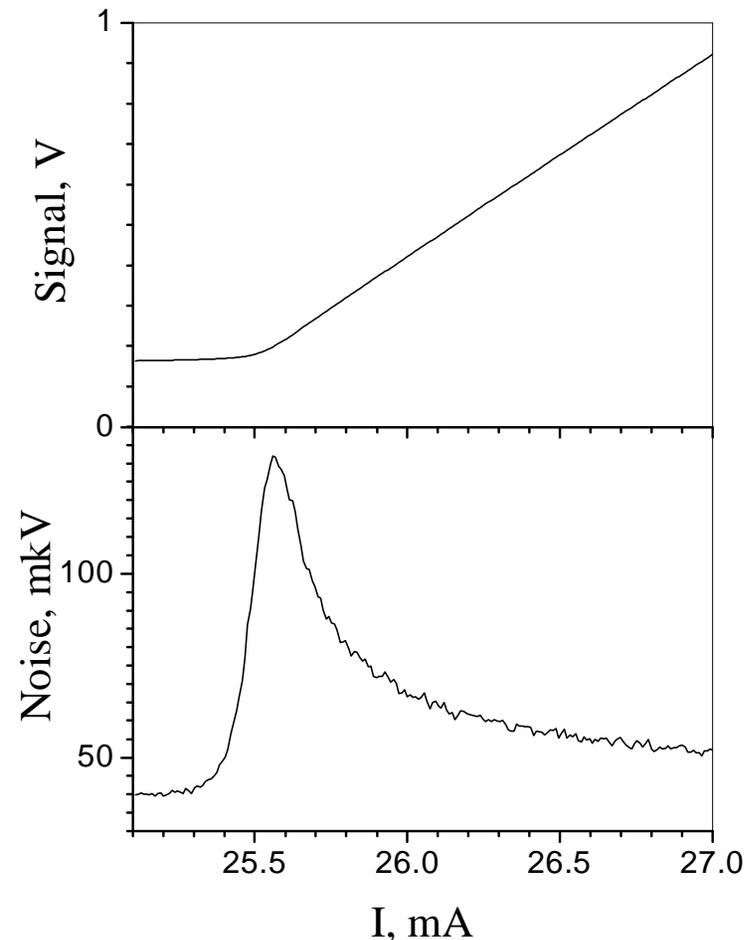
Продемонстрирована возможность достижения фундаментального предела чувствительности (черные открытые кружки и фиолетовая кривая), обусловленного квантовой природой электронов и фотонов.

Квантовые шумы интенсивности

Векторное представление комплексного электромагнитного излучения, объясняющее природу квантовых шумов интенсивности.



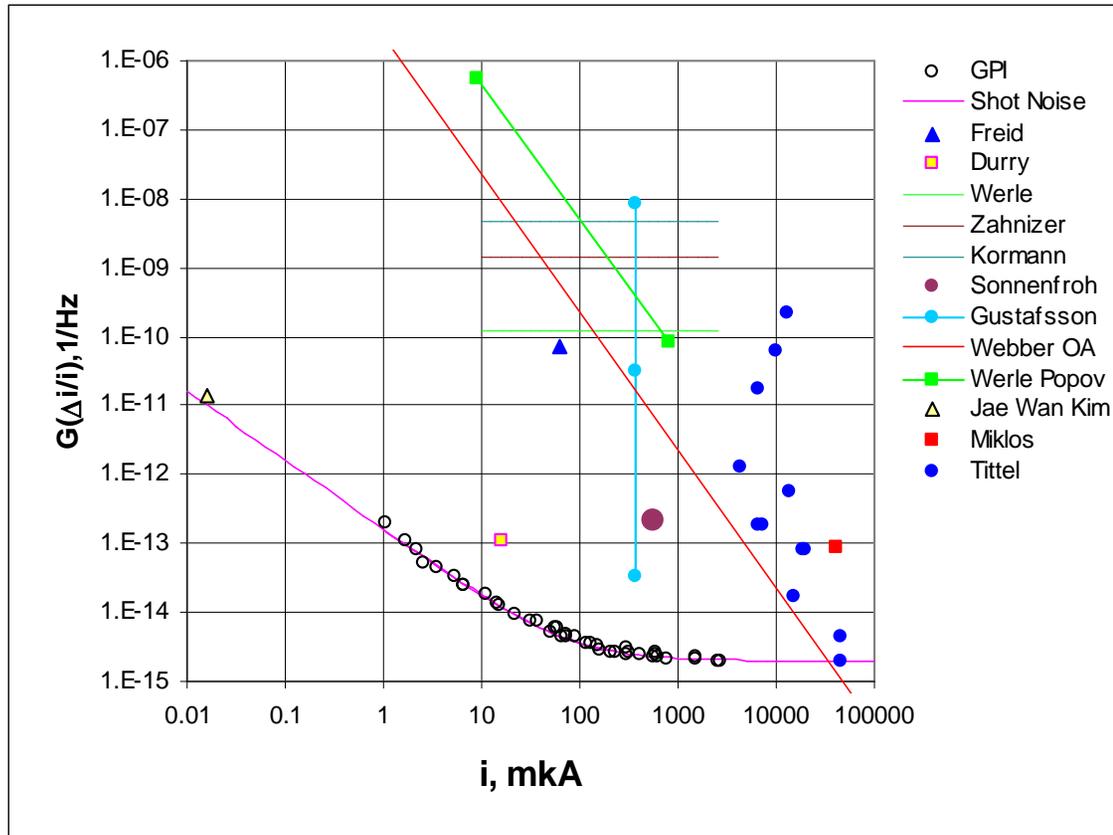
Зависимость сигнала фото-тока (верхний график) и его шумов (нижний график) от тока накачки ДЛ вблизи порога генерации. Генерация излучения в ДЛ есть фазовый переход второго рода. Поэтому вблизи порога генерации наблюдается характерный пик, форма которого описывается теорией фазовых переходов.



При значительном превышении порога генерации квантовые шумы интенсивности излучения ДЛ не зависят от превышения.

Что есть в мире

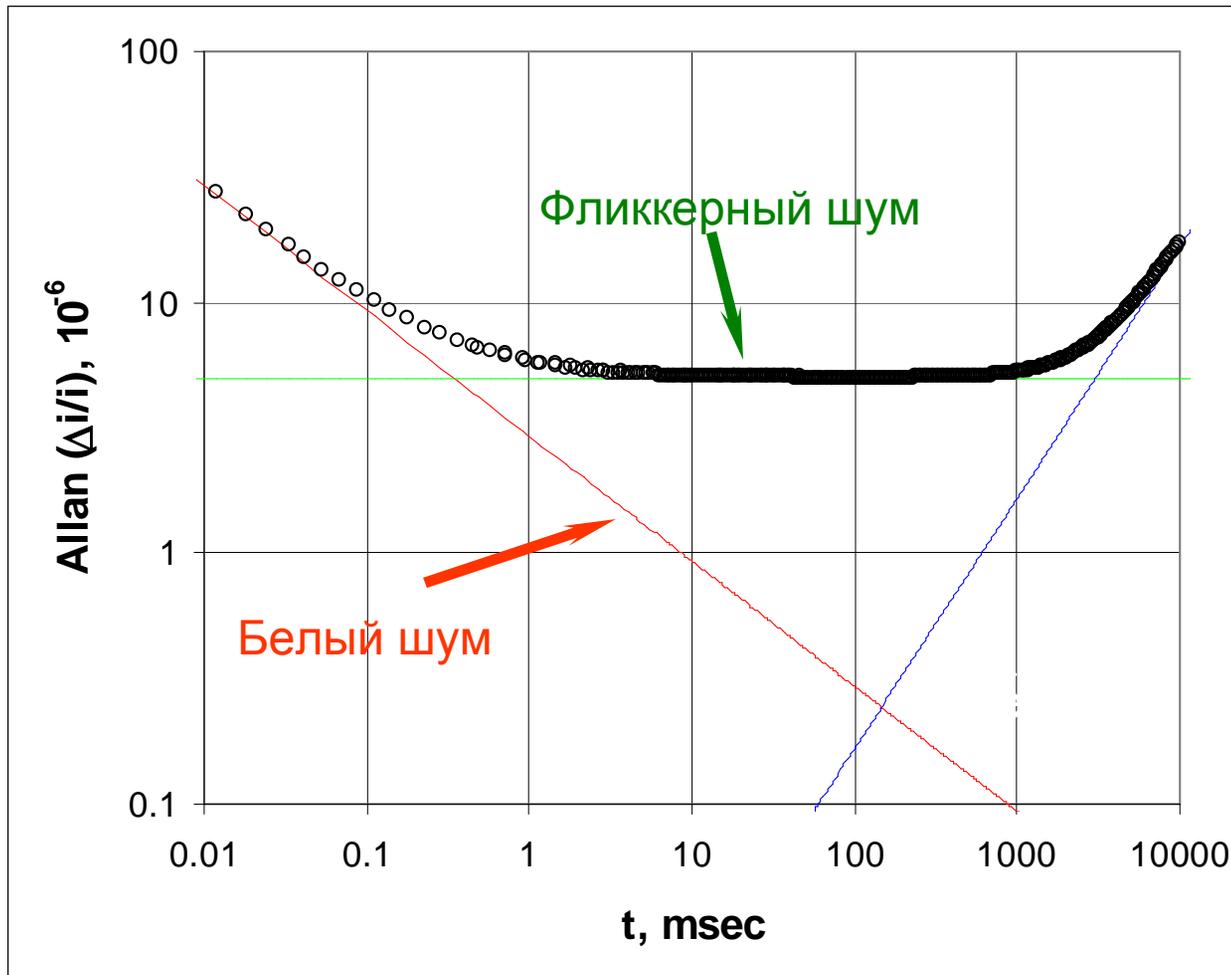
Зависимость спектральной плотности относительных шумов фототока от его величины.



Приведены данные работ, в которых получены наилучшие результаты, известные к настоящему времени. Линия “Quantum Noise” описывает фундаментальный предел, обусловленный дробовым шумом фототока и квантовыми шумами ДЛ.

За исключением наших результатов, есть только одна работа, в которой для очень малого фототока был достигнут фундаментальный предел (Jae Wan Kim). Все работы уступают нашим результатам 1-5 порядков.

Типы шумов в ДЛС

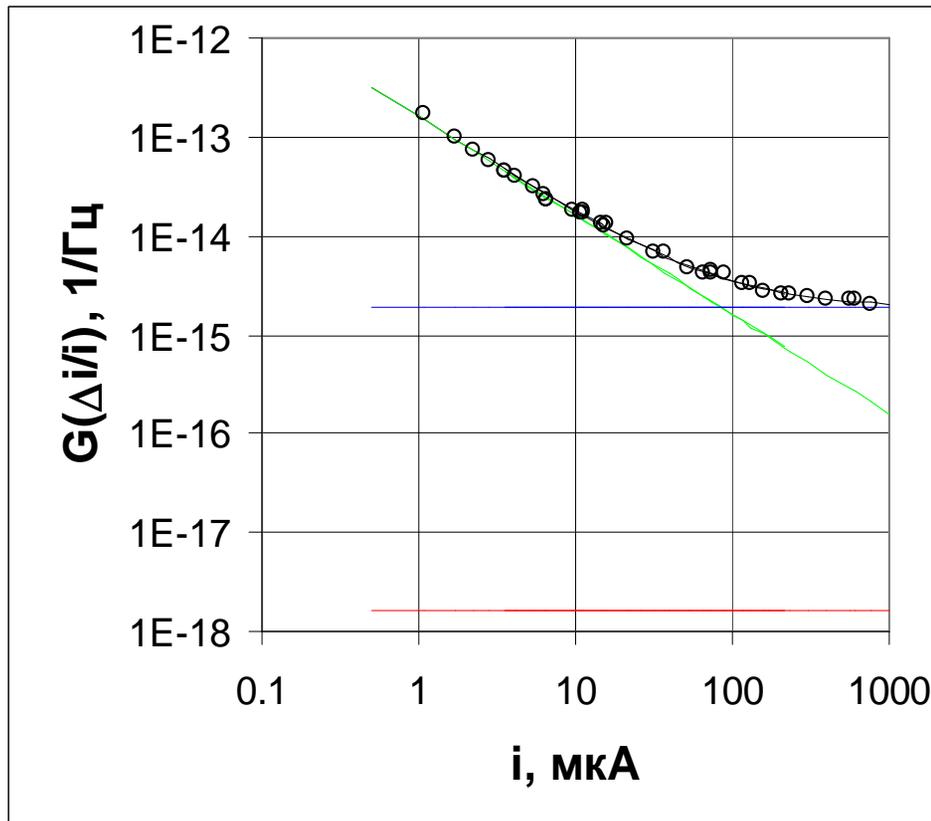


Для белого шума достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ. Чувствительность ограничена Фликкерным шумом и дрейфом. **Понимание физических процессов, приводящих к этим шумам, как это будет показано, позволяет устранить их влияние.**

Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

Дробовой шум тока накачки

Рассмотрим следующий фундаментальный процесс, происходящий в ДЛ. Этим процессом является дробовой шум тока накачки ДЛ. Этот шум связан с тем обстоятельством, что электроны, проходящие через активную область ДЛ являются частицами.



Спектральная плотность относительных шумов фототока – $G(\Delta i/i)$ как функция его величины i .

Синяя прямая – квантовые шумы излучения ДЛ. Зеленая прямая – дробовой шум фототока.

Спектральная плотность дробового шума

$$G_i(f) = ei$$

Красная прямая – шум относительного фототока, обусловленный дробовым шумом тока накачки (100 мА).

Видно, что дробовой шум тока накачки не играет заметной роли, поскольку, обусловленные им шумы фото-тока значительно меньше квантовых шумов излучения ДЛ

Флуктуации плотности тока накачки

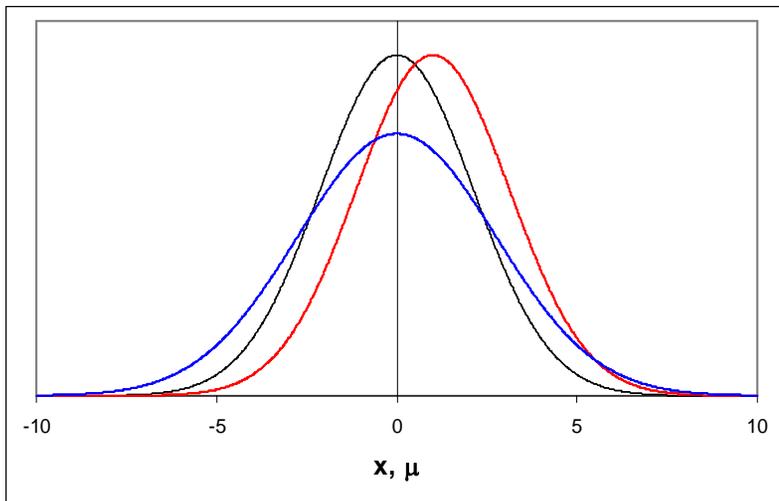
Рассмотрим следующий фундаментальный процесс, происходящий в ДЛ. Этим процессом является флуктуации плотности тока накачки ДЛ. Этот процесс также связан с тем, что электроны, проходящие через активную область ДЛ, являются частицами. Если вероятность появления электрона накачки в данной точке активной области, в данный момент времени является случайной, то ничего нового не произойдет. Мы приходим к ситуации, представленной на предыдущем слайде.

Следует отметить, что это не так. Имеются ряд физических процессов, приводящих к корреляции появления электронов в данной точке и в данный момент времени. Среди этих процессов отметим: зависимость проводимости активной области от плотности тока, зависимость проводимости от пространственного распределения температуры в активной области ДЛ, зависимость проводимости от пространственного распределения излучения в активной области ДЛ и т.д. Указанные выше физические процессы приводят к пространственной и временной корреляции появления электронов.

Известно, что наличие рассмотренных выше флуктуаций плотности тока накачки, обусловленных дискретностью электронов, в сочетании с описанными выше процессами корреляции появления электронов приводит к Фликкерному шуму.

Фликкерные шумы ближнего поля

Поскольку дробовой шум тока накачки слишком мал, то обсуждавшиеся выше флуктуации его плотности тока могут привести лишь к изменению формы ближнего поля излучения ДЛ при сохранении его интеграла. Изменение формы означает пространственный сдвиг центра функции распределения ближнего поля, изменение ее ширины и, вообще говоря, появление тонкой структуры (здесь этот эффект мы рассматривать не будем).



Рассмотрим модельную ситуацию Гауссовой формы ближнего поля (черная кривая):

$$E(t, x) = E_0 \frac{1}{D - \Delta D(t)} \exp \left[- \frac{(x - \Delta x(t))^2}{(D - \Delta D(t))^2} \right]$$

Здесь D характеризует ширину функции распределения ближнего поля излучения ДЛ.

Δx описывает пространственный сдвиг функции распределения ближнего поля (красная кривая), а ΔD – изменение ширины этой функции (синяя кривая). Изменение ширины требует изменения величины в максимуме для сохранения интеграла. Данная функция является модельной с точки зрения простоты последующих вычислений. Вместе с тем, можно показать, что выводы, которые будут получены в дальнейшем, являются общими, поскольку описывают общие свойства этой функции, связанные с пространственными сдвигом и скэйлингом.

Фликкерные шумы дальнего поля

Дальнее поле излучения ДЛ есть Фурье образ его ближнего поля:

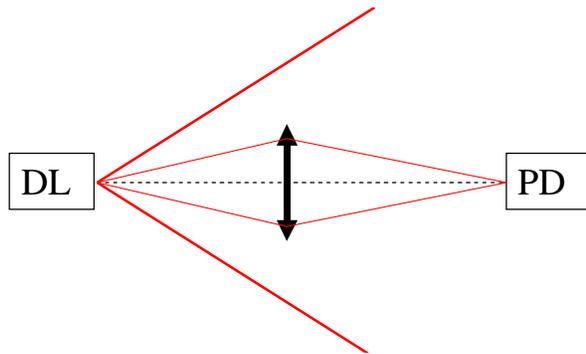
$$E(t, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t, x) \exp[kx \sin(\theta)] dx$$

Используя модель ближнего поля, описанную на предыдущем слайде, можно рассчитать дальнее поле ДЛ в присутствии флуктуаций плотности тока накачки

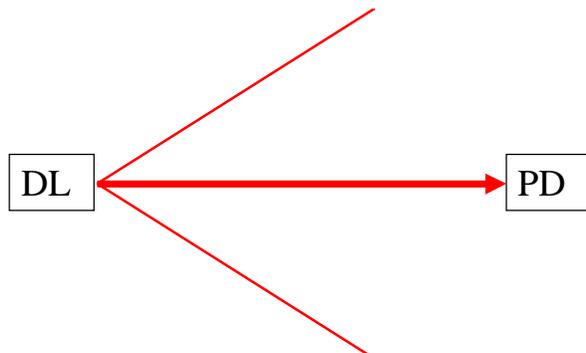
$$E(t, \theta) \sim \exp\left[-\frac{[k(D + \Delta D(t)) \sin \theta]^2}{4}\right] \exp[i\Delta x(t)k \sin \theta]$$

Здесь первый сомножитель описывает шумы интенсивности, а второй – шумы фазы (частоты) при наличии флуктуаций плотности тока накачки. Видно, что рассматриваемый механизм шума имеет одно фундаментальное свойство: **существует направление в дальнем поле излучения, для которого вклад данного типа шума обращается в 0 и для шумов интенсивности, и для шумов частоты.**

Устранение Фликкерного шума



Традиционная схема эксперимента: излучение ДЛ фокусируется на ФД.

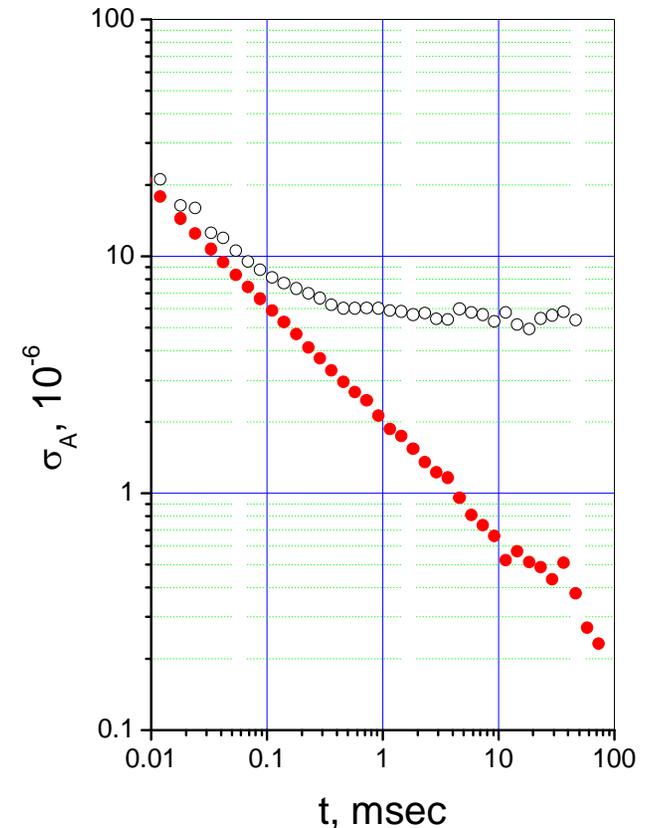


Правильная схема: ФД регистрирует узкую область диаграммы ДЛ, в которой отсутствует Фликкерный шум.

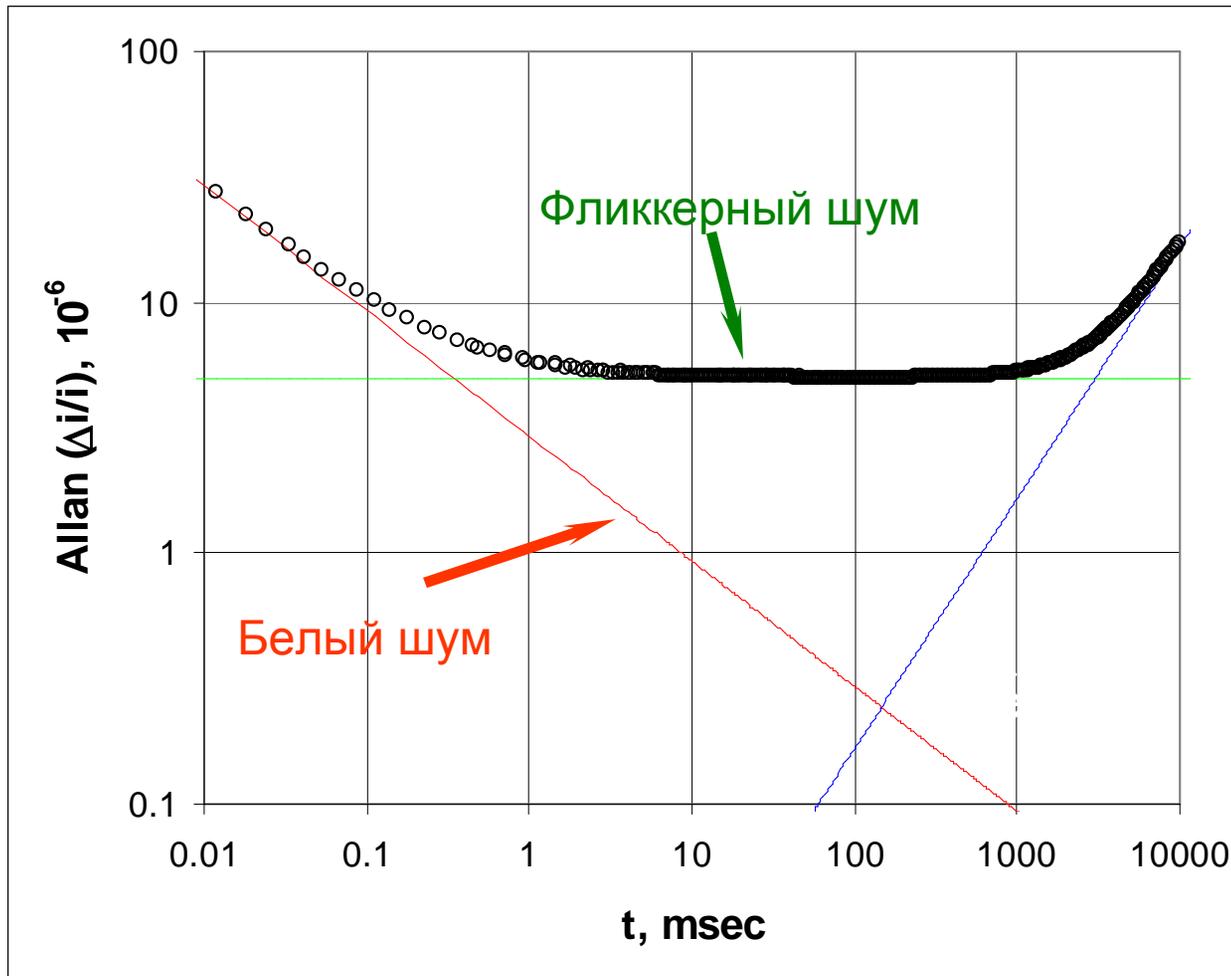
На ФД попадает только часть излучения, что приводит к Фликкерному шуму (черные кружки).

Регистрируется малая доля 0.5 % от всей мощности, излучаемой ДЛ, что достаточно для достижения фундаментального предела чувствительности (красные кружки).

Использование правильной схемы эксперимента позволяет полностью подавить Фликкерный шум, обусловленный флуктуациями плотности тока накачки (дискретность тока накачки).



Устранение Фликкерного шума

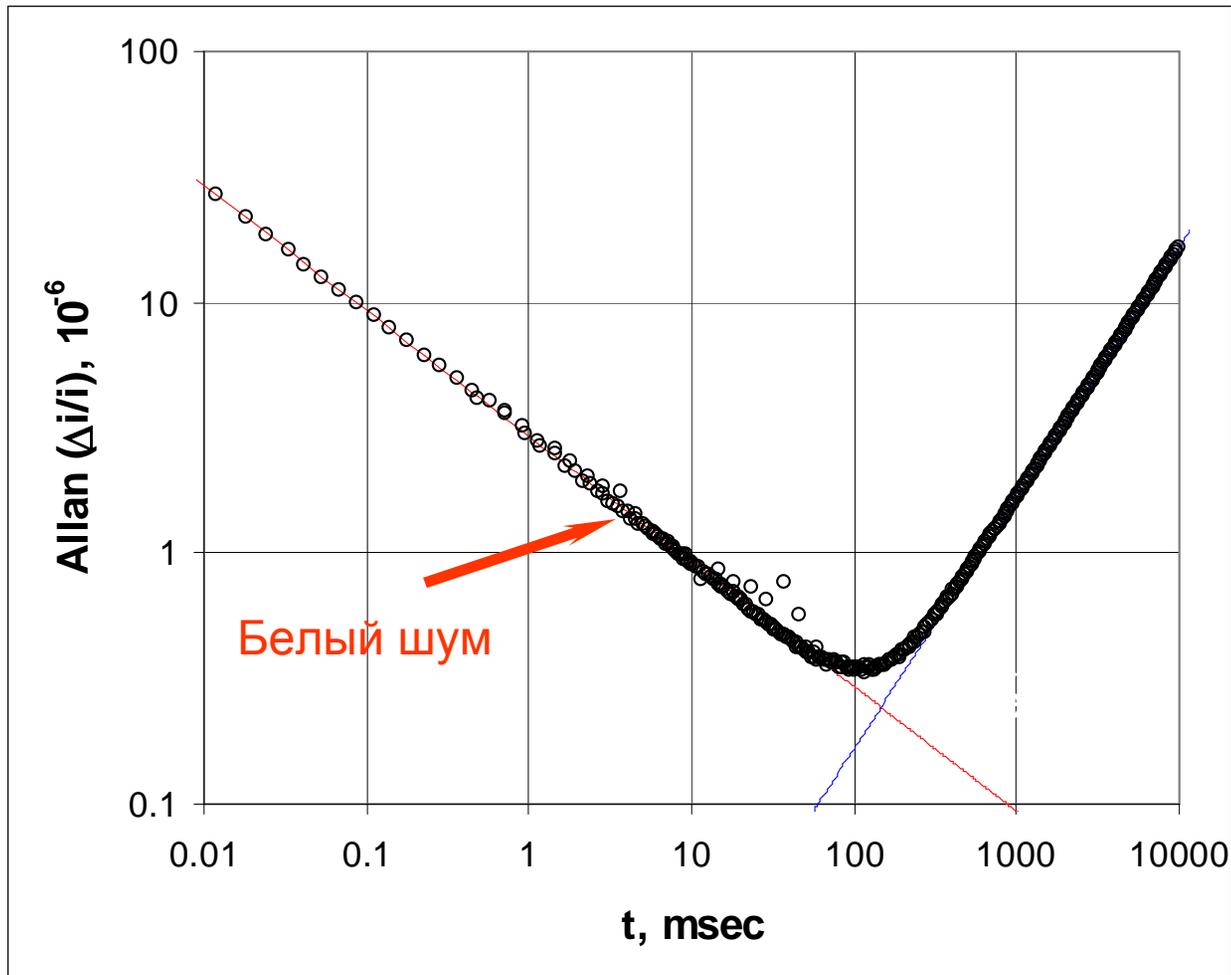


Для белого шума достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ. Чувствительность ограничена Фликкерным шумом и дрейфом.

Понимание физических процессов Фликкерного шума позволяет устранить его влияние.

Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

Устранение Фликкерного шума



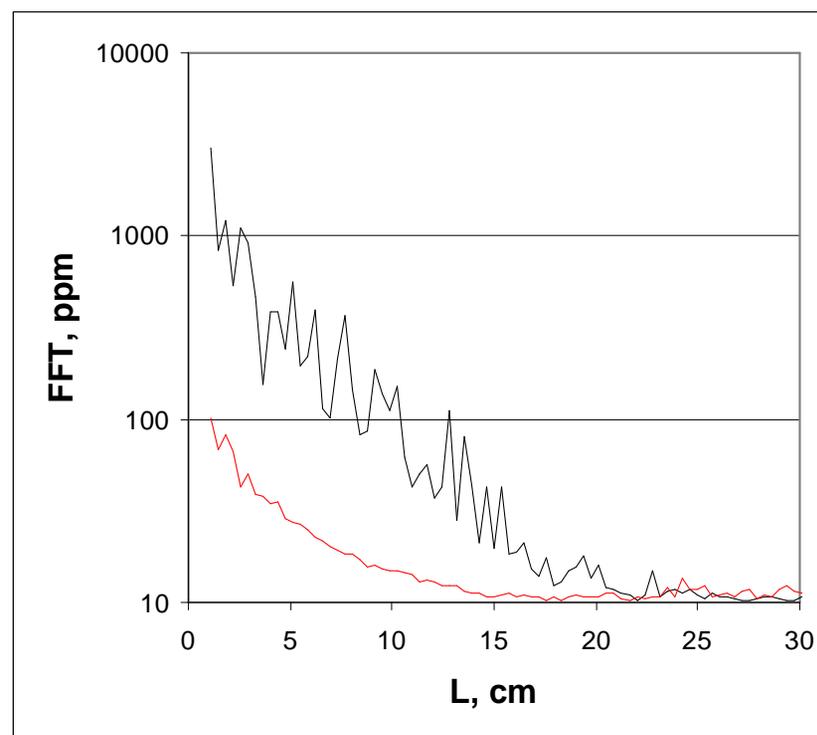
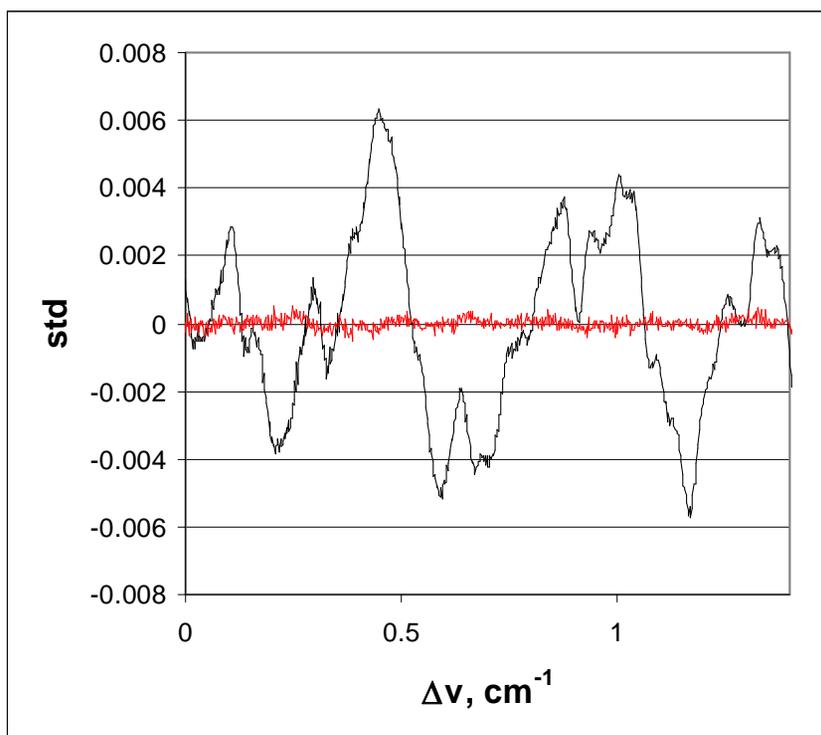
Для белого шума достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ. Фликкерный шум устранен. Чувствительность ограничена дрейфом.

Понимание физических процессов, приводящих к этому шуму, как это будет показано, позволяет устранить его влияние.

Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

Оболочечные моды волокна

В настоящее время ДЛ с волоконным выводом излучения наиболее широко используются в ДЛС. Наличие волокна приводит к дополнительным помехам. Одна из них связана с модами утечки, когда часть излучения ДЛ распространяется по оболочке волокна. Пример плохого ДЛ (показать).

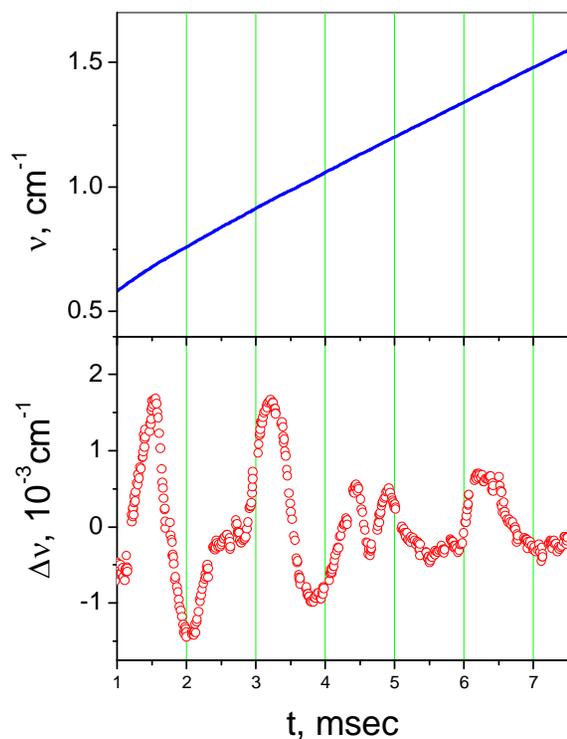


Черные кривые - базовая линия (слева) и ее Фурье образ (справа) для традиционного подхода.

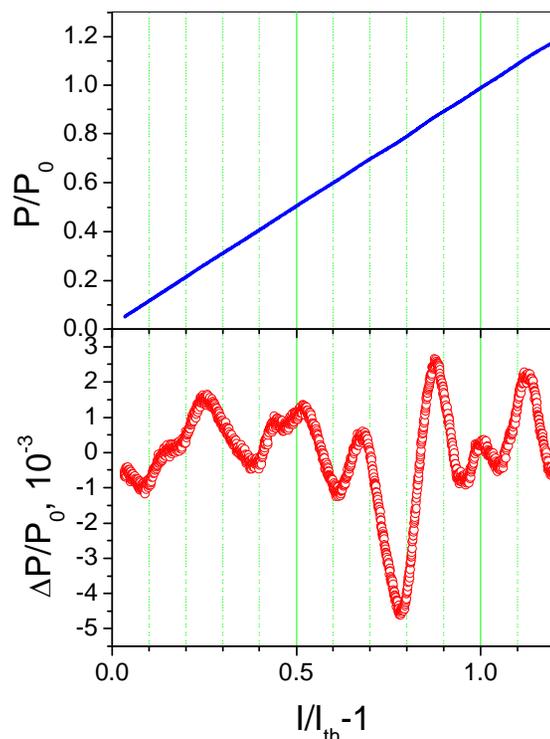
Красные линии – тот же модуль при правильной оптической схеме. Влияние оболочечных мод подавлено.

Неоднородность лазерной структуры

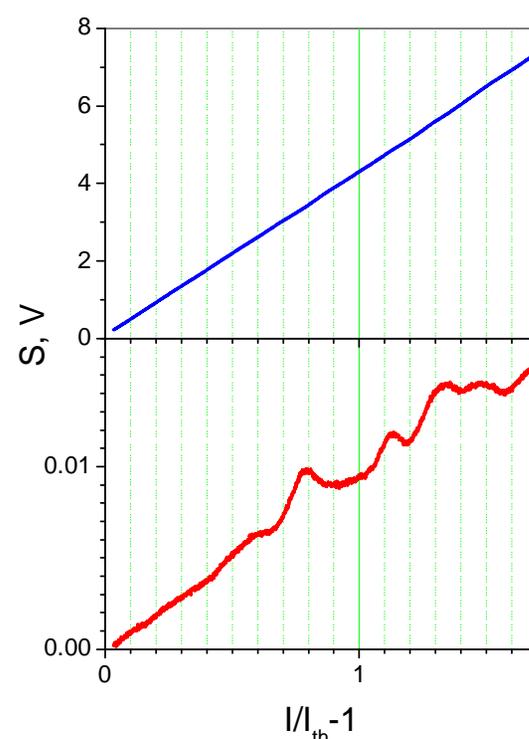
Взаимодействие стоячей волны эл.-маг. поля с неоднородностями в активной области ДЛ приводит к небольшим вариациям всех его параметров: частоты и мощности излучения, структуры ближнего и дальнего поля - **“базовая линия”**.



Вверху - перестройка частоты излучения ДЛ; внизу - отступление от плавной перестройки.

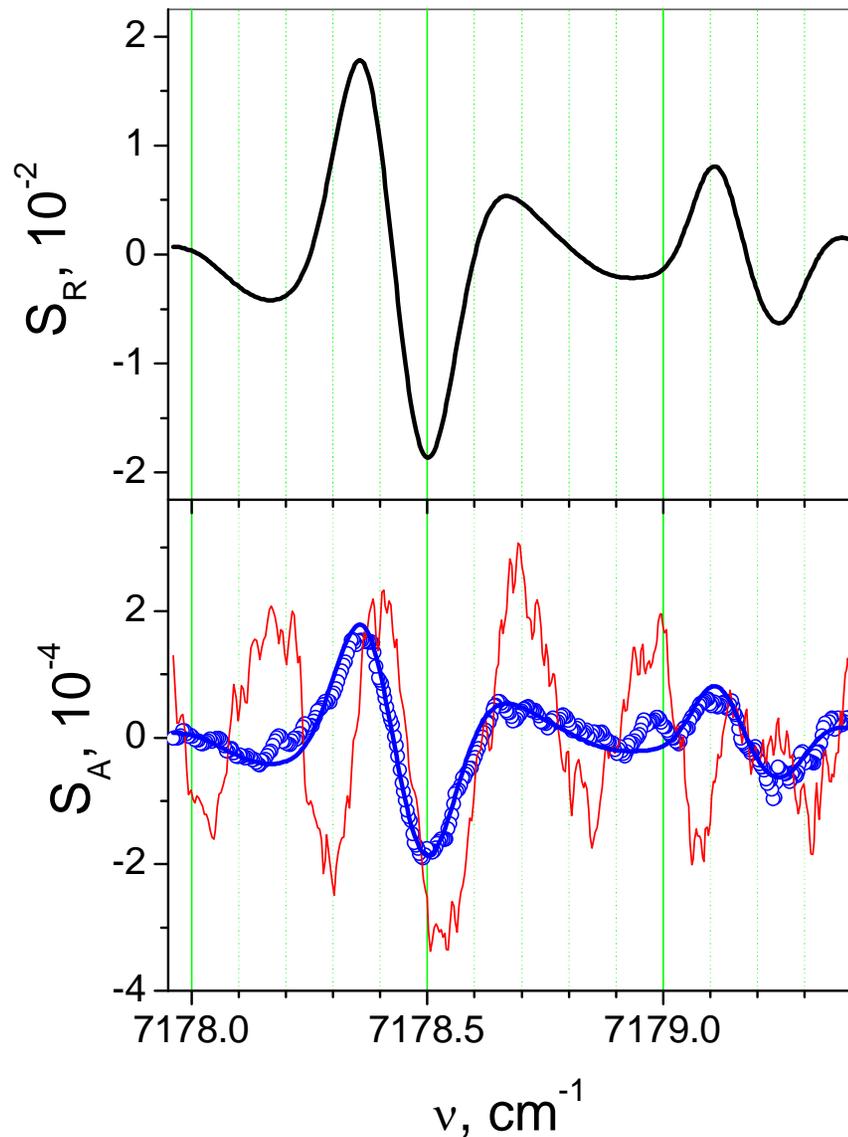


Вверху – Ватт-амперная характеристика ДЛ; внизу – ее отступление от прямой.



Дальнее поле излучения ДЛ в центре диаграммы (вверху) и на ее краю (внизу).

Подавление базовой линии

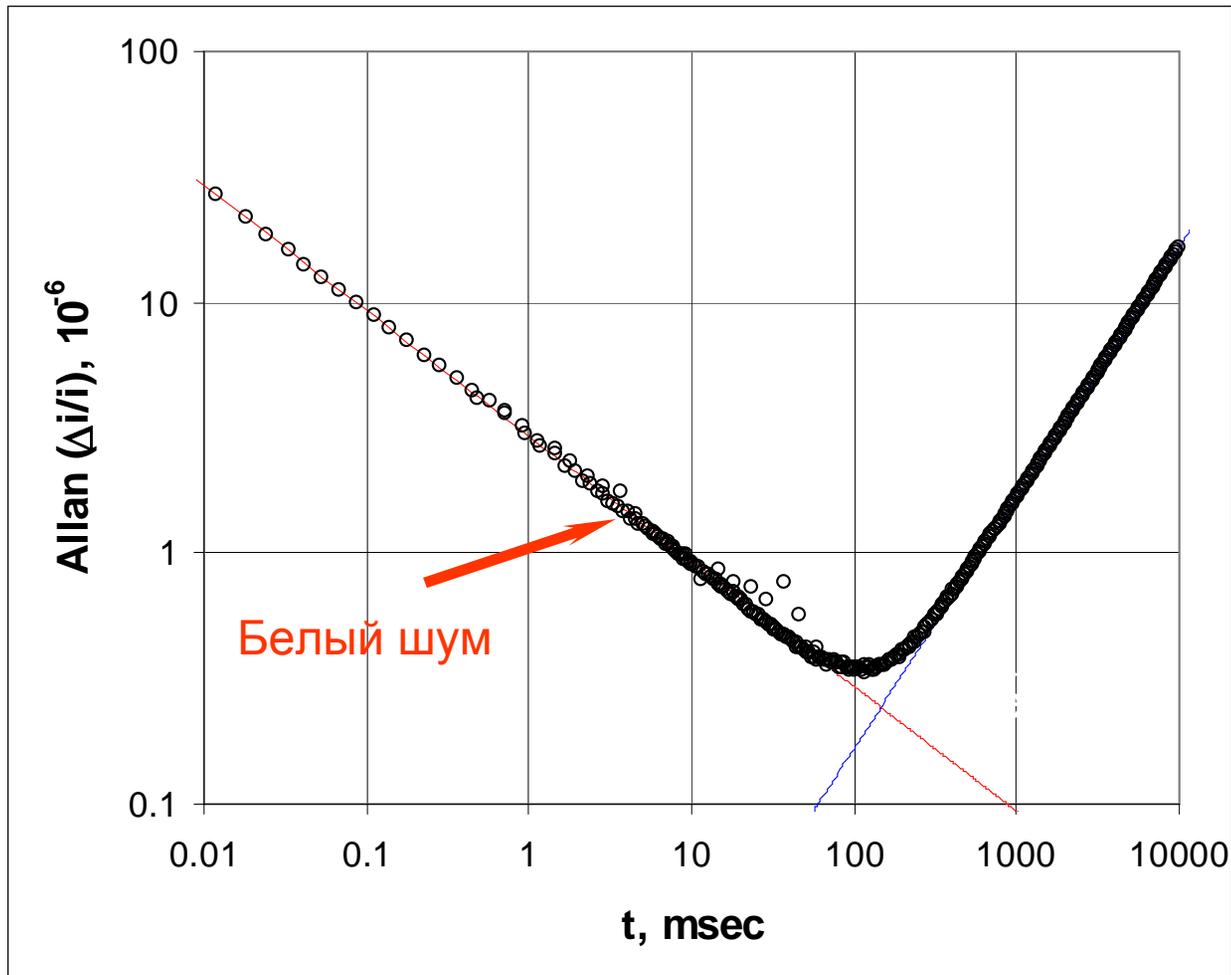


Сигнал реперного канала с двумя слабыми линиями водяного пара.

Традиционный подход (красный): чувствительность лимитируется базовой линией, линий водяного пара не видно.

Правильный режим (синий): базовая линия подавлена, слабые линии водяного пара в атмосфере регистрируются с хорошим отношением S/N.

Устранение дрейфа

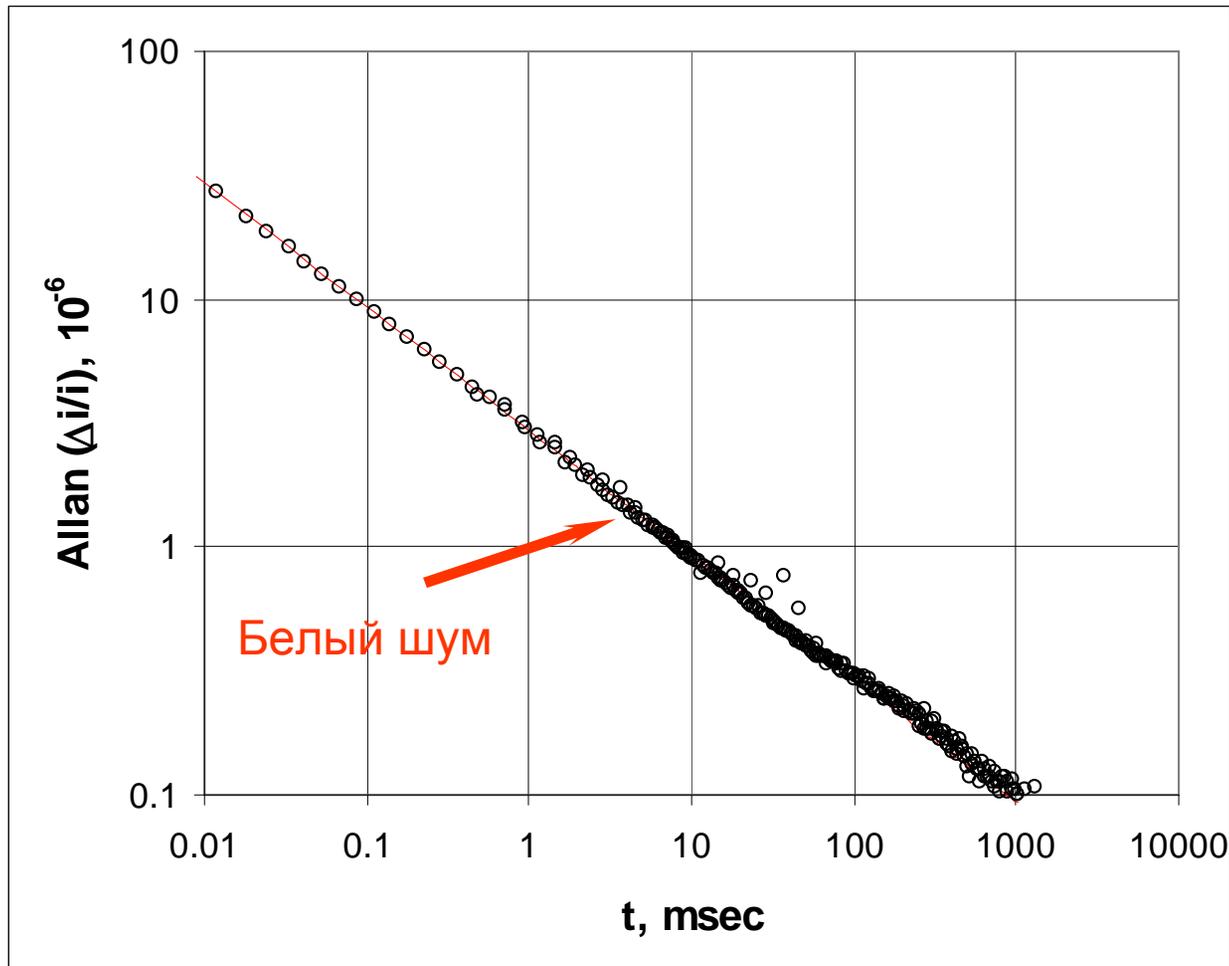


Для белого шума достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ. Фликкерный шум устранен. Чувствительность ограничена дрейфом.

Понимание его природы позволяет устранить его влияние.

Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

Устранение дрейфа

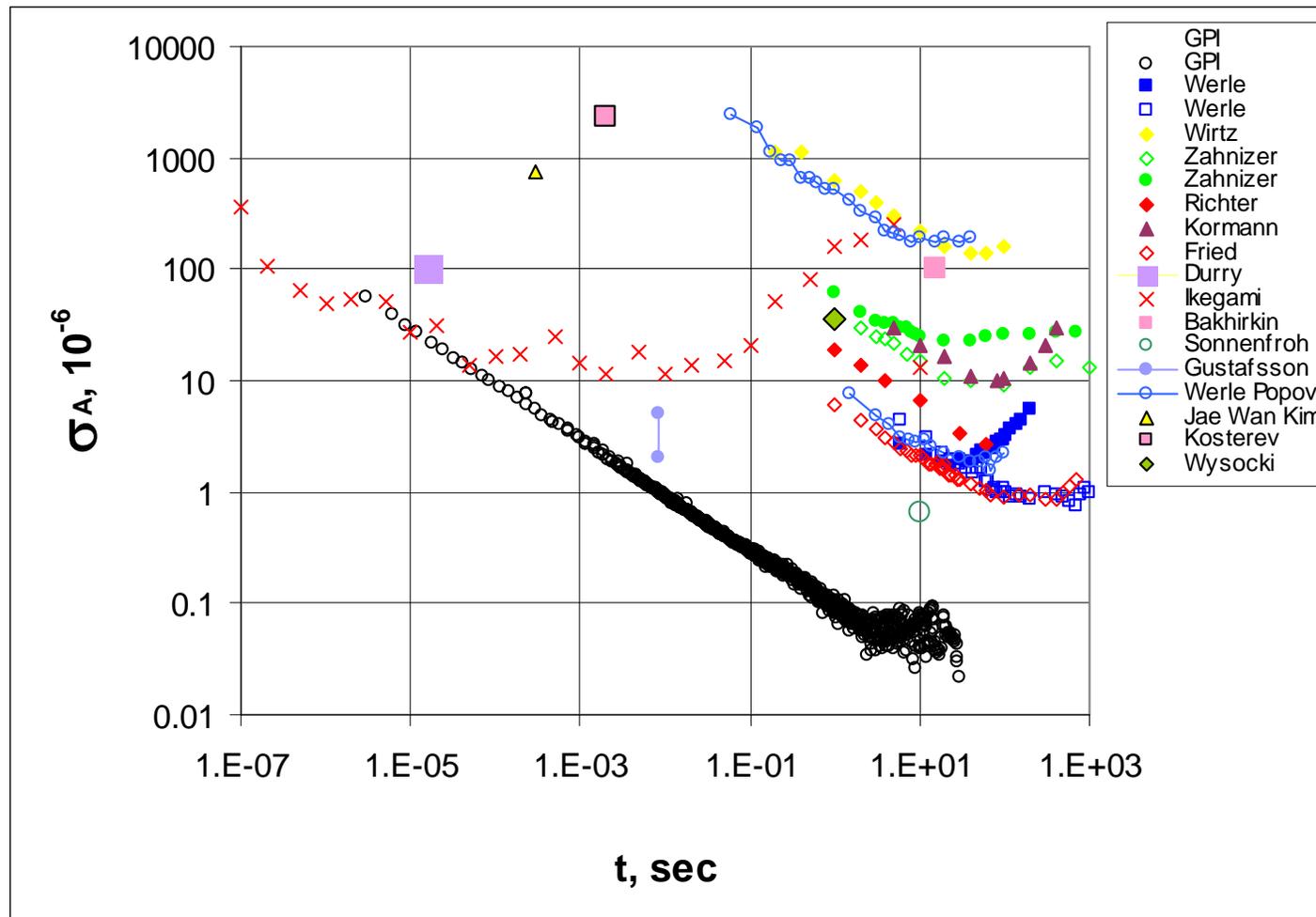


Влияние Фликкерного шума и дрейфа устранены.

Достигнут
фундаментальный
предел, обусловленный
квантовыми шумами
излучения ДЛ.

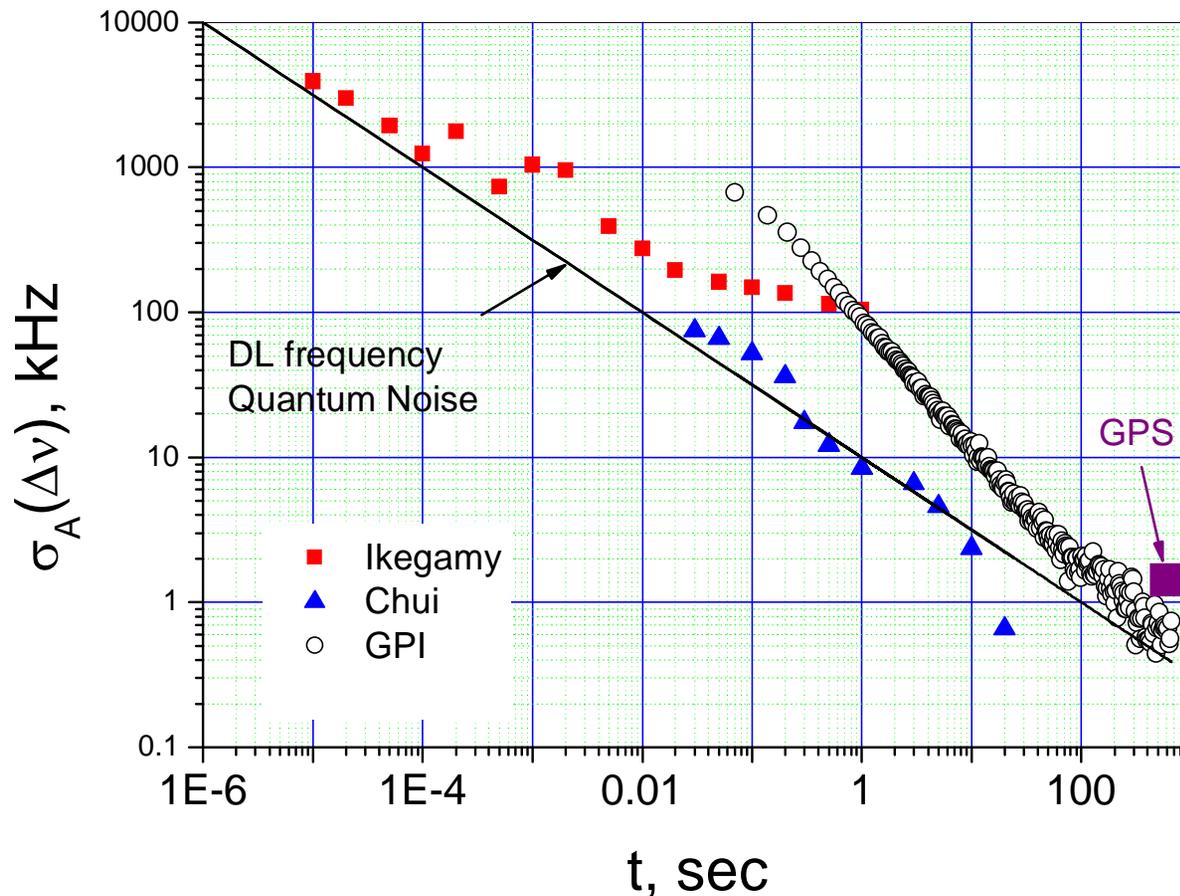
Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

Регистрация поглощения на уровне 10^{-7}



Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения. Показаны лучшие результаты, полученные в мире к настоящему времени. **Все уступают нашим результатам 1-4 порядка.**

Стабилизация частоты на уровне кГц

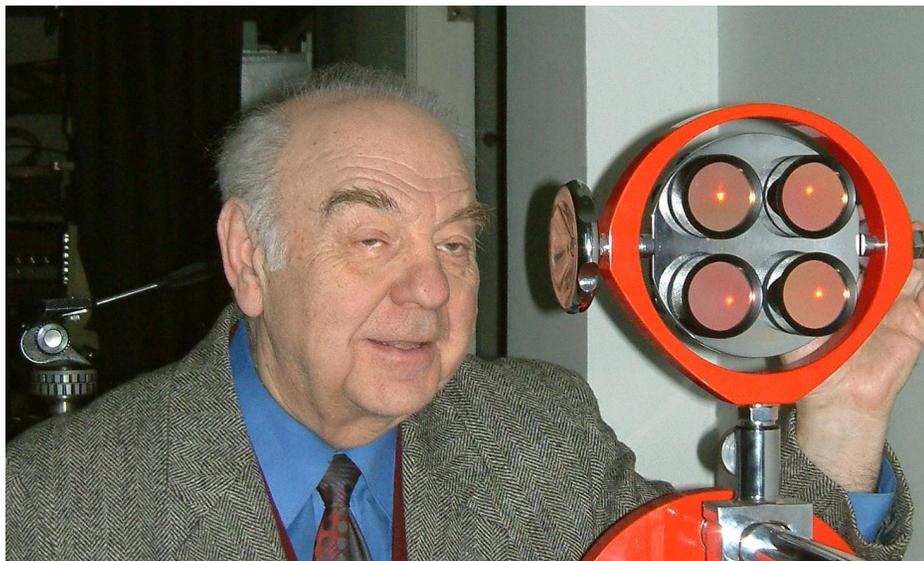


Стабилизация циклов сканирования частоты ДЛ по реперной линии. В данном случае использовалась линия водяного пара низкого давления ($W_{HN} \sim 600$ MHz). График Аллана демонстрирует достижения уровня кГц, обусловленного квантовыми шумами частоты ДЛ. Этот уровень близок к требованиям системы GPS.

Сопоставление с результатами традиционного подхода к стабилизации частоты ДЛ.

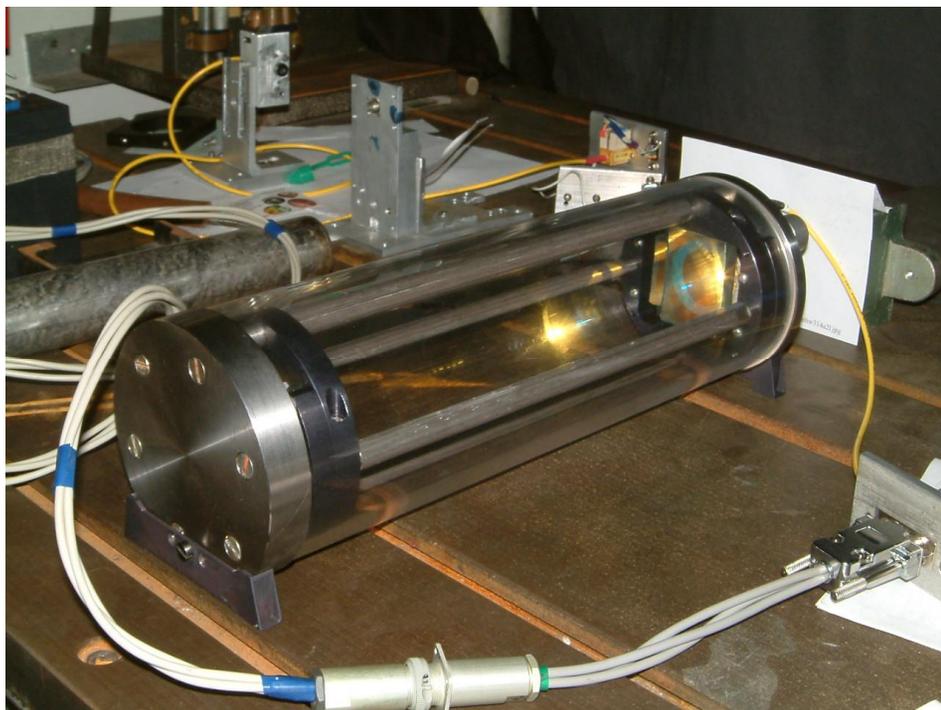
Типы систем





Многоходовые системы Чернина

Новое поколение многоходовых матричных систем Чернина с монолитными ансамблями зеркал.



Многоходовая система Чернина в экспериментальной установке.



Распространение лучей в многоходовой системе Чернина.

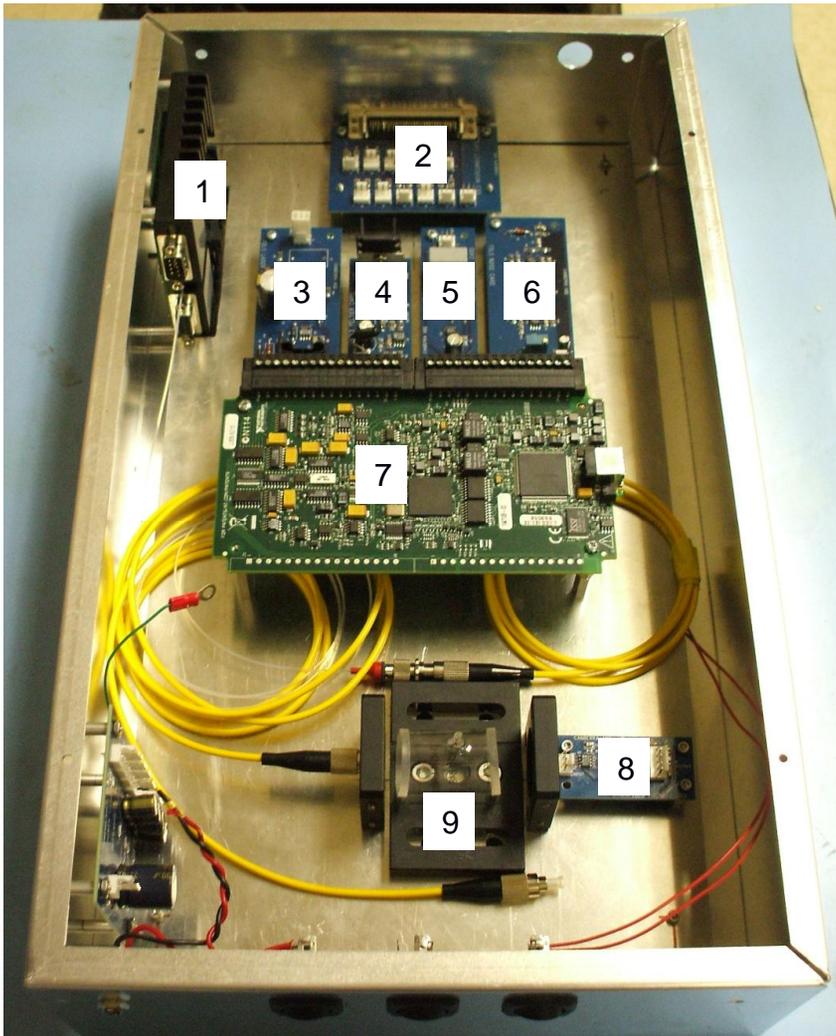
Электроника

Качество электроники определяет возможность достижения предельных параметров ДЛС систем.

Внешний вид одного из прототипов

Основные компоненты:

1. Модуль ДЛ
2. Плата связи с PCI NI DAQ
3. Модуль тока накачки ДЛ
4. Плата термостабилизации
5. Плата датчика температуры ДЛ
6. Плата источника питания
7. USB NI DAQ
8. ФД с предусилителем
9. Реперная кювета



Совместно с американским партнером (Canberra, Albuquerque) начато производство.

Электроника



Внешний вид электроники для проведения одновременного измерения концентрации нескольких молекул.

1. Дисплей и клавиатура
2. NI PXI-1031DC computer station
3. Электроника для трех лазерных каналов

Настоящая конфигурация позволяет одновременно работать с 6 лазерными каналами (6 молекул).

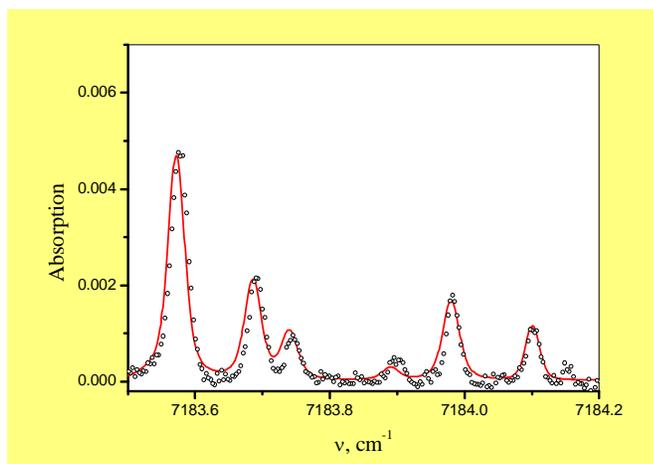
ДЛС система с топографическим отражателем



Семейство приемных модулей для систем с ретро-рефлектором или топографическим отражателем

Измерения изотопического состава

H₂O



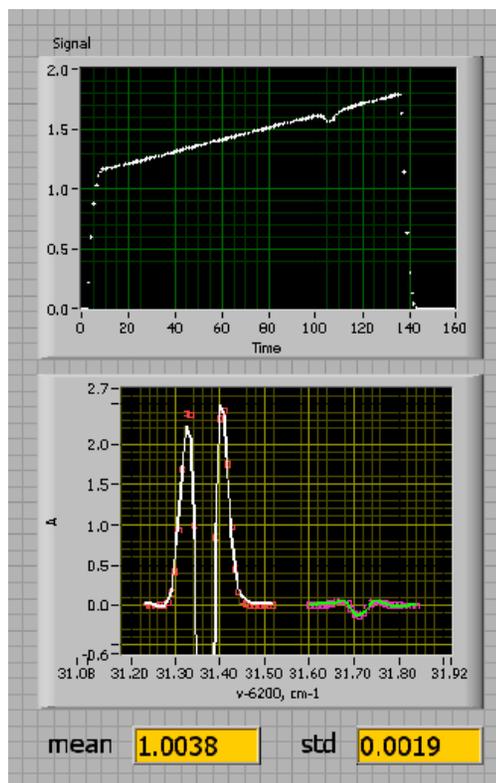
H¹⁶OH - 99.51 %

H¹⁷OH - 0.05 %

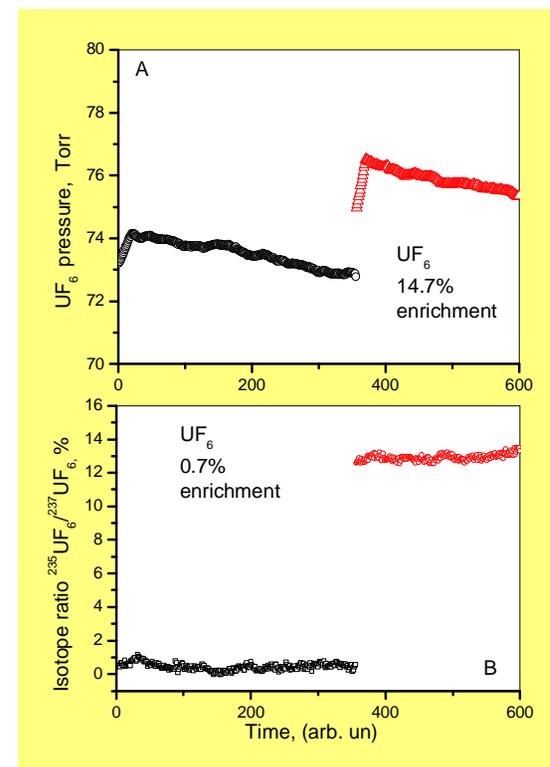
H¹⁸OH - 0.23 %

H¹⁶OD - 0.21 %

CO₂



UF₆



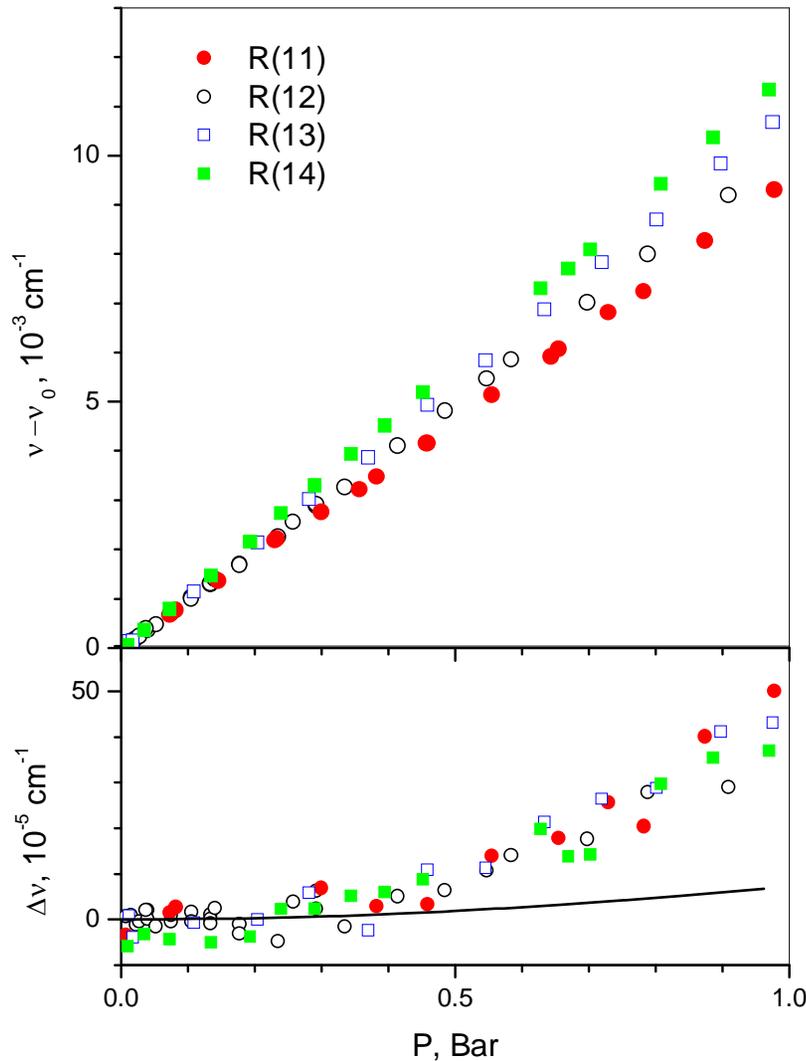
Минимально обнаружимое поглощение 10^{-6} - 10^{-8} ограничено

**Квантовыми шумами
интенсивности ДЛ**

**Квантовыми шумами
частоты ДЛ**

Часто требуется абсолютная точность измерений на уровне 0.1-0.01 %

Неидеальность молекул



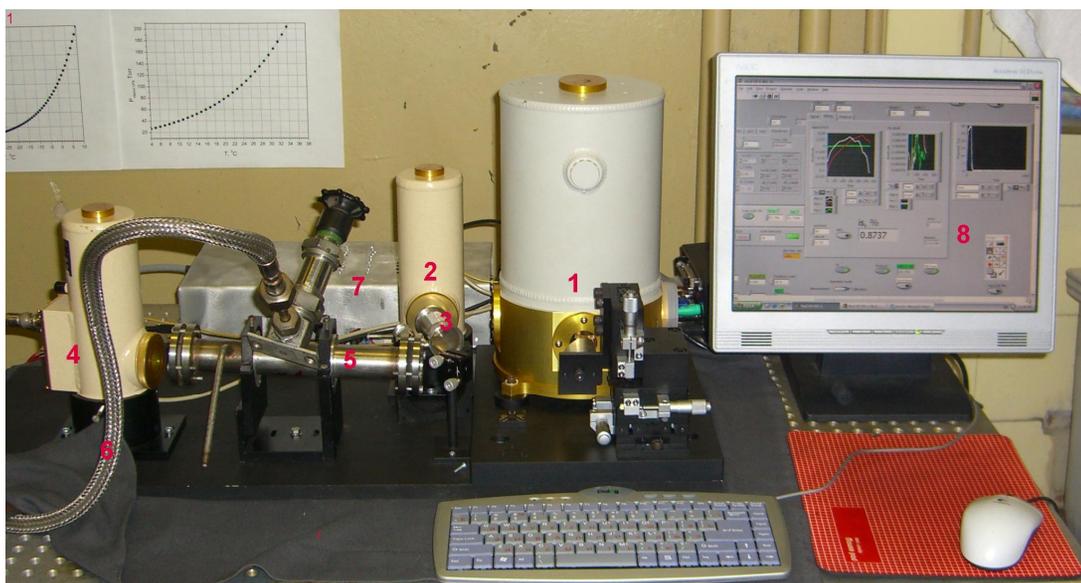
Новый уровень чувствительности и точности позволяет проводить новые физические исследования. Зависимость самосдвига ряда линий ацетилена от давления (верхний график) и ее нелинейная часть (нижний график). Черная кривая на нижнем графике описывает неидеальность газа с учетом тройных столкновений (второй вириальный коэффициент B).

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

Возможное объяснение нелинейности:
влияние тройных столкновений молекул на столкновительный сдвиг спектральных линий (новая область спектроскопии).

Измерение изотопического состава UF_6 (для МАГАТЭ)

Внешний вид экспериментальной установки, созданной в ИОФАН и установленной в Институте молекулярной физики Курчатовского центра.



1. ДЛ в криостате;
2. ФД реперного канала;
3. Реперная кювета;
4. ФД аналитического канала;
5. Аналитическая кювета;
6. Соединение с системой UF_6 .

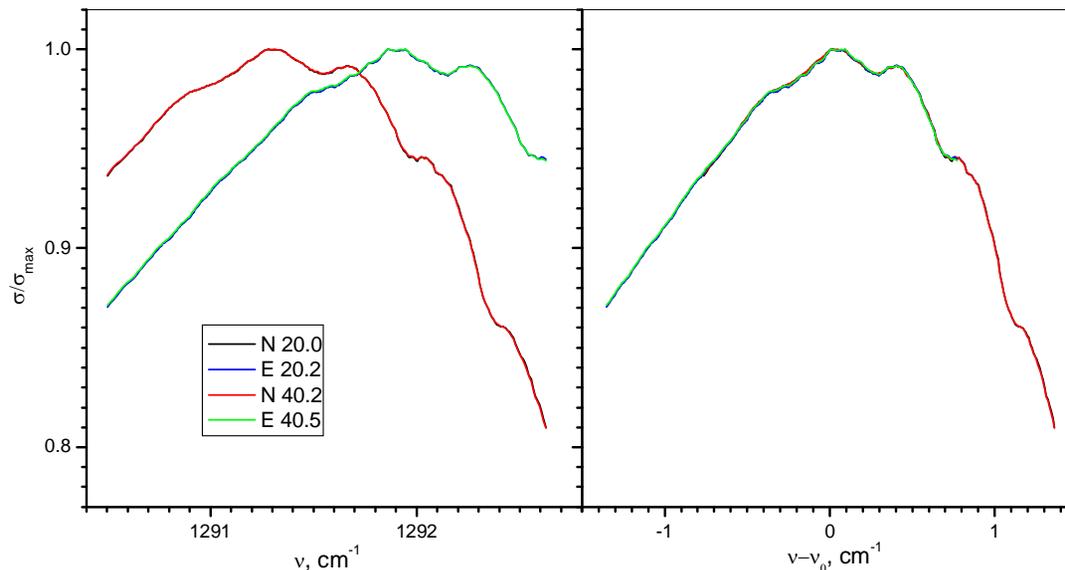


Внешний вид UF_6 газораспределительной системы.

6. Соединение с ДЛС системой.

Сечения поглощения UF_6

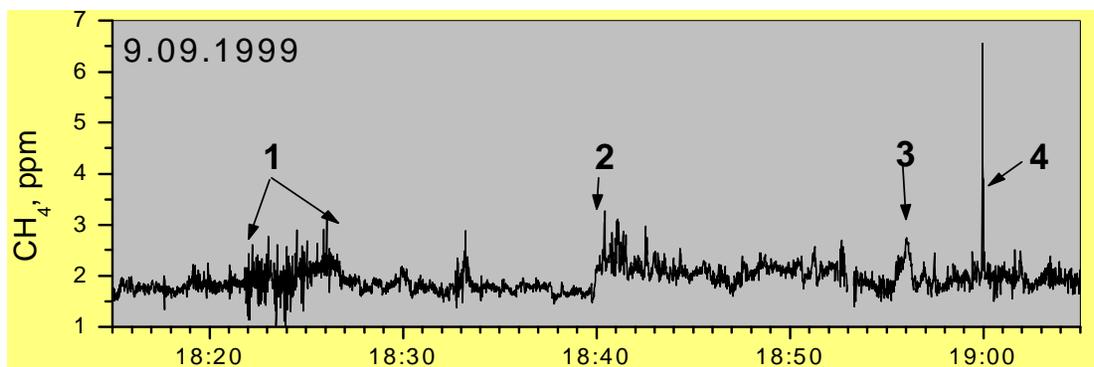
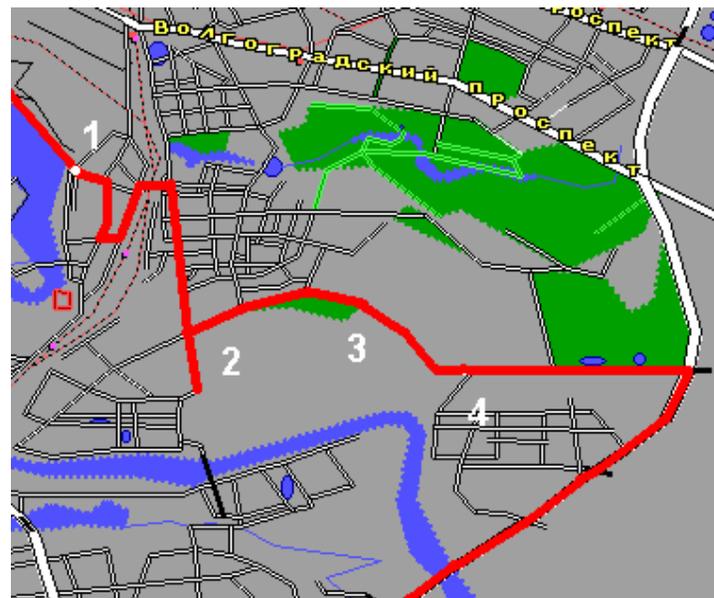
Сечение поглощения определяется колебательным и вращательным движением молекулы. Атом U участвует в колебании, что приводит к изотопическому сдвигу. Атом U находится в центре молекулы, поэтому во вращении не участвует. Следовательно, вращательная структура спектра не зависит от изотопа.



Левый график: σ/σ_{\max} - сечение поглощения $^{238}\text{UF}_6$ (слева) и $^{235}\text{UF}_6$, полученные из нескольких спектров исследованных образцов. Графики демонстрируют очень хорошую воспроизводимость сечения поглощения на уровне 0.027 %.

После определения изотопического сдвига – 0.59 cm^{-1} , на правом графике все экспериментальные спектры представлены в одной шкале (вращательная структура спектров), демонстрируя прекрасное согласие. **Это очень важно, поскольку при точном измерении спектра $^{238}\text{UF}_6$, спектр $^{235}\text{UF}_6$ может быть легко определен с учетом изотопического сдвига.**

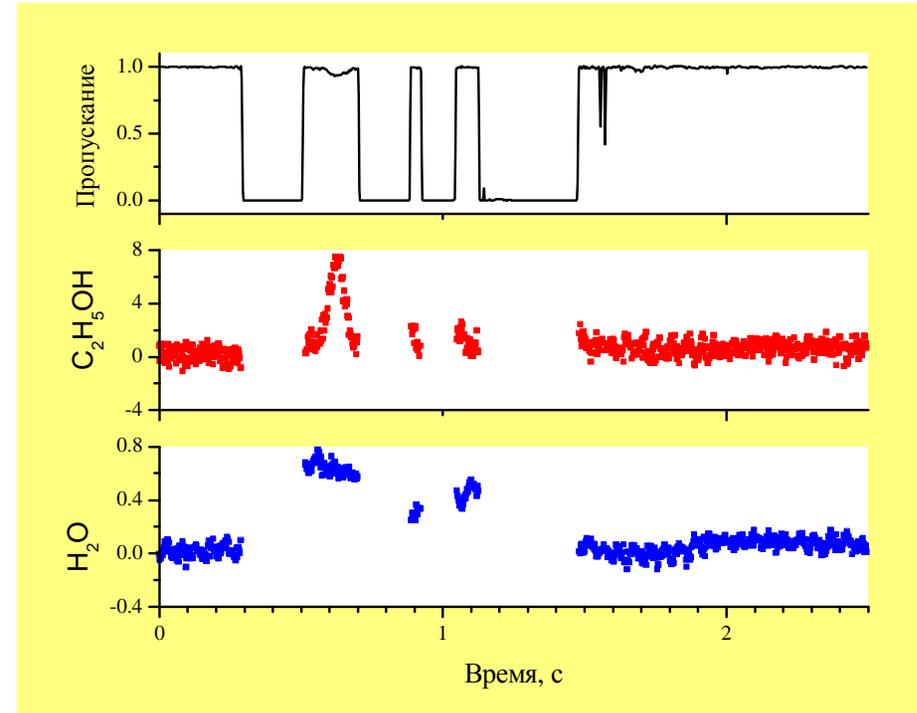
Детектирование содержания метана



Детектирование содержания метана
9.09.99 вблизи взорванного дома в
Печатниках:

- 1 – Прибор измеряет содержание метана вблизи взорванного дома.
- 2 – Поля аэрации
- 3 – Свалка
- 4 – Утечка газа

Измерения на открытой трассе



Одновременное детектирование содержания паров этилового спирта (сложная органическая молекула) и воды внутри движущегося автомобиля

Комплекс вертолетного базирования, разработанный в ИОФАН

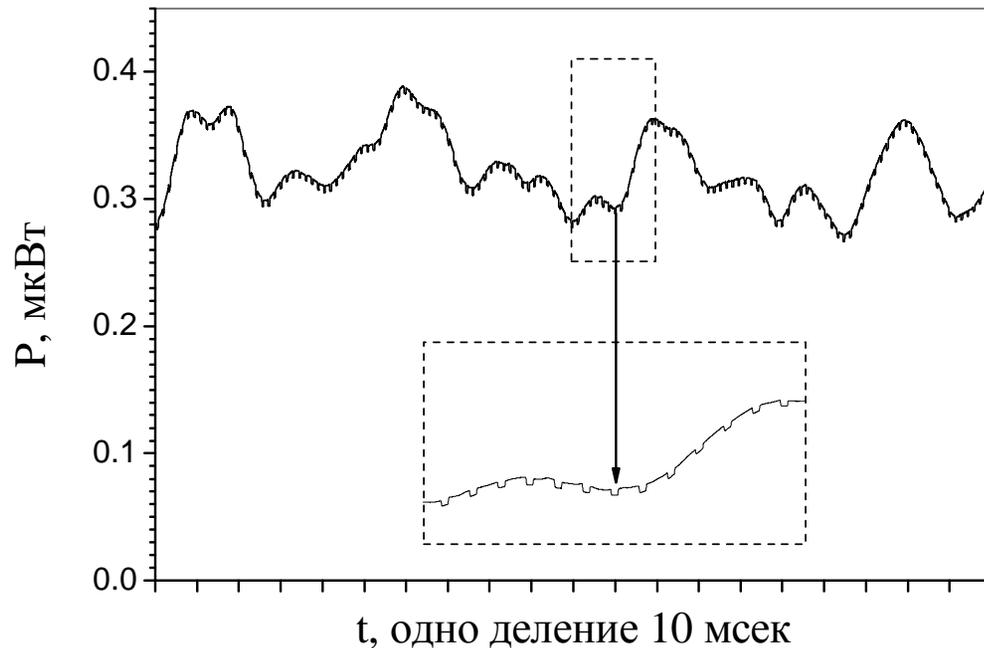


Тестовые полеты 2002-2003 годов



ДЛС на вертолете

Сложность работы такой системы связана с двумя обстоятельствами: малостью регистрируемого сигнала рассеянного поверхностью земли излучения ДЛ и наличием интенсивной внешней подсветки.

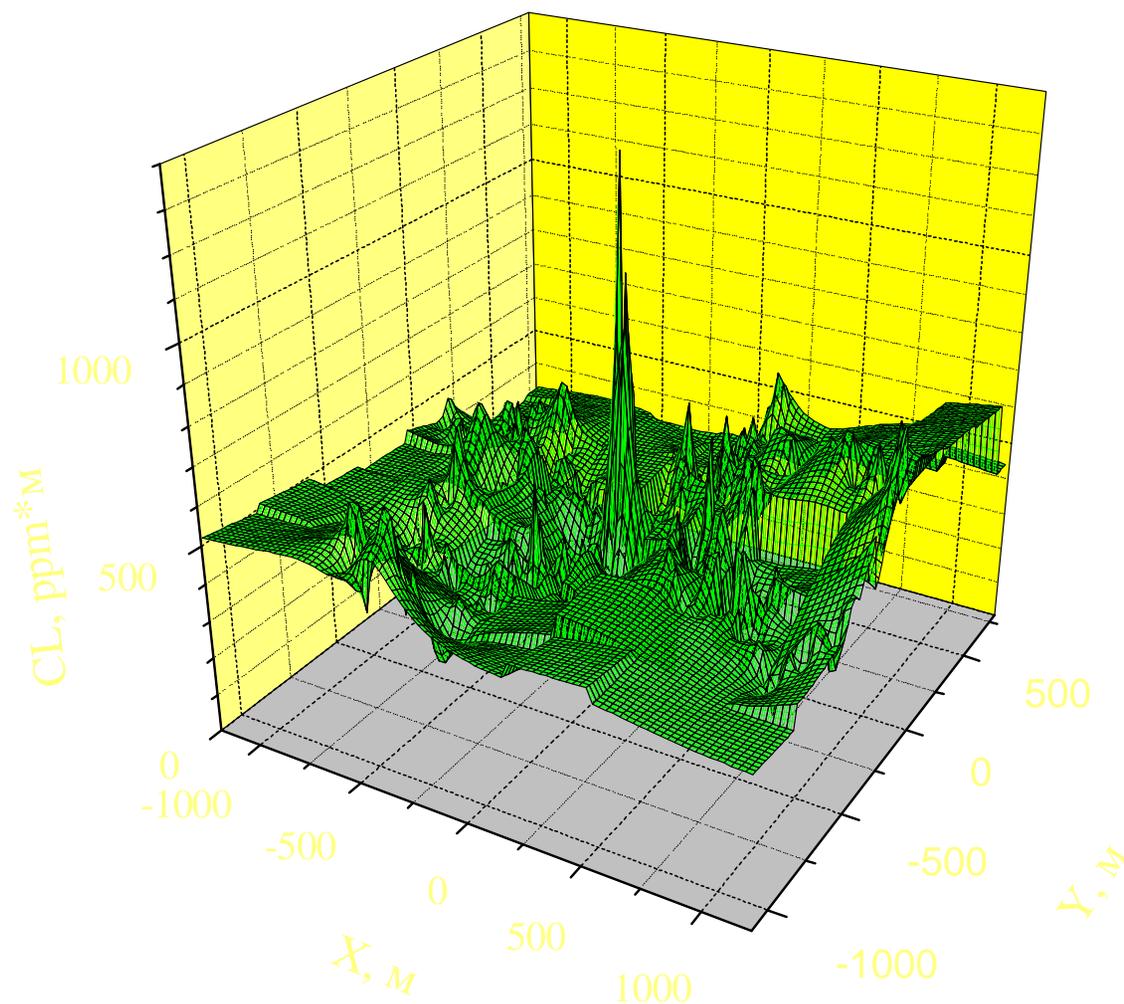


Пример регистрируемого сигнала. Прибор установлен на вертолете, высота полета 150 м, ось прибора направлена на земную поверхность, регистрируется рассеянное ею излучение ДЛ - маленькие импульсы на рисунке. Одновременно регистрируется рассеянное солнечное излучение. Медленные вариации подсветки связаны с изменением Альбеда подстилающей поверхности во время полета.

Малость сигнала. В приемную оптику попадает 10^{-6} часть излучения ДЛ (~ 10 нВт). Это потребовало оптимизации оптики. Ее эффективность от ДЛ до ФД 60 %. Оптимизированный ФД+ПУ. Чувствительность системы днем определялась дробовым шумом фототока подсветки. Подсветка устранена.

Итоговый NEP = 0.2 пВт.

Тестовый полет



Пример данных тестового полета, высота полета вертолета - 140 м.

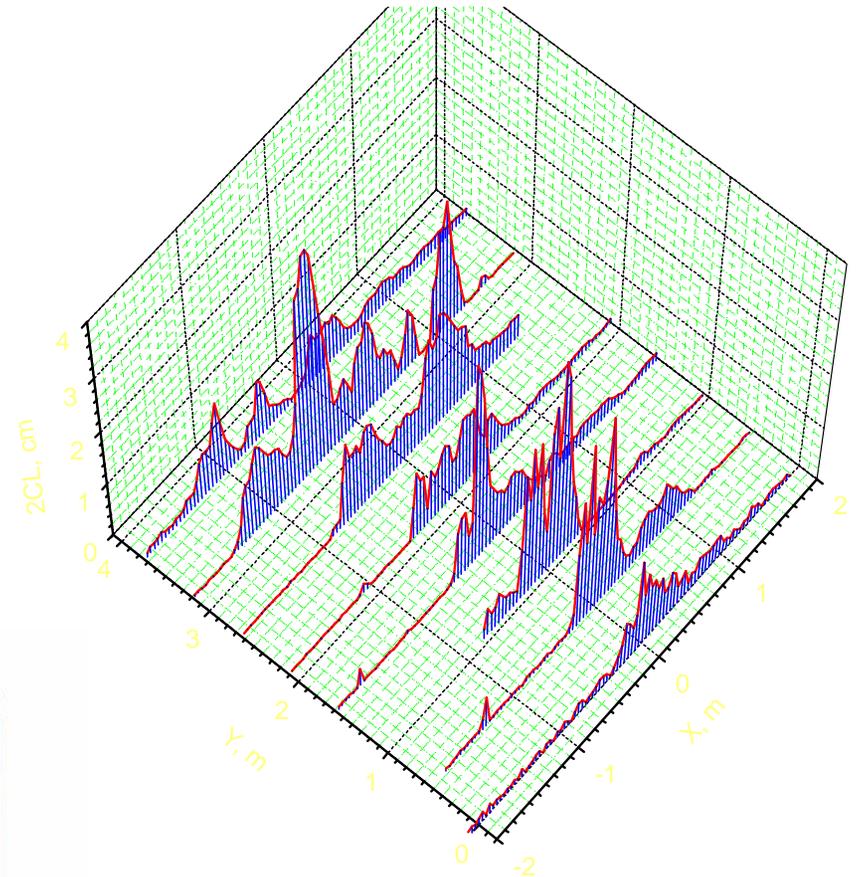
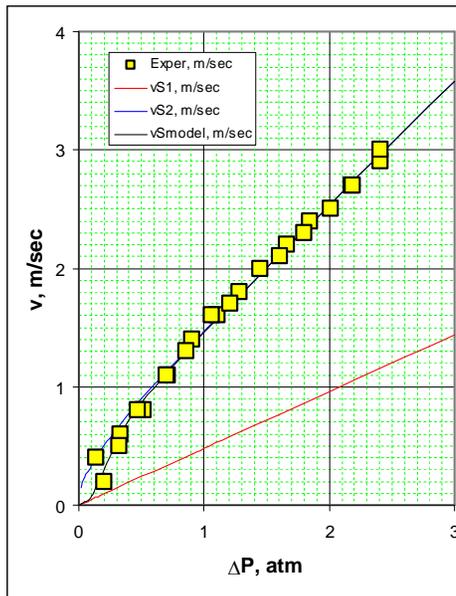
Прибор был оборудован системой GPS.

Детектирование утечки метана из газопровода низкого давления.

После обнаружения утечки вертолет совершил облет представляющего интерес участка.

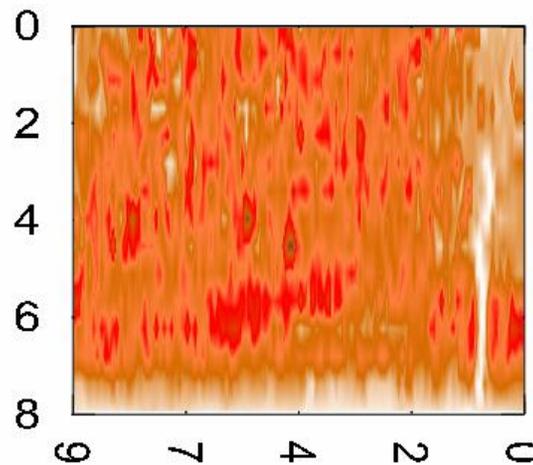
Однако, в этом эксперименте фиксировалось лишь место утечки, а для реальных применений нужно знать ее скорость. Понятно, что количественные измерения такого объекта вещь непростая.

Мострансгаз + ВНИИГАЗ+ИОФАН



Калиброванная
утечка газа.

Двухмерная
картинка
излучения ДЛ,
рассеянного
деревьями.



Сечения потока метана из
калиброванной утечки 1.2 л/сек.

**Найдены интегральные
характеристики потока,
позволяющие определить
объем утечки.**

Дистанционное детектирование ВВ

В настоящее время обнаружение взрывчатых веществ (ВВ) является крайне актуальной задачей. Огромное количество исследователей во всем мире работают в этом направлении. Однако, не только дистанционное но и неконтактное обнаружение ВВ остается нерешенной задачей [1, 2].

Впервые в мире реализовано дистанционное (более 100 м) обнаружение ВВ, основанное на новом подходе - детектировании продуктов их естественного распада [3].

Детектирование осуществлялось методами Диодной Лазерной Спектроскопии (ДЛС). Реализован фундаментальный предел чувствительности ДЛС, обусловленный квантовыми шумами диодного лазера, на 1 – 3 порядка превосходящий лучшие результаты, полученные к настоящему времени в мире. Достигнут уровень минимально-обнаружимой концентрации продуктов распада ВВ - 10^{-9} % объемных, что позволило в условиях полигона обнаружить образец ВВ в оболочке на расстоянии 120 м.

1. J.Steinfeld, J.Wormhoudt, Explosives detection: a challenge for physical chemistry, Annu.rev.Phys.Chem., 49, 203-232 (1998)
2. “Existing and potential standoff explosives detection techniques.”
<http://www.nap.edu/catalog/10998.html>
3. A.Nadezhdinskii, Ja.Ponurovskii, D.Stavrovskii, Non-contact detection of explosives by means of a Tunable Diode Laser Spectroscopy, Appl.Phys.B, B 90, 361–364 (2008).

Детектирование паров ВВ

Традиционно считается основным подходом по обнаружению ВВ

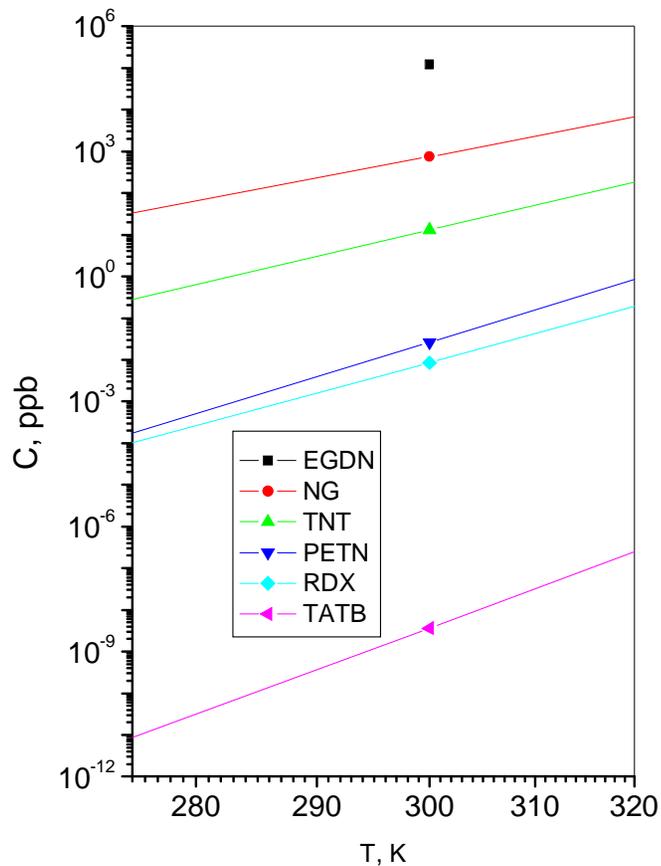
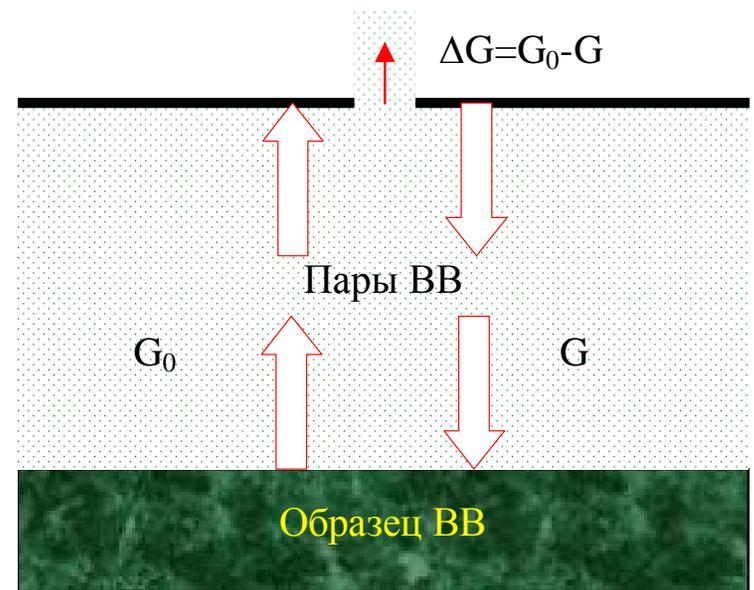


Схема формирования облака паров над образцом ВВ в оболочке



$$\frac{\partial N}{\partial t} = \pi D d N_0 = 10^5 \text{ мол / сек}$$

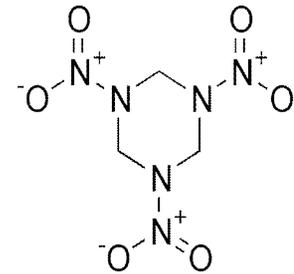
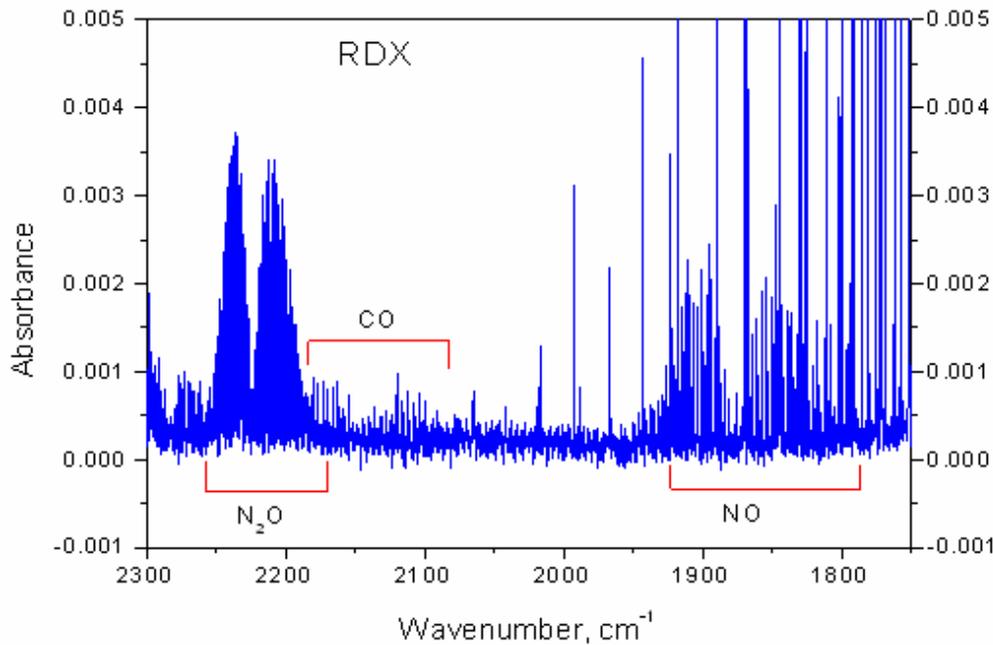
Скорость потока молекул, обусловленного их диффузией через отверстие в оболочке

Концентрация насыщенных паров ВВ

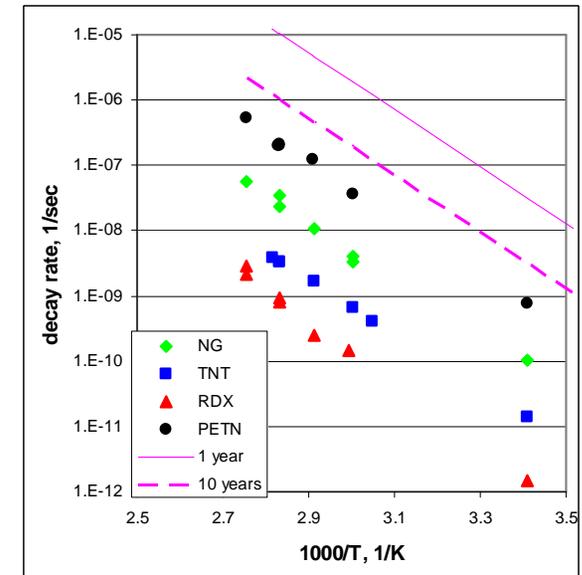
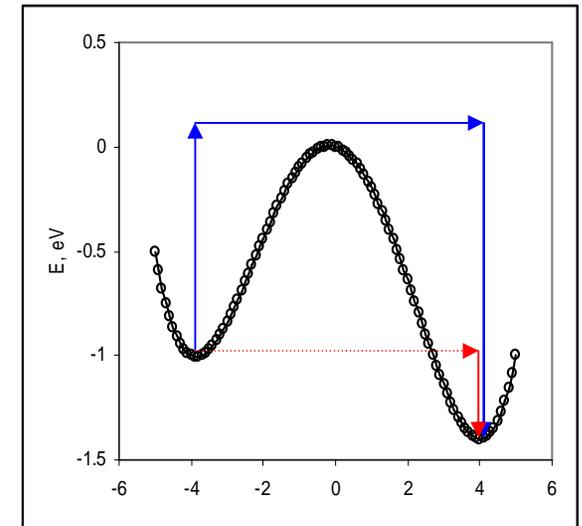
Такого потока обнаружить нельзя.
Что же чувствуют собаки?

Распад ВВ

Данный пункт является фундаментальным. Молекулы ВВ относятся к, так называемым, энергетическим веществам и являются метастабильными. Наиболее типичный период полураспада находится на уровне 1-10 лет. Природа этого эффекта связана с тем, что даже при низких температурах, меньших температуры разложения, в них происходят процессы естественного распада.



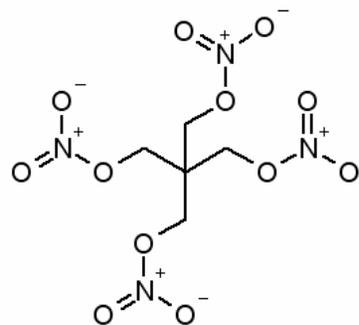
Структурная формула RDX



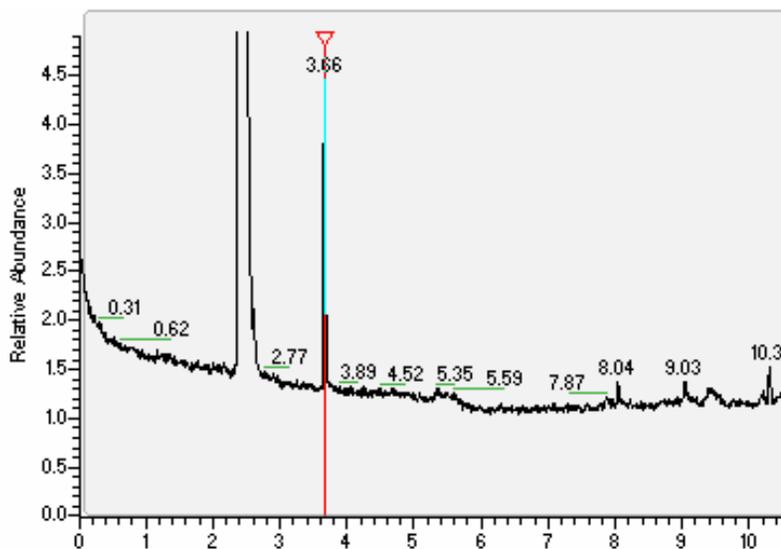
Фрагмент Фурье спектра продуктов распада RDX (гексаген).

Скорости выделения NO рядом ВВ. Энергия активации - 1 eV, соответствует квантово-химическим расчетам. Фиолетовые прямые скорости распада для 1 и 10 лет.

Продукты распада

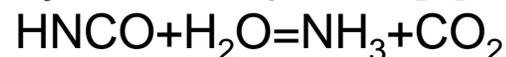


Структурная формула
PETN



Результаты экспериментов в Socorro, NM, USA. Хроматограмма образца №3 (Primacord на базе PETN). У всех исследованных образцов ВВ наблюдался пик на 3.7 мин (отмечен стрелкой).

Масс-спектр пика на 3.7 мин. Это изоциановая кислота - HNCO. Можно сделать вывод, что HNCO есть продукт вторичных химических реакций возможных продуктов распада ВВ - NO₂ или NO с материалом ВВ. Дальнейшая химия выглядит следующим образом [1]:

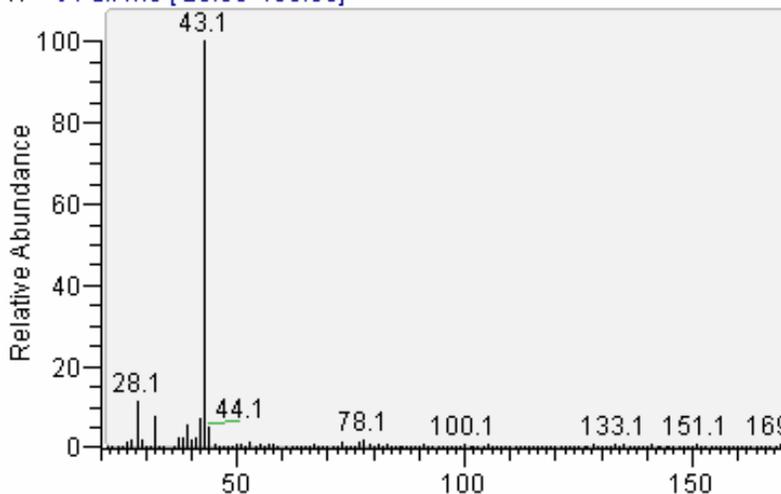


Т.о., аммиак есть маркер наличия ВВ. Отметим еще одну реакцию, важную для медицины:

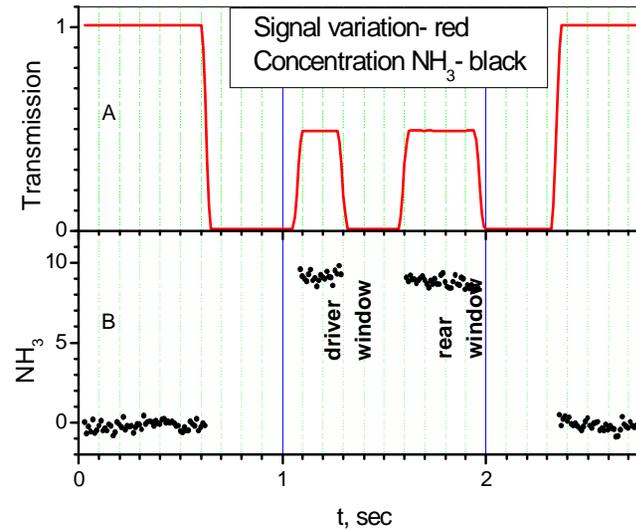


1. Fearon, Wm. Robt. And G.C. Dockeray, "A Note on the Hydrolysis of Cyanic Acid." *BioChem Journal*, November, 1925. <http://www.biochemj.org/bj/020/0013/0200013.pdf>

PETN_hs_60heat_1 #430 RT: 3.65 AV: 1 NL: 1.56E5
T: + c Full ms [20.00-400.00]



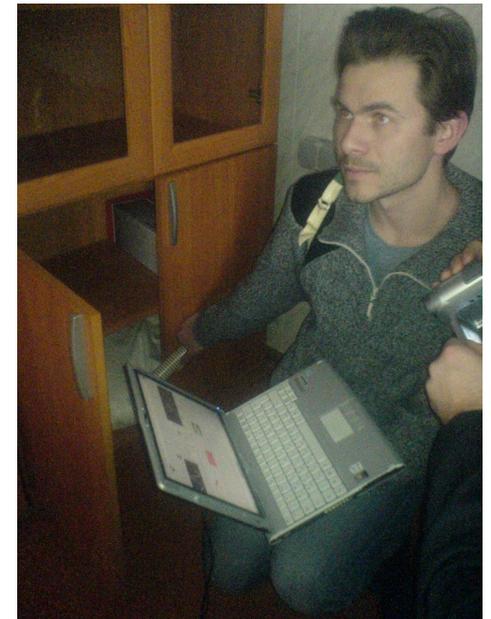
Дистанционное обнаружение ВВ



Дистанционное обнаружение присутствия имитатора ВВ (аммиачной селитры) внутри движущегося автомобиля. Москва 2007

Совместно с Canberra ABQ на полигоне SOCORRO ENERGETIC MATERIAL RESEARCH AND TEST CENTER (NM, USA) были произведены полевые испытания. Образец ВВ массой 200 кг в оболочке был обнаружен на расстоянии 120 м. Socorro 2007.

Проведены полевые испытания на базе ОМОН "Зубр". Фрязино 2007. Обнаружение закладки ВВ массой 2 кг.



ДЛС ИОФАН

А.Г.Березин

И.Е.Вязов

В.Я.Заславский

Л.В.Медведев

Я.Я.Понуровский

И.П.Попов

С.Г.Рудов

Д.Б.Ставровский

С.М.Чернин

Ю.П.Шаповалов

РНЦ «КИ»

Г.Ю.Григорьев

Ш.Ш.Набиев

НПО «Салют» НН

А.П.Катков

ИХВВ НН

П.Г.Сенников

ВНИИМ, С-П

Л.А.Конопелько

ИОА СО РАН

Ю.Н.Пономарев

«Канберра» (США)

Б.Бейкес, С.Каднер,

С.Краус, М.Ондрик,

Н.Петер

Rice Univ. (США)

F.Tittel

Брюкхевенская нац.

лаборатория (США)

У.Рахаджи, Дж.Джо

МАГАТЭ

М.Зендель,

А.Лебрун,

В.Рыжиков

Laser components (Ger)

Л.Мехольд