

XXIV Съезд по спектроскопии

Диодная лазерная спектроскопия: современное состояние и перспективы

А.И.Надеждинский

DLS
LAB

*Отдел ДЛС Института общей
физики им. А.М.Прохорова РАН*

Диодная лазерная спектроскопия

История ДЛС: Первые спектры молекул с помощью ДЛ были получены в 1969 (E.D.Hinkley). В нашей стране это произошло в 1976 практически одновременно: А.Д.Бритов (НИИПФ), Ю.А.Курицын (ИСАН) и А.И.Надеждинский (ФИАН) после появления у нас ДЛ среднего ИК диапазона (И.И.Засавицкий).

ДЛС в мире: с 1995 - международная конференция по ДЛС, сопредседатели A.W.Mantz, А.И.Надеждинский.

Последняя #7 - TDLS 2009, Zermatt, Swiss.

Рабочая группа МАГАТЭ по внедрению методов ДЛС в системы гарантий МАГАТЭ. Последнее ежегодное заседание - июль 2009, Zermatt, Swiss.

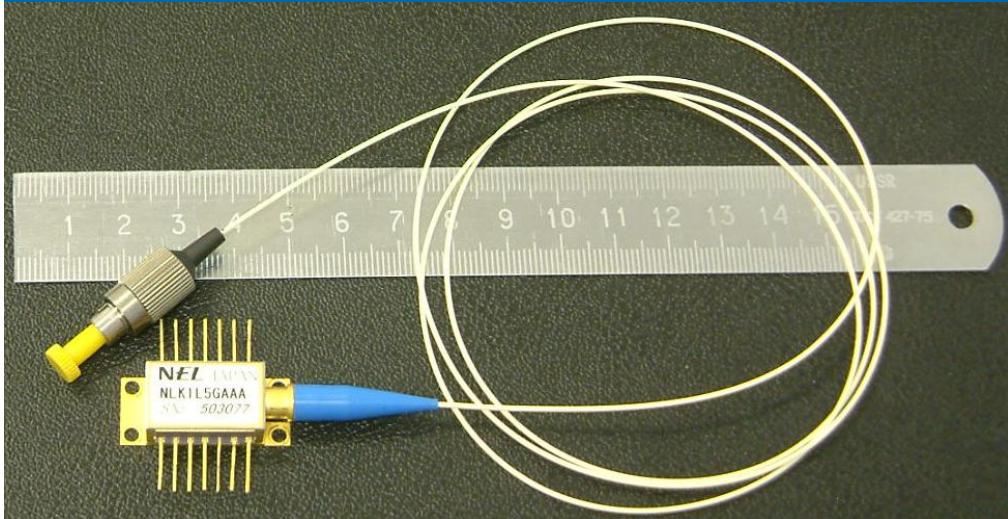
ДЛС в России: 1987 – 1995 Общемосковский, а с 2004 - Общероссийский семинар по ДЛС им. А.М.Прохорова, руководитель – А.И.Надеждинский, #13 - 4 марта 2010 здесь.

Диодная лазерная спектроскопия

ДЛС в традиционных областях спектроскопии:

- измерение частот переходов
- измерение интенсивности спектральных линий
- столкновительные уширения и сдвиги, контур линии
- *аналитические и диагностические применения поэтому основное внимание шумам и точности*

Диодный лазер



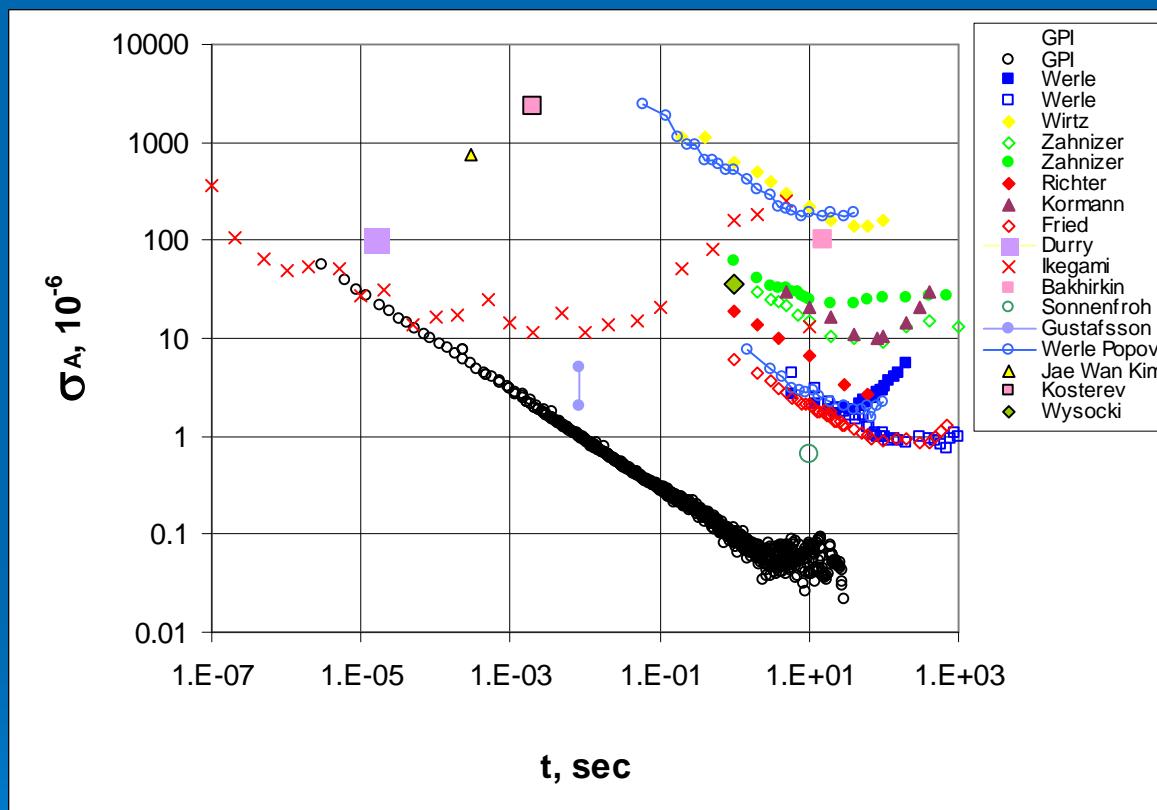
Внешний вид ДЛ с волоконным выводом излучения.
Гарантийный срок службы современных ДЛ - 60 лет.

В настоящее время практически каждый человек имеет опыт работы с диодными лазерами. Лазерная указка содержит внутри маленький чип ДЛ (характерный размер $\sim 100 \mu$). Для того, чтобы привести ДЛ в действие, нужно просто подсоединить его к батарейке. Для регистрации спектров необходимо реализовать сканирование частоты ДЛ, что обеспечивается с помощью изменения тока накачки.

Вроде все просто, но для того, чтобы достичь предельных возможностей надо хорошо знать физику ДЛ.

Что есть в мире

Отдел ДЛС ИОФАН в настоящее время занимает доминирующее положение в данном направлении исследований не только в нашей стране, но и в мире.



Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока от времени усреднения. Показаны лучшие результаты, полученные в мире к настоящему времени.

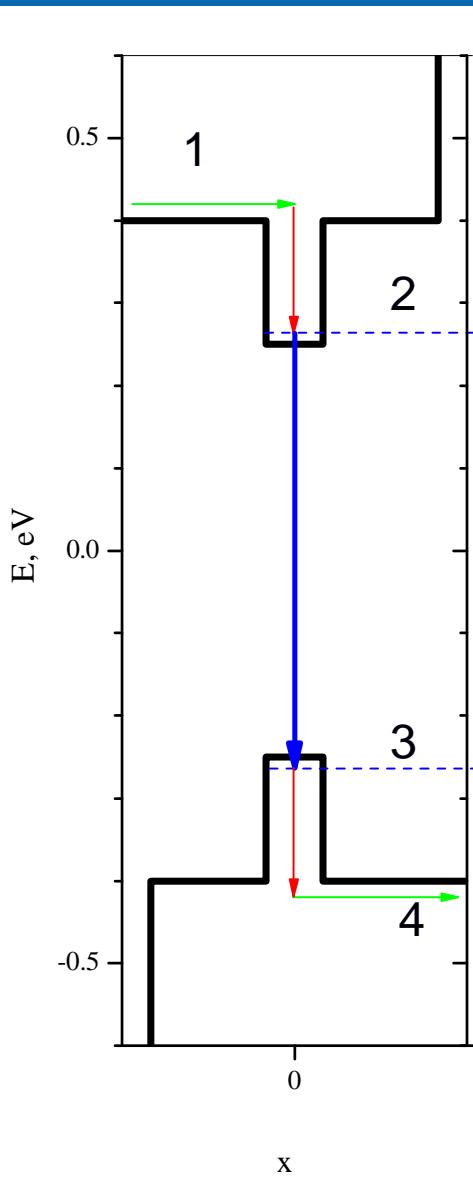
Все уступают нашим результатам 1 - 4 порядка. Почему?
Незнание законов физики никого не освобождает от необходимости следования им.

Область ДЛС

Область диодной лазерной спектроскопии в нашем понимании:

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

Диодный лазер



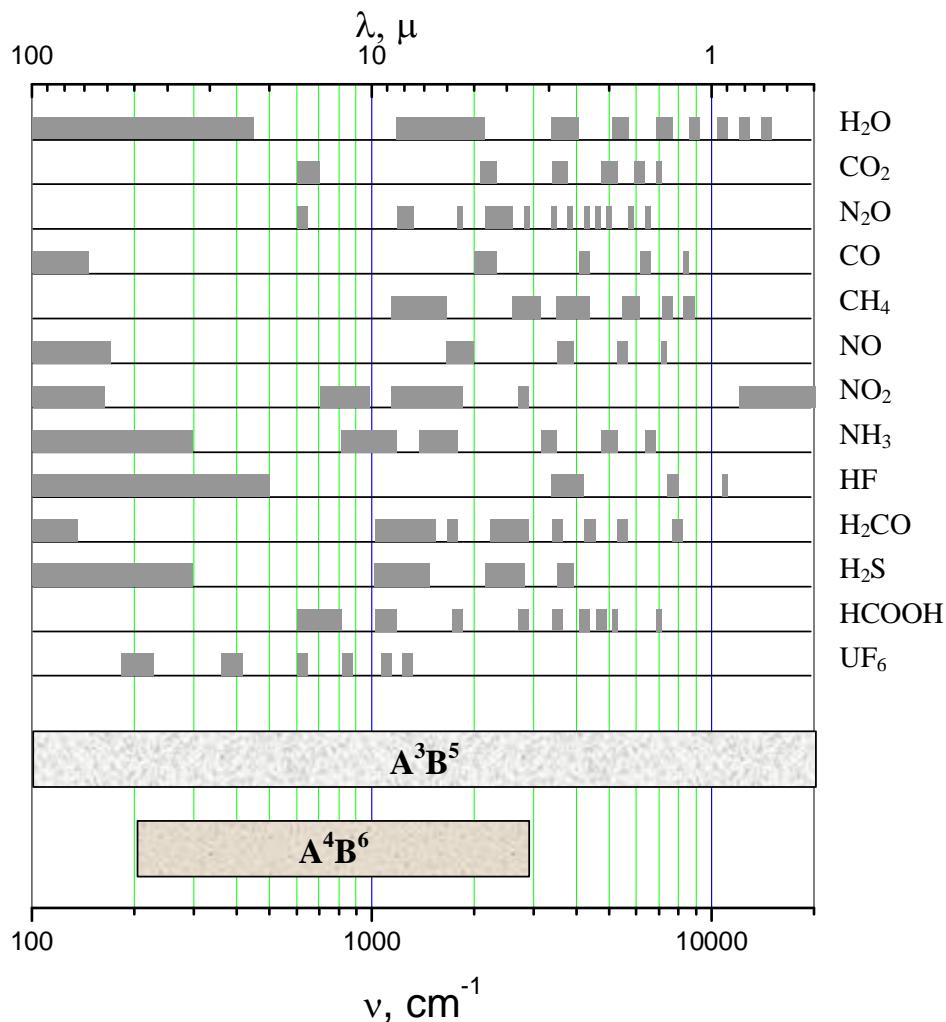
Энергетическая диаграмма и принцип работы ДЛ.

Накачка осуществляется прямой инжекцией электронов (высокая эффективность) в зону проводимости. Релаксация 1-2 в квантовой яме, излучение 2-3, релаксация 3-4 и уход через валентную зону.

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. В современных ДЛ расстояния между уровнями 1-2 и 3-4 (красный) находятся в резонансе с энергией оптических фононов, что обеспечивает времена релаксации на уровне 0.1 псек и низкие пороговые токи \sim мА.

Частота генерации (2-3 синий) может быть сделана любой.

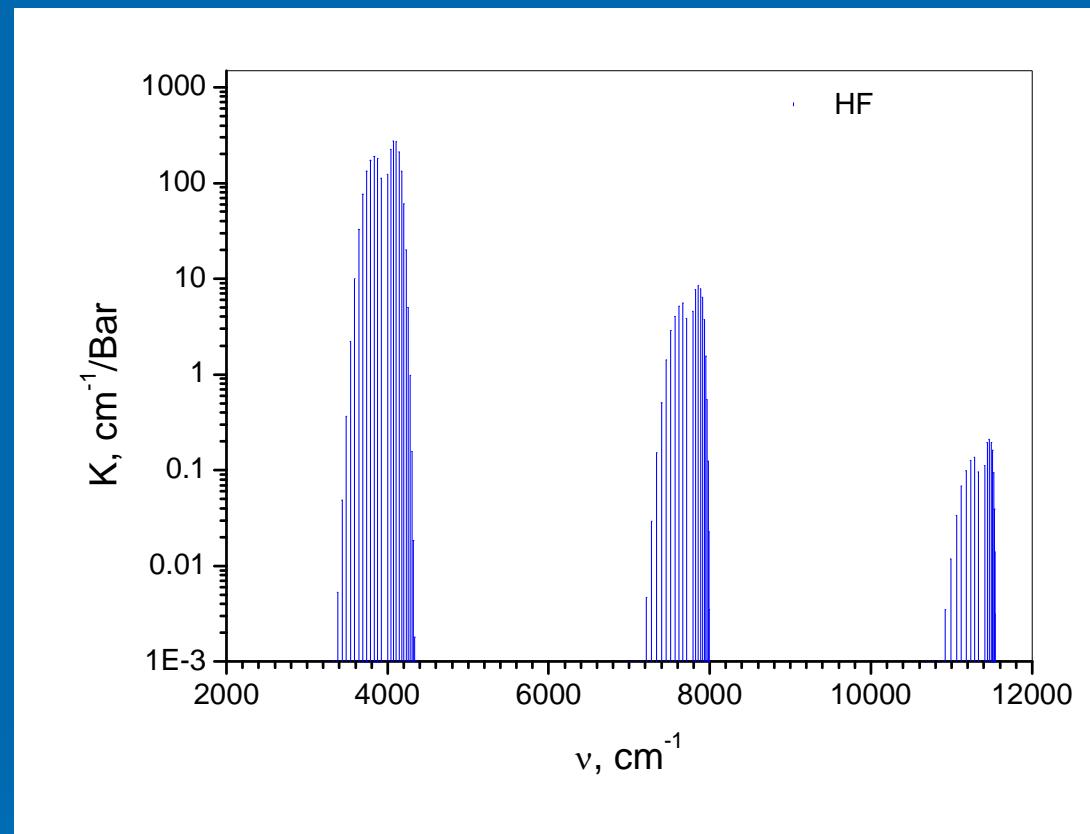
Диодные лазеры



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

Где работать?

Традиционный подход:
работать надо там, где
сигнал (поглощение) больше
– фундаментальные полосы
в среднем ИК.

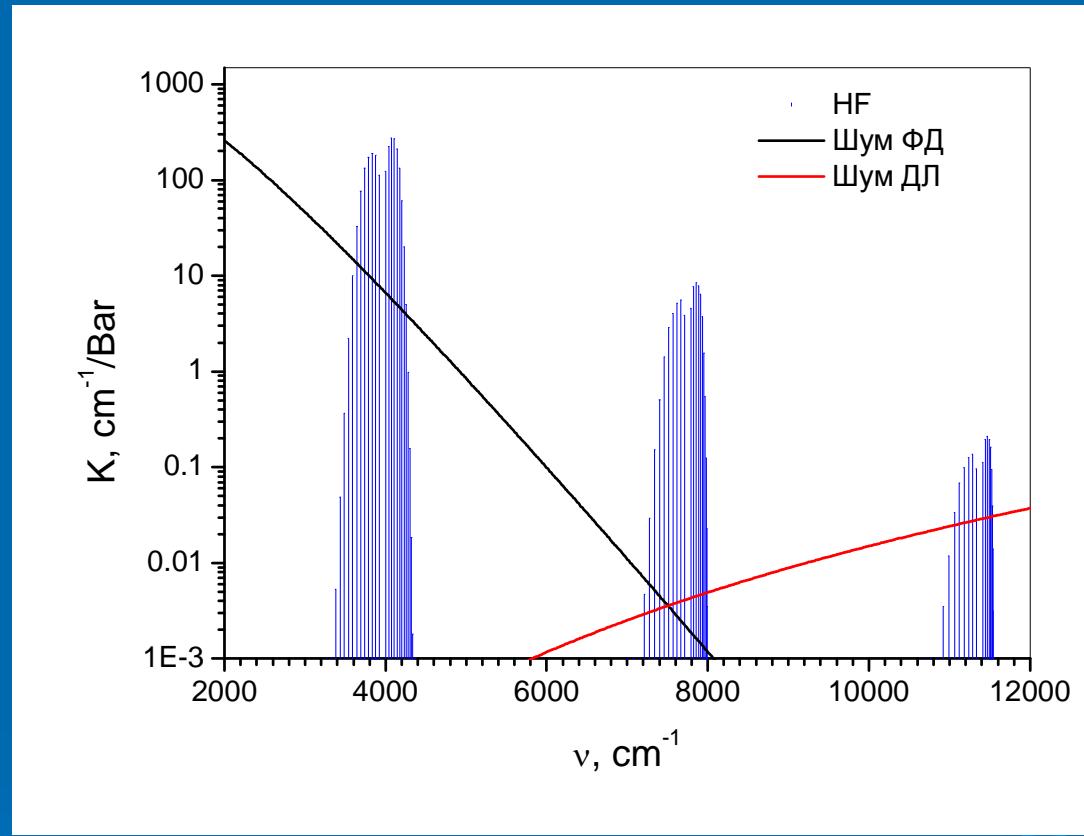


Где работать?

Ответ неправильный.

Правильный ответ: работать надо там, где отношение сигнал/шум максимально.

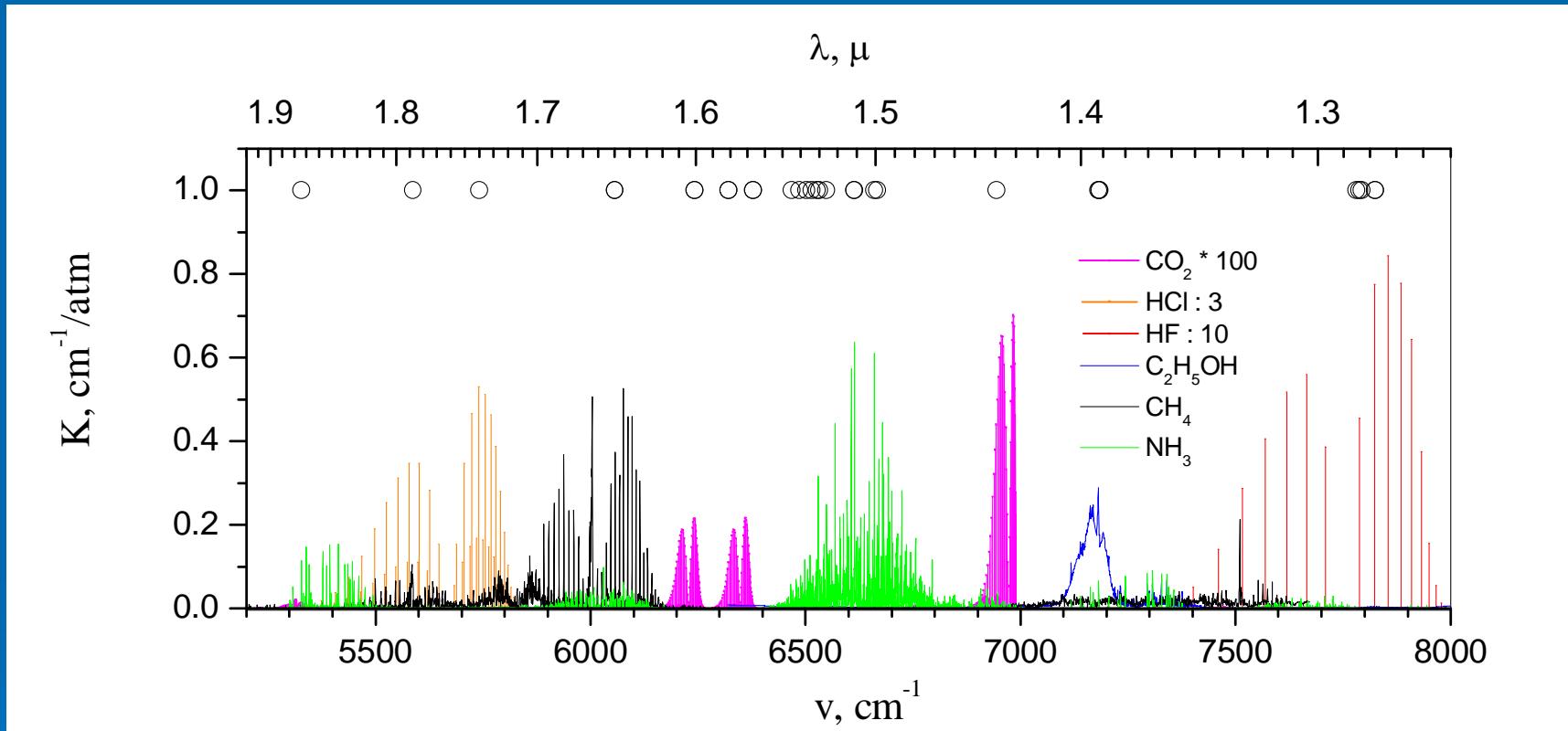
Шумы в ДЛС определяются шумами ФД (ограничение фоном - черный) и ДЛ (квантовые шумы - красный).



Для детектирования полос поглощения водородных связей молекул оптимальным является ближний ИК, где расположен обертон.

Преимущество в S/N в ближнем ИК по сравнению со средним ИК может достигать 200 (HF).

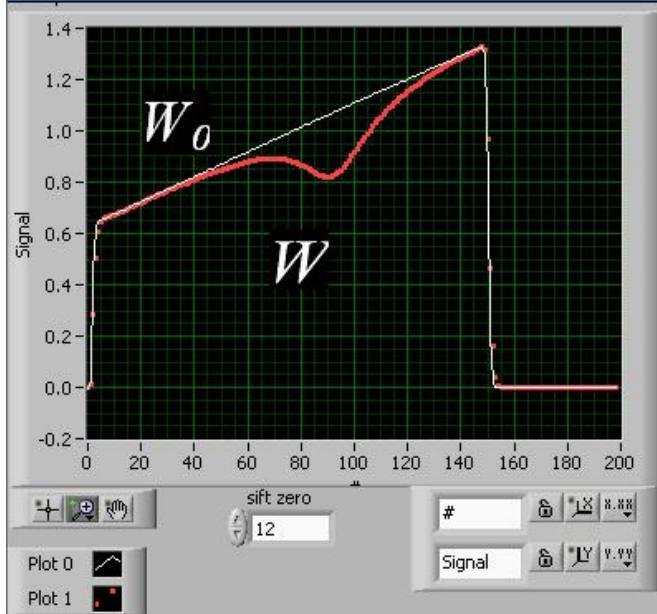
Диодные лазеры и спектры молекул в ближнем ИК диапазоне



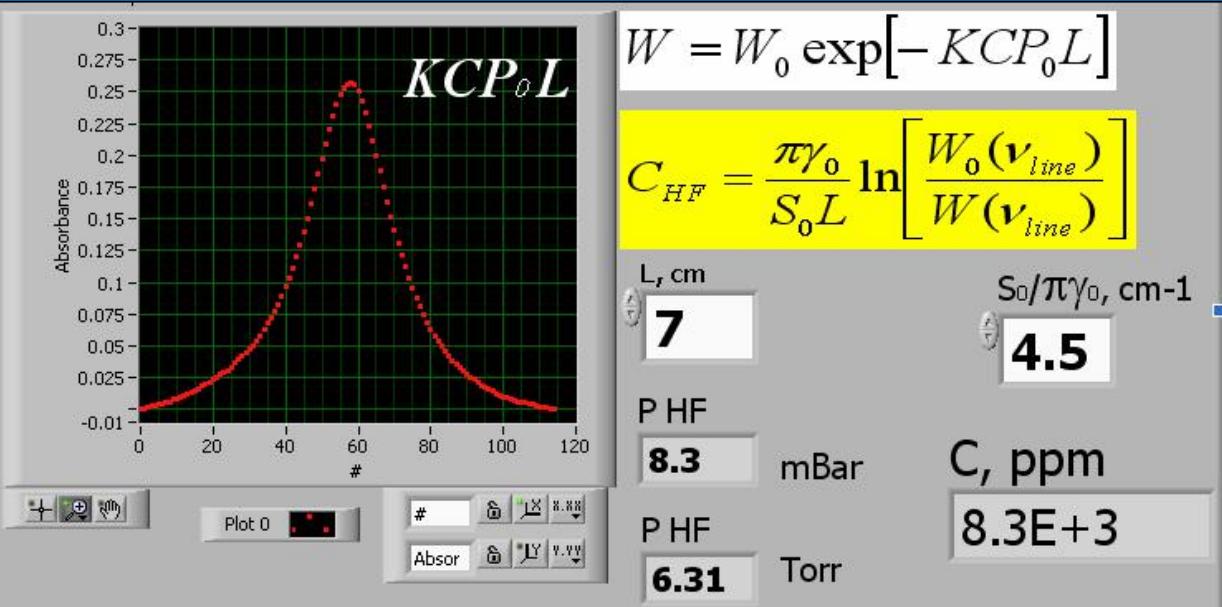
Практически все молекулы имеют полосы поглощения между 1 и 2 μ (ближний ИК). Расположенные в этом спектральном диапазоне обертона являются характеристическими для связей С-Н, Н-Н, О-Н и т.д. Здесь же работают выпускаемые промышленностью диодные лазеры (срок службы – 60 лет). Кружки описывают линейку ДЛ, имеющуюся в отделе ДЛС. Для практических применений важно то, что этот диапазон безопасен для глаз.

Принцип работы в ДЛС

Форма регистрируемого сигнала без и при наличии поглощения молекулы HF.



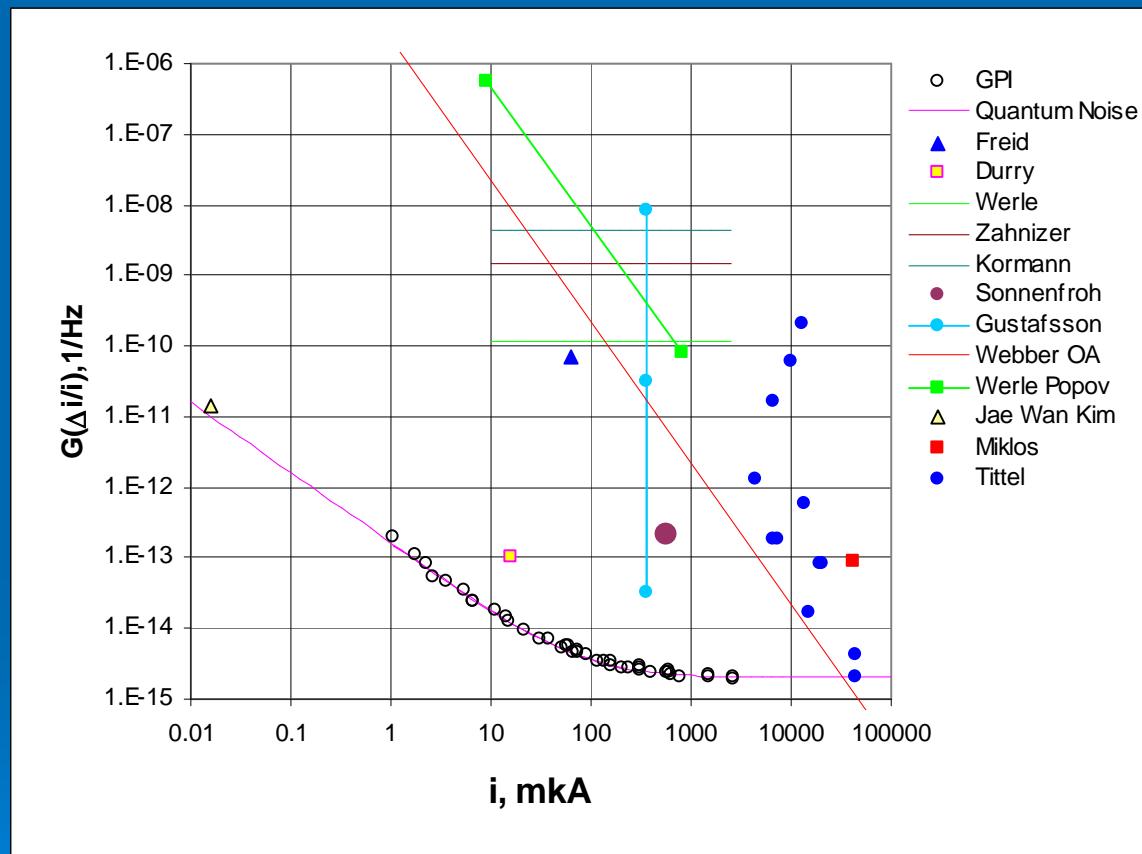
Спектр поглощения молекулы HF ($L = 7 \text{ cm}$, $P_0 = 1 \text{ Bar}$), что позволяет определить ее парциальное давление.



- 1. ДЛС является первичным стандартом при измерении состава газовых смесей.**
- 2. Шумы и помехи регистрируемого сигнала определяют уровень предельно обнаружимой концентрации детектируемой молекулы.**

Что есть в мире

Зависимость спектральной плотности относительных шумов фототока от его величины.



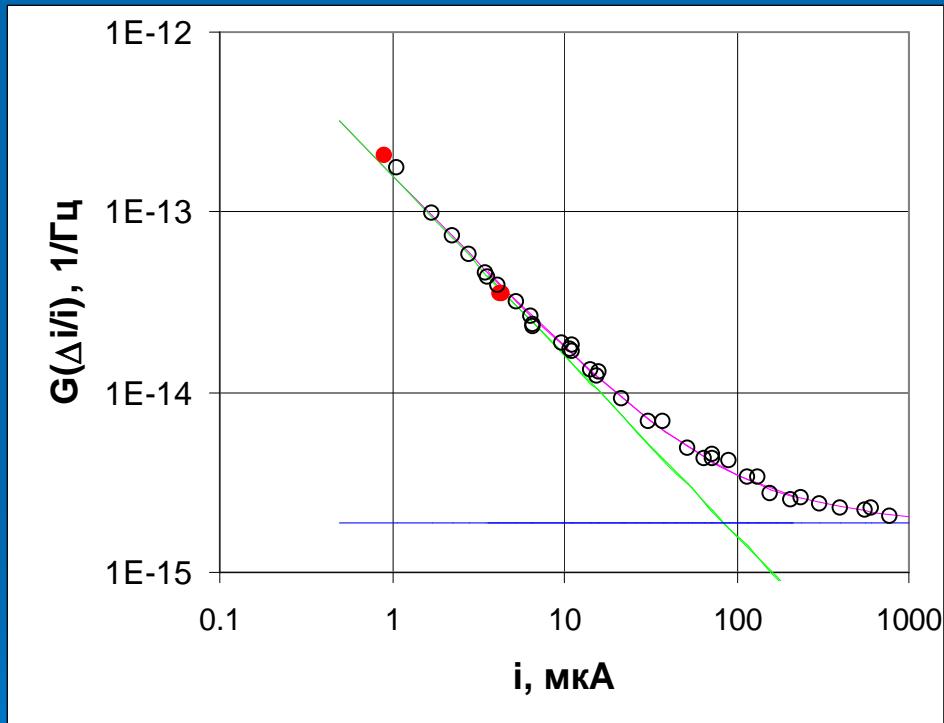
Приведены данные работ, в которых получены наилучшие результаты, известные к настоящему времени.

**Все уступают нашим
результатам 1 - 5
порядков.**

**Линия “Quantum Noise” описывает фундаментальный
предел, обусловленный квантовой природой
электронов и фотонов.**

Фундаментальный предел ДЛС

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



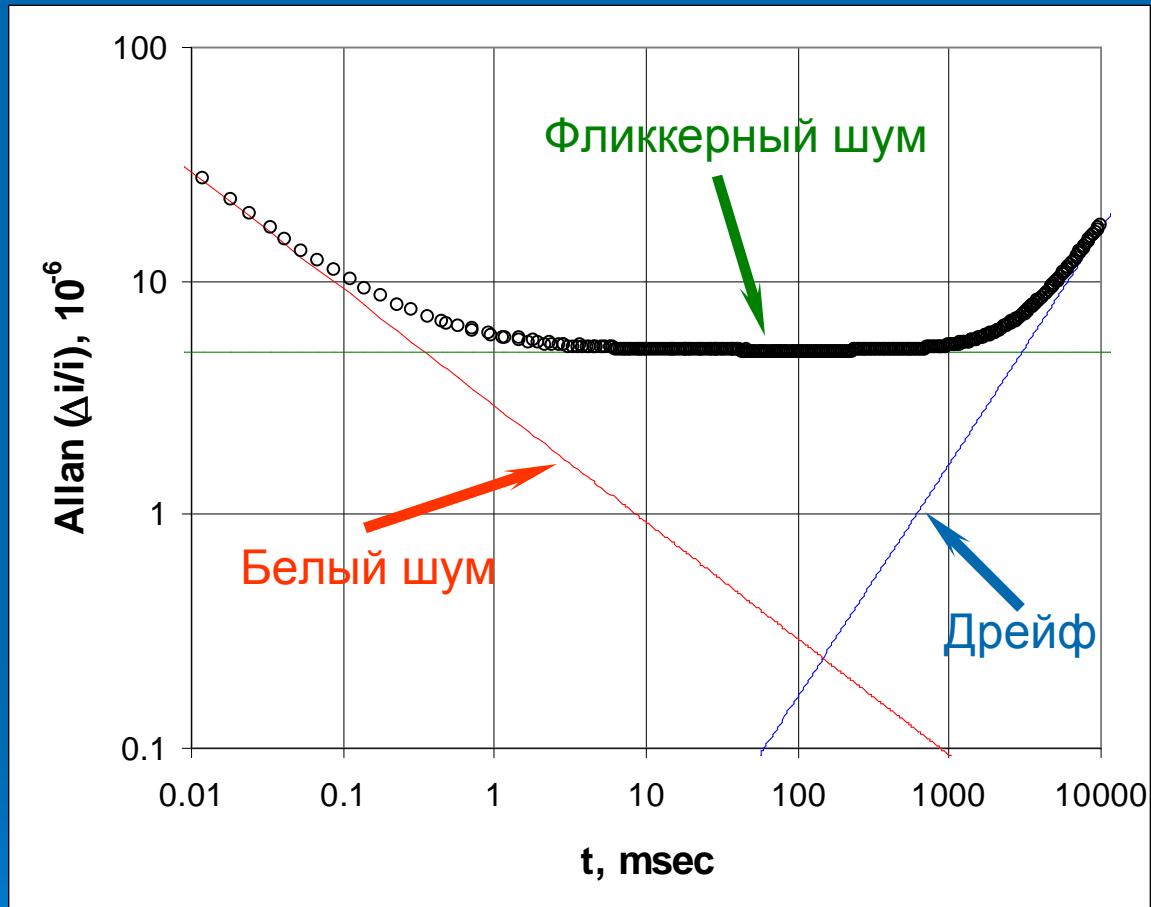
Дискретность фототока приводит к дробовому шуму, спектральная плотность которого равна $-e/i$ (зеленая прямая). Квантовая природа света связана со вторичным квантованиям, результатом которого является спонтанное излучение. Шумы спонтанного излучения (синяя прямая) определяют шумы ДЛС для фототока более 100 мкА.

Эта величина составляет 0.5 % от всего излучения ДЛ!!!

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

Типы шумов в ДЛС

Для дальнейшего улучшения чувствительности необходимо усреднение.



Зависимость отклонения Аллана относительных шумов фототока от времени усреднения и основные типы шумов.

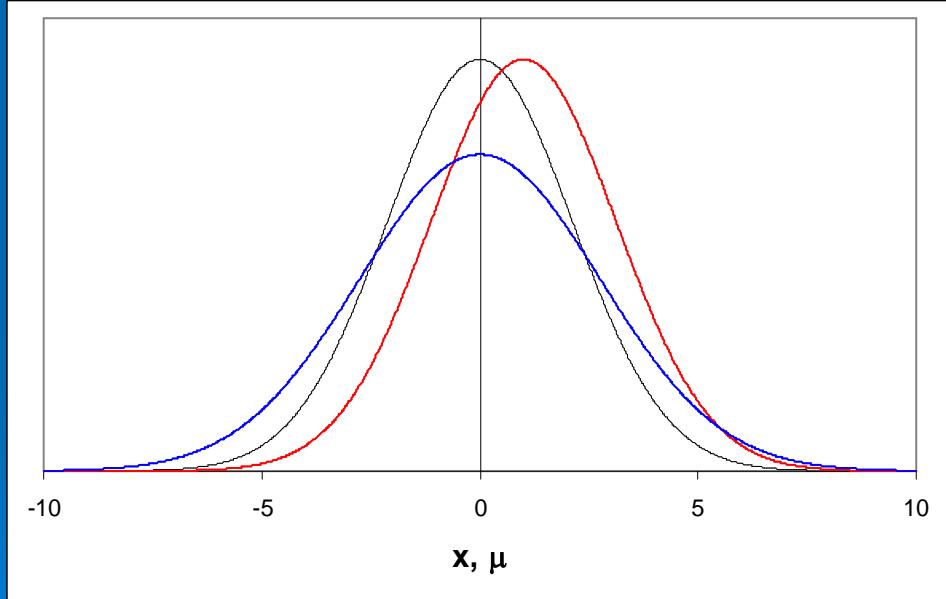
Фундаментальные шумы, лимитирующие предельные возможности ДЛС, можно разбить на три типа.

1. Белый шум (красная прямая) – здесь достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ.
2. Фликкерные шумы (зеленая прямая).
3. Дрейф (синяя прямая).

Чувствительность ограничена фликкерным шумом и дрейфом.

Фликкерные шумы ближнего поля

Флуктуации плотности тока накачки (электрон – частица) в сочетании с процессами корреляции их появления в активной области ДЛ (нелинейность) приводят к весьма характерным фликкерным шумам излучения ДЛ - изменению формы ближнего поля излучения ДЛ, при сохранении его интеграла.



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

D характеризует ширину распределения ближнего поля излучения ДЛ.

Δx - пространственный сдвиг функции распределения ближнего поля (красная кривая), а ΔD – изменение ширины этой функции (синяя кривая).

Фликкерные шумы дальнего поля

Дальнее поле излучения ДЛ есть Фурье образ его ближнего поля:

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

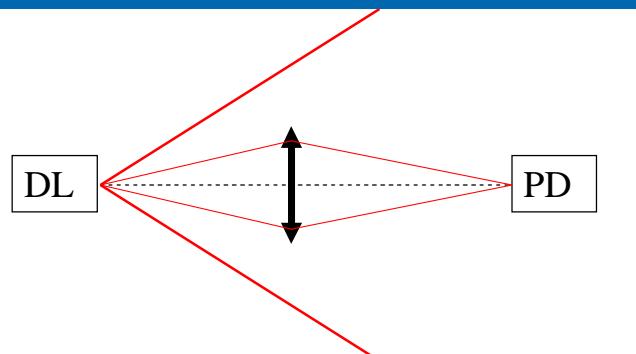
Используя рассмотренную модель ближнего поля, можно рассчитать дальнее поле ДЛ с учетом фликкерных шумов, обусловленных дискретностью тока накачки.

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

Здесь первый сомножитель описывает шумы интенсивности, а второй – шумы фазы (частоты).

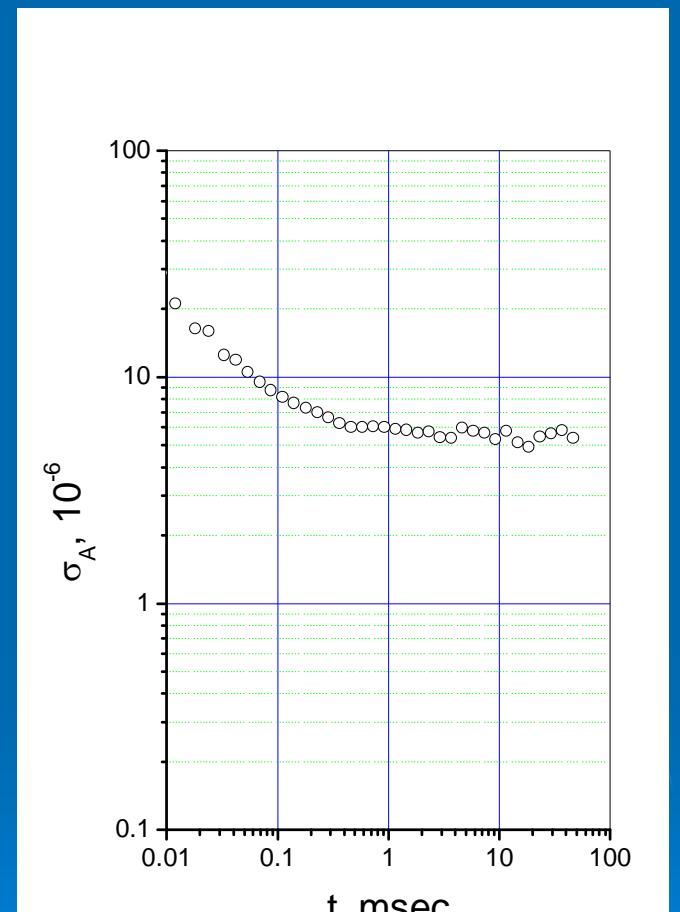
Видно, что рассматриваемый механизм шума имеет одно фундаментальное свойство: существует направление в диаграмме излучения ДЛ, для которого вклад фликкерного шума обращается в 0.

Устранение Фликкерного шума

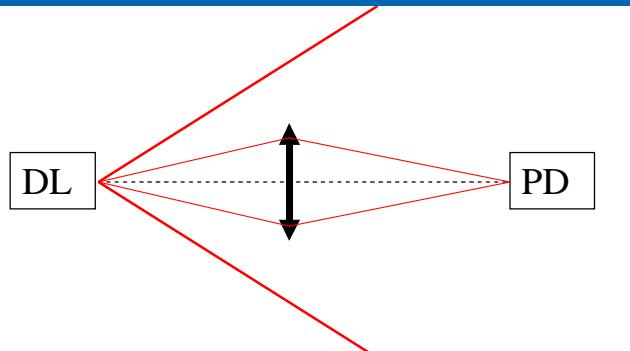


На ФД попадает только часть излучения, что приводит к Фликкерному шуму (чёрные кружки).

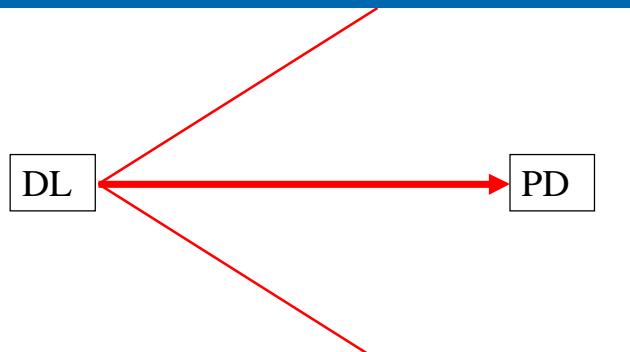
Традиционная схема эксперимента: излучение ДЛ фокусируется на ФД.



Устранение Фликкерного шума



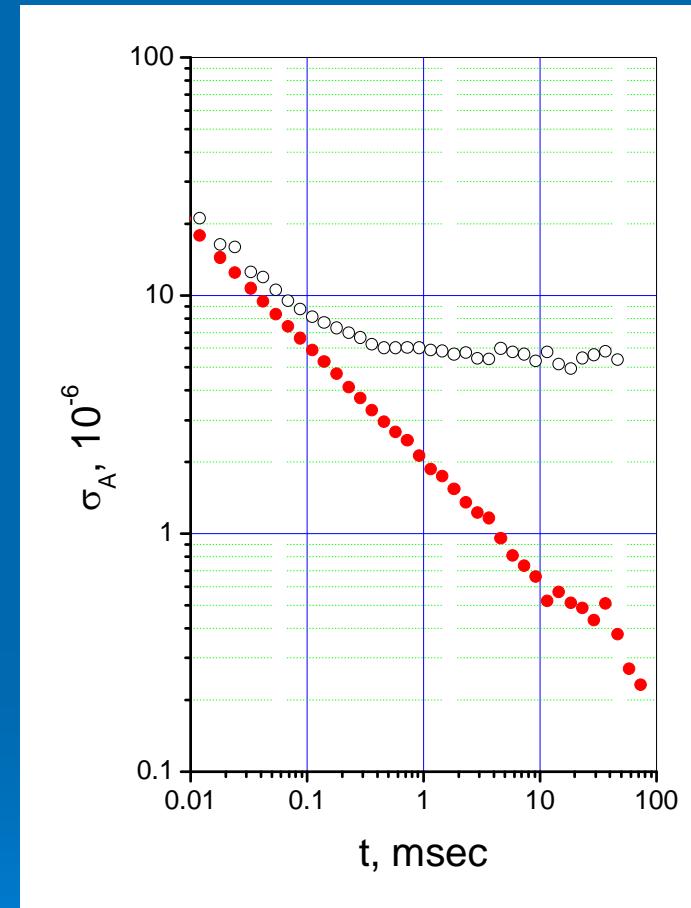
Традиционная схема эксперимента: излучение ДЛ фокусируется на ФД.



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

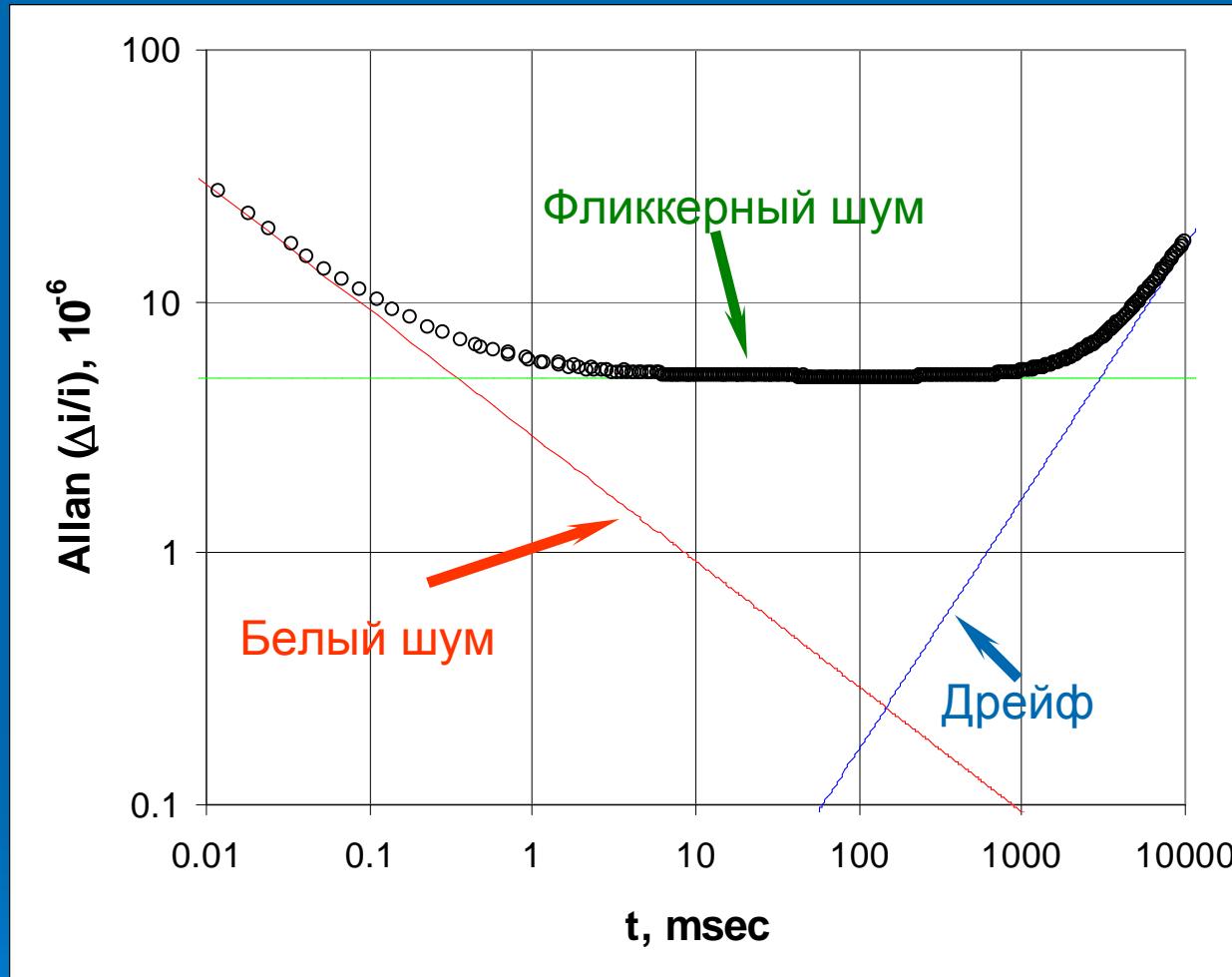
На ФД попадает только часть излучения, что приводит к Фликкерному шуму (черные кружки).

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 флюктуациями плотности тока накачки (дискретность тока накачки).

Устранение фликкерного шума

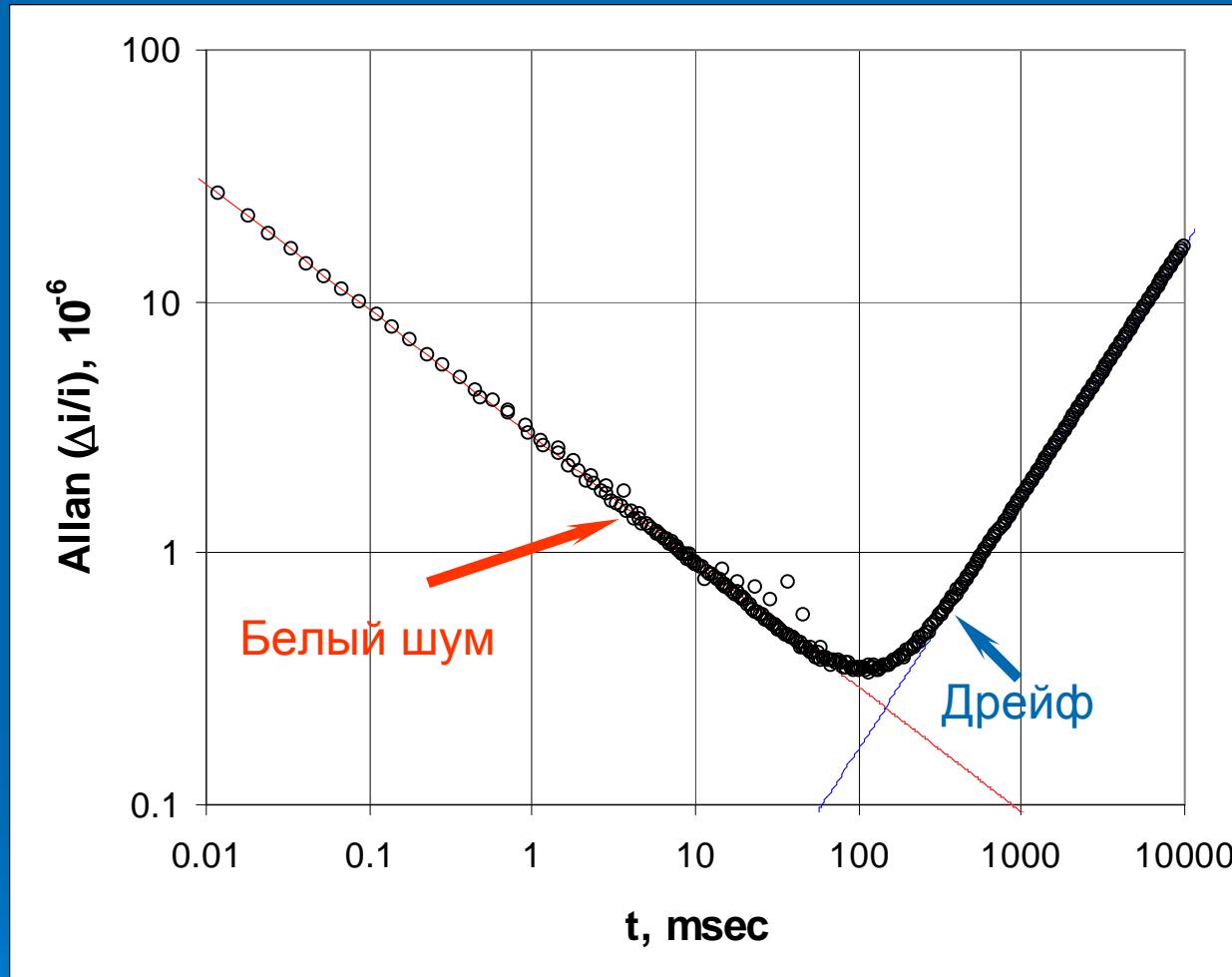


Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

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

Понимание физических процессов фликкерного шума позволяет устраниить его влияние.

Устранение Фликкерного шума

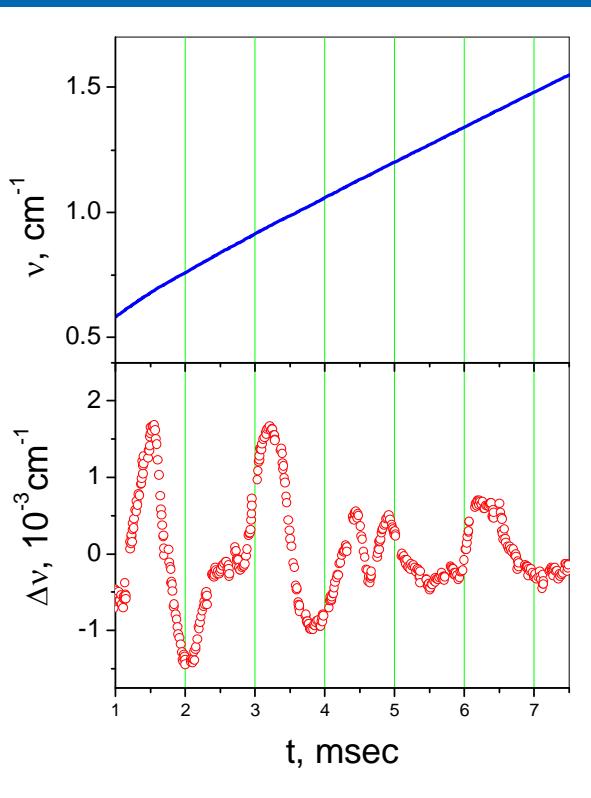


Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

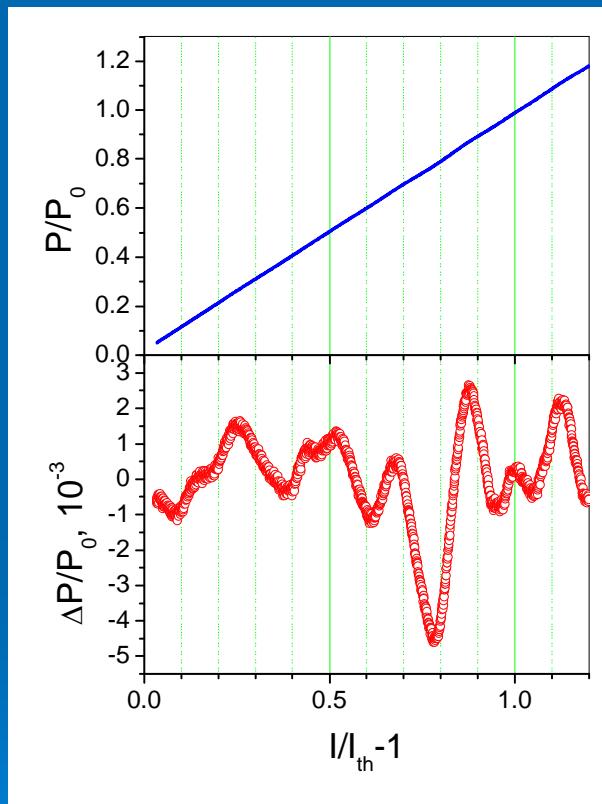
Для белого шума достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ.
Фликкерный шум устранен.
Чувствительность ограничена дрейфом.
Понимание физических процессов дрейфа, как это будет показано, позволяет устраниить его влияние.

Базовая линия

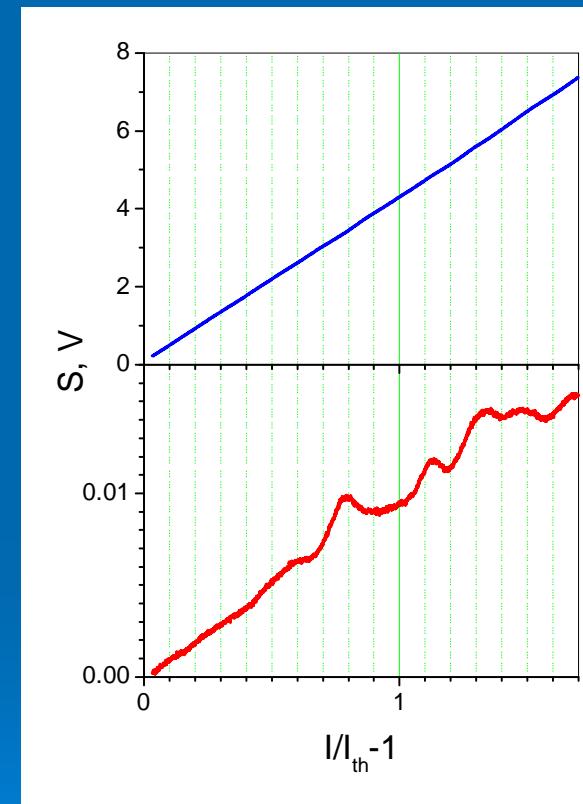
Взаимодействие стоячей эл.-маг. волны с неоднородностями в активной зоне ДЛ приводит к небольшим вариациям всех его параметров: частоты и мощности излучения, структуры ближнего и дальнего поля - “базовая линия”.



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



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



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

Механизмы образования базовой линии

Природа базовой линии связана с взаимодействием когерентного излучения ДЛ с неоднородностями внутри самого ДЛ и в оптической схеме системы на основе ДЛ. В настоящее время идентифицировано 8 механизмов образования базовой линии [5]

В1 – Неоднородность проводимости активной области ДЛ.

B2 – Флуктуации плотности тока накачки ДЛ.

- В3 – Рассеяние излучения ДЛ внутри его активной области.
- В4 – Рассеяние излучения внутри модуля ДЛ.
- В5 – Оболочечные моды волоконного световода.
- В6 – Оптическая обратная связь.
- В7 – Интерференция, обусловленная отражениями и рассеяниями в оптической схеме ДЛС.
- В8 – Рассеяние внутри волокна.

[5] Alexander Nadezhdinskii, Baseline in TDLS: investigation and suppression, in “Abstracts of papers of 7th International conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy”, Zermatt, Switzerland, 2009, p.75.

Природа базовой линии В2

Дискретность тока накачки;

Флуктуация плотности тока накачки;

Флуктуация рассеиваемой мощности в активной области ДЛ;

Тепловая диффузия;

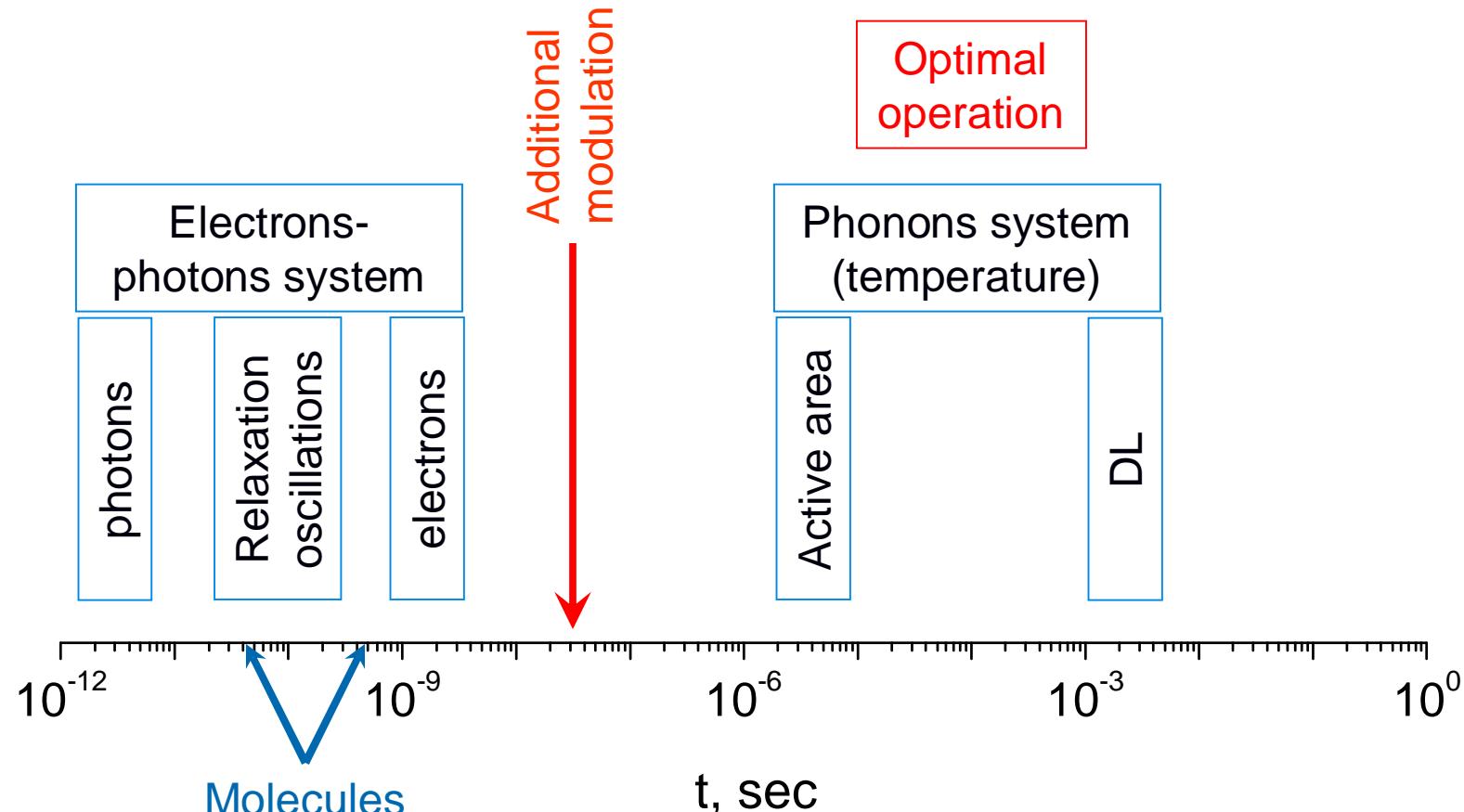
Неоднородное распределение температуры в активной области ДЛ;

Модуляция плотности тока накачки, обусловленная неоднородностью температуры в активной области ДЛ;

Описанный выше механизм приводит к появлению неоднородностей всех параметров ДЛ в его активной области, медленно эволюционирующих во времени. Взаимодействие стоячей волны эл.-маг. поля с этими неоднородностями приводит к небольшим вариациям всех его параметров частоты и мощности излучения, структуре ближнего и дальнего поля (**“базовая линия”**).

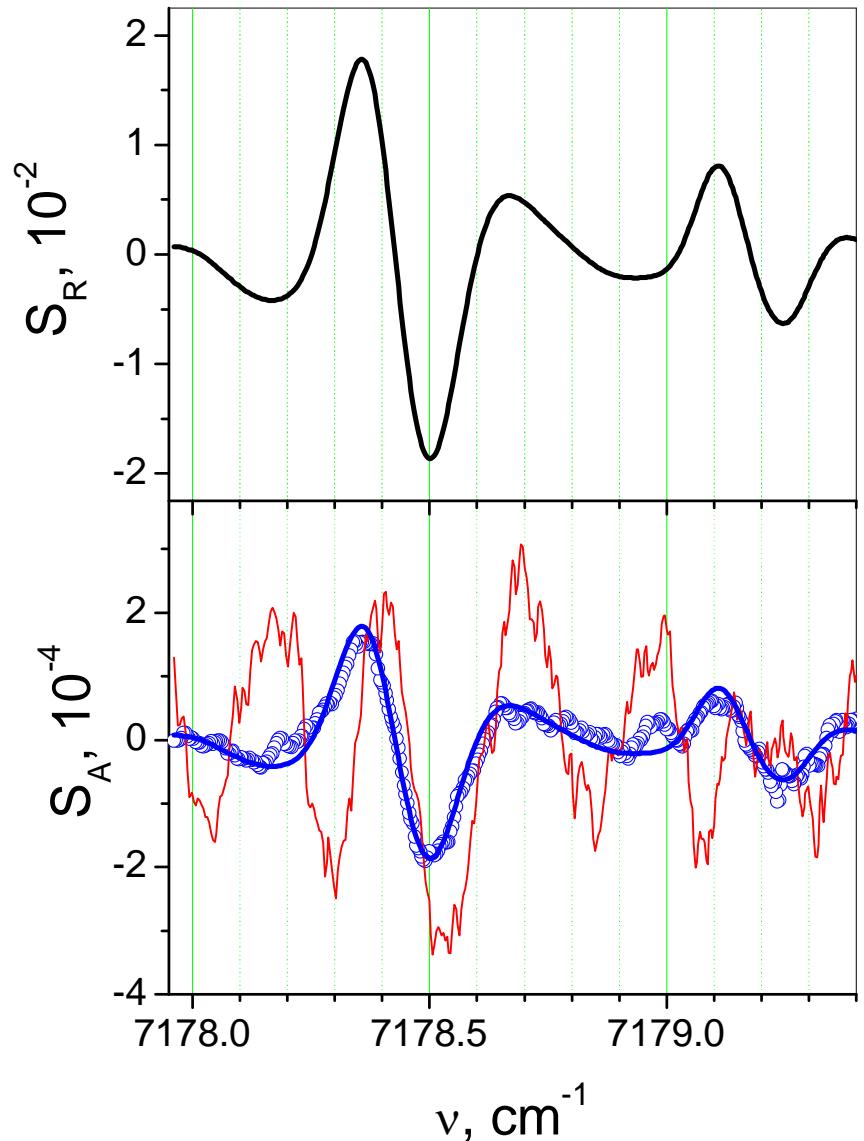
Другими словами, базовая линия В2 есть результат взаимного воздействия трех подсистем ДЛ: электронов, фотонов и фононов.

Подавление базовой линии В2



Базовая линия В2 - взаимодействие электронов-фотонов и фононов. Для ее подавления это взаимодействие нужно разорвать. Дополнительная модуляция тока накачки быстрая для одних и медленная для других.

Подавление базовой линии

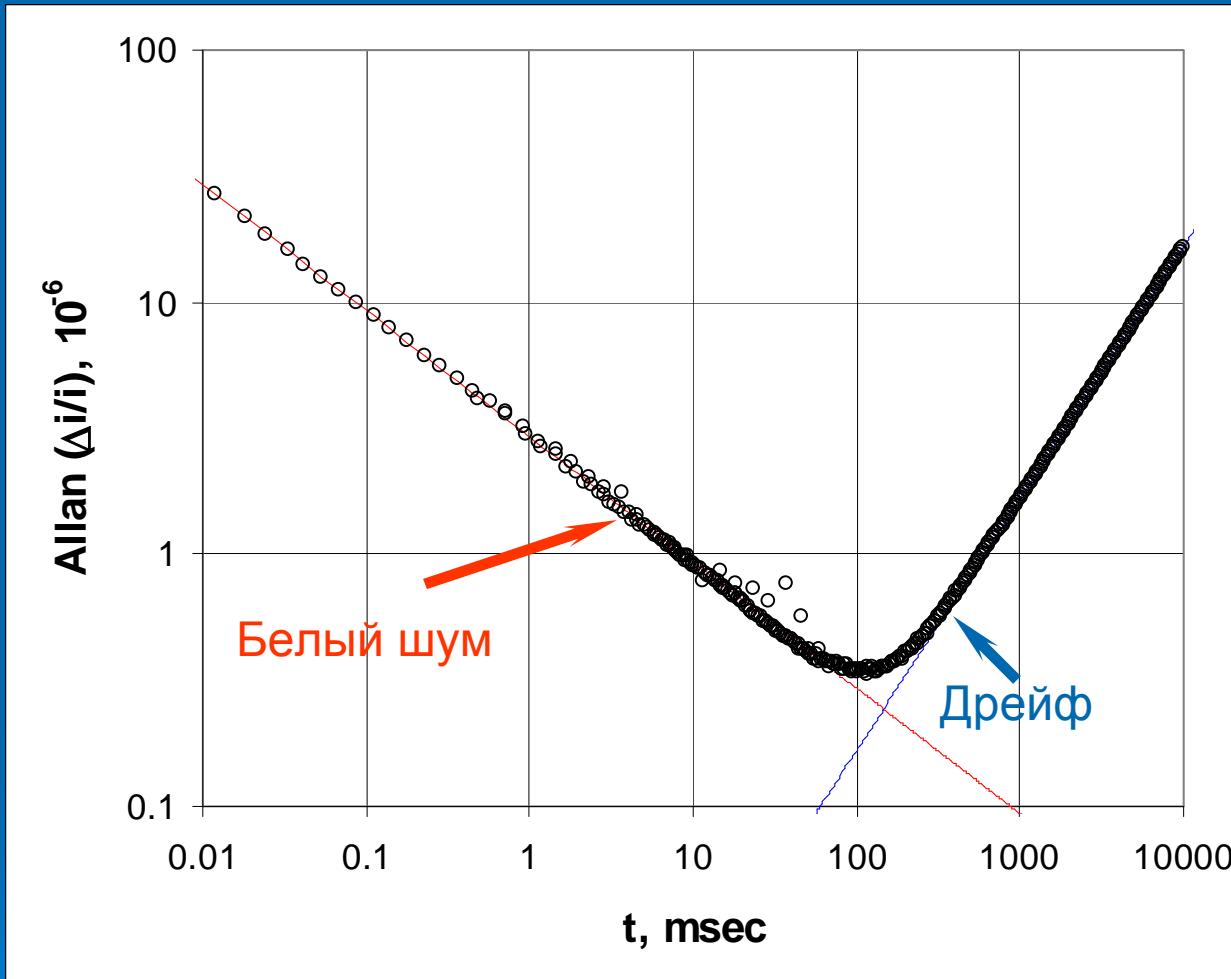


Сигнал реперного канала с двумя слабыми линиями водяного пара.

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

Правильный подход (синий): тот же ДЛ, базовая линия подавлена, слабые линии водяного пара в атмосфере регистрируются с хорошим отношением сигнал/шум.

Устранение дрейфа

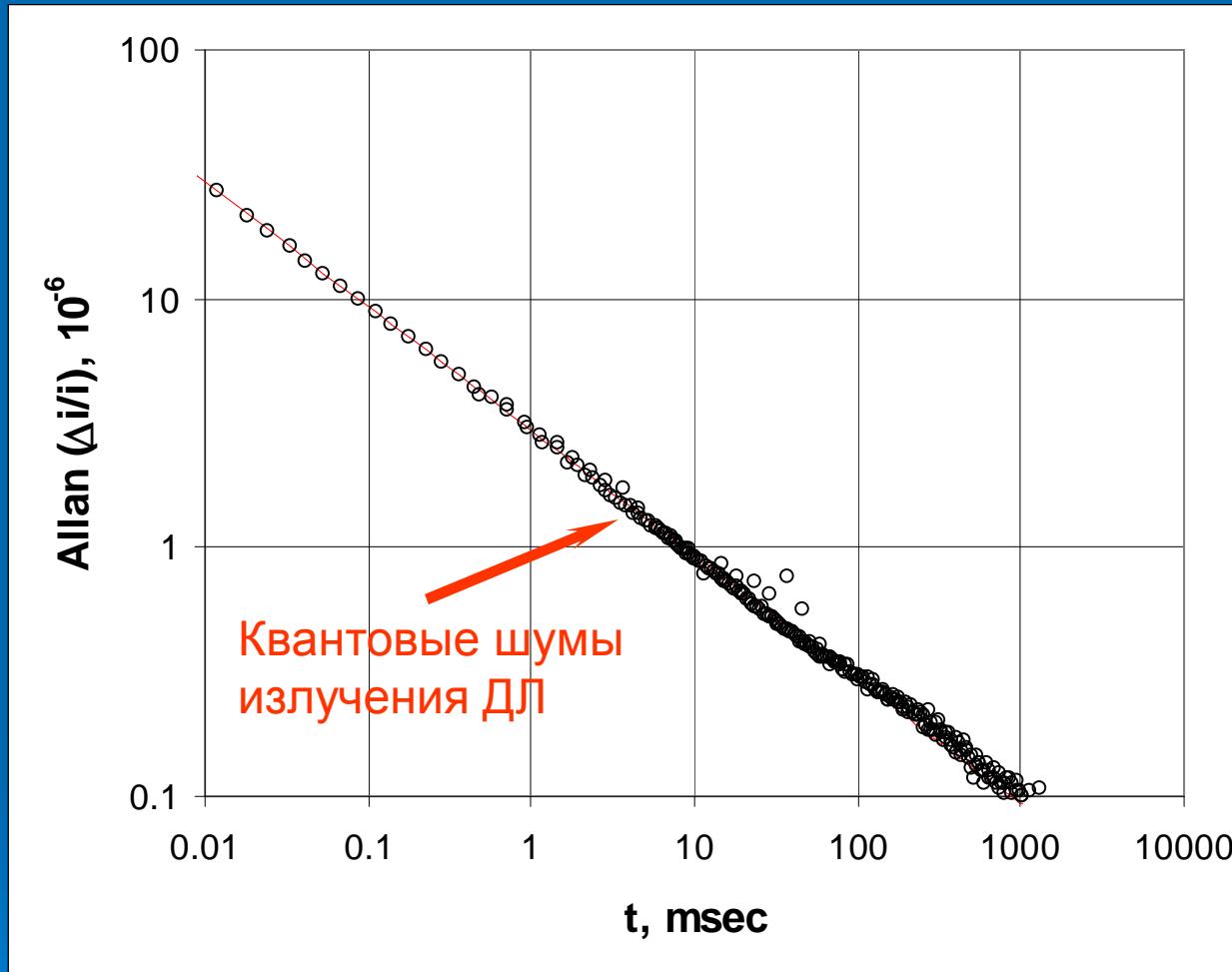


Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) от времени усреднения и основные типы шумов.

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

Понимание его природы позволяет устраниить его влияние.

Регистрация поглощения на уровне 10^{-7}



Зависимость отклонение Аллана σ_A относительных шумов фототока
(минимально обнаружимое поглощение)

Достигнут фундаментальный предел - 10^{-7} при времени усреднения 1 сек, обусловленный квантовыми шумами излучения ДЛ.

Что это значит для аналитики?

В аналитической спектроскопии существует несколько параметров, определяющих чувствительность используемых систем и их сопоставление:

1. Минимально обнаружимое поглощение.
2. Минимально обнаружимый коэффициент поглощения.
3. Минимально обнаружимая концентрация.

Достигнутые в настоящее время уровни в ДЛС (ИОФАН):
Поглощение – $6 \cdot 10^{-8}$ для времени усреднения 5 сек (не имеет аналогов в мире).

Коэффициент поглощения – $2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-1}$ для оптической многоходовой системы Чернина ($L = 50 \text{ см} * 600 = 300 \text{ м}$). Сопоставим с рекордными результатами для Штарковских спектрометров при значительно лучшей чувствительности при регистрации следовых концентраций молекул.

Концентрация – 0.8 ppt для HF ($8 \cdot 10^{-13} = 8 \cdot 10^{-11} \%$ объемных) (не имеет аналогов в мире).

Итог

Идентифицированы основные механизмы шумов и помех в ДЛС. Достигнут фундаментальный предел, обусловленный квантовыми шумами ДЛ. Все уступают нашим результатам несколько порядков.

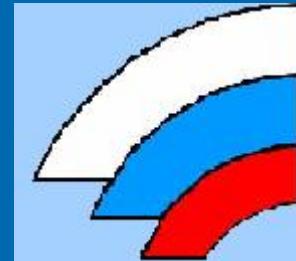
Это позволяет нам делать то, что никто в мире делать не может. Поэтому у нас стоит очередь заказчиков, и практически каждый результат сопровождается словами «впервые в мире».

Ниже будут приведены примеры практических применений ДЛС, полученные в последние три года.

Высокочистые гидриды



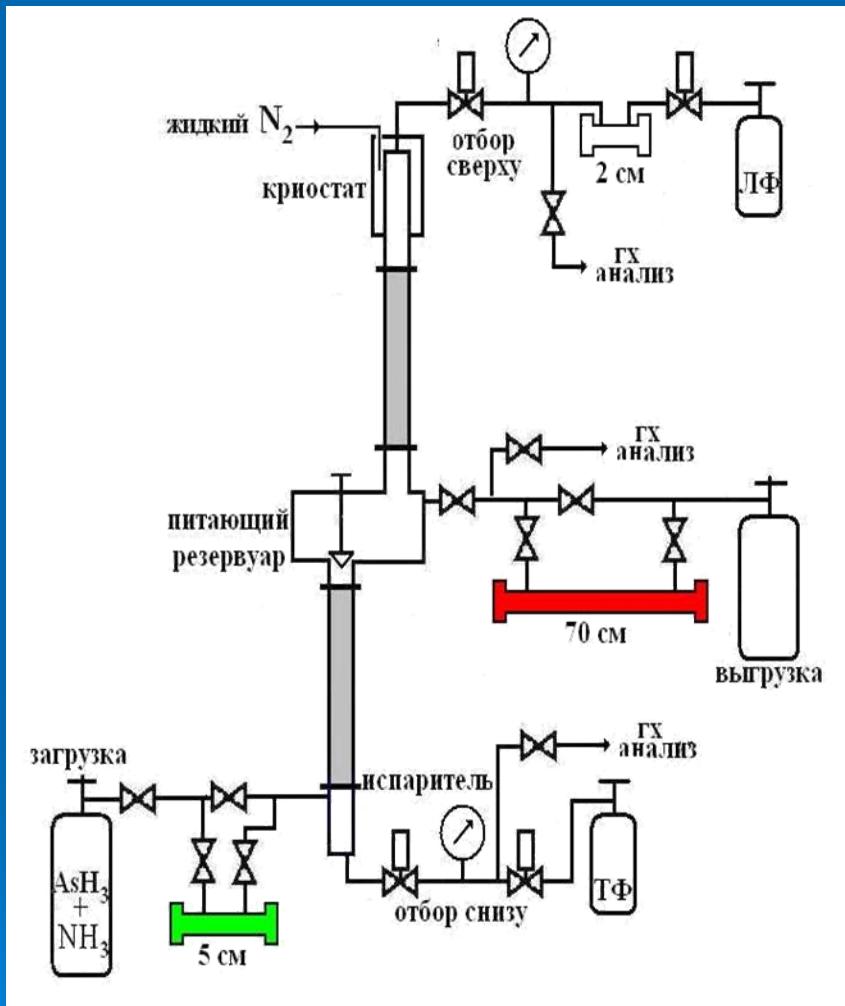
Партнер – группа
А.П.Коткова, НПП Салют,
Нижний Новгород



Этот коллектив является основным поставщиком высокочистых гидридов для целей оптоэлектроники в России: аммиак (NH_3), арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3).

Для контроля процесса получения высокочистых гидридов было создано семейство многоканальных ДЛС измерителей содержания молекулярных примесей, которые установлены в НПП Салют. Список контролируемых примесей: H_2O , CO_2 , NH_3 , H_2S , C_2H_4 .

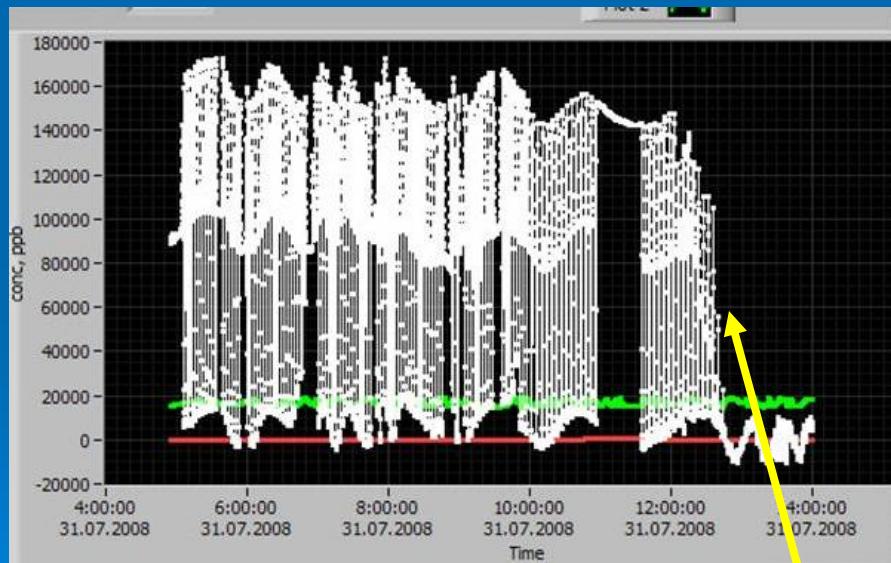
Контроль процесса очистки



Ректификационная колонна и места контроля состава газа.



ДЛС система для измерения состава газа в трех контрольных точках.



Процесс контроля автоматического отбора, демонстрирующий окончание процесса очистки.

Подробности

Постерное заседание 1

№32 - Контроль содержания примесей в процессе получения высокочистых гидридов (арсин, фосфин) методом ДЛС

4 марта 2010

12:55 – А.П. Котков, Н.Д .Гришнова - Диагностика молекулярных примесей (H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) в процессе получения высокочистых гидридов.

16:00 – А.П.Котков, Н.Д.Гришнова, Д.М.Полежаев, О.С.Аношин, А.И.Скосырев, Я.Я.Понуровский, И.П.Попов - Исследование методом ДЛС поведения примеси CO_2 в процессе получения высокочистого арсина.

Дистанционное детектирование ВВ

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

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

Как мы дошли до жизни такой?

1. J.Stinfeld, 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.Nadezhinskii, 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

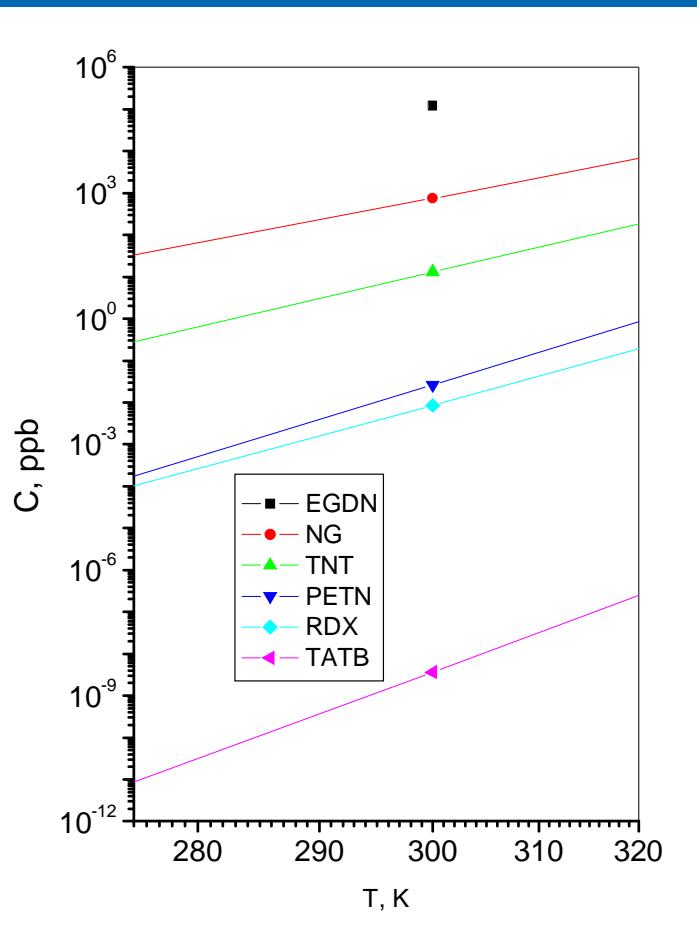
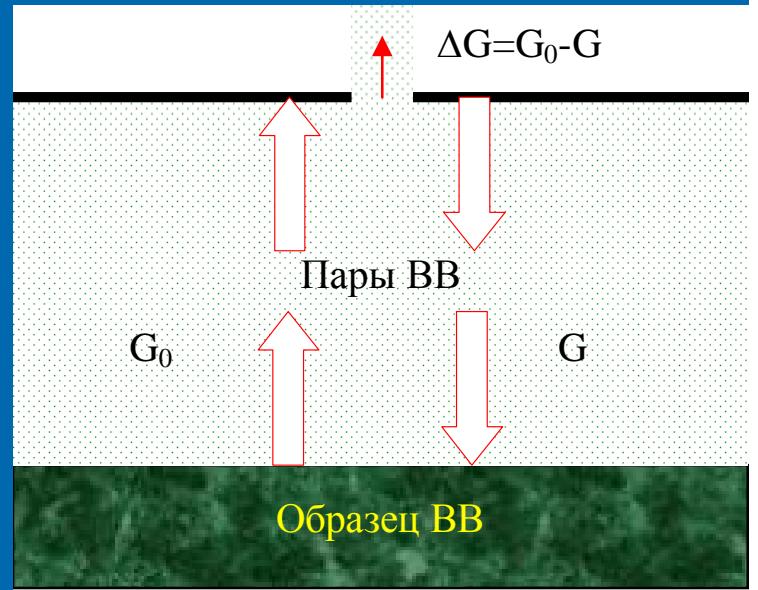


Схема формирования облака паров над образцом ВВ в оболочке



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

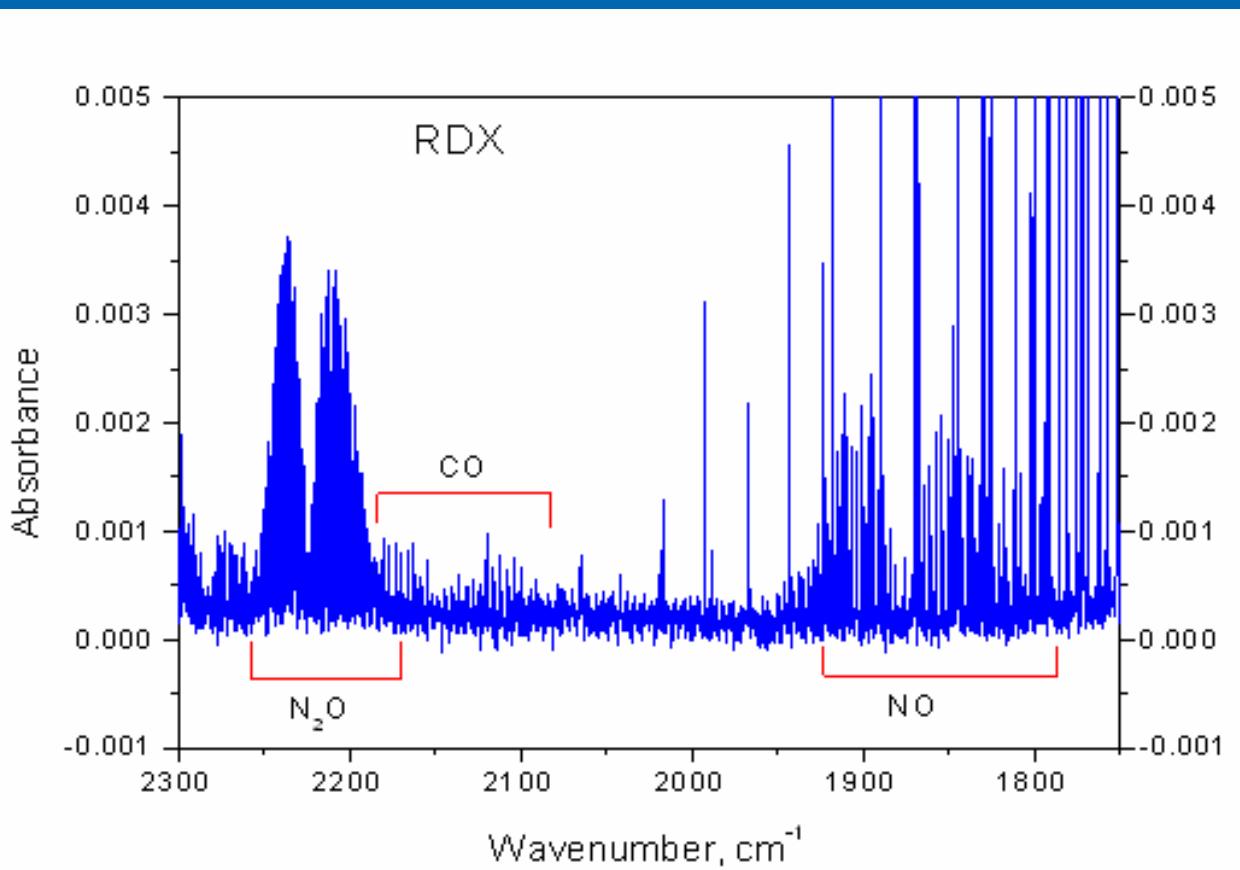
Скорость потока молекул, обусловленного их диффузией через отверстие в оболочке

Такого потока обнаружить нельзя.
Что же чувствуют собаки?

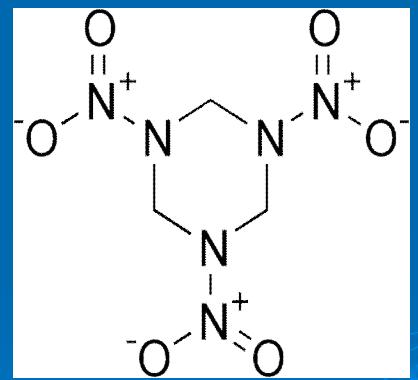
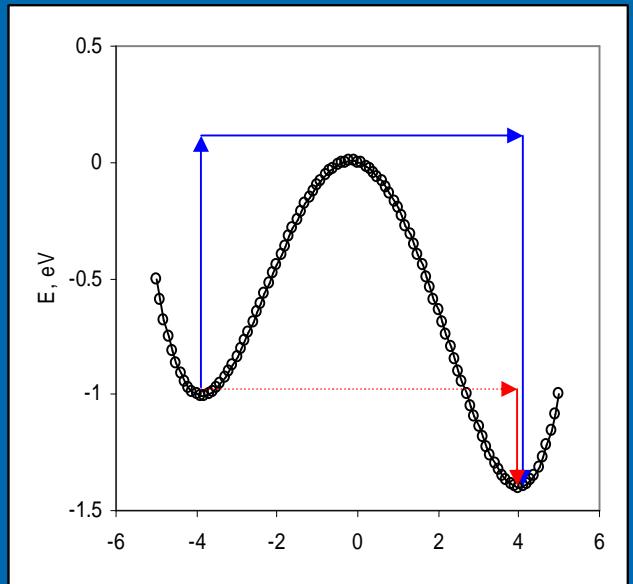
Концентрация насыщенных паров ВВ

Распад ВВ

ВВ являются метастабильными. Их энергия выше энергии конечных продуктов. Поэтому они распадаются. Типичный период полураспада находится на уровне 1-10 лет.



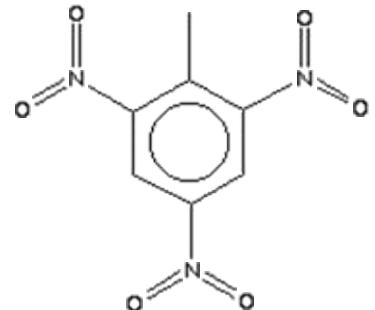
Фрагмент Фурье спектра продуктов распада RDX (гексаген).



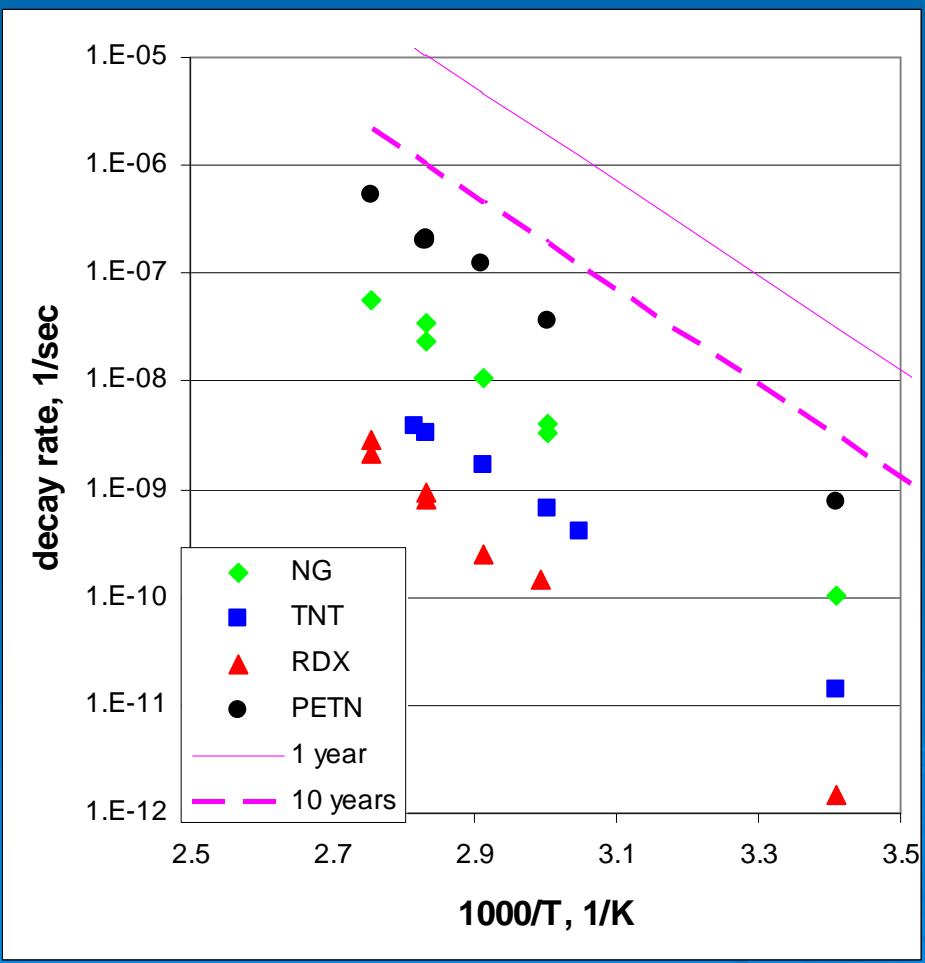
Структурная
формула
RDX

Распад ВВ

Были проведены квантово-химические расчеты, которые показали, что преимущественными каналами распада является отрыв группы NO_2 или NO с энергией активации 1 eV.



Структурная формула TNT



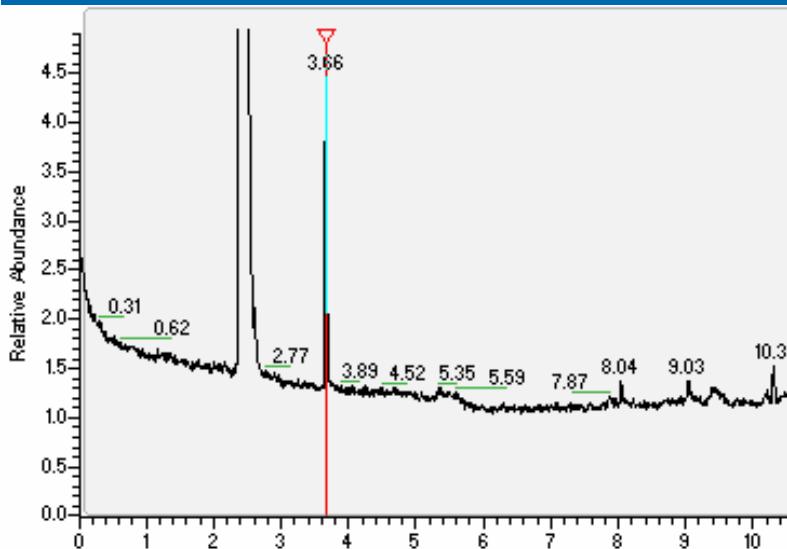
Температурная зависимость скорости выделения NO рядом ВВ.

Энергия активации - 1 eV, соответствует квантово-химическим расчетам.

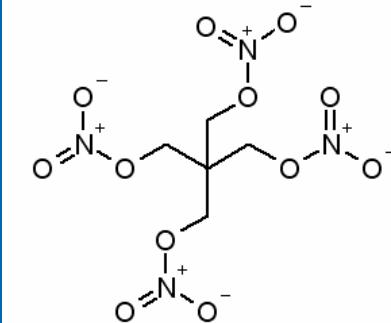
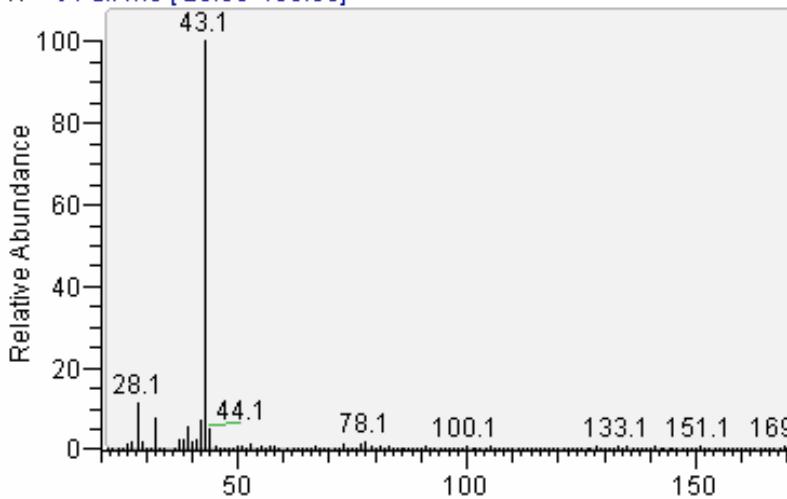
Фиолетовые прямые - скорости распада для 1 и 10 лет. Наблюдаемые величины скоростей значительно меньше.

Вывод: продукты распада ВВ вступают во вторичные химические реакции, продукты которых подлежат обнаружению.

Продукты распада



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



Структурная формула PETN

Хромотограмма образца №3 (Primacord на базе PETN). У всех исследованных образцов ВВ наблюдался пик на 3.7 мин (отмечен стрелкой).

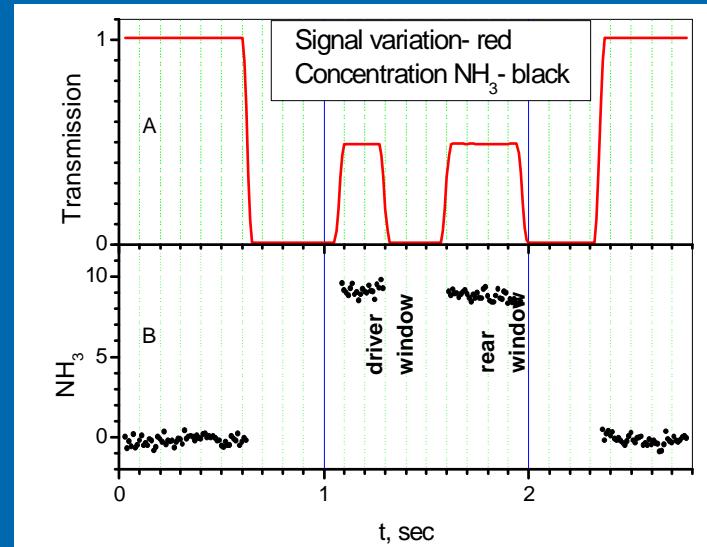
Масс-спектр этого пика. Это изоциановая кислота - HNCO. Можно сделать вывод, что HNCO есть продукт вторичных химических реакций возможных продуктов распада ВВ - NO₂ или NO с материалом ВВ. Дальнейшая химия выглядит следующим образом [1]:



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>

Аммиак есть маркер наличия ВВ.

Дистанционное обнаружение ВВ

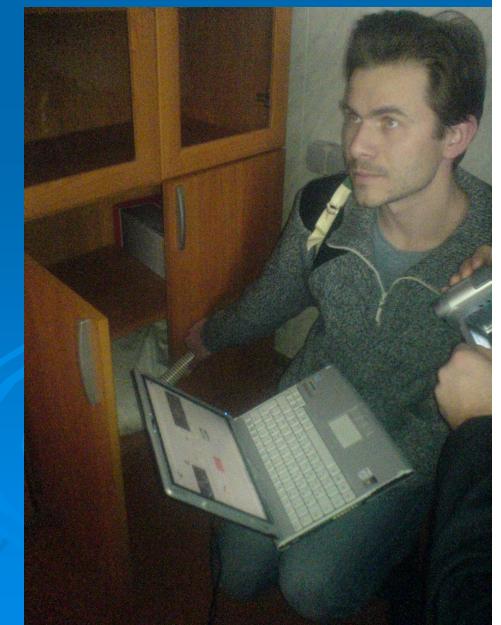


Дистанционное обнаружение присутствия имитатора ВВ (аммиачной селитры) внутри движущегося автомобиля.

Идентифицирован маркер наличия ВВ.
Достигнут фундаментальный предел чувствительности, обусловленный квантовыми шумами ДЛ. Все это позволило впервые в мире реализовать дистанционное детектирование ВВ.

Образец ВВ массой 200 кг в оболочке был обнаружен на полигоне на расстоянии 120 м.

Обнаружение закладки ВВ массой 2 кГ.



ДЛС в медицине

Идея измерять концентрацию различных молекул в выдохе человека с помощью ДЛС имеет достаточно длительную историю. Мы предложили этот подход и начали работы в данном направлении почти 20 лет назад [1-3].

1. A.I.Kuznetzov, K.L.Moskalenko, A.I.Nadezhinskii and E.V.Stepanov, Sensor Based on Tunable Diode Lasers and Mid-IR-Fiber Optic and Their Diagnostic Applications in Medicine and Environmental Protection, Journal de Physique IV, 1, C7-253 (1991)
2. K.L.Moskalenko, N.Ya.Sobolev, I.A.Adamovskay, E.V.Stepanov, A.I.Nadezhinskii, Susan McKenna-Lawlor, Tunable diode lasers application for fully automated absolute measurements of CO and CO₂ concentrations in human breath, Proc.SPIE, 2205, 440-447 (1994)
3. K.L.Moskalenko, A.I.Nadezhinskii, E.V.Stepanov, Tunable diode laser spectroscopy application for ammonia and methane content measurements in human breath, Proc.SPIE, 2205, 448-452 (1994)

Анализ молекулярного состава выдоха человека

Более 400 различных молекул было обнаружено в выдохе человека [см., например, 4]. В этой работе приведен обзор молекул обнаруженных в выдохе, для которых известна или может быть постулирована связь с конкретными заболеваниями, что может быть использовано для медицинской диагностики. Это является традиционным подходом применения ДЛС для медицинской диагностики. В этом направлении работали десятки групп, получивших весьма интересные научные результаты. Однако, данный подход остался в физ.-хим. лабораториях и не нашел реальных применений в клиниках. Причина: данный подход предполагает связь между молекулой и болезнью. Следовательно, он подразумевает: один прибор (одна молекула) для диагностики данного заболевания.

Вывод: принимая во внимание стоимость систем на основе ДЛ, этот подход является экономически не эффективным.

4. Risby, T.H., Trace gas analysis in exhaled human breath for disease diagnosis, Johns Hopkins Med. Inst., Baltimore, MD, USA

Скрининговая диагностика

Под скрининговым обследованием понимают массовое обследование населения для выявления больных или лиц с высоким риском того или иного заболевания [5].

5. Eddy D.M. How to think about screening. In: Eddy D., ed. Common Screening Tests. Philadelphia: American Coll Physicians; 1991:1—21.

Организм человека является чрезвычайно сложной оптимизированной системой. Примером скрининговой диагностики является измерение температуры: нормальная температура – 36.6 °C, отличие температуры на 0.5 °C (0.2 %) свидетельствует о болезни.

Идея **скрининговой ДЛС диагностики:** В человеческом организме происходят сложные биохимические процессы, приводящие к присутствию в крови следовых количеств ряда молекул. Для здорового организма содержание этих молекул фиксировано. При наличии заболевания их концентрация сдвигается от равновесного значения. Как показали наши предварительные исследования как увеличение, так и уменьшение концентрации являются сигналом. По аналогии с ВВ конечным продуктом азотного цикла является аммиак.

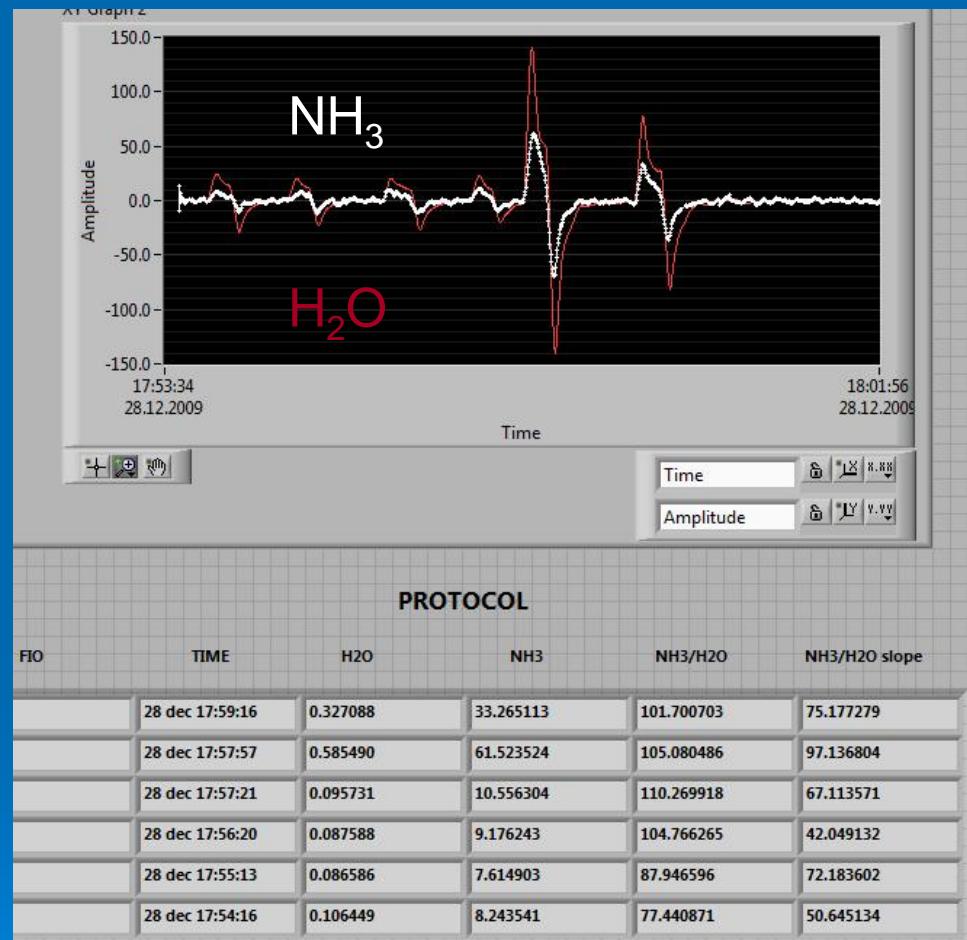
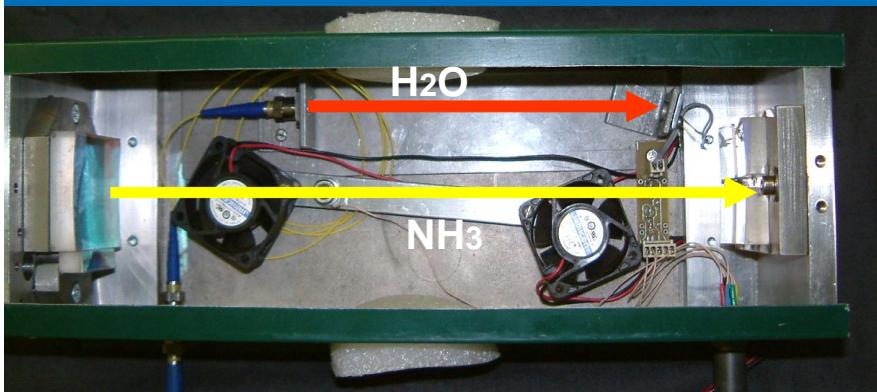
Способ детектирования: традиционный – выдох (есть проблемы).

Предпочтительнее – газообмен через кожу.

Экспериментальная установка для скрининговой диагностики

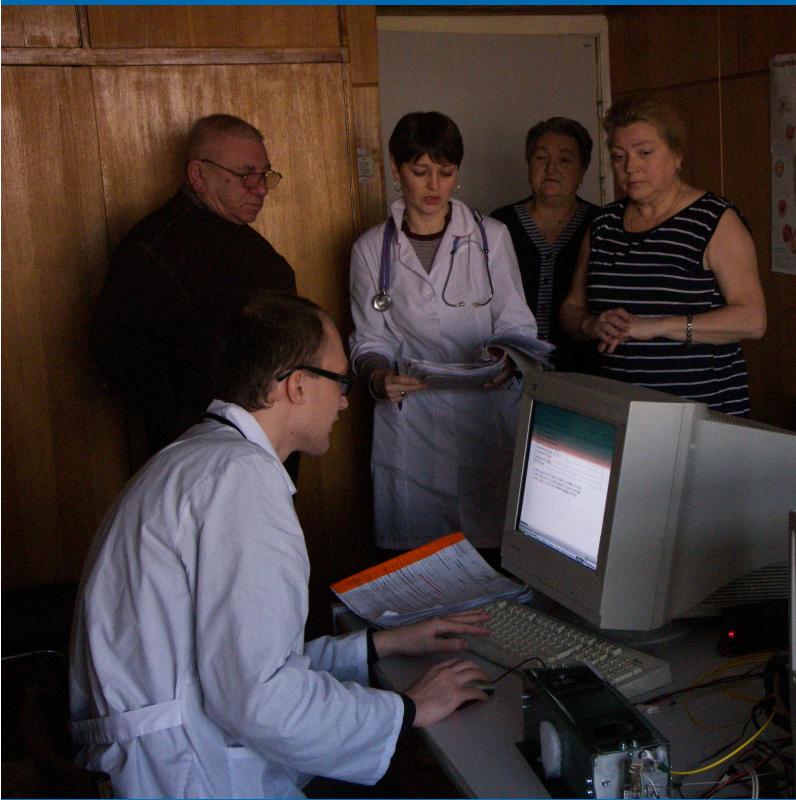


Внешний и внутренний вид экспериментальной установки для скрининговой диагностики



Интерфейс программы. Измеряется поток молекул аммиака и воды с ладони. Время измерения 10 сек.

Клинические исследования разработанного прибора



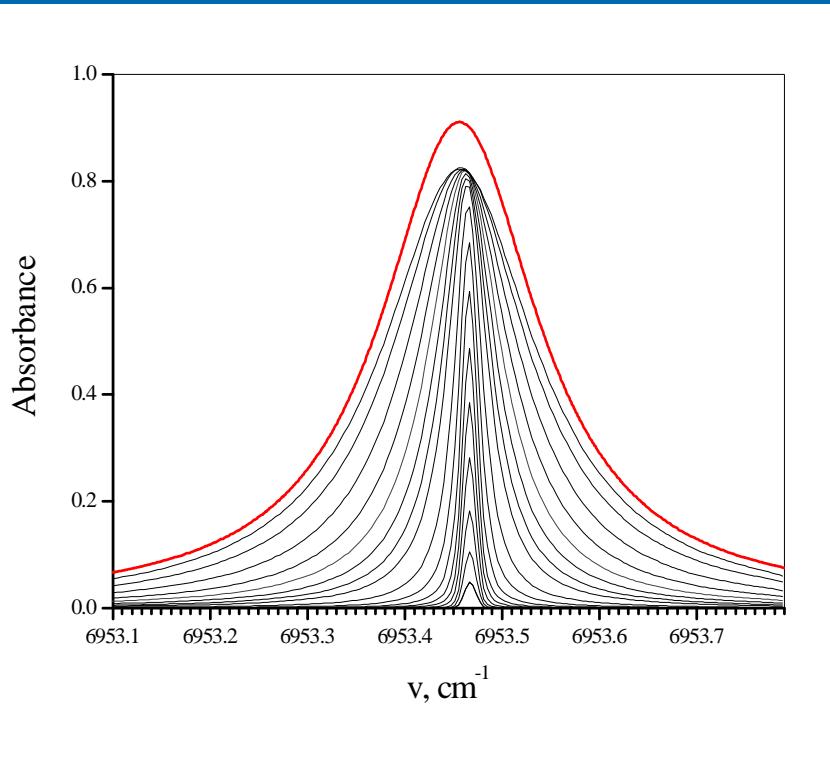
В настоящее время совместно с РГМУ им. Н.И.Пирогова в Городской клинической больнице №12 проводятся клинико-физиологические исследования разработанного прибора.

Подробности

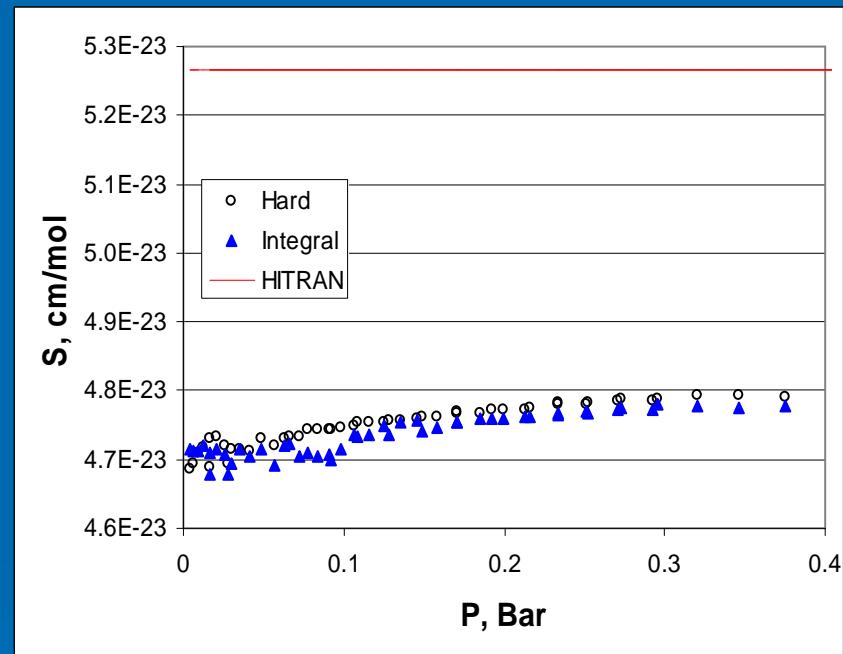
4 марта 2010

15:00 – А.Г Березин, И.Е.Вязов, В.Я.Заславский,
А.А.Карабиненко, А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский,
И.П.Попов, Д.Б.Ставровский, А.А.Татаринов, С.М.Чернин,
Ю.П.Шаповалов - Система на основе диодных лазеров для
скрининговой медицинской диагностики и ее испытания

Высокоточные измерения в ДЛС



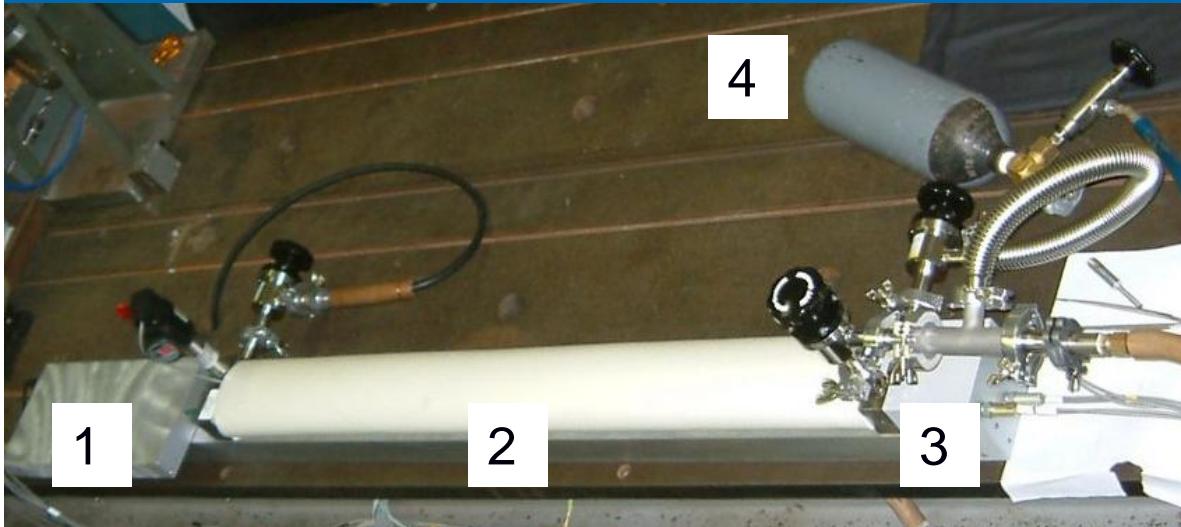
Контуры линии CO_2 (черный) при разных P ($L=2$ м), HITRAN ($P = 1$ атм, $L = 2$ м) – красный.



Зависимость интегральной интенсивности линии от P , синий - прямое интегрирование, черный, красный - HITRAN.

HITRAN при декларированной точности 1-2 % имеет ошибку 10 % и требует коррекции. Зависимость от P – интерференция спектральных линий (Собельман). Продемонстрирована абсолютная точность измерения параметров линии - 0.2 % (не имеет аналогов в мире).

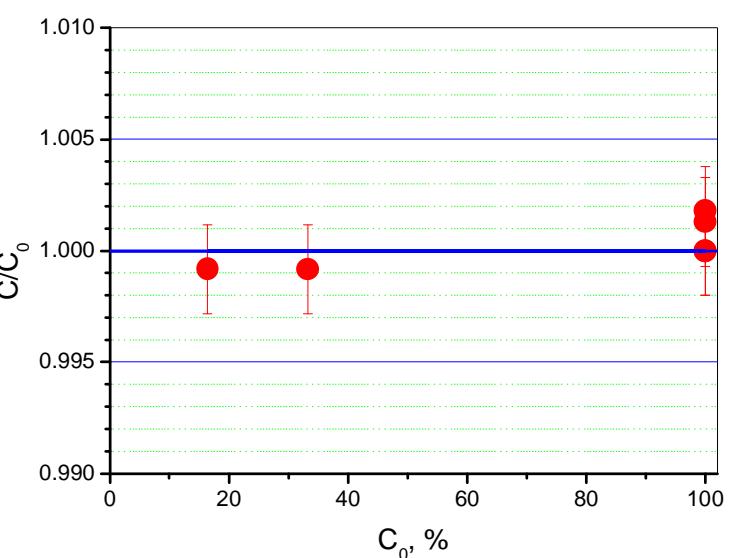
Государственный стандарт газовых смесей



- 1 – модуль ДЛ;
- 2 – модуль ФД;
- 3 – аналитическая и реперная кюветы в теплоизоляции;
- 4 – баллон с образцовой смесью.

Продемонстрирована возможность измерения состава газовых смесей с абсолютной точностью не хуже 0.3 % (не имеет аналогов).

Предназначен для высокоточного измерения состава образцовых газовых смесей CO₂:N₂ (ВНИИМ).

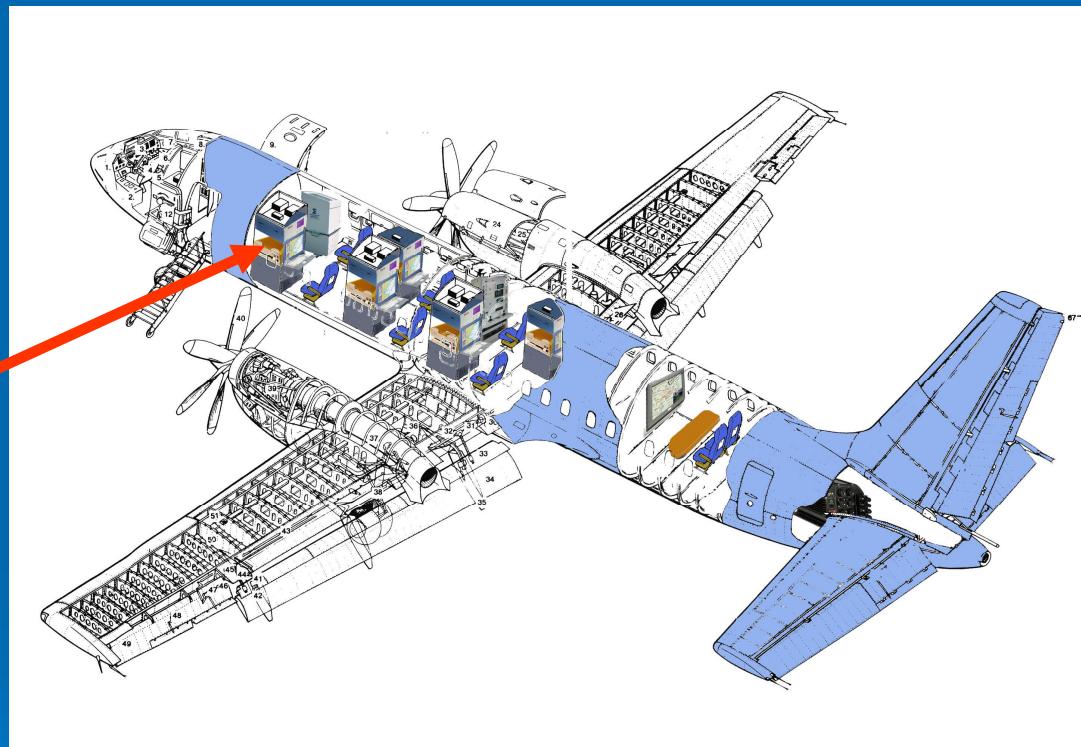


ДЛС комплекс для самолета лаборатория

Федеральная целевая программа: создание самолетов-лабораторий, предназначенных для мониторинга атмосферы. Схема разрабатываемого самолета-лаборатории Ил-114 «Атмосфера».

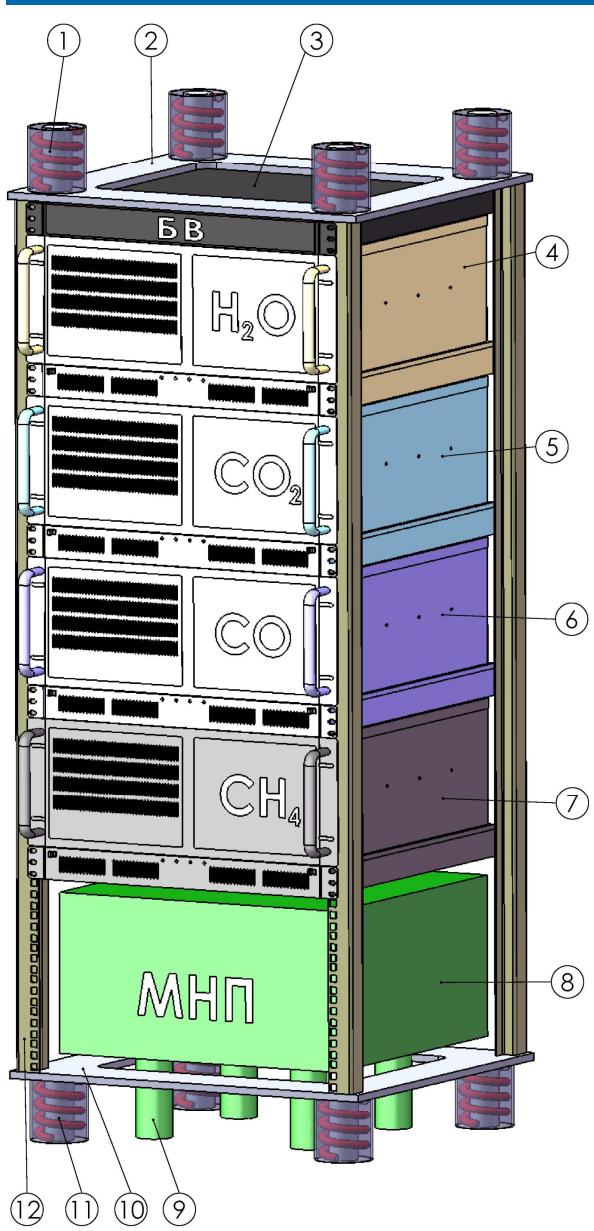
Головная организация
ЦАО, Долгопрудный,
Росгидромет.

Расположение ДЛС
комплекса на борту самолета
– лаборатории «Атмосфера»



Наша задача в этой программе заключается в создании комплекса на основе ДЛС для измерения в реальном масштабе времени основных молекулярных составляющих атмосферы (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 и др.).

ДЛС комплекс



ДЛС комплекс состоит из нескольких модулей.

4 идентичных модуля для измерения концентрации H₂O, CO₂, CO, и CH₄. Функционирование модулей предполагает также измерение изотопического состава детектируемых молекул. Модуль H₂O дополнен приставкой, предназначенной для исследования турбулентности атмосферы. Это приставка позволяет измерять быстрые вариации (временное разрешение на уровне 10 мсек) концентрации водяного пара за бортом.

Сегодняшнее состояние: проведено лабораторное моделирование функционирования модулей; начата разработка конструкторской документации комплекса и его изготовление.

Подробности

Постерное заседание 1

№33 - Моделирование спектров поглощения парниковых газов до высот 25 км от поверхности Земли

№38 - Диодный лазерный спектрометр в проекте «Атмосфера»

4 марта 2010

15:30 – В.У.Хаттатов - Диодный лазерный спектрометр в рамках проекта самолета - метеолаборатории нового поколения

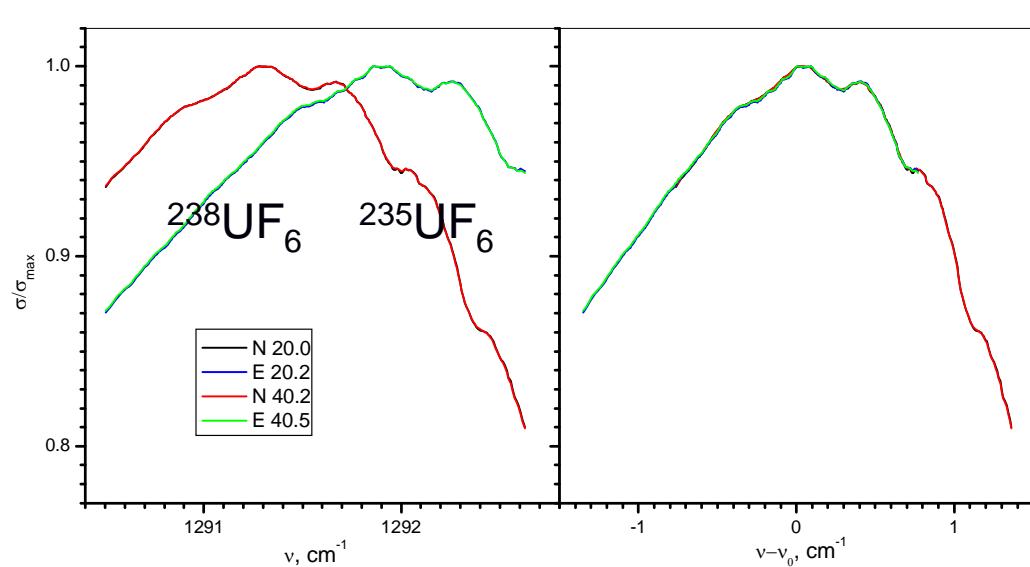
UF_6 для МАГАТЭ

Измерение изотопического состава обедненного UF_6 является важнейшей составляющей системы гарантий МАГАТЭ по нераспространению ядерного оружия.

Естественное содержание ^{235}U составляет 0.72 %. При обогащении это количество разделяется между обогащенной и обедненной фракциями. Нужно измерять содержание $^{235}\text{UF}_6$ в обедненной фракции с очень высокой точностью для того, чтобы гарантировать, что бомба не была нелегально изготовлена.

Отсюда очень жесткие требования к измерению изотопического состава обедненного UF_6 – 0.01 %.

Сечения поглощения UF_6

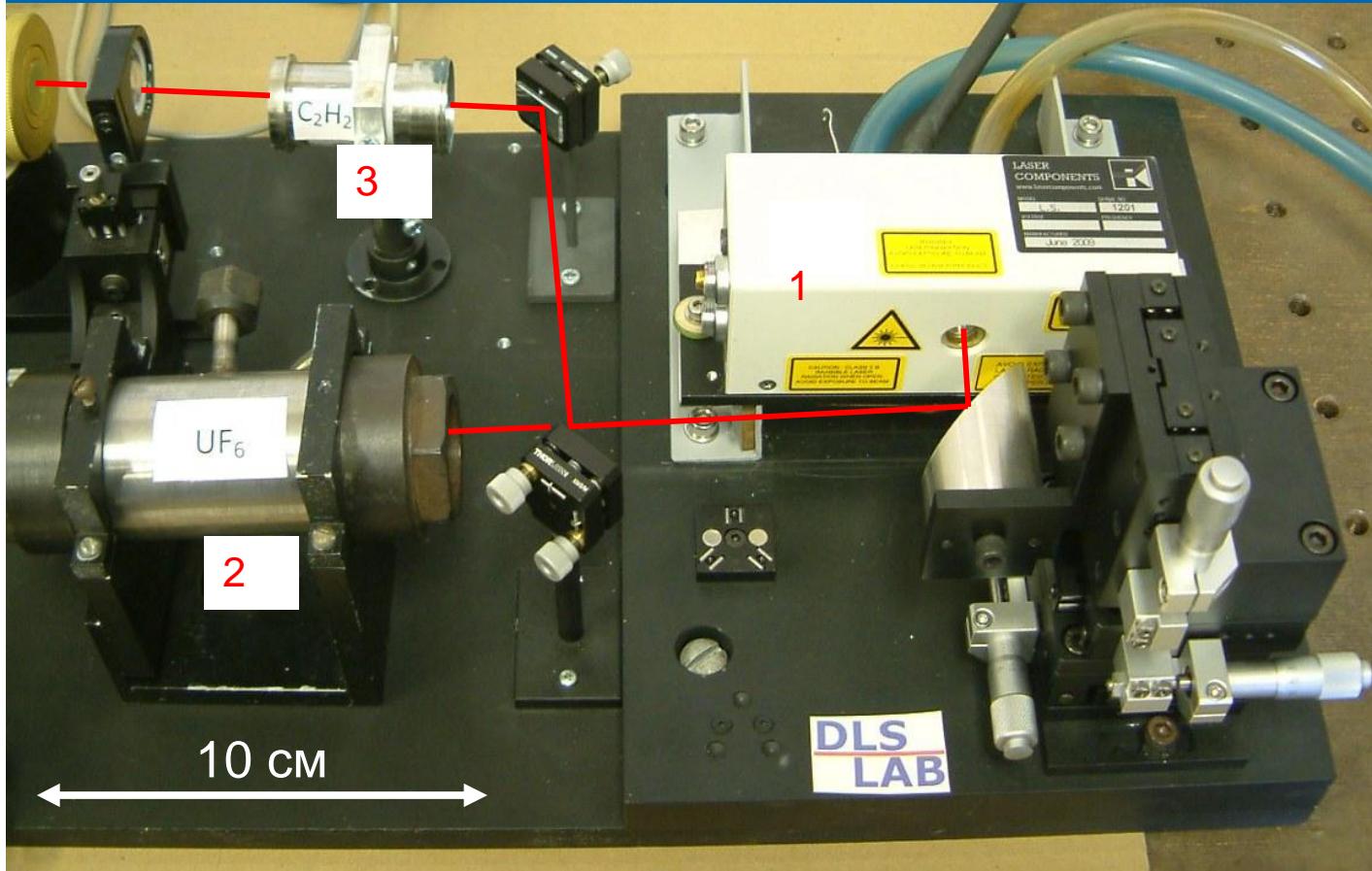


Левый график: σ/σ_{\max} - сечения поглощения $^{238}\text{UF}_6$ (слева) и $^{235}\text{UF}_6$, полученные из нескольких спектров исследованных калиброванных образцов с разным изотопическим составом. Графики демонстрируют хорошую воспроизводимость сечения поглощения на уровне 0.027 %.

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.

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.

Измерение изотопического состава UF_6 (для МАГАТЭ)



1. QCL;
2. Реперная кювета;
3. Аналитическая кювета;

Внешний вид прототипа портативного прибора с квантово-каскадным ДЛ (QCL), предназначенного для измерения изотопического состава UF_6 для МАГАТЭ. QCL создан в рамках деятельности рабочей группы МАГАТЭ по внедрению методов ДЛС в системы гарантий МАГАТЭ.

Сегодняшнее состояние

Продемонстрирована возможность измерения изотопического состава гексафторида урана методами ДЛС с требуемой точностью.

Проведены тестовые измерения в Курчатовском центре и в МАГАТЭ.

Начаты работы по созданию портативного измерителя изотопического состава гексафторида урана методами ДЛС.

ДЛС ИОФАН

А.Г.Березин

И.Е.Вязов

В.Я.Заславский

Я.Я.Понуровский

И.П.Попов

Д.Б.Ставровский

С.М.Чернин

Ю.П.Шаповалов

РНЦ «КИ»

Г.Ю.Григорьев

Ш.Ш.Набиев

НПО «Салют» НН

А.П.Котков

ГРМУ им. Пирогова

А.А.Карабиненко

ВНИИМ, С-П

Л.А.Конопелько

ЦАО

В.У.Хаттатов

ИОА СО РАН

Ю.Н.Пономарев

«Aquila» (США)

С.Каднер

Rice Univ. (США)

F.Tittel

Брюкхевенская нац.

лаборатория (США)

У.Рахаджи, Дж.Джо

МАГАТЭ

А.Лебрун,

В.Нижник

Laser components (Ger)

Л.Мехольд