

На правах рукописи

Мещеринов Вячеслав Вячеславович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

01.03.19 Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2024 г.

Работа прошла апробацию в Центре наук о Земле федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: Родин Александр Вячеславович – доктор физико-математических наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «XX» декабря 2024 года в XX часов 00 минут на заседании диссертационного совета ФЭФМ.1.3.19.007, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ, Физтех)

по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ, Физтех и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан « » 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Токунов Юрий Матвеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена проблеме прецизионного измерения концентрации молекулярных газовых составляющих атмосферы и их изотопологического состава. В частности, основное внимание уделено разработке локальных и дистанционных методов регистрации содержания молекул метана, углекислого газа и водяного пара на основе лазерной спектроскопии инфракрасного (ИК) диапазона.

Актуальность темы работы

Спектр поглощения вещества представляет собой его уникальную характеристику, обусловленную энергетической структурой. Используя соответствующие методики, можно идентифицировать газовые компоненты в смеси по их спектрам поглощения. Методы лазерной спектроскопии позволяют анализировать газовые смеси путем стимуляции переходов между колебательно-вращательными уровнями энергетического спектра выбранного газа. Это позволяет точно идентифицировать отдельные газовые компоненты и определить их концентрации или изотопологические соотношения. Особенно эффективно такие методы работают с молекулярными газами неорганической природы и простыми органическими соединениями в газовой фазе.

Лазерная спектроскопия обладает высоким быстродействием и позволяет определять концентрацию веществ за доли секунды, что является значительным преимуществом по сравнению с хроматографией. Аналитические устройства, разработанные на основе лазерной спектроскопии, могут найти широкое применение благодаря малым массогабаритным характеристикам, низкому энергопотреблению и высокой устойчивости к внешним воздействиям. Это выгодно отличает их от масс-спектрометров или фурье-спектрометров, которые более подходят для лабораторного анализа. Диапазон применения спектроскопических методов включает экологический мониторинг, исследование атмосфер и подвергнутого пиролизу грунта планет и иных тел Солнечной системы, анализ солнечной активности, медицину, геофизику, контроль качества воздуха в замкнутых пространствах и многое другое. Таким образом, развитие методов прецизионного измерения химического и изотопного состава газовых смесей на основе лазерной спектроскопии представляет на сегодняшний день значительный интерес как в фундаментальных так и прикладных аспектах.

Одним из предложенных методов прецизионного измерения химического и изотопного состава газовых смесей является описанное развитие метода диодно-лазерной спектроскопии, адаптированного к разработке компактного спектрометра для анализа лунного реголита *in situ*. Эта задача представляется фундаментально важной, исследование Луны как геологического объекта, включая изучение ее строения и химического состава, поможет реконструировать раннюю историю Земли, так как первые 500 млн лет эволюции нашей планеты невозможно исследовать напрямую, но считается, что свидетельства этого периода сохранились на Луне, чья ранняя история тесно связана с историей Земли. Одной из ключевых задач является изучение летучих веществ в лунных поверхностных породах и неглубоких слоях, которые хранят историю развития лунных недр, ударных событий и взаимодействия с солнечным ветром ввиду отсутствия у Луны плотной атмосферы.

Также предложено развитие метода модуляционной спектроскопии в комбинации с квадратурным приемом сигнала, реализованное в газоанализаторе для дистанционного мониторинга метана в атмосферном воздухе. Поскольку с 1983 по 2023 год содержание метана в атмосфере увеличилось примерно на 20%, при том, что метан значительно эффективнее CO_2 в качестве парникового газа – его кумулятивный потенциал глобального потепления превышает аналогичный показатель для CO_2 в 28 раз за 100 лет и в 84 раза за 20 лет, необходимость в проведении мониторинга вблизи естественных и антропогенных источников метана представляется очевидной.

Источниками метана в атмосферном воздухе, помимо природного газа, могут быть биогенные и эндогенные (геологические) процессы. Например, болотистая местность является важным естественным источником метана. Еще одним фактором неопределенности является таяние многолетней мерзлоты в Арктическом регионе. Вблизи поверхности арктической многолетней мерзлоты содержится большое количество органических соединений углерода и остатков растительной и животной органики, которые не разлагаются из-за низких температур. Глубинные слои многолетней мерзлоты содержат минеральные грунты. При таянии многолетней мерзлоты происходит высвобождение метана и углекислого газа в атмосферу, что усугубляет проблему изменения климата.

Однако в настоящее время 50-65% глобальных выбросов метана связаны с антропогенной деятельностью. За последние два десятилетия основной причиной роста атмосферных выбросов метана стало увеличение антропогенных выбросов, как от сельского хозяйства и отходов в Южной и Юго-Восточной Азии, Южной Америке и Африке, так и от ископаемого топлива в Китае, Российской Федерации и США. Таким образом, существенное сокращение выбросов метана может быть достигнуто за счет устранения утечек в трубопроводах и промышленных установках в районах добычи нефти и газа, для чего

необходимо внедрение соответствующего оборудования, примером которого может служить описанный в данной работе дистанционный газоанализатор метана.

Цель научной работы

Целью данной работы является развитие методов оперативного прецизионного анализа состава газовых смесей и определения изотопических отношений в отсутствие необходимости использования дорогостоящего лабораторного оборудования. Предлагается для получения данных о составе анализируемой газовой смеси применение спектроскопических техник, позволяющих добиться высокой чувствительности к выбранным газовым составляющим. Рассматривается дистанционное зондирование атмосферы и изучение газовой пробы *in situ*.

Для изучения газовых проб в аналитическом объеме разработан и испытан многоканальный диодно-лазерный спектрометр ДЛС-Л, входящий в состав газового хроматографа ГХ-Л полярной посадочной станции «Луна-27» отечественной миссии «Луна-Ресурс». Прибор позволяет определять содержание CO_2 и H_2O и их изотопические отношения с субпроцентной точностью.

Для задач дистанционного мониторинга концентрации выбранного газа в составе атмосферного воздуха проведена разработка компактного дистанционного газоанализатора ГИМЛИ на основе модуляционной абсорбционной лазерной спектроскопии, подходящего для мониторинга содержания метана в атмосферном воздухе на промышленных территориях и вблизи других возможных антропогенных источников метана – вблизи мусорных полигонов, животноводческих фабрик или сетей газоснабжения, – а также в зонах естественных источников метана – болотистой местности, вблизи водоемов, в областях таяния многолетней мерзлоты.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Предварительное определение рабочих спектральных диапазонов для анализа содержания водяного пара и углекислого газа, а также их изотопических отношений в режиме *in situ*, и для дистанционного мониторинга содержания метана;
2. Исследование выходных пучков лазерного излучения с применением матричного фотодетектора и проведение их прецизионной юстировки для избежания сильной интерференции в принимаемом сигнале многоканального диодно-лазерного спектрометра ДЛС-Л. Разработка вариативной методики обработки аналитических данных спектрометра ДЛС-Л для определения содержания выбранного газа в

смеси и его изотопических отношений, позволяющей значительно подавлять вклад паразитных составляющих сигнала. Проведение испытаний конструкторско-доводочного образца компактного сенсора ДЛС-Л, показавших возможность определения изотопических отношений с субпроцентной точностью;

3. Разработка и апробация методики модуляционной лазерной абсорбционной спектроскопии с квадратурным детектированием принимаемого сигнала в лабораторных и полевых условиях с последующим исследованием свойств данной методики – отсутствия зависимости при дистанционных измерениях с регистрацией рассеянного сигнала от типа рассеивающей поверхности, высокой точности определения содержания метана на уровне долей естественного фоновое содержания в атмосфере благодаря алгоритму стабилизации частоты зондирующего излучения, возможности независимого вычисления дистанции до отражающей поверхности – и проведением калибровки разработанного на основе указанной методики дистанционного газоанализатора ГИМЛИ с демонстрацией зависимости чувствительности устройства от дистанции до рассеивающей поверхности.

Научная новизна

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые разработан многоканальный лазерный спектрометр для исследования содержания и изотопологического состава продуктов пиролиза лунного реголита *in situ* в приполярной области Луны на основе абсорбционной лазерной спектроскопии, который позволит получить первые данные прямого исследования полярного лунного грунта без необходимости в доставке образцов на Землю для лабораторного анализа, что позволит избежать связанных с этим возможных загрязнений проб земной изотопией и проанализировать наличие загрязнения земной изотопией образцов лунного грунта, исследованного ранее в лабораторных условиях, по определенным обилию и изотопии летучих веществ в лунном реголите;
2. Разработана и апробирована методика обработки данных сверхкомпактного спектрометра с аналитическим объемом менее 2 мл, позволяющая значительно подавлять вклад паразитных составляющих сигнала и получать изотопические

отношения исследуемых летучих соединений с субпроцентной точностью, что подтверждено результатами кросс-калибровки;

3. Разработан и апробирован метод модуляционной лазерной спектроскопии с квадратурным приемом сигнала и режимом динамической стабилизации частоты сканирующего лазерного излучения, изучены характерные особенности данной методики;
4. На основе модуляционной лазерной спектроскопии с квадратурным приемом сигнала и режимом динамической стабилизации частоты сканирующего лазерного излучения впервые разработан компактный лидарный газоанализатор для дистанционного зондирования атмосферных примесей, пригодный к установке на малые беспилотные летательные аппараты, не имеющий аналогов по совокупности характеристик.

Практическая ценность

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработана и апробирована методика обработки данных сверхкомпактного лазерного спектрометра, позволяющая значительно снижать вклад паразитных составляющих полезного сигнала, неизбежных для приборов подобного форм-фактора, и определять в объеме аналита менее 2 мл содержание выбранных газовых составляющих и их изотопические отношения с субпроцентной точностью;
2. Разработанный многоканальный диодно-лазерный спектрометр на основе абсорбционной лазерной спектроскопии ДЛС-Л позволит получить первые данные прямого исследования содержания углекислого газа и воды и их изотопологического состава в продуктах пиролиза лунного реголита. Интерпретация результатов позволит судить об основных возможных источниках летучих веществ на Луне и их запасенном содержании в реголите;
3. Продемонстрирована эффективность модуляционной лазерной спектроскопии в сочетании с квадратурным приемом сигнала, позволяющей благодаря высокой частоте цикла обработки данных и цифровому усилению принимаемого сигнала проводить оперативный дистанционный экологический мониторинг при помощи компактного легкого прибора с малым электропотреблением, разработанного на

ее основе, пригодного к установке на беспилотный летательный аппарат или иную подвижную платформу, движущуюся со скоростью 10-20 м/с;

4. Показана возможность стабилизации длины волны излучения, генерируемого лазерным источником прибора, с точностью до 10^{-4} см⁻¹, что значительно увеличивает чувствительность прибора в сравнении с существующими аналогами;
5. Показана возможность независимого определения дистанции до рассеивающей зондирующее лазерное излучение поверхности.

Методология и методы исследования

Для получения экспериментальных результатов было разработано оборудование, функционирующее на основе комбинации различных техник лазерной спектроскопии. Для определения свойств зондируемой среды, в частности, содержания метана, углекислого газа и водяного пара, экспериментальные данные анализировались с помощью существующих спектроскопических баз данных.

Основой лазерной ИК-спектроскопии является принцип прецизионного управления частотой перестраиваемого лазера в диапазоне, обеспечивающем покрытие характерных спектральных особенностей исследуемого вещества. При этом спектральное разрешение измерений определяется шириной полосы излучения лазера, а также точностью стабилизации и перестройки его частоты.

В случае классической лазерной спектроскопии лазерное излучение пропускается через однопроходную аналитическую кювету с пробой газа и измеряется зависимость коэффициента пропускания анализируемого объема от частоты, что дает возможность исследовать спектральные свойства пробы. Высокая точность оптической юстировки и правильно подобранный режим работы прибора, основанного на методике лазерной абсорбционной спектроскопии, при стабилизации лазерного излучения по спектральным линиям поглощения исследуемых газов в реперном объеме позволяет получить высокую точность определения содержания выбранных газовых составляющих и их изотопических отношений. Такой подход был реализован при создании многоканального диодно-лазерного спектрометра ДЛС-Л, входящего в состав газового хроматографа ГХ-Л полярной посадочной станции «Луна-27» отечественной миссии «Луна-Ресурс».

В приложениях, связанных с экологическим мониторингом и охраной окружающей среды, зачастую бывает невозможным физический доступ к анализируемому объему газовой

смеси в силу удаленности объекта, необходимости обследования значительной территории либо агрессивного характера анализируемой среды. Это делает особенно актуальными методы дистанционного газоанализа, как пассивные, основанные на спектральном анализе естественного излучения объекта, так и активные, предполагающие подсветку объекта в заданном диапазоне и анализ рассеянного излучения. Дистанционное измерение концентрации атмосферных газовых составляющих возможно посредством непрерывного измерения глубины линии поглощения этого газа. В случае установки газоанализатора на движущуюся платформу с типичной скоростью 15-20 м/с и требуемого пространственного разрешения зондирования не хуже единиц метров необходима методика, допускающая частоту обработки принимаемого сигнала на уровне 10-100 кГц. При этом чувствительность такой методики должна обеспечивать определение превышения естественного фона выбранной газовой составляющей атмосферного воздуха на десятки процентов.

Подобным требованиям соответствует модуляционная лазерная абсорбционная спектроскопия в сочетании с квадратурным детектированием рассеянного от поверхности излучения. Использование отношения первой и второй гармонической составляющих принимаемого сигнала для определения концентрации газовых составляющих известны в литературе, однако применение прецизионной динамической стабилизации длины волны лазерного излучения по третьей гармонической составляющей сигнала, что эквивалентно обратной связи по положению реперной спектральной линии, в полевых газоанализаторах до сих пор не применялось. Такой подход позволяет значительно увеличить чувствительность прибора, сохраняя малые габариты, массу и энергопотребление.

Положения, выносимые на защиту

1. Диодно-лазерная спектроскопия в сочетании с алгоритмами подавления паразитных составляющих аналитического сигнала позволяет определять содержание газовой составляющей в смеси, а также изотопические отношения выбранного газа с субпроцентной точностью в случае применения сверхкомпактного *in situ* спектрометра с аналитическим объемом 1.34 мл;
2. Модуляционная лазерная спектроскопия в сочетании с квадратурным приемом сигнала позволяет благодаря периоду цикла обработки принимаемого сигнала на уровне в десятки мкс проводить дистанционное зондирование атмосферы с борта платформы, движущейся со скоростью 10-20 м/с, с пространственным

разрешением в единицы метров при высоте движения платформы в десятки-сотни метров;

3. Модуляционная лазерная спектроскопия с квадратурным приемом сигнала, выраженном в цифровом усилении принимаемого сигнала, при применении алгоритма динамической стабилизации длины волны генерируемого лазерным источником излучения с точностью до 10^{-4} см⁻¹ увеличивают чувствительность дистанционного газоаналитического устройства, позволяя измерять интегральное содержание метана в столбе атмосферы с точностью до десятых долей естественного фонового содержания метана в атмосферном воздухе.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их внутренней непротиворечивостью и непротиворечивостью публикациям других авторов, а также сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими расчетами.

Внедрение результатов исследования

На основе метода диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии был разработан образец многоканального диодно-лазерного спектрометра ДЛС-Л, который должен быть отправлен на полярной посадочной станции «Луна-27» к южному полюсу Луны в 2028 году для анализа содержания летучих веществ в лунном реголите и их изотопологического состава в рамках отечественной космической миссии «Луна-Ресурс». Данные датчика ДЛС-Л помогут в дальнейшем понимании физики и химии лунного тела, поскольку это первые данные прямого исследования полярного лунного грунта.

Разработанный на основе сочетания модуляционной лазерной спектроскопии с квадратурным приемом сигнала дистанционный газоанализатор метана лидарного типа ГИМЛИ применяется для мониторинга содержания метана в атмосферном воздухе в рамках деятельности Научно-технического центра мониторинга окружающей среды и экологии МФТИ.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. XVI Конференция молодых ученых «Фундаментальные и прикладные космические исследования» (г. Москва, 2019);
2. Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (г. Ростов-на-Дону, 2019);
3. XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2019, (г. Нижний Новгород, 2019) – 2 доклада;
4. The Tenth Moscow Solar System Symposium 10M-S3 (г. Москва, 2019);
5. European Geosciences Union General Assembly (online, 2020);
6. The Eleventh Moscow Solar System Symposium 11M-S3 (г. Москва, 2020) – 2 доклада;
7. Земля и космос: Всероссийская научная конференция с международным участием к столетию академика РАН К. Я. Кондратьева (г. Санкт-Петербург, 2020);
8. 19th International Conference on Laser Optics (г. Санкт-Петербург, 2020) – 2 доклада;
9. Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР" (г. Екатеринбург, 2020);
10. XXVII Международный Симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (г. Москва, 2021) – 2 доклада;
11. The Twelfth Moscow Solar System Symposium 12M-S3 (г. Москва, 2021);
12. Конференция молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021» (г. Екатеринбург, 2021);
13. 20th International Conference on Laser Optics (г. Санкт-Петербург, 2022) – 2 доклада;
14. The Thirteenth Moscow Solar System Symposium 13M-S3 (г. Москва, 2022);
15. XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023 (г. Иркутск, 2023) – 2 доклада;
16. The Fourteenth Moscow Solar System Symposium 14M-S3 (г. Москва, 2023).

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 1 патенте РФ, в 4 рецензируемых научных публикациях (индексируются SCOPUS и WoS), в 3 сборниках трудов конференций (индексируются SCOPUS и WoS) и 19 тезисах конференций, 8 из которых включены в РИНЦ. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Основные результаты диссертации получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Материал изложен на 258 страницах, содержит 155 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 293 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к работе приведено обоснование актуальности проблемы, решаемой в рамках настоящей работы. Поставлены цель и решаемые задачи, сформулирована научная новизна работы и ее значимость, методология и методы исследования.

Первая глава посвящена краткому рассмотрению некоторых методик лазерной спектроскопии с преимущественной опорой на опыт их применения автором – оптико-акустической спектроскопии, классической диодно-лазерной спектроскопии, модуляционной лазерной спектроскопии, спектроскопии полного внутрирезонаторного выхода, спектроскопии с затуханием излучения в резонаторе, гетеродинной спектроскопии; а также ряда оптических систем, наиболее часто применяющихся для работы в рамках спектроскопических методов – однопроходных систем, многоходовых систем Уайта и Чернина, системы Эллиотта, а также зеркально-кольцевой системы.

В пункте 1.1. приведено подробное рассмотрение спектроскопических методик регистрирования составляющих газовых смесей – методики оптико-акустической спектроскопии, классической методики диодно-лазерной спектроскопии, модуляционной спектроскопии, методики спектроскопии с затуханием излучения в резонаторе и спектроскопии полного внутррезонаторного выхода, а также гетеродинной спектроскопии.

В пункте 1.1.1. даны основы оптико-акустической спектроскопии. В пункте 1.1.2. приведено краткое введение в классическую диодно-лазерную спектроскопию, подробно описанную в следующей главе, также приведены характерные спектральные линии, соответствующие колебательно-вращательным переходам ряда молекулярных газов, представляющих интерес для изучения в качестве маркеров различных естественных фотохимических или антропогенных процессов, находящихся в инфракрасном диапазоне спектра. На рисунке 1 представлены интенсивности спектральных линий перехода между двумя колебательно-вращательными состояниями для углекислого газа и ряда малых газовых составляющих атмосферного воздуха в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах спектра при температуре 296 К и давлении 1 атм.

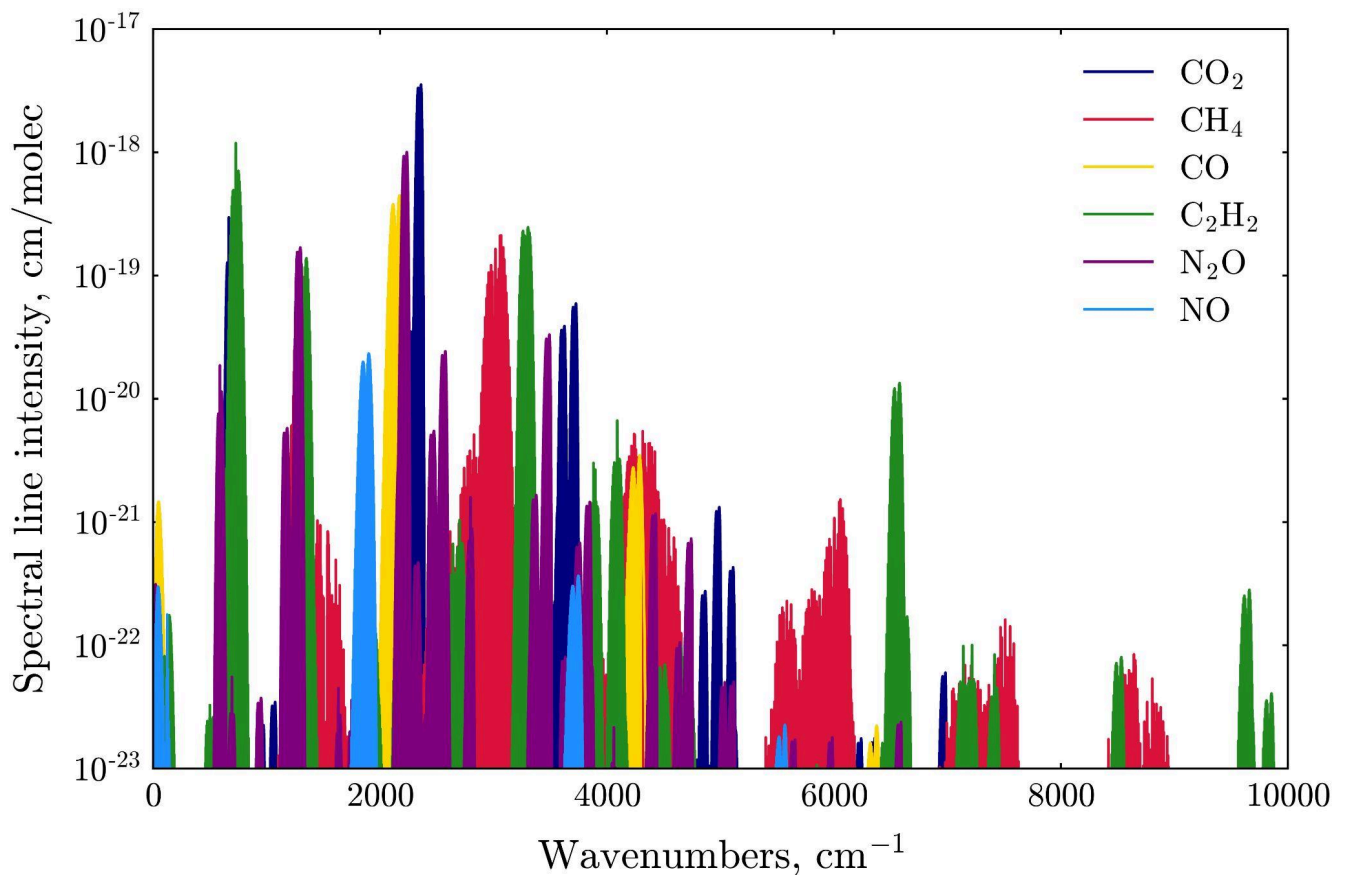


Рис. 1. Спектр поглощения ряда молекулярных газов в ИК-диапазоне, соответствующего колебательно-вращательным переходам.

В пункте 1.1.3. дан краткий обзор методик модуляционной спектроскопии – с модуляцией частоты и с модуляцией длины волны. Подробное описание методики модуляционной спектроскопии с модуляцией длины волны приведено в главе 3. Также в этом пункте рассмотрен представляющий интерес частный случай комбинации перестраиваемой диодно-лазерной спектроскопии и модуляционной спектроскопии.

В пункте 1.1.4. рассмотрена методика спектроскопии затухания излучения в резонаторе (ЗИР), включая ее разновидности – методику ЗИР-спектроскопии с фазовым сдвигом, ЗИР-спектроскопию с использованием перестраиваемых непрерывных диодных лазеров, метод резонаторного увеличения поглощения (РУП).

В пункте 1.1.5. описана методика спектроскопии полного внутрирезонаторного выхода, представляющая собой одну из разновидностей РУП-спектроскопии, и ее вариация – методика внеосевой спектроскопии полного внутрирезонаторного выхода.

В пункте 1.1.6. дано краткое введение в гетеродинную спектроскопию и в разработанные на основе этого принципа спектрометры для наблюдения земной атмосферы и для астрономических наблюдений. Также приведен краткий обзор разработанного в МФТИ при участии автора гетеродинного спектрометра среднего ИК-диапазона для астрономических наблюдений и полученных лабораторных результатов.

В пункте 1.2. рассматриваются оптические системы, применяемые в лазерной спектроскопии. Дано краткое описание ИК-оптики, используемой для спектроскопических задач, оптических свойств материалов и покрытий.

В пункте 1.2.1. описаны примеры однопроходных систем, отмечено, что поскольку пороговая чувствительность лазерного спектрометра определяется длиной пути лазерного излучения в поглощающей среде, для регистрации слабых линий поглощения широко используются многоходовые газовые кюветы (МГК).

В пункте 1.2.2. приведено описание многоходовой системы Уайта – простейшей из распространенных в лазерной спектроскопии систем МГК, не критичной к юстировке, но не позволяющей получать оптический путь значительной длины.

В пункте 1.2.3. дано описание МГК Эрриотта с примером расчета оптического пути длиной 35 м и 13 м при расстоянии между используемыми сферическими зеркалами 0.4 м.

В пункте 1.2.4. описаны многоходовые матричные системы (ММС) с предельно большим числом отражений, обладающие высокой стабильностью и компактным расположением изображений в виде прямоугольной матрицы, которые были разработаны в СССР С.М. Черниным совместно с Е.Г. Барской.

В пункте 1.2.5. описаны принципы зеркально-кольцевых многопроходных систем, разработанных в СССР, Германии и Швейцарии, применяемых в том числе для создания компактных лазерных спектрометров для *in situ* измерений.

Вторая глава посвящена применению методов изучения газовых проб *in situ* в космическом приборостроении на примере многоканального диодно-лазерного спектрометра ДЛС-Л в составе газового хроматографа ГХ-Л. На базе Института космических исследований РАН проводилась разработка двух приборов, основанных на принципах диодно-лазерной спектроскопии, хорошо зарекомендовавшей себя в космическом приборостроении: многоканального диодно-лазерного спектрометра М-ДЛС для *in situ* измерений состава атмосферы Марса, созданного в рамках второго этапа совместной миссии Европейского космического агентства и госкорпорации Роскосмос «ЕхоMars-2022», и многоканального диодно-лазерного спектрометра ДЛС-Л, входящего в состав газового хроматографа ГХ-Л полярной посадочной станции «Луна-27» отечественной миссии «Луна-Ресурс».

В пункте 2.1. обосновывается значимость задачи изучения летучих веществ лунного реголита – комплексного изучения их химического и изотопного состава, а также их запасенного содержания в реголите, минуя стадии транспортировки и хранения для изучения в лабораторных условиях, в ходе которых возможно привнесение в образцы земной изотопии, и дается обзор основных возможных источников летучих веществ на Луне.

В пункте 2.2. описываются задачи и устройство многоканального диодно-лазерного спектрометра ДЛС-Л в составе газового хроматографа ГХ-Л. Планируемые исследования лунного грунта с борта полярной посадочной станции «Луна-27» миссии «Луна-Ресурс» будут проводиться при помощи спектрометра ДЛС-Л, разработанного как дополнительный аналитический блок, интегрированный в газовый хроматограф ГХ-Л. Этот газоаналитический комплекс разработан для изучения продуктов, пиролитически выделенных из образцов грунта вблизи от места посадки лунного зонда.

В пункте 2.2.1. дана принципиальная схема прибора ДЛС-Л, предназначенного для независимого измерения динамики пиролитического выхода и интегрального содержания H_2O и CO_2 , а также для определения изотопных соотношений D/H , $^{18}O/^{17}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ для изотопологов H_2O и CO_2 . Внешний вид спектрометра ДЛС-Л, установленного в вакуумную камеру для проведения цикла физических испытаний по определению концентрации CO_2 и H_2O , а также отношений их изотопологов, представлен на рисунке 2.

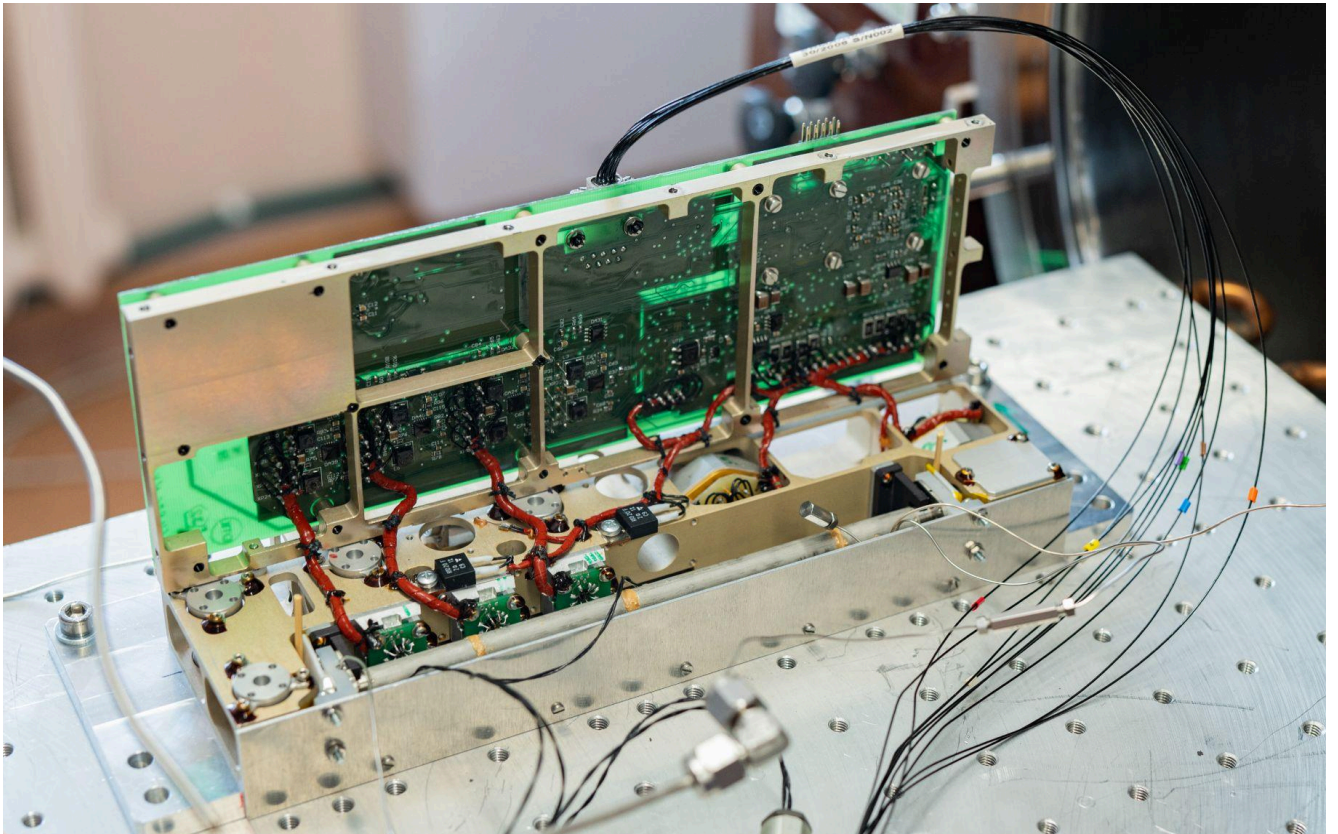


Рис. 2. Сборка лазерного спектрометра ДЛС-Л со стороны аналитической кюветы.

В результате поставленных ограничений спектрометр ДЛС-Л, результаты физических испытаний которого будут описаны далее, обладает характеристиками, представленными в таблице 1.

Табл. 1. Характеристики спектрометра ДЛС-Л.

Габариты с/без блока электроники	258×88×115 / 258×88×22
Масса	650 грамм
Энергопотребление	5-7 Вт
Объем аналитической кюветы	1,34 мл

В пункте 2.2.2. описано устройство оптической схемы прибора, продемонстрированное на рисунке 3. Также описан процесс юстировки оптической схемы прибора ДЛС-Л.

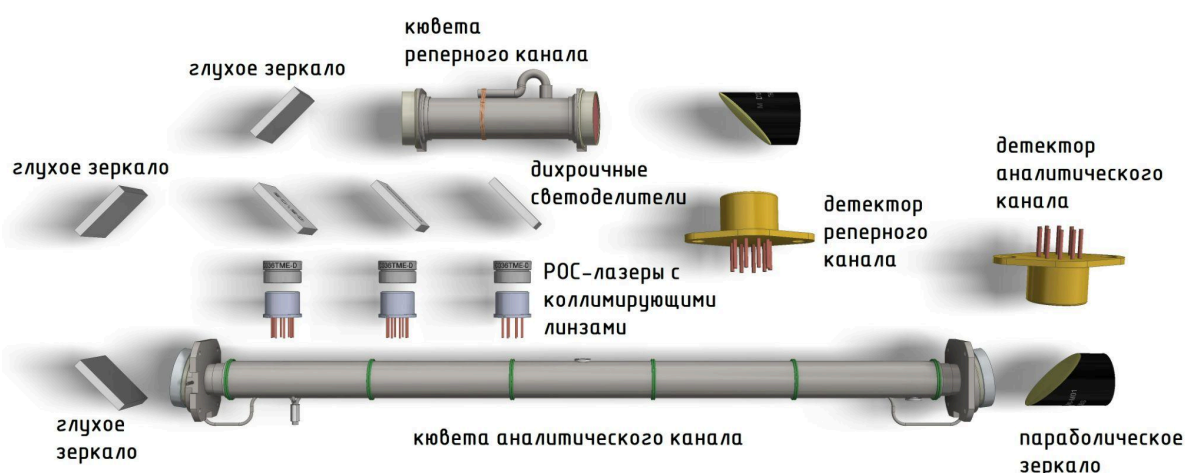


Рис. 3. Функциональная схема фотонных и опто-механических компонентов ДЛС-Л.

В пункте 2.2.3. описана электронная система управления ДЛС-Л, приведена циклограмма работы прибора, схематически показанная на рисунке 4.

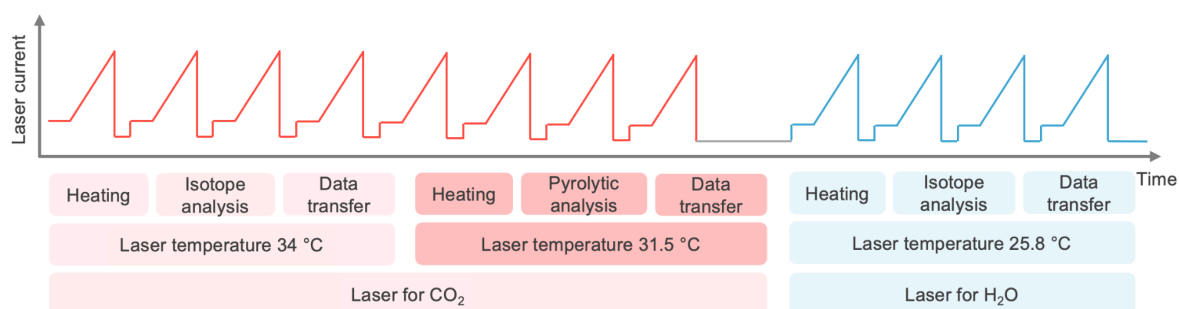


Рис. 4. Пример циклограммы управления лазерными модулями ДЛС-Л.

В пункте 2.2.4. описана циклограмма работы всего газоаналитического комплекса – от забора грунта манипулятором до анализа модулем ДЛС-Л.

В пункте 2.3. описан процесс определения рабочего спектрального диапазона прибора ДЛС-Л с учетом двух режимов работы спектрометра ДЛС-Л в составе прибора ГХ-Л – в первом режиме работы прибора достигается субпроцентная погрешность определения содержания составляющих газовой смеси, что в сочетании с высокой скоростью выполнения рабочего алгоритма позволяет эффективно проводить измерения непосредственно в течение пиролитического процесса, сопоставляя интенсивность выхода измеряемых газов с температурой нагрева пробы грунта; в другом режиме работы продолжительные по времени измерения заранее сформированной в аналитической кювете газовой пробы позволят с высокой точностью измерить интегральные параметры и изотопные соотношения D/H , $^{18}O/^{17}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ для молекул H_2O и CO_2 .

Соответственно ДЛС-Л работает в двух диапазонах длин волн, обусловленных используемыми лазерными диодами: 2639 нм и 2786 нм. В свою очередь используемые диодные лазеры (ДЛ) подбирались по результатам анализа спектральных диапазонов, представляющих

наибольший интерес для изучения сравнительно слабых линий поглощения изотопологов молекул H_2O и CO_2 , а также сильных линий исследуемых газов для удобства работы в режиме измерения концентрации в реальном времени без накопления, среди коммерчески доступных на момент финансирования закупок: содержание двуокиси углерода и водяного пара измеряется в окрестности длины волны 2786,5 нм по наиболее сильным линиям поглощения в охватываемом диапазоне длин волн, изотопологов воды HDO , H_2^{17}O и H_2^{18}O – около 2639 нм, $^{13}\text{CO}_2$, $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ – около 2786 нм.

В пункте 2.4. приведена методика обработки аналитических данных. Методика диодно-лазерной спектроскопии базируется на существовании зависимости частоты ν генерации диодного лазера от тока накачки активной области и температуры полупроводникового лазерного кристалла. Полагая температуру активной среды неизменной, будем рассматривать зависимость интенсивности излучения I лазерного диода от тока накачки. Генерируемое лазером излучение, проходя сквозь исследуемую газовую среду, поглощается на определенных частотах, соответствующих молекулярным переходам, и попадает на фотоприемное устройство. Напряжение на выходе фотоприемника U для случая полупроводникового фотодиода (ФД) с круглой светочувствительной площадкой можно представить в виде:

$$U = RAI\pi r^2 S_p(\nu) = RAe^{-k(\nu)} I_0 \pi r^2 S_p(\nu), \quad (1)$$

где A – доля излучения ДЛ, попадающая на фотоприемник, $k(\nu)$ – коэффициент поглощения исследуемой среды, r – радиус фоточувствительной площадки ФД [см], $S_p(\nu)$ – характеристика фоточувствительности выбранного ФД [А/Вт], R – эквивалентное сопротивление трансимпедансного усилителя фотоприемного устройства [Ом]. Определение концентрации исследуемых молекулярных газов в газовой смеси возможно при использовании закона Бугера-Ламберта-Бера. Для узкого пучка излучения в изотропной поглощающей среде в случае изолированной линии детектируемого молекулярного газа закон имеет вид:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)} = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)L}, \quad (2)$$

где $\alpha(\nu)$ – объемный коэффициент поглощения [см^{-1}], L – длина оптического пути [см], $I_0(\nu)$ – интенсивность падающего излучения, $I(\nu)$ – интенсивность излучения, прошедшего поглощающую среду.

В пункте 2.4.1. описан базовый подход к обработке экспериментальных спектральных данных, основанный на использовании полиномиального приближения базовой линии аналитического сигнала для его вычисления исключаются фрагменты, содержащие спектральные линии поглощения анализируемой газовой смеси, последующей нормировке на полученное полиномиальное приближение базовой линии и линеаризации сигнала при помощи

резонатора Фабри-Перо с учетом значений волновых чисел энергетических переходов, соответствующих выбранным спектральным линиям, из базы данных HITRAN.

В пункте 2.4.2. представлен подход к обработке экспериментальных спектральных данных на основе применения ортогональных полиномов, идея которого состоит в разложении экспериментального и расчетного профилей поглощения $\alpha_M(\nu)$ и $\alpha_S(\nu)$ в ряд ортогональных полиномов с последующим вычитанием первых k_0 компонентов разложения, учитывающих неизвестный фон, и анализа модифицированного указанным образом профиля поглощения. Результаты обработки исходного сигнала двумя предложенными способами представлено на рисунке 5.

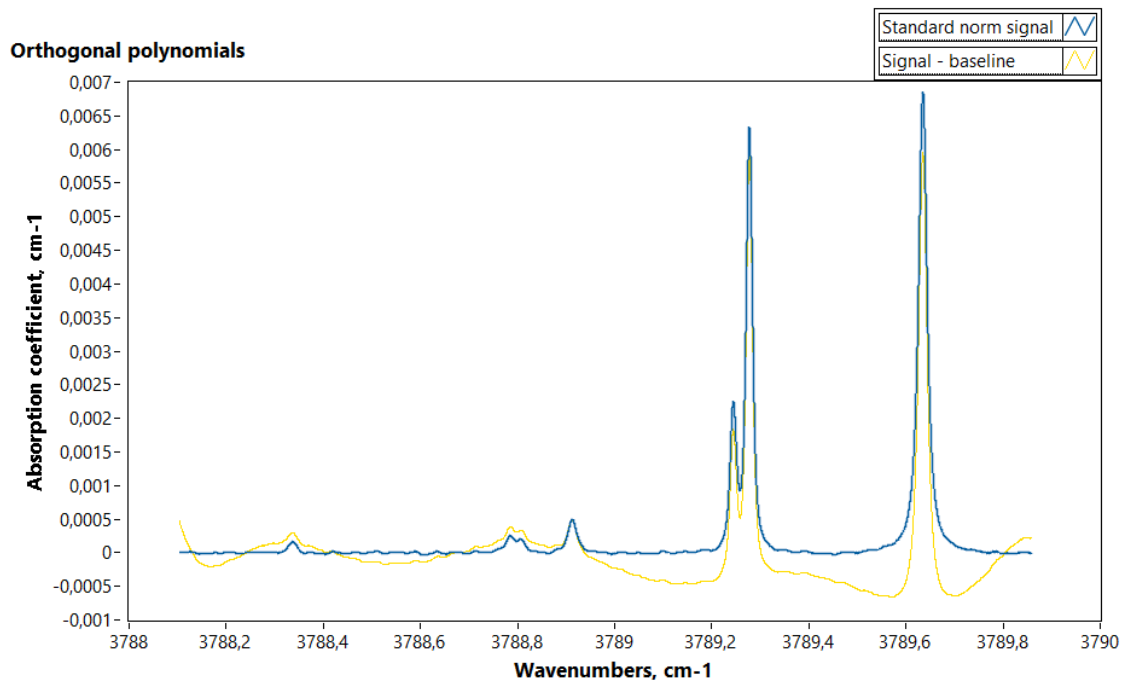


Рис. 5. Результаты обработки исходного сигнала при помощи базового подхода (синий) и методики на основе применения ортогональных полиномов (желтый).

В пункте 2.4.3. описаны методы подавления паразитных составляющих сигнала, необходимые, поскольку при проведении серии экспериментов с записью результатов сканирования одного спектрального диапазона с характерными временами в десятки минут от начала выполнения первой циклограммы до завершения последней пренебрегать наличием дрейфа сигнала не представляется возможным. Это привело к необходимости отдельной обработки экспериментальных данных для каждой последующей циклограммы записи пропускания исследуемой газовой среды.

В пункте 2.4.4. приводится сравнение различных профилей спектральных линий поглощения.

В пункте 2.4.5. описаны использованные принципы моделирования синтетических спектров поглощения. После выбора подходящего профиля спектральных линий для

дальнейшего использования при моделировании синтетических спектров поглощения следующим шагом нужно вычислить значения коэффициента поглощения выбранного изотополога для каждого волнового числа ν с заданным шагом:

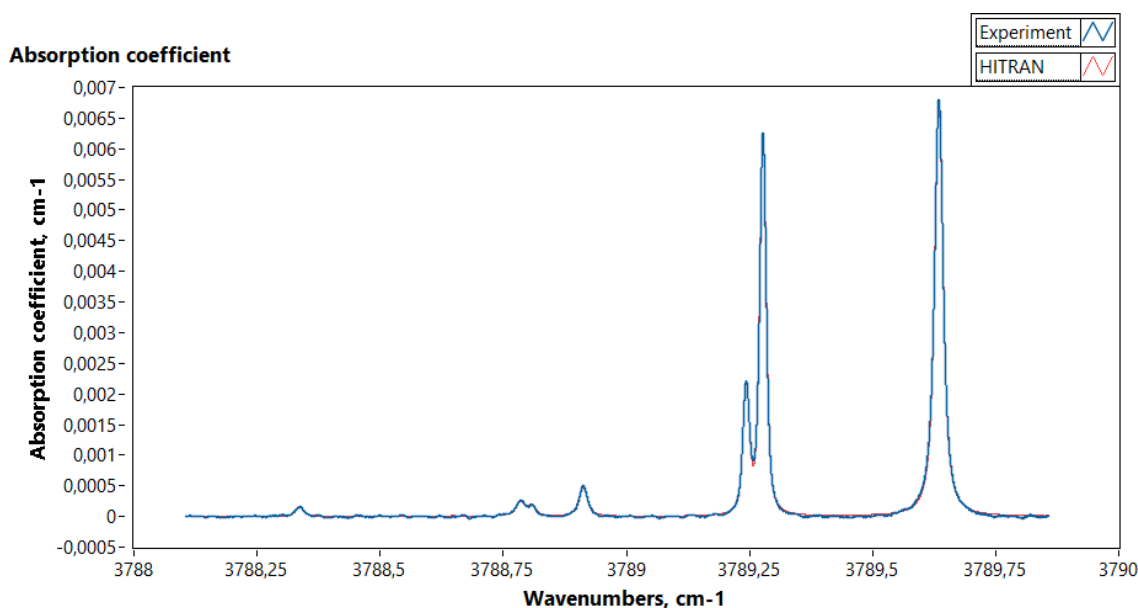
$$\alpha_S(\nu) = f_X^i(\nu) \cdot S_i \cdot N, \quad (3)$$

где f_X^i – профиль выбранной модели для i -той линии поглощения, S_i – интенсивность i -той линии поглощения, N – концентрация молекул выбранного газа в смеси. При стандартном подходе к обработке экспериментальных данных и использовании методов ортогональных полиномов необходимо соответствующим образом подготовить и синтетические спектры коэффициента поглощения выбранного газа.

Пункт 2.4.6. посвящен определению изотопических отношений для каждого изотополога выбранного молекулярного газа проводится вычисление финального синтетического спектра коэффициента поглощения путем суммирования приведенных на рисунке 2.49 спектров изотопологов с определенными весами:

$$\alpha_S^{H_2O}(\nu) = g_1 \cdot \alpha_S^{161}(\nu) + g_2 \cdot \alpha_S^{181}(\nu) + g_3 \cdot \alpha_S^{171}(\nu) + g_4 \cdot \alpha_S^{162}(\nu), \quad (4)$$

где g_i – веса для синтетических коэффициентов поглощения соответствующих изотопологов, определяемые при помощи фитинга k -мерной линейной функцией (в данном случае $k = 4$) методом наименьших квадратов на основе алгоритма сингулярного разложения измеренного коэффициента поглощения α_M . Тогда полученные веса будут иметь физический смысл распространенности соответствующего изотополога исследуемого газа в аналитическом объеме кюветы ДЛС-Л. Получив таким образом значения $\alpha_M(\nu)$ и $\alpha_S(\nu)$ можно сравнить их графически и получить графическое отображение невязки экспериментального и синтетического спектров $\varepsilon(\nu)$ на рисунке 6.



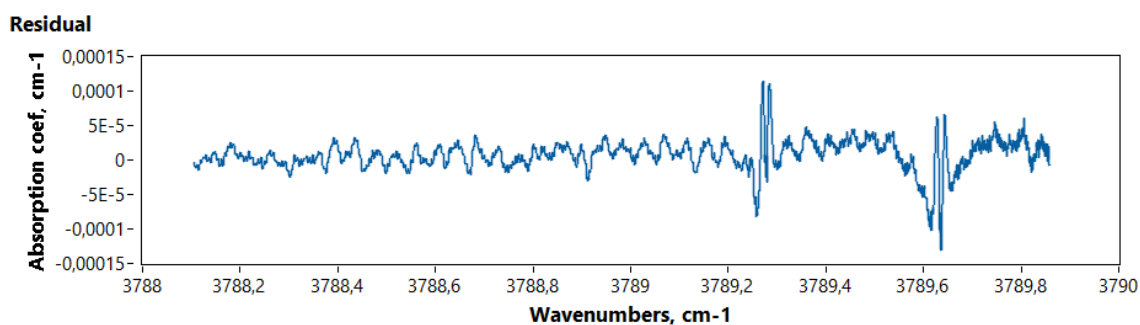


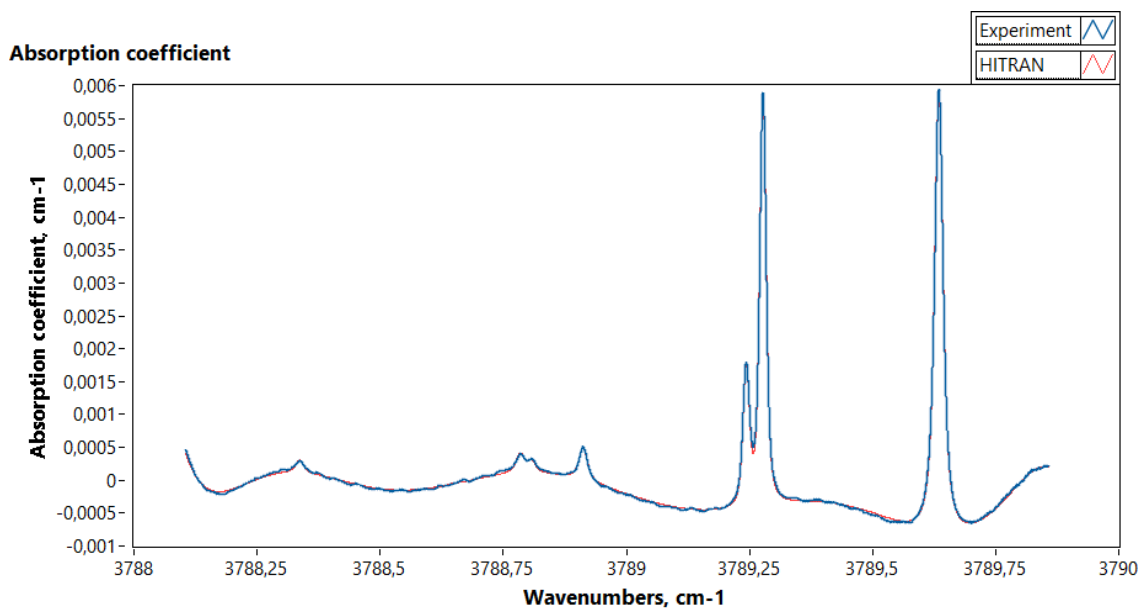
Рис. 6. Сопоставление экспериментально полученного и синтетического спектров (сверху) и их невязка (снизу).

На этом этапе для каждого обрабатываемого спектра вычислялись значения R_{sample} из формулы $\delta = \left(\frac{R_{sample}}{R_{standard}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$ как отношение веса соответствующего изотополога g_i из формулы (4) к весу основного изотополога:

$$R_{sample}^i = \eta \cdot \frac{g_i}{g_1}, \quad (5)$$

где $\eta = 1/2$ для HDO, ^{18}OCO и ^{17}OCO из-за наличия двух изотопов одного элемента в изучаемой молекуле и $\eta = 1$ для H_2^{18}O и $^{13}\text{CO}_2$. Следовательно можно вычислить значения изотопических сигнатур для каждого исследуемого изотополога – $\delta_{\text{VSMOW}}^{\text{D}}$, $\delta_{\text{VSMOW}}^{18\text{O}}$, $\delta_{\text{VSMOW}}^{17\text{O}}$ для H_2O и $\delta_{\text{VPDB}}^{13\text{C}}$, $\delta_{\text{VSMOW}}^{18\text{O}}$, $\delta_{\text{VSMOW}}^{17\text{O}}$ для CO_2 .

В случае обработки согласно методики ортогональных полиномов сопоставление эмпирического и синтетического спектров будут выглядеть иначе, тогда как их невязка будет мало отличаться от аналогичного результата при стандартной обработке (рисунок 7).



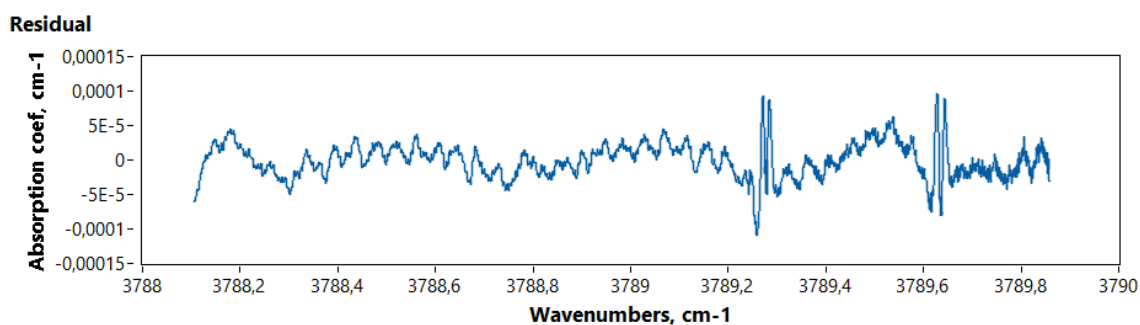


Рис. 7. Сопоставление экспериментально полученного и синтетического спектров (сверху) и их невязка (снизу) в случае обработки согласно методики ортогональных полиномов.

В пункте 2.5. представлен анализ полученных в ходе наземных испытаний прибора ДЛС-Л аналитических данных. Сравнение полученных для измеренных в ходе эксперимента спектров значений изотопических сигнатур с независимыми оценками представлено на рисунке 8. Хорошо видно заметное влияние движущейся высокочастотной интерференции на получаемые результаты.

Сравнение результатов измерения изотопических отношений H_2O при помощи прибора ДЛС-Л и данных, приведенных в литературе, представлено в таблице 2.

Табл. 2. Сравнение результатов измерения изотопологических отношений H_2O при помощи прибора ДЛС-Л и данных, приведенных в литературе.

Величина	Результаты из литературы	Результаты измерения ДЛС-Л	Отклонение
$\delta_{VSMOW}^{18}O$	$-6,33 \pm 0,02\%$	$-13,23 \pm 1,71\%$	$-6,90\%$
δ_{VSMOW}^D	$-42,00 \pm 0,20\%$	$-54,34 \pm 4,11\%$	$-12,34\%$
$\delta_{VSMOW}^{17}O$	$-3,28\%$	$-4,20 \pm 8,69\%$	$-0,92\%$

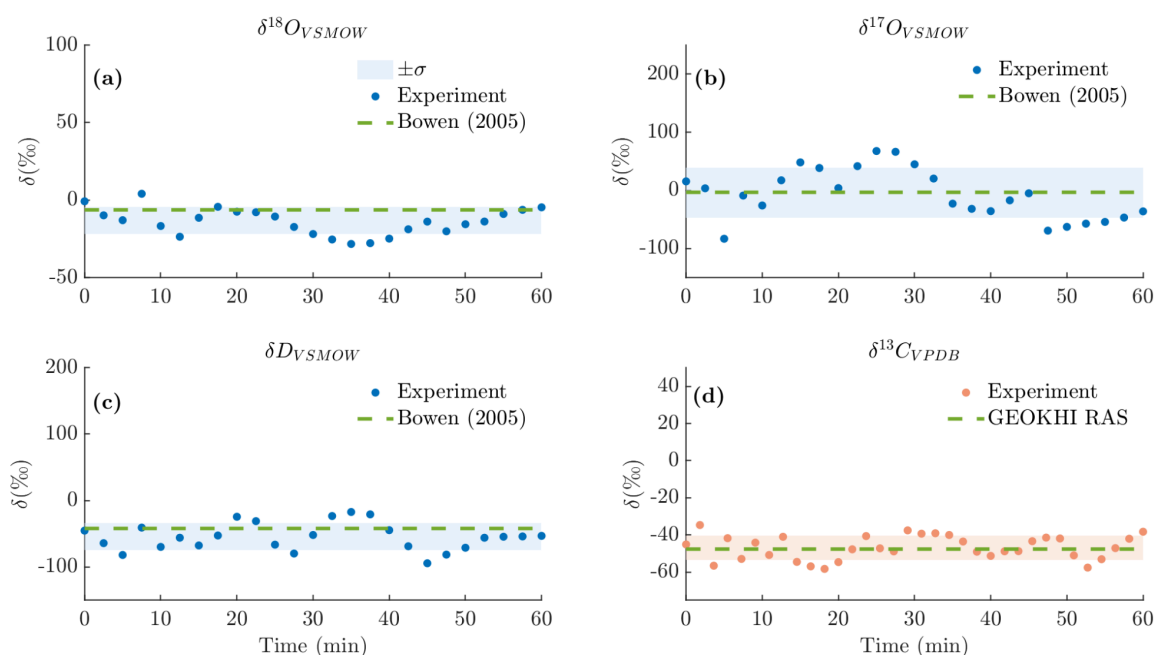


Рис. 8. Вариации измеряемых величин изотопических сигнатур в процессе эксперимента: точки – значения δ ; зеленая пунктирная линия – независимая оценка; цветная область – доверительный интервал $\pm\sigma$. (a) измеренное значение $\delta_{VSMOW}^{18}O$ в сравнении с обзорами. (b) измеренное значение $\delta_{VSMOW}^{17}O$ в сравнении с обзорами. (c) измеренное значение $\delta_{VSMOW}D$ в сравнении с обзорами. (d) измеренное значение $\delta_{VPDB}^{13}C$ в сравнении с данными ГЕОХИ РАН.

Сравнение результатов измерения изотопологических отношений CO_2 при помощи прибора ДЛС-Л и данных, полученных в ГЕОХИ РАН, приведено в таблице 3.

Табл. 3. Сравнение результатов измерения изотопологических отношений CO_2 при помощи прибора ДЛС-Л и данных, полученных в ГЕОХИ РАН.

Величина	Результаты ГЕОХИ РАН	Результаты измерения ДЛС-Л	Отклонение
$\delta_{VPDB}^{13}C$	$-47,55 \pm 0,06\%$	$-46,64 \pm 1,12\%$	0,91%
$\delta_{VSMOW}^{18}O$	$20,17 \pm 0,27\%$	$37,52 \pm 0,82\%$	17,35%

Третья глава описывает предложенную концепцию инфракрасного дистанционного газоанализатора лидарного типа для мониторинга антропогенных загрязнений. Подробно изложены принципиальные основы методики модуляционной лазерной спектроскопии в сочетании с квадратурным приемом сигнала, описаны результаты отработки методики на созданном лабораторном макете.

Пункт 3.1. посвящен демонстрации значимости проведения мониторинга содержания метана в атмосфере Земли, поскольку он является вторым по распространенности антропогенным парниковым газом после CO_2 , а за период с 1983 по 2023 год содержание метана

в атмосферном воздухе выросло на ~20%. При этом метан по сравнению с CO_2 гораздо эффективнее в качестве парникового газа – его кумулятивный потенциал глобального потепления превышает аналогичный показатель для CO_2 в 28 раз за период в 100 лет и в 84 раза за период в 20 лет.

В пункте 3.2. приводится обоснование выбора методики и рабочего спектрального диапазона для выполнения поставленной задачи по созданию компактного газоанализатора метана, пригодного для установки на БПЛА. При стандартной скорости перемещения БПЛА 15-20 м/с, частоте поперечного сканирования $45^\circ/\text{с}$ и высоте полета 50 м, поскольку пространственное разрешение зондирования должно быть не хуже характерных размеров утечки вблизи места истечения – единиц метров, необходима методика, допускающая частоту повторения полного цикла спектральных измерений на уровне единиц-десятков Гц. При этом чувствительность такой методики должна обеспечивать определение превышения естественного фона метана на единицы-десятки процентов – интегральное содержание метана в атмосферном воздухе в слабо урбанизированной местности составляет на дистанции в 100 м, соответствующей удвоенной высоте БПЛА над земной поверхностью 50 м, составит ~200 ppm·м. Подобным качествам соответствует предлагаемая методика.

Линии поглощения метана вблизи 3.24 мкм (3086 см^{-1}), принадлежащие фундаментальной моде колебаний связи С-Н, примерно в 40 раз превосходят по интенсивности линии обертона этой моды вблизи 1.65 мкм (6057 см^{-1}). Это компенсируется возможностью применения в ближнем ИК-диапазоне полупроводниковых фотодиодов на основе InGaAs, удельная обнаружительная способность D^* которых в своем рабочем диапазоне на 2-3 порядка выше, чем у неохлаждаемых фотодиодов, работающих в области 3 мкм. Также стоит отметить, наличие коммерчески доступных диодных лазеров с центральной длиной волны излучения 1.65 мкм с мощностью излучения до 100 мВт, тогда как для длины волны 3.24 мкм доступны мощности излучения на порядок меньше.

В пункте 3.3. описан принцип формирования сканирующего излучения в рамках методики модуляционной спектроскопии в сочетании с квадратурным приемом излучения. В качестве формы модуляции интенсивности лазерного излучения используется гармоническая функция. Принимаемый синхронным детектором сигнал на частоте модуляции f пропорционален изменению мощности падающего лазерного излучения, которая зависит от длины волны. Демодулированный сигнал на частоте модуляции f или же первая гармоника детектируемого сигнала имеет форму, напоминающую производную контура линии поглощения, и физический смысл общей интенсивности принимаемого излучения; также по сдвигу ее фазы можно определить расстояние до рассеивающей излучение лазера поверхности. Вычисляются вторая и третья гармоники сигнала на удвоенной и утроенной соответственно

частоте модуляции, наличие которых связано с нелинейностью, вызванной присутствием линии поглощения в анализируемом сигнале. Вторая гармоника сигнала имеет физический смысл интенсивности выбранной спектральной линии поглощения. Третья гармоника дает возможность стабилизации лазерного излучения по спектральной линии поглощения, поскольку в отличие от первой гармоники не имеет подставки, а точка ее симметрии совпадает по частоте с центром линии поглощения (рисунок 9).

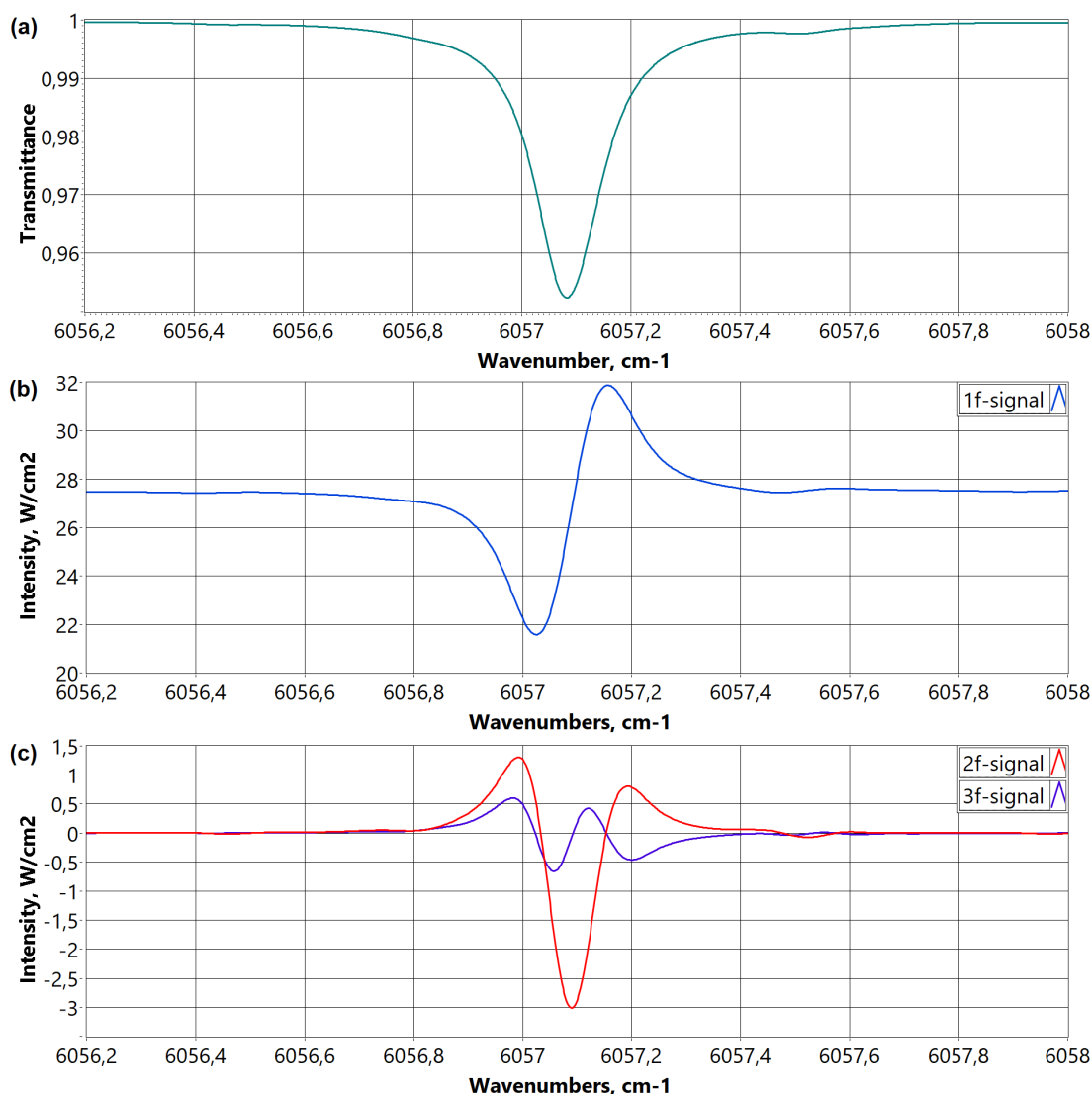


Рис. 9. (a) Функция пропускания $1000 \text{ ppm} \cdot \text{m}$ метана в области мультиплета $R_4 Q$ -ветви полосы $2\nu_3 (F_2)$, соответствующего длине волны $1,651 \text{ мкм}$, полученный по данным базы HITRAN; (b) результат моделирования формы гармонической составляющей принимаемого сигнала прошедшего сквозь облако метана в атмосферном воздухе с содержанием $1000 \text{ ppm} \cdot \text{m}$ излучения на частоте модуляции f ; (c) формы гармонических составляющих на удвоенной $2f$ и утроенной $3f$ частотах.

В пункте 3.3.1. подробнее описано формирование сканирующего сигнала в рамках методики модуляционной лазерной спектроскопии. Показано, что концентрация изучаемого газа N [молек/см³] в случае применения этого подхода может быть выражена как

$$N = \frac{2\gamma_L^3 \Delta I}{\Delta\nu^2 I_0} \frac{\pi}{SL} \frac{P(2f)}{P(f)}, \quad (6)$$

где γ_L – лоренцева ширина спектральной линии на полувысоте [см^{-1}], I_0 – постоянная составляющая интенсивности лазерного излучения [$\text{Вт}/\text{см}^2$], ΔI – амплитуда модуляции [$\text{Вт}/\text{см}^2$], $\Delta\nu$ – глубина модуляции частоты [см^{-1}], L – длина оптического пути [см], $P(f)$ – интенсивность сигнала на частоте модуляции, $P(2f)$ – интенсивность сигнала на удвоенной частоте модуляции, а интенсивность спектральной линии S для линии R_4 равна $1,52 \times 10^{-21}$ $\text{см}/\text{мол}$.

В пункте 3.3.2. подробнее описан принцип квадратурного детектирования принимаемого сигнала – определение гармонических составляющих принимаемого сигнала на частоте f , $2f$ и $3f$. По нулевому положению $3f$ -сигнала, соответствующему пику спектральной линии поглощения непрерывно реализуется алгоритм температурной стабилизации лазерного диода с точностью до 10^{-4} см^{-1} .

В пункте 3.4. описывается устройство лабораторного макета газоанализатора для дистанционного мониторинга концентрации атмосферных газовых составляющих, принципиальная схема которого приведена на рисунке 10.

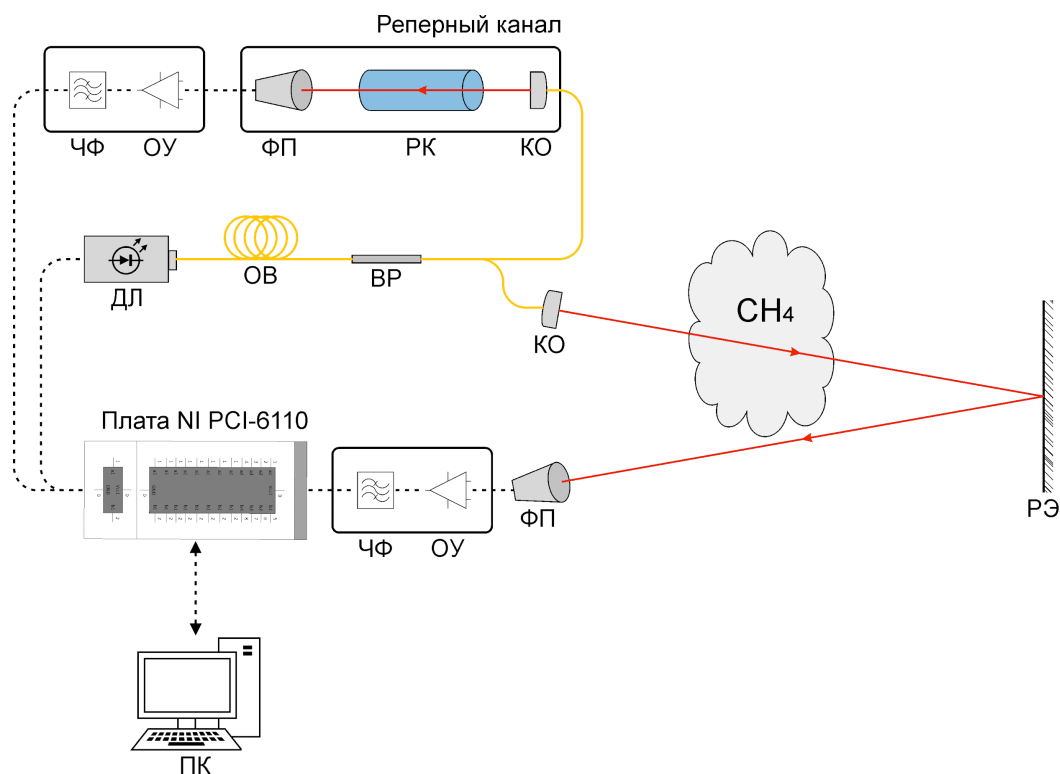


Рис. 10. Принципиальная схема экспериментальной установки, которая состоит из следующих основных элементов: ДЛ - диодный лазер, ОВ - оптическое волокно, ВР - волоконный разветвитель, КО - коллимирующая оптика, РЭ - рассеивающий экран, РК - реперная газовая кювета, ФП - фотоприемник, ОУ - операционный усилитель, ЧФ - П-образный частотный фильтр, ПК - персональный компьютер.

В пункте 3.5. приводятся результаты лабораторной обработки предложенной методики. Показано, что отличие среднего значения экспериментально определенной концентрации газа от реального содержания метана, то есть ошибка используемой модели, составляет 3,5%.

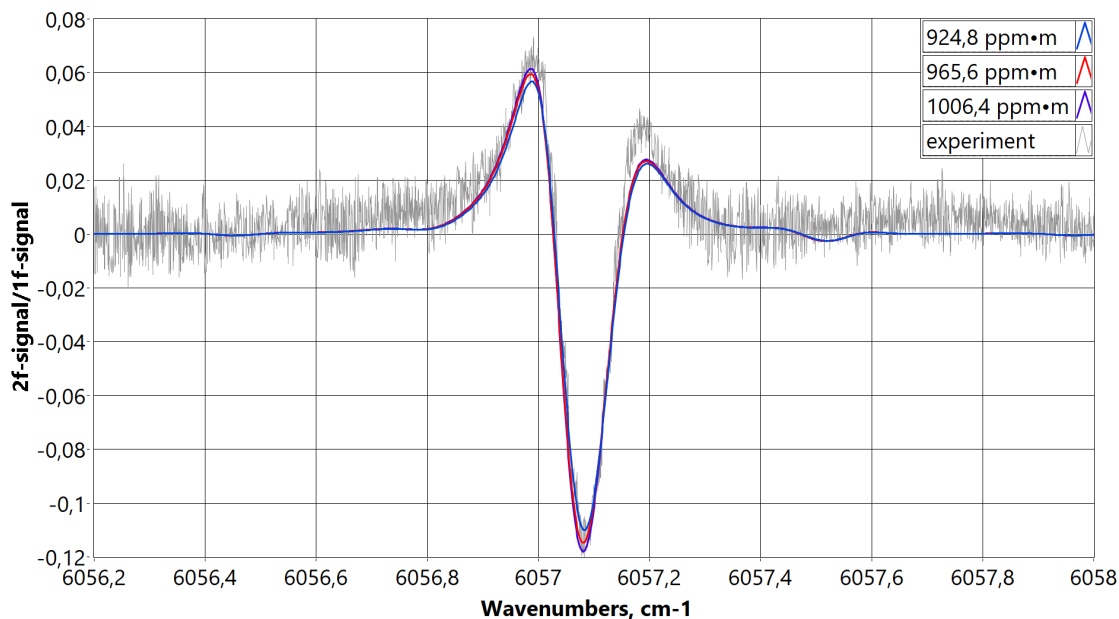


Рис. 11. Отношение гармонических составляющих сигнала на удвоенной частоте $2f$ и частоте модуляции f . Экспериментальные данные и результаты моделирования для содержания метана на уровне 924.8 ppm·m, 965.6 ppm·m и 1006.4 ppm·m.

Для определения чувствительности лабораторного макета прибора было выбрано содержание метана в атмосферном воздухе, также соответствующее 1000 ppm·m. При усреднении сигнала в течение 2 мсек, что соответствует ста усреднениям, определялось стандартное отклонение и среднее значение сигнала по 50 последовательным значениям отношения $2f$ - к $1f$ -сигналу, что позволило определить чувствительность лабораторного макета прибора для общего времени работы лабораторного макета прибора 100 мсек $D = 42$ ppm·m.

Четвертая глава посвящена разработке Газоанализатора для Измерения Метана Лидарного Инфракрасного (ГИМЛИ) в полевых условиях, его калибровке, полученным результатам и подготовке обновленной версии прибора с улучшенными характеристиками.

В пункте 4.1. рассматриваются существующие аналоги разработанного прибора, их концептуальные недостатки, не позволяющие использовать их в области оперативного мониторинга антропогенных загрязнений при помощи беспилотных летательных аппаратов. Основные недостатки рассмотренных газоанализаторов: в большинстве случаев устройства являются сложными в изготовлении и эксплуатации; максимальная чувствительность существующих приборов, основанных на абсорбционных методах, сопровождается массивностью, большим энергопотреблением, высокой стоимостью приобретения и обслуживания, необходимостью в присутствии оператора. Существующие устройства для

измерения концентрации газов, основанные на принципе модуляционной лазерной абсорбционной спектроскопии, не имеют стабилизации длины волны генерируемого диодным лазером излучения по линии поглощения исследуемого газа, что ухудшает отношение полезного сигнала к шумам системы из-за недостаточной стабильности лазерного излучения – такие устройства обладают чувствительностью, достаточной лишь для работы на малых высотах до 30 м, что может быть не безопасно для проведения мониторинга при наличии поблизости деревьев, ЛЭП, зданий и иных высоких объектов.

В пункте 4.2. описывается разработка прототипа полевого прибора (рисунок 12).



Рис. 12. Внешний вид разработанного прототипа полевого газоанализатора.

В пункте 4.2.1. описывается устройство корпуса и оптической схемы прототипа газоанализатора. При проектировании прототипа в качестве принимающей оптики была выбрана плоско-выпуклая конденсорная линза из боросиликатного стекла. Это решение повлекло за собой использование несоосной схемы расположения волоконного коллиматора лазерного излучения и принимающей оптической схемы из-за сложности механической обработки оптических элементов из N-BK7. Это было учтено при проектировании следующей версии газоанализатора, как будет показано дальше. Общие характеристики разработанного прототипа газоанализатора ГИМЛИ приведены в таблице 4.

Табл. 4. Спецификация прототипа газоанализатора ГИМЛИ.

Масса	~4 кг
Габариты (ШВГ)	275×255×175 или 275×190×400
Апертура принимающей оптики	100 мм
Длина волны излучения	1651 нм

Мощность лазерного излучения	~10 мВт
Частота сэмплирования	~19 Гц
Потребление (стандартное/пиковое)	12/35 Вт
Источник питания	встроенный аккумулятор/бортовой источник
Время работы от аккумулятора	~5 ч
Рабочий диапазон температур	от -20°C до +40°C

В пункте 4.2.2. показано устройство электроники прототипа газоанализатора. Блок-схема оптики и электроники прототипа прибора приведена на рисунке 13.

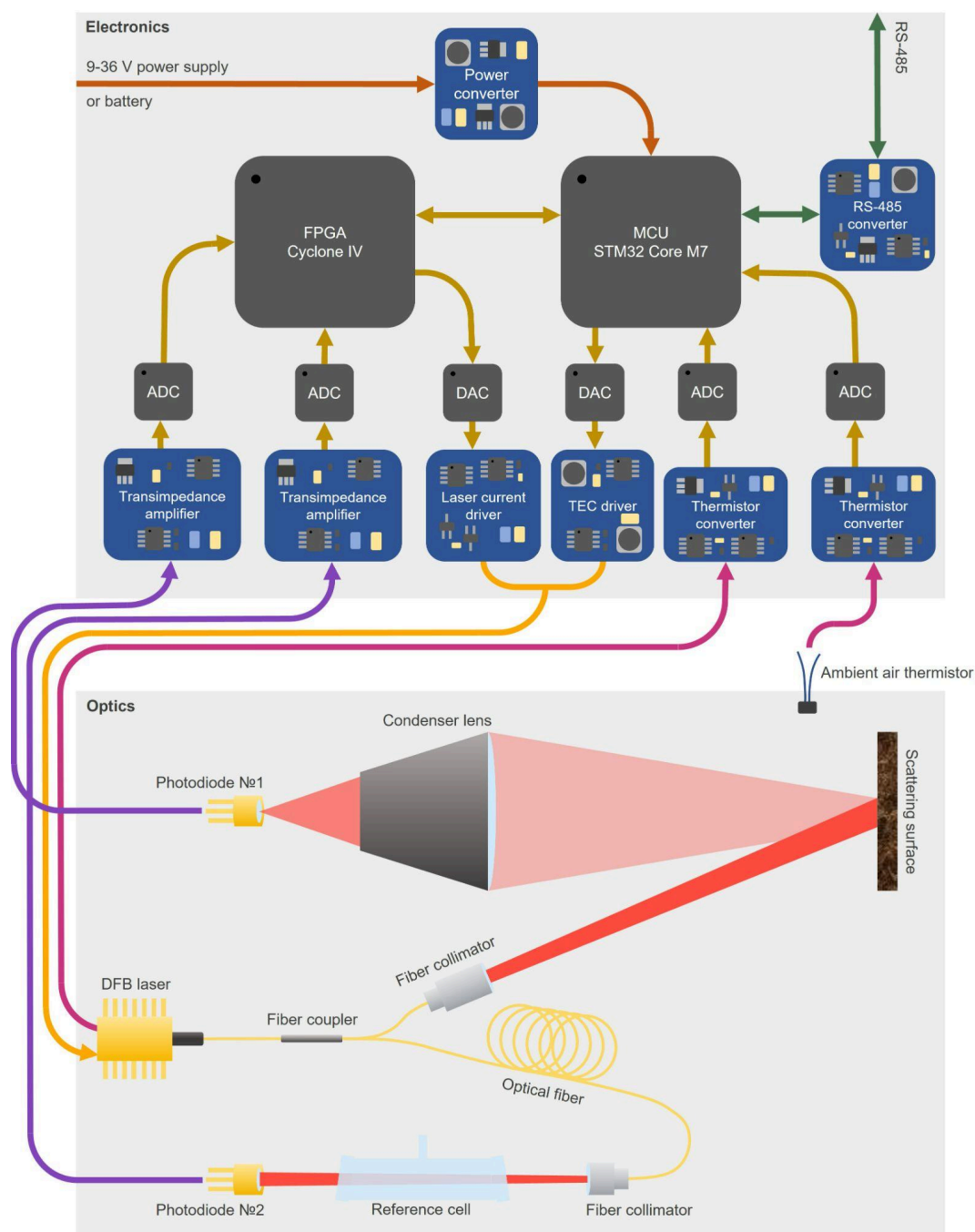


Рис. 13. Блок-схема оптики и электроники прототипа прибора.

В пункте 4.2.3. описано управляющее программное обеспечение прибора. Для работы с газоанализатором в среде разработки LabView было создано программное обеспечение для управления прибором, считывания данных, записанных на microSD-карту, и их обработки. Управление прибором реализовано посредством отправки команд, содержащих информацию о задаваемых токе накачки и температуре лазерного диода, параметрах ПИД-регулятора элемента Пельтье, встроенного в корпус лазера и служебную информацию. Также описаны два возможных алгоритма динамической стабилизации излучения по пику выбранной линии поглощения метана.

В пункте 4.3. приводятся результаты проведения полевых испытаний прототипа газоанализатора. Прогнозируемый основной режим работы прибора заключается в измерении интегральной концентрации фонового метана в атмосферном воздухе с борта БПЛА, движущегося на высоте ~50 м со скоростью ~10-15 м/с. В таком случае возможные времена усреднения сигнала при пространственном разрешении не хуже десятков метров не будут превышать единицы секунд. Зависимость отклонения Аллана для сигнала, полученного при дистанции до рассеивающей поверхности 50 м, от времени накопления и ее сравнение с той же зависимостью для белого шума показана на рисунке 14 в двойном логарифмическом масштабе.

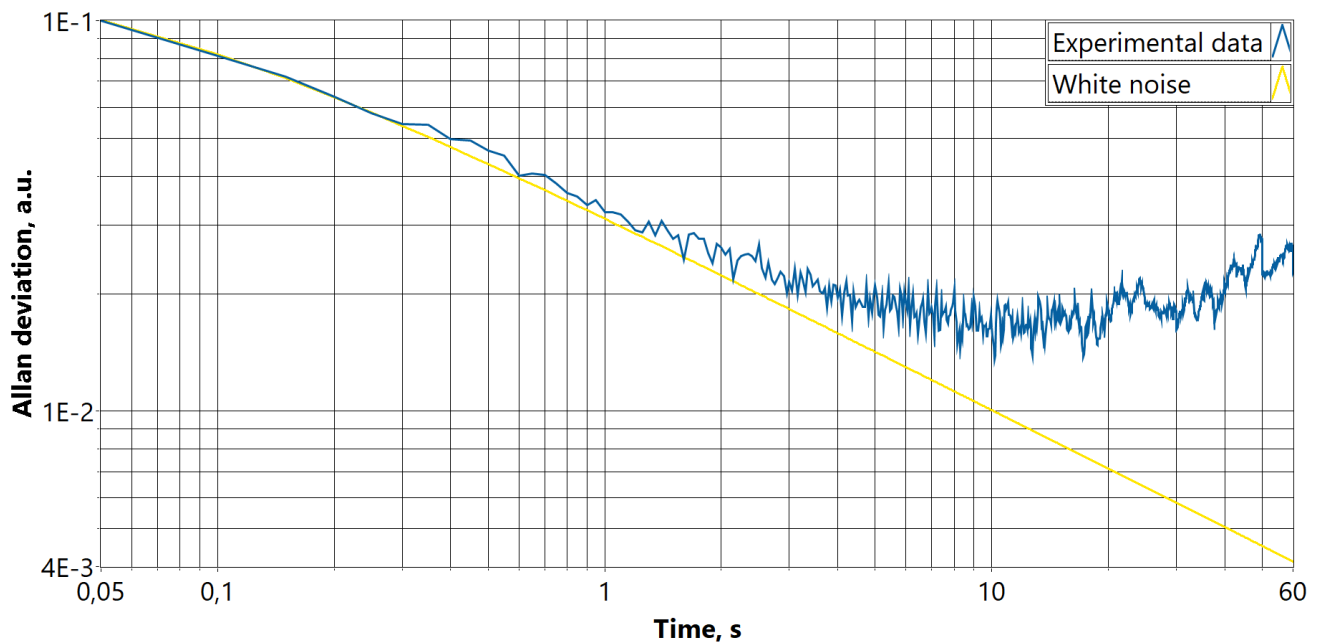


Рис. 14. Сравнение зависимости отклонения Аллана для сигнала, полученного при дистанции до рассеивающей поверхности 50 м, от времени накопления (синяя кривая) с той же зависимостью для белого шума (желтая кривая).

В случае косинусного рассеяния света от подстилающей поверхности при диаметре принимающей излучение оптики D доля падающей на ФД мощности от рассеянной с единицы площади может быть оценена как

$$K \approx \frac{\pi \frac{D^2}{4}}{\pi h^2} = \left(\frac{D}{2h} \right)^2. \quad (7)$$

Первичная характеристика регистрируемого сигнала, влияющая на результаты дальнейшего анализа – его интенсивность, которая будет уменьшаться обратно пропорционально квадрату дистанции до рассеивающей поверхности согласно формуле (7). I_f -сигнал, имеющий физический смысл общей интенсивности принимаемого излучения, будет зависеть от дистанции до рассеивающей поверхности аналогично удвоенной амплитуде регистрируемого сигнала. $2f$ -сигнал, имеющий физический смысл интенсивности поглощения выбранной спектральной линии, будет зависеть от дистанции до рассеивающей поверхности как $1/x$.

Таким образом, зависимость отношения $2f$ -сигнала к I_f -сигналу от расстояния до рассеивающей лазерное излучение поверхности должна быть линейной. Иллюстрация полученной зависимости отношения $2f$ -сигнала к I_f -сигналу от расстояния до рассеивающей лазерное излучение поверхности для прибора ГИМЛИ и линейное приближение полученной экспериментальной зависимости приведена на рисунке 15.

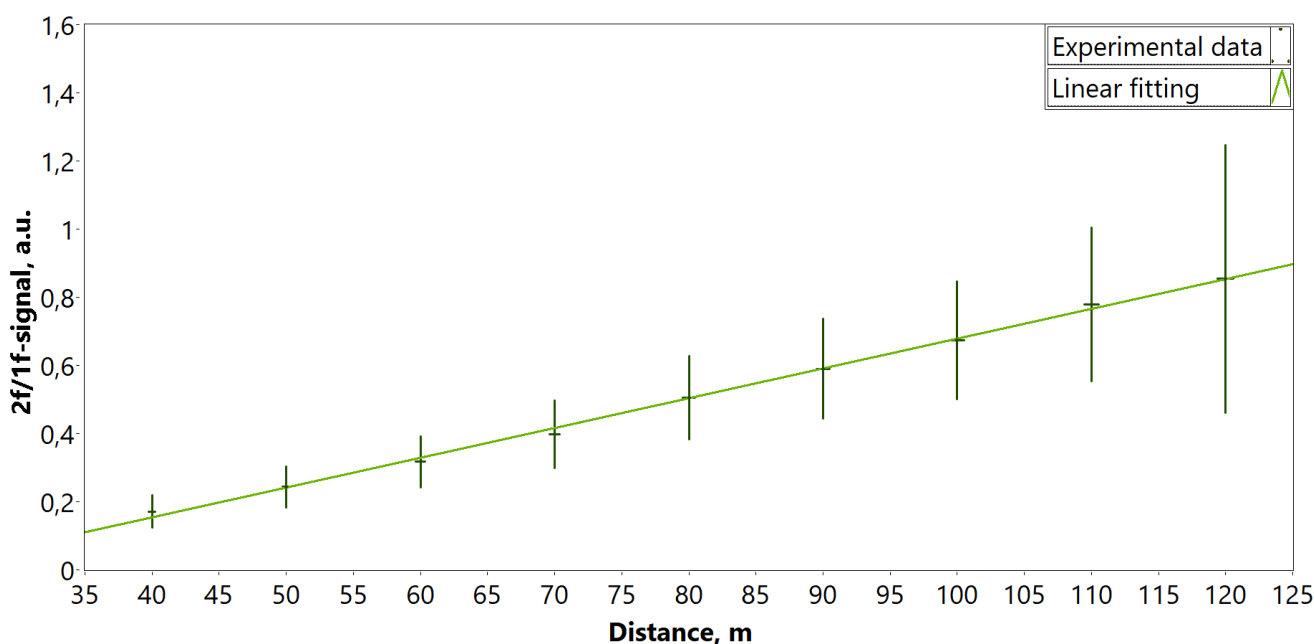


Рис. 15. Зависимость измеренных отношений $2f$ -сигнала к I_f -сигналу от дистанции между прибором и рассеивающей лазерное излучение поверхностью.

В пункте 4.3.1. описано проведение калибровки прототипа прибора по независимым измерениям прецизионного газоанализатора LI-COR LI-7810, определяющего по заявлению производителя концентрацию CH_4 с точностью 2 ppb с целью приведения результатов измерения содержания метана в атмосферном воздухе прототипа газоанализатора ГИМЛИ к размерности ppm·м. Зависимость значений отношения $2f$ - к I_f -сигналу от рассчитанных по

показаниям газоанализатора LI-7810 интегральных концентраций метана для соответствующих дистанций показана на рисунке 16.

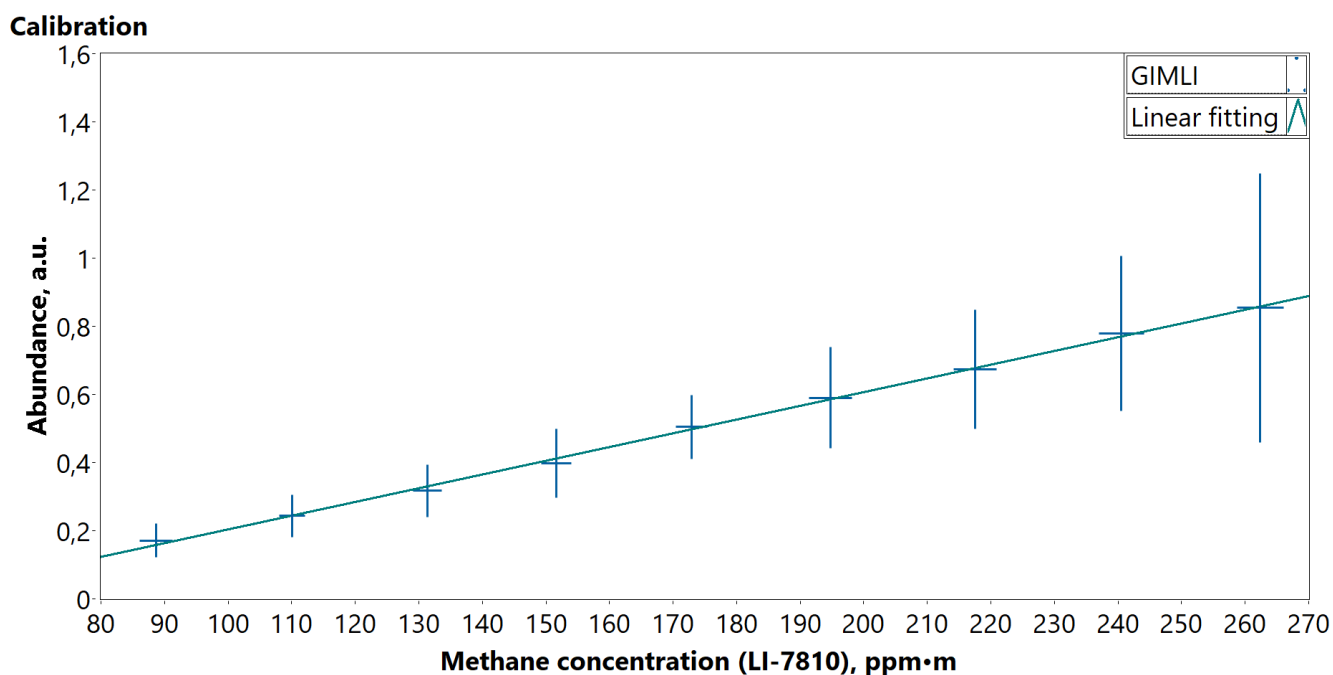


Рис. 16. Зависимость отношения $2f$ - к $1f$ -сигналу от рассчитанных по показаниям газоанализатора LI-7810 интегральных концентраций метана для разных дистанций.

Экспериментально полученные значения с указанием погрешности измерения (синие точки) и линейное приближение полученной зависимости (бирюзовая линия).

Коэффициенты полученного линейного приближения приведенной на рисунке 16 зависимости были приняты в качестве калибровочных для последующих измерений содержания метана в атмосферном воздухе при помощи прототипа газоанализатора ГИМЛИ.

Также по результатам проведенной калибровки прибора была получена зависимость чувствительности прибора от дистанции до рассеивающей поверхности. При определении чувствительности прототипа газоанализатора по фоновой концентрации метана в атмосферном воздухе на разных дистанциях до рассеивающей излучение поверхности использовались данные, записанные в течение 10 с для каждой дистанции. По вычисленным значениям среднего M и среднеквадратичного отклонения отношения $2f$ - к $1f$ -сигналу чувствительность для каждой дистанции определялась согласно формуле:

$$D_{GIMLI} = N_{ppm \cdot m} \cdot \frac{STD \left[\frac{2f-signal}{1f-signal} \right]}{M \left[\frac{2f-signal}{1f-signal} \right]}, \quad (8)$$

где $N_{ppm \cdot m}$ – концентрация метана в единицах ppm·m по независимым измерениям прецизионного газоанализатора LI-COR LI-7810. Сравнение определенной для представленного газоанализатора зависимости чувствительности от дистанции между прибором и рассеивающей

излучение поверхностью с заявляемыми чувствительностями коммерчески доступных газоанализаторов метана, пригодных для установки на борт БПЛА, показано на рисунке 17.

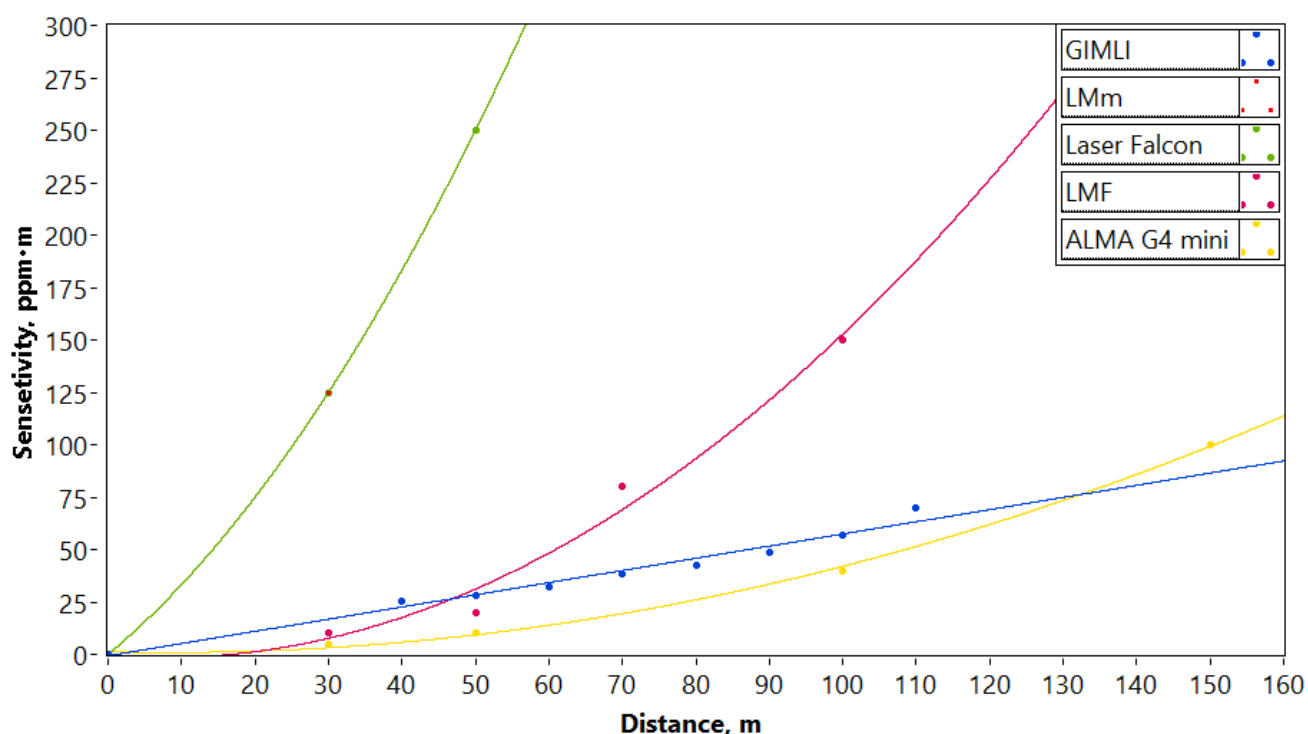


Рис. 17. Сравнение зависимости чувствительности от дистанции между прибором и рассеивающей излучение поверхностью прибора ГИМЛИ с заявляемыми чувствительностями коммерчески доступных газоанализаторов метана, пригодных для установки на борт БПЛА.

В пункте 4.3.2. описаны особенности фотонных компонентов прототипа газоанализатора – при понижении температуры относительно комнатной резкий спад чувствительности выбранного InGaAs-фотодиода ThorLabs FGA21 в области 1650-1700 нм сдвигается в сторону меньших длин волн. Таким образом, при работе на длине волны 1651 нм наблюдается явно выраженная зависимость чувствительности ФД от температуры.

Была проведена серия экспериментов с целью изучения отклика фотоприемного устройства при температурах окружающего воздуха от -11°C до 26°C . При температуре -11°C усредненный сигнал, регистрируемый в аналитическом канале при дистанции до рассеивающей поверхности 50 м, имеет размах в значениях АЦП ~ 54 , а при 26°C ~ 191 .

В пункте 4.3.3. предложены методы борьбы с солнечными засветками. Результаты проведенных экспериментов среди прочего указывают на одну существенную проблему применения разработанного прототипа прибора. Попадание прямого или в некоторых случаях рассеянного яркого солнечного света в фотоприемный канал вводит его в режим насыщения, тем самым приводя к некорректным показаниям прибора. В случае использования оптического фильтра нет возможности установить малогабаритную пластину перед фотодиодом, поскольку в таком случае фильтр окажется на пути сходящегося пучка излучения, фокусируемого на

чувствительную площадку фотодиода. Установка такого фильтра возможна только в параллельном пучке перед коллимирующей на фотодиод излучение входной линзой – диаметр окажется равным диаметру линзы, что приведет к росту массы прибора более чем на 0.5 кг. Поэтому было выбрано альтернативное решение – фильтрация принимаемого излучения на этапе прохождения фототоком цепи усиления сигнала, что в данном случае оказывается нетривиальной, но решаемой задачей.

В пункте 4.4. приведено описание разработки новой версии прибора. На рисунке 18 слева представлена модель варианта прибора с использованием в качестве собирающей на фотодиод аналитического канала оптики акриловой линзы Френеля диаметром 350 мм. Вариант корпуса с линзой Френеля диаметром 200 мм представлен на рисунке 18 справа.

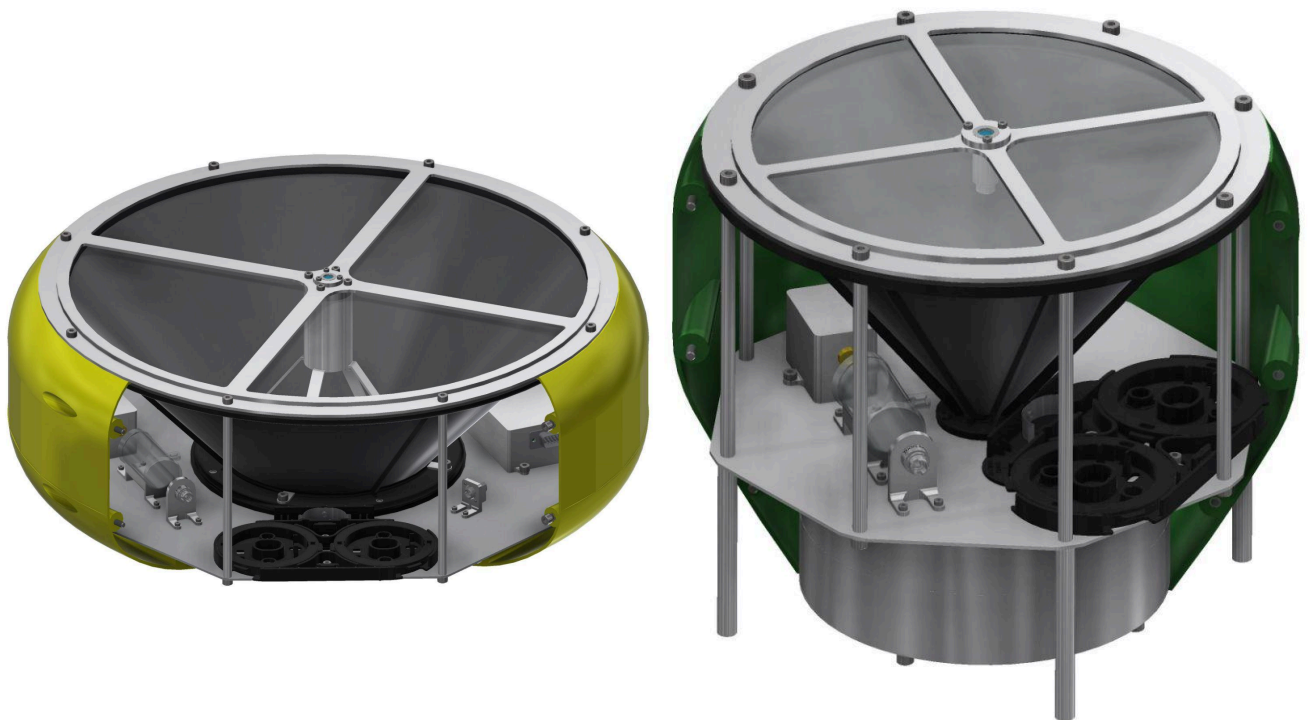


Рис. 18. Модели корпуса прибора с акриловой линзой Френеля диаметром 350 мм (слева) и 200 мм (справа).

Благодаря большим диаметрам используемых собирающих рассеянное излучение линз нежели в прототипе прибора уровень полезного сигнала на той же дистанции от рассеивающей поверхности в новых версиях прибора будет в 12 и 4 раза выше соответственно. Также для новых версий газоанализатора ГИМЛИ предусмотрено применение ДЛ с выходной мощностью излучения 40 мВт или 100 мВт. Это в свою очередь увеличит уровень полезного сигнала еще в ~6-15 раз. Таким образом, увеличение чувствительности новых версий прибора может быть в ~25-185 раз относительно показателей для прототипа газоанализатора.

Общие характеристики разработанных новых версий газоанализатора ГИМЛИ приведены в таблице 6.

Табл. 5. Спецификация новых версий газоанализатора ГИМЛИ.

Масса	~3-4 кг
Габариты (ШВГ)	∅270/420 мм, высота 220/190 мм
Апертура принимающей оптики	200/350 мм
Длина волны излучения	1651 нм
Мощность лазерного излучения	40/100 мВт
Частота сэмплирования	~20 Гц
Потребление (стандартное/пиковое)	12/35 Вт
Источник питания	встроенный аккумулятор/бортовой источник
Время работы от аккумулятора	~3 ч
Рабочий диапазон температур	от -20°C до +40°C

В заключении приведены основные результаты работы и сформулированы выводы, заключающиеся в следующем:

1. Показано, что использование метода диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии дает возможность создавать газоаналитические сенсоры для изотопного анализа, удовлетворяющие требованиям космического приборостроения, на примере разработанного впервые газоаналитического сенсора для *in situ* исследования изотопических отношений содержащихся в лунном грунте H₂O и CO₂;
2. Продемонстрировано, что спектрометр ДЛС-Л, отвечающий требованиям космического приборостроения – обладающий критически малой массой, малыми габаритами и низким энергопотреблением, соответствующий критериям электромагнитной совместимости с оборудованием всего научного комплекса и радиационной стойкости, – работает с бóльшим числом изотопологов молекул воды и углекислого газа, чем доступно для масс-спектрометров лабораторного класса;
3. Разработан программный комплекс для анализа спектральных данных, позволяющий успешно обрабатывать и анализировать экспериментальные данные прибора ДЛС-Л с учетом специфических особенностей эксперимента – дрейфа сигнала, оптической интерференции, шумов электроники и проч., проводить изотопный анализ для представляющих наибольший фундаментальный интерес в вопросах о процессах формирования Луны и источниках летучих веществ на ней изотопологов молекул воды и углекислого газа с точностью от 1‰ до 1%;

4. Продемонстрированы результаты работы лабораторного макета устройства, основанного на применении методики модуляционной лазерной абсорбционной спектроскопии с токовой гармонической модуляцией лазерного излучения при стабилизированной частоте генерации лазерного кристалла по положению выбранной спектральной линии поглощения в комбинации с квадратурным приемом сигнала, показывающие, что данный метод позволяет решить задачу базовой линии с точностью, достаточной для дистанционного мониторинга выбранного газа в атмосферном воздухе;
5. Показана возможность реализации устройства, основанного на методе абсорбционной диодно-лазерной спектроскопии с токовой гармонической модуляцией лазерного излучения при динамической стабилизации его центральной частоты по положению выбранной спектральной линии поглощения с квадратурным детектированием рассеянного от удаленной поверхности сигнала, для дистанционного мониторинга выбранного газа атмосферного воздуха в полевых условиях с возможностью независимого определения дистанции до удаленной поверхности;
6. Продемонстрированы результаты работы и калибровки прототипа газоанализатора метана, основанного на применении методики модуляционной лазерной абсорбционной спектроскопии в комбинации с квадратурным приемом сигнала, описаны проблемы устройства, продемонстрированы методы их решения, рассмотрено поведение различных характеристик сигнала в рамках предложенной методики при изменении дистанции до рассеивающей лазерное излучение поверхности, продемонстрирована линейная зависимость от дистанции результатов измерения интегральной концентрации метана и чувствительности разработанного прибора, связанная с равномерным распределением метана в атмосферном воздухе;
7. Показано, что массогабаритные характеристики и энергопотребление разработанного прибора, основанного на предложенных принципах, соответствуют характеристикам полезной нагрузки легких БПЛА, что по чувствительности представленный прототип не уступает существующим компактным лазерным газоанализаторам, применяемым для мониторинга метана в атмосферном воздухе с борта БПЛА, а на более безопасных для пилотирования высотах выше 50 м превосходит аналоги по этому показателю, что при применении более мощных лазерных источников и принимающей рассеянное излучение оптики бóльших диаметров, что заложено в описанные новые версии газоанализатора, станет возможным осуществлять измерения интегральных значений концентрации выбранного газа с много большей чувствительностью, чем у существующих лазерных спектрометров лидарного типа.

Основные публикации автора по теме работы

Патент РФ на изобретение:

1. Способ и устройство для автономного дистанционного определения концентрации атмосферных газовых составляющих : Пат. 2736178 С1 Рос. Федерация. МПК G01N21/61 / М.В. Спиридонов, В.В. Мещеринов, В.А. Казаков, И.Ш. Газизов; № 2020120030 ; заявл. 09.06.2020 ; опубл. : 12.11.2020, Бюл. № 32 – 20 с.

Статьи в рецензируемых международных изданиях (индексируется Scopus и WoS):

1. **Meshcherinov V.V.** et al. Lidar-based remote infrared gas sensor for monitoring anthropogenic pollution: a proof of concept //Quantum Electronics. – 2020. – Т. 50. – №. 11. – С. 1055.
2. Rodin A., I.Vinogradov, ..., **V.Meshcherinov** et al. Martian multichannel diode laser spectrometer (M-DLS) for in-situ atmospheric composition measurements on mars onboard ExoMars-2022 landing platform //Applied Sciences. – 2020. – Т. 10. – №. 24. – С. 8805.
3. **Meshcherinov V.** et al. Spectrometer to explore isotopologues of lunar volatiles on Luna-27 lander //Planetary and Space Science. – 2024. – Т. 248. – С. 105935.
4. **Meshcherinov V.** et al. Lidar-based gas analyzer for remote sensing of atmospheric methane //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2024. – С. XXXX.

Статьи в сборниках трудов конференций (индексируются Scopus и WoS Core Collection):

1. Diode laser spectroscopy instrument M-DLS for in situ study of atmosphere near the Martian surface: design, assembly, alignment and calibration / I.I.Vinogradov, V.V.Barke, I.Sh.Gazizov, ..., **V.V.Meshcherinov** et al. // 2020 International Conference Laser Optics (ICLO). – Saint Petersburg, 2020. – P. 1-1.
2. Lunar multichannel diode laser spectrometer DLS-L for in-situ study of samples pyrolytically evolved from regolith onboard Luna-27 mission / **V.V. Meshcherinov**, I.I. Vinogradov, M.V. Gerasimov, V.A. Kazakov, M.V. Spiridonov, A.A. Venkstern, Yu.V. Lebedev, A.V. Nosov, M. Ghysels-Dubois, G. Durry // Proc. SPIE 11925, 27th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics. – Moscow, 2021. – P. 1192583.
3. Infrared remote LIDAR-based gas sensor for atmosphere anthropogenic pollution monitoring / **V.V. Meshcherinov**, V.A. Kazakov, M.V. Spiridonov, A.V. Nosov, I.Sh. Gazizov, A.V. Rodin // Proc. SPIE 11925, 27th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics. – Moscow, 2021. – P. 11925111.

Тезисы конференций:

1. В.В. Мещеринов, О.В. Бендеров, С.В. Малашевич. Разработка гетеродинного спектрометра среднего ИК-диапазона для исследования планетных атмосфер HISPAR // Сборник тезисов XVI Конференции молодых ученых «Фундаментальные и прикладные космические исследования», Москва, 15–17 апреля 2019 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2019. – С. 106-108.
2. В.В. Мещеринов, О.В. Бендеров, С.В. Малашевич, А.В. Родин. Разработка гетеродинного спектрометра среднего ИК-диапазона для исследования планетных атмосфер HISPAR // Сборник тезисов, материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25): Материалы конференции, тезисы докладов, Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Крым, 19–26 апреля 2019 года. Том 1.: Издательство АСФ России, 2019. – С. 248-249.
3. V. Meshcherinov et al. Heterodyne infrared spectrometer for planetary atmospheres research (HISPAR) // XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus2019, 1-5 июля 2019 года, Нижний Новгород.
4. A.V. Rodin et al. High resolution infrared heterodyne spectroradiometry for atmospheric studies // XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus2019, 1-5 июля 2019 года, Нижний Новгород.
5. I.I. Vinogradov et al. M-DLS Experiment for the ExoMars-2020 Mission Stationery Landing Platform: Instrument Design, Fabrication and Calibration Results // The Tenth Moscow Solar System Symposium: Материалы симпозиума, Москва, 07-11 октября 2019 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2019. – P. 283-284.
6. Meshcherinov V. et al. The instrument for lidar infrared remote measurement of industrial pollution //EGU General Assembly Conference Abstracts. – 2020. – С. 5949.
7. Vinogradov I. et al. Diode Laser Spectroscopy Sensor DLS-L of the GC-L Instrument for the Luna-Resource (Luna-27) Mission: Scientific Targets, Design Options and Future Perspectives //The Eleventh Moscow Solar System Symposium 11M-S3, Москва, 05-09 октября 2020 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2020. – P. 240-241.
8. I. Vinogradov et al. Martian Multichannel Diode Laser Spectrometer Experiment for the EXOMARS-2022 Lander Mission: M-DLS Instrument Fabrication and Laboratory Calibration Results // The Eleventh Moscow Solar System Symposium

- 11M-S3, Москва, 05-09 октября 2020 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2020. – Р. 91.
9. В.В. Мещеринов, М.В. Спиридонов, В.А. Казаков и др. Лидарный мониторинг антропогенных загрязнений атмосферы // Земля и космос: Всероссийская научная конференция с международным участием к столетию академика РАН К. Я. Кондратьева : сборник материалов, Санкт-Петербург, 20-21 октября 2020 года. – Санкт-Петербург: Б. и., 2020. – С. 60-62.
 10. V.V. Meshcherinov et al. Lidar infrared remote monitoring of atmosphere anthropogenic pollution // International Conference on Laser Optics, St. Petersburg, 02-06 ноября 2020 года. – St. Petersburg, 2020.
 11. Бендеров О.В., Газизов И.Ш., Зеневич С.Г., Казаков В.А., Мещеринов В.В., Спиридонов М.В. Высокочувствительные методы газового анализа на основе принципов лазерной спектроскопии инфракрасного диапазона // Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР".- М.: Институт металлургии УрО РАН, 2020. ISBN: 978-5-907297-48-7, С. 145-149.
 12. I.I. Vinogradov et al. Sensor DLS-L of the GC-L Instrument of the “Luna-Resource” Mission: Calibration Results and Perspective Discussion // The Twelfth Moscow Solar System Symposium 12M-S3, Москва, 11-15 октября 2021 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2021. – Р. 408-409.
 13. В.В. Мещеринов, В. А. Казаков, И. Ш. Газизов, М. В. Спиридонов. Инфракрасный дистанционный газоанализатор лидарного типа для мониторинга антропогенных загрязнений атмосферы // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований : труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021», Екатеринбург, 23-26 ноября 2021 года / Редакционная коллегия: академик, доктор технических наук Л. И. Леонтьев, кандидат химических наук В. Л. Лисин, кандидат химических наук В. И. Пономарев Рецензент: академик, доктор физико-математических наук Н. В. Мушников Ответственный за выпуск: науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН Л. А. Маршук Редакционная подготовка: ведущий инженер по научно-технической информации А. А. Ежова Корректор Е. В. Чагина Оригинал-макет А. Ю.

- Тюменцева. – Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, ООО Универсальная типография «Альфа Принт», 2021. – С. 58-60. – DOI 10.34923/technogen-ural.2021.16.95.010.
14. V.V. Meshcherinov et al. Lidar-based infrared remote gas sensor for atmosphere anthropogenic pollution and natural emissions monitoring // International Conference on Laser Optics, St. Petersburg, 20–24 июня 2022 года. – St. Petersburg, 2022.
 15. V.V. Meshcherinov et al. Multichannel diode laser spectrometer DLSL for in-situ study of samples pyrolytically evolved from lunar regolith onboard «LUNA-27» mission // International Conference on Laser Optics, St. Petersburg, 20-24 июня 2022 года. – St. Petersburg, 2022.
 16. I.I. Vinogradov et al. Study of Sulphurous and Other Components of the Venus Atmosphere by Laser Absorption Spectroscopy at the Venera-D Mission // The Thirteenth Moscow Solar System Symposium 13M-S3: Abstracts, Москва, 10-14 октября 2022 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2022. – P. 331-333.
 17. V. Meshcherinov et al. Lidar-based infrared remote gas sensor for measuring the atmospheric air methane concentration // XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023, 3-7 июля 2023 года, Иркутск.
 18. I. Vinogradov et al. Multichannel diode laser spectrometer DLS-L for Luna-27 mission // XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023, 3-7 июля 2023 года, Иркутск.
 19. I.I. Vinogradov et al. Design of a compact multichannel diode laser spectrometer for the Luna-27 mission: challenges and achievements // The Fourteenth Moscow Solar System Symposium 14M-S3: Abstracts, Москва, 9-13 октября 2023 года. – Москва: Институт космических исследований Российской академии наук, 2023. – P. 164-166.