

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.375.54

Исследование влияния материала подложки на чувствительность СКР-лидарного метода обнаружения следов высокоэнергетических материалов

С.М. Бобровников^{1,2}, Е.В. Горлов^{1,2}, В.И. Жарков^{1*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 5.12.2018 г.

Представлены экспериментальные результаты дистанционного обнаружения следов некоторых высокоэнергетических материалов на поверхности различных объектов с помощью СКР-лидара, построенного на базе эксимерного K_gF-лазера с узкой линией генерации и многоканального анализатора спектра на основе дифракционного спектрографа и стробируемой ПЗС-камеры с усилителем яркости. Проведена оценка чувствительности системы при дальности обнаружения 10 м. Проведен анализ влияния материала подложки на чувствительность метода обнаружения.

Ключевые слова: лидар, комбинационное рассеяние света, дистанционное обнаружение, высокоэнергетические материалы; lidar, Raman scattering, remote detection, high energetic materials.

Введение

В настоящее время и в России, и за рубежом разрабатываются и уже применяются в системах обеспечения безопасности различные средства поиска зарядов взрывчатых веществ (ВВ) и взрывоопасных предметов. При этом для обнаружения используются как прямые признаки (наличие ВВ или его отдельных компонентов), так и косвенные (присутствие характерных металлических или пластмассовых деталей, полупроводниковых приборов, взрывателей, проводных линий, антенн; особенности формы корпуса и т.д.). В свою очередь, развитие методов обнаружения прямых признаков заряда ВВ идет в двух направлениях: обнаружение массы заряда и обнаружение паров и следов ВВ вблизи заряда и на его поверхности. Оптические технологии традиционно используются в практике химического анализа и постепенно находят свое место при решении задач обнаружения паров и следов ВВ. Главным достоинством оптических методов обнаружения является возможность проведения дистанционного анализа состояния объекта.

Прогресс в области развития оптических методов бесконтактной диагностики вызывает большой исследовательский интерес. Среди лазерных методов обнаружения следов ВВ, получивших в последнее время наибольшее распространение, можно выделить

следующие: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС); спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) света; спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС); лазерно-индуцированная флуоресценция продуктов фотофрагментации ВВ (ЛФ/ЛИФ); ИК-спектроскопия; методы активного формирования спектральных изображений (АФСИ); лазерная фотометрическая спектроскопия [1–17].

Одна из важнейших задач обеспечения безопасности — задача дистанционного и скрытного досмотра людей в местах массового скопления (метро, вокзалы, аэропорты, стадионы). Очевидно, что применение лазерных методов в этой ситуации ограничено требованиями безопасности воздействия лазерного излучения на глаза и кожу человека. А значит, использование нелинейных эффектов взаимодействия, таких как ЛИЭС, КАРС, ЛФ/ЛИФ и т.п., для обнаружения следов ВВ на одежде и коже человека становится невозможным в связи с необходимостью применения высокой плотности мощности лазерного излучения, которая, как правило, превышает допустимые значения.

В условиях ограничений на уровень плотности мощности возбуждающего излучения идея применения эффекта СКР для обнаружения следов ВВ на одежде и коже человека выглядит привлекательно, поскольку при низких плотностях мощности эффективность процесса СКР становится сравнимой или даже превосходит эффективность нелинейных процессов. При этом эффект СКР позволяет не только обнаруживать, но и проводить однозначную идентификацию вещества следа.

* Сергей Михайлович Бобровников (bsm@iao.ru); Евгений Владимирович Горлов (gorlov_e@sibmail.com); Виктор Иванович Жарков (zharkov@iao.ru).

Как известно, процесс возбуждения эффекта СКР не селективен, а сами спектры представляют собой набор частотных сдвигов относительно частоты возбуждающего излучения [18]. Именно поэтому длина волны возбуждающего излучения определяет спектральную область расположения спектров СКР, которая может быть выбрана оптимальным образом в зависимости от условий решаемой спектроскопической задачи.

Несмотря на общую привлекательность метода СКР для дистанционной диагностики окружающей среды, его применение для обнаружения низких концентраций веществ всегда вызывает сомнение в силу малой эффективности взаимодействия. Известно, что абсолютное значение сечения СКР зависит от длины волны возбуждающего излучения как λ^{-4} . Именно поэтому при создании высокочувствительных систем дистанционного обнаружения и идентификации химических соединений на базе эффекта СКР стараются использовать коротковолновое излучение. Можно показать, что использование источника возбуждающего излучения с длиной волны короче 250 нм позволяет рассчитывать как на высокую эффективность взаимодействия (в том числе за счет возможного предрезонансного роста сечения рассеяния), так и на благоприятное спектральное расположение частотных сдвигов в «солнечно-слепой» области спектра (200–300 нм). При этом требования к максимально допустимой плотности энергии лазерного импульса, безопасной для глаз, в этом спектральном диапазоне значительно мягче, чем для видимой области спектра [19, 20]. Дальнейшее укорочение длины волны возбуждающего излучения ограничено возрастающими потерями за счет поглощения кислородом в континууме Герцберга (200–242 нм) [21].

Как показывает анализ литературных данных [8–14], несмотря на многолетние усилия по исследованию различных аспектов применения СКР, задачу создания надежной технологии дистанционного обнаружения низких концентраций веществ на основе эффекта СКР, пригодной для практического применения, нельзя считать решенной. Из анализа состояния вопроса с учетом последних достижений в области лазерной техники и многоканальных систем фотодетектирования с очевидностью следует необходимость проведения дополнительных специаль-

ных научных и технологических экспериментов с целью создания лазерного метода и лидарной системы нового поколения для дистанционного обнаружения и идентификации следов ВВ при использовании безопасного для глаз лазерного излучения [8]. Такая система будет иметь более широкую область применения за счет выполнения требований безопасности.

СКР-лидар

Разработка метода дистанционного обнаружения и идентификации следов высокоэнергетических соединений на поверхности различных объектов представляет большой научный и практический интерес. Она включает проведение оценок чувствительности помехоустойчивости метода, а также определения его возможностей и области применения [9–14]. В связи с этим были проведены работы по усовершенствованию СКР-лидара для дистанционного газоанализа [15] с целью его адаптации для решения задач дистанционного обнаружения следов высокоэнергетических соединений на поверхности [22].

СКР-лидар построен по коаксиальной схеме (рис. 1). В качестве источника излучения использован эксимерный K₂F-лазер с узкой линией генерации [23]. Приемный телескоп диаметром 320 мм строит изображение рассеивающего объема на входной щели автоматизированного спектрографа Shamrock SR-500i (Andor Technologies, USA). На выходе спектрографа в области локализации спектра установлен фотокатод стробируемой видеокамеры с усилителем яркости серии iStar (Andor Technologies), позволяющей осуществлять попиксельное детектирование сигнала как в режиме счета фотонов, так и в режиме накопления заряда. Между телескопом и спектрографом находится краевой фильтр, блокирующий линию лазерного излучения 248,3 нм.

Испытания СКР-лидара по обнаружению следов высокоэнергетических материалов проводились в лабораторном помещении при стандартных условиях ($P = 1$ атм, $T = +25$ °С). Приемопередающая система лидара фокусировалась на дистанцию 10 м в область пространства, где на кронштейне закреплялись образцы с различными поверхностными концентрациями следов химических соединений.

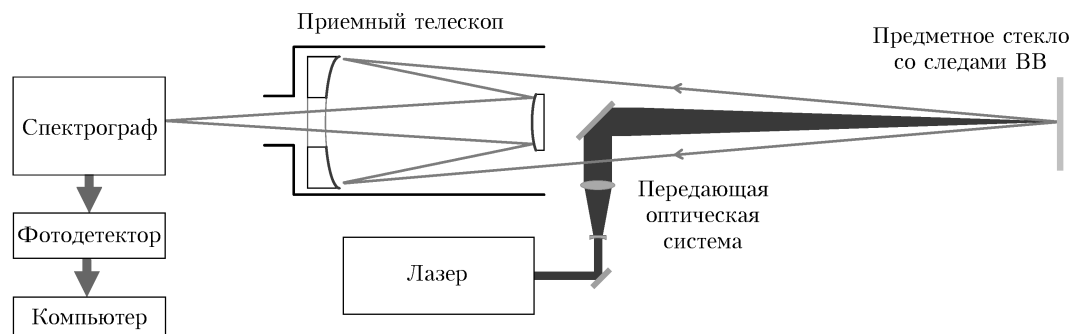


Рис. 1. Принципиальная схема СКР-лидара

Размер лазерного пятна на образце составлял 3 мм, что соответствовало плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца около 70 мДж/см² при энергии в импульсе порядка 5 мДж. Этот уровень плотности мощности примерно в 30 раз превышает предельно допустимый безопасный для глаз уровень [19, 20].

В работе [22] были приведены результаты дистанционного обнаружения следов высокоэнергетических материалов на идеальной подложке. Чувствительность СКР-лидара по приведенной методике [22] определялась из экспериментов по обнаружению следов тринитротолуола (ТНТ), тетранитропентаэритрита (ТЭН) и нитрата аммония. Результаты экспериментов по определению минимально обнаружимой концентрации следов этих веществ на подложках из силикатного стекла (предметное стекло микроскопа) с помощью СКР-лидара сведены в таблицу.

Как видно из таблицы, применение эффекта СКР при решении задачи дистанционного обнаружения следов ВВ на идеальных подложках обеспечивает достаточно высокую чувствительность обнаружения, имеющую практическое значение. Однако в реальной ситуации материал поверхности, содержащий следы взрывчатых веществ, может также взаимодействовать с излучением и давать оптический отклик. Это могут быть эффекты СКР или флуоресценции, возникающие при возбуждении молекул материала поверхности. Учитывая огромную разницу в поверхностной концентрации молекул материала подложки и молекул следов обнаруживаемых веществ, следует ожидать значительное увеличение шума поверхности, индуцированного зондирующим импульсом при условии сколько-нибудь заметной оптической активности поверхности. Например, возможное наложение полос СКР в материале подложки на полосы СКР обнаруживаемых веществ может существенно ограничивать чувствительность метода. Именно поэтому для более точной оценки реальной чувствительности СКР-метода и определения области его применения необходимо провести исследование спектроскопических характеристик материалов поверхностей – вероятных носителей следов ВВ [24, 25].

Исследование оптического отклика некоторых подложек при дистанционном обнаружении следов ВВ

Для исследования уровня шума подложек была проведена серия экспериментов по оценке интенсивности свечения поверхностей подложек при воздействии импульсом излучения KrF-лазера. Анализ экспериментальных данных показал, что уровень шума в регистрируемой области спектра зависит от оптических свойств материала подложки. Так, например, подложки, имеющие пренебрежимо малое поглощение на длине волны возбуждающего излучения (248 нм), дают полосы СКР, интенсивность которых на 3–5 порядков больше интенсивности сигналов СКР в следах. При этом интенсивность отклика зависит от соотношения толщины подложки и толщины слоя вещества следа.

Эффект возрастания интенсивности отклика для случая прозрачной подложки (поглощение возбуждающего излучения в материале подложки пренебрежимо мало) можно объяснить большой глубиной проникновения излучения в материал подложки и, как следствие, большим объемом оптически активного материала, вовлеченного во взаимодействие. На рис. 2 показан спектральный отклик подложки из синтетического кварца марки КУ-1, прозрачного для УФ-излучения. Спектральный отклик представляет собой спектр СКР двуокиси кремния с характерным частотным сдвигом порядка 480 см⁻¹ и его обертонами. Интенсивная линия в области 1550 см⁻¹ соответствует Q-ветви СКР на молекулах атмосферного кислорода, окружающего подложку.

Эффект возрастания интенсивности отклика для случая прозрачной подложки (поглощение возбуждающего излучения в материале подложки пренебрежимо мало) можно объяснить большой глубиной проникновения излучения в материал подложки и, как следствие, большим объемом оптически активного материала, вовлеченного во взаимодействие. На рис. 2 показан спектральный отклик подложки из синтетического кварца марки КУ-1, прозрачного для УФ-излучения. Спектральный отклик представляет собой спектр СКР двуокиси кремния с характерным частотным сдвигом порядка 480 см⁻¹ и его обертонами. Интенсивная линия в области 1550 см⁻¹ соответствует Q-ветви СКР на молекулах атмосферного кислорода, окружающего подложку.

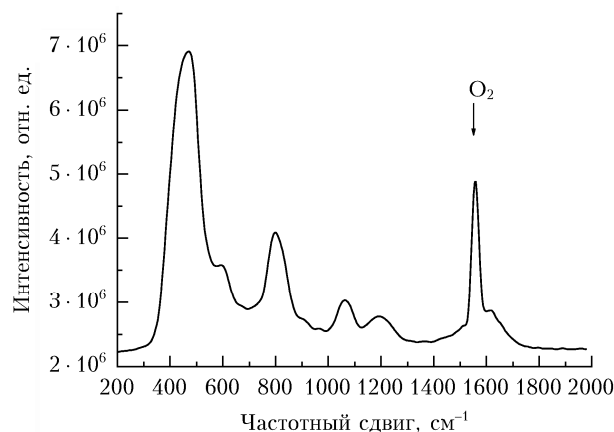


Рис. 2. Спектральный отклик прозрачной подложки (поглощение возбуждающего излучения в материале подложки пренебрежимо мало); синтетический кварц марки КУ-1

В слабо поглощающих подложках (глубина проникновения лазерного излучения много больше средней толщины материала следа ВВ на подложке) наблюдается эффект флуоресценции, спектр которой

Предельно обнаружимые поверхностные концентрации следов ТНТ, ТЭН и нитрата аммония при дистанционном определении их следов на подложках из силикатного стекла с помощью СКР-лидара

Вещество	Частотный сдвиг характеристической полосы спектра СКР, см ⁻¹	Концентрация вещества на предметном стекле, мкг/см ²	Отношение сигнал-шум (ОСШ)	Оценка предельной обнаружимой концентрации при ОСШ = 2, мкг/см ²
ТНТ	1360	0,5	2	0,5
ТЭН	1310	50	4	25
Нитрат аммония	1060	20	2	20

накрывает область частотных сдвигов и выходит за ее пределы, а интенсивность СКР в материале подложки (стекло марки КВ) может испытывать существенный резонансный подъем (рис. 3). На рис. 3, б сигналы флуоресценции в диапазоне длин волн 270–310 нм столь интенсивны, что выходят за пределы линейности динамического диапазона ПЗС-камеры и искажены эффектом насыщения.

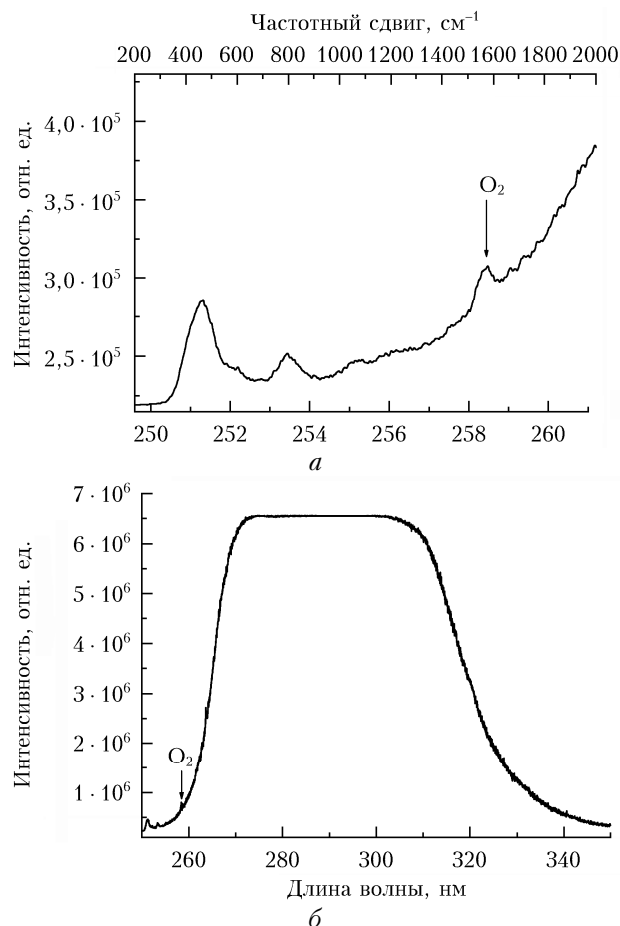


Рис. 3. Спектр СКР (а) и флуоресценции (б) в стекле марки КВ

Напротив, в сильно поглощающих подложках (глубина проникновения лазерного излучения меньше или равна средней толщине материала следа ВВ на подложке) наблюдается уменьшение интенсивности полос СКР в материале подложки за счет сокращения глубины проникновения возбуждающего излучения. При этом, как показывают эксперименты, в которых в качестве подложки использовалось предметное стекло, интенсивность сигналов СКР в материале подложки будет сравнима с интенсивностью сигналов СКР в следах обнаруживаемых веществ (рис. 4). Как видно из рисунка, в полученном спектре присутствуют широкие полосы СКР-компонентов силикатного стекла (600 и 1150 см^{-1}) [26, 27]. Интенсивный пик в области частотных сдвигов 1550 см^{-1} – колебательно-вращательная полоса спектра СКР на молекулах атмосферного кислорода (1556 см^{-1}), обусловленная взаимодействием

ем излучения с компонентами воздуха в окрестности подложки.

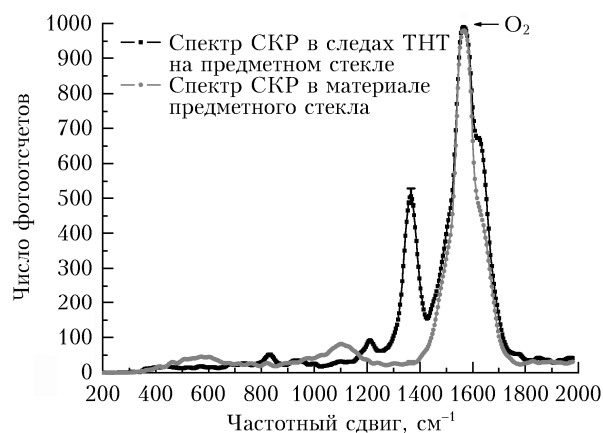


Рис. 4. Спектры СКР в материале сильно поглощающей подложки (пунктирная кривая) и в следах ТНТ (сплошная кривая) с поверхностной концентрацией 1 $\text{мг}/\text{см}^2$

При поверхностной концентрации следа 1 $\text{мг}/\text{см}^2$ на фоне спектрального отклика сильно поглощающей подложки можно обнаружить слабые полосы СКР на молекулах ТНТ с частотными сдвигами 820 и 1200 см^{-1} и интенсивную полосу 1360 см^{-1} [28].

Кроме этого, в сильно поглощающих подложках, пропитанных различными красителями, наблюдалась интенсивная флуоресценция (рис. 5). Максимум

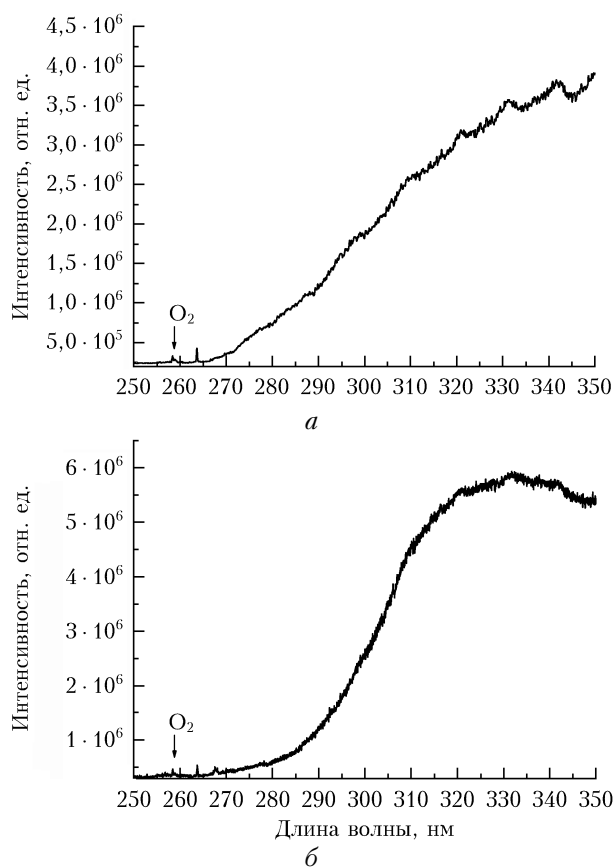


Рис. 5. Спектр флуоресценции синего (а) и белого хлопка (б)

интенсивности полос флуоресценции смещен в сторону красной области спектра. При этом спектральная область частотных сдвигов при возбуждении излучением с длиной волны 248,3 нм оказывается свободной от интенсивных полос флуоресценции.

Заключение

В настоящей работе показано, что возможное наложение полос СКР материала реальных подложек на полосы СКР обнаруживаемых веществ может существенно ограничивать чувствительность СКР-лидарного метода. Конкретное значение порога обнаружения зависит как от сечения СКР молекул обнаруживаемых веществ, так и от оптических свойств подложки.

Установлено, что подложки, прозрачные для возбуждающего излучения, как правило, ограничивают чувствительность метода за счет высокой эффективности процессов СКР и широкополосной флуоресценции в них. Поэтому использование УФ-излучения с длиной волны короче 250 нм для дистанционного обнаружения следов высокоэнергетических материалов с помощью эффекта СКР оправдано.

Несмотря на то что в представленной работе плотность энергии зондирующего излучения превышала безопасный для глаз уровень, результаты исследования могут быть распространены на случай использования источника излучения с безопасными для глаз характеристиками в силу линейности эффекта СКР и отсутствия фонового излучения в диапазоне длин волн короче 280 нм.

Работа выполнена при поддержке РНФ (соглашение № 17-19-01229).

1. Bobrovnikov S.M., Vorozhtsov A.B., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Maksimov E.M., Panchenko Y.N., Sakovich G.V. Lidar Detection of Explosive Vapors in the Atmosphere // Russ. Phys. J. 2016. V. 58, N 9. P. 1217–1225.
2. Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Rothschild M. Noncontact detection of homemade explosive constituents via photodissociation followed by laser-induced fluorescence // Opt. Express. 2010. V. 18, N 6. P. 5399–5406.
3. Arusi-Parpar T., Heflinger D., Lavi R. Photodissociation followed by laser-induced fluorescence at atmospheric pressure and 20 °C: A unique scheme for remote detection of explosives // Appl. Opt. 2001. V. 40, N 36. P. 6677–6681.
4. Скворцов Л.А. Лазерные методы дистанционного обнаружения химических соединений на поверхности тел. М.: Техносфера, 2014. 208 с.
5. Агеев Б.Г., Климкин А.В., Куряк А.Н., Осипов К.Ю., Пономарев Ю.Н. Дистанционный детектор опасных веществ на основе перестраиваемого $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера // Оптика атмосфер. и океана. 2017. Т. 30, № 3. С. 204–208.
6. Балдин М.Н., Бобровников С.М., Ворожцов А.Б., Горлов Е.В., Грузнов В.М., Жарков В.И., Панченко Ю.Н., Прямов М.В., Сакович Г.В. Об эффективности совместного дистанционного лазерного и газохроматографического обнаружения следов взрывчатых веществ // Оптика атмосфер. и океана. 2018. Т. 31, № 12. С. 988–994.

7. Gresham G.L., Davies J.P., Goodrich L.D., Blackwood L.G., Liu B.Y.H., Thimsen D., Yoo S.H., Hallowell S.F. Development of particle standards for testing detection systems: Mass of RDX and particle size distribution of composition 4 residues // Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1994. V. 2276. P. 34–44.
8. Chirico R., Almaviva S., Colao F., Fiorani L., Nuvoli M., Murra D., Menicucci I., Angelini F., Palucci A. Proximal detection of traces of energetic materials with an eye-safe UV Raman prototype developed for civil applications // Sensors. 2016. V. 16, N 1. P. 1–18.
9. Carter J.C., Angel S.M., Lawrence-Snyder M., Scaffidi J., Whipple R.E., Reynolds J.G. Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59, N 6. P. 769–775.
10. Jander P., Noll R. Automated detection of fingerprint traces of high explosives using ultraviolet Raman spectroscopy // Appl. Spectrosc. 2009. V. 63, N 5. P. 559–563.
11. Moros J., Lorenzo J.A., Novotný K., Laserna J.J. Fundamentals of stand-off Raman scattering spectroscopy for explosive fingerprinting // J. Raman Spectrosc. 2013. V. 44, N 1. P. 121–130.
12. Pettersson A., Johansson I., Wallin S., Nordberg M., Östmark H. Near real time standoff detection of explosives in a realistic outdoor environment at 55 m distance // Propellants, Explo., Pyrotech. 2009. V. 34, N 4. P. 297–306.
13. Pettersson A., Wallin S., Östmark H., Ehlerding A., Johansson I., Nordberg M., Ellis H., Al-Khalili A. Explosives standoff detection using Raman spectroscopy: From bulk towards trace detection // Proc. SPIE. 2010. V. 7664. P. 76641K.
14. Forest R., Babin F., Gay D., Hô N., Pancrati O., Deblois S., Désilets S., Maheux J. Use of a spectroscopic lidar for standoff explosives detection through Raman spectra // Proc. SPIE. 2012. V. 8358. P. 83580M-1–10.
15. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Экспериментальная оценка чувствительности СКР-лидара при использовании среднего УФ-диапазона длин волн // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 1. С. 70–74; Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I. Experimental estimation of the sensitivity of the UV Raman lidar // Atmos. Ocean. Opt. 2013. V. 26, N 4. P. 320–325.
16. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., Puchikin A.V. Dynamics of the laser fragmentation/laser-induced fluorescence process in nitrobenzene vapors // Appl. Opt. 2018. V. 57, N 31. P. 9381–9387.
17. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I. Technique for increasing the selectivity of the method of laser fragmentation/laser-induced fluorescence // Russ. Phys. J. 2018. V. 61, N 1. P. 25–28.
18. Лазерный контроль атмосферы / под ред. Э.Д. Хинкли. М.: Мир, 1979. 416 с.
19. ГОСТ 31581-2012. Лазерная безопасность. Общие требования безопасности при разработке и эксплуатации лазерных изделий. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
20. СанПиН 5804-91. Санитарные нормы и правила устройства и эксплуатации лазеров. М.: 1992. 61 с.
21. Malicet J., Daumont D., Charbonnier J., Parisse C., Chakir A., Brion J. Ozone UV spectroscopy. II. Absorption cross-sections and temperature dependence // J. Atmos. Chem. 1995. V. 21, N 3. P. 263–273.
22. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Дистанционное обнаружение следов высокоэнергетических материалов на идеальной подложке с помощью эффекта СКР // Оптика атмосфер. и океана. 2017. Т. 30, № 8. С. 691–695; Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I. Remote detection of traces of high-energy ma-

- terials on an ideal substrate using the Raman effect // Atmos. Ocean. Opt. 2017. V. 30, N. 6. P. 604–608.
23. *Panchenko Y.N., Andreev M.V., Dudarev V.V., Ivanov N.G., Pavlinskii A.V., Puchikin A.V., Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Losev V.F.* Narrow-band tunable laser for a lidar facility // Russ. Phys. J. 2012. V. 55, N 6. P. 609–615.
 24. *Fleger Y., Nagli L., Gaft M., Rosenbluh M.* Narrow gated Raman and luminescence of explosives // J. Lumin. 2009. V. 129, N 9. P. 979–983.
 25. *Gaft M., Nagli L.* UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives // Opt. Mater. 2008. V. 30, N 11. P. 1739–1746.
 26. *Seuthe T., Grehn M., Mermillod-Blondin A., Eichler H.J., Bonse J., Eberstein M.* Structural modifications of binary lithium silicate glasses upon femtosecond laser pulse irradiation probed by micro-Raman spectroscopy // Opt. Mater. Express. 2013. V. 3, N 6. P. 755–764.
 27. *Yadav A.K., Singh P.* A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 67583–67609.
 28. *Al-Saidi W.A., Asher S.A., Norman P.* Resonance Raman spectra of TNT and RDX using vibronic theory, excited-state gradient, and complex polarizability approximations // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 7862–7872.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov. **The influence of the substrate material on the sensitivity of the Raman lidar method for detecting traces of high-energy materials.**

Experimental results on the remote detection of surface traces of some high energetic materials using a Raman lidar constructed on the basis of an excimer KrF laser with the narrow generation line and a multi-channel spectrum analyzer based on the diffraction spectrograph and a time gated ICCD camera are presented. The sensitivity of the lidar system for a detection range of 10 m was evaluated. The influence of a substrate material on the sensitivity of the detection method is analyzed.