

# Содержание

<b>Предисловие</b> .....	7
<b>Глава 1</b>	
<b>Общие вопросы, связанные с обнаружением следов взрывчатых веществ на поверхности удаленных объектов</b> .....	11
1.1. Введение .....	11
1.2. Спектральные особенности молекул, принадлежащих к классу ВВ.....	13
1.3. Особенности <i>standoff</i> спектроскопии.....	14
1.4. Проблема интерференции колебательно-вращательных спектров молекул.....	17
1.5. Лазеры и приемники излучения.....	18
1.5.1. Лазеры .....	18
1.5.2. Фотоприемники.....	22
<b>Глава 2</b>	
<b>Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния)</b> .....	27
2.1. Физические основы метода.....	27
2.2. Конструктивные особенности рамановского спектрометра .....	29
2.3. Влияние длины волны лазерного излучения на величину сигнала	30
2.4. Ультрафиолетовая и резонансная рамановская спектроскопия..	32
2.5. Примеры практической реализации рамановской спектроскопии для <i>standoff</i> детектирования ВВ .....	34
<b>Глава 3</b>	
<b>Спектроскопия индуцированного лазерным излучением пробоя</b> .....	36
3.1. Физические основы метода и условия наблюдения спектральных линий .....	36

3.2. Методы повышения селективности LIBS .....	39
3.3. Выбор длины волны лазерного излучения .....	42
3.4. Резонансное увеличение эмиссии .....	45
3.5. Влияние длительности лазерного импульса на аналитические возможности LIBS .....	46
3.6. Используемые алгоритмы для идентификации ВВ .....	48

## Глава 4

### Лазерно-индуцированная флуоресценция продуктов фотофрагментации .....

4.1. Физические основы метода .....	51
4.2. Детектирование ВВ с применением метода PF-LIF .....	54
4.3. Пути увеличения чувствительности метода .....	57

## Глава 5

### ИК спектроскопия продуктов фотофрагментации .....

5.1. Физические основы метода и примеры его применения .....	59
5.2. Ограничение рассматриваемой технологии и возможности его преодоления .....	60

## Глава 6

### Спектроскопия когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света .....

6.1. Классическая КАРС-спектроскопия и обоснование возможности ее применения для дистанционного обнаружения следов ВВ на поверхности тел .....	61
6.2. Однолучевая техника КАРС с применением фемтосекундных импульсов .....	62

## Глава 7

### Лазерная фототермическая спектроскопия .....

7.1. Физические основы и особенности фототермических методов ...	64
7.2. <i>Standoff</i> лазерная фотоакустическая спектроскопия для детектирования следов ВВ .....	66
7.3. <i>Standoff</i> лазерная дефлекционная спектроскопия и примеры ее применения .....	70

## Глава 8

<b>Метод формирования спектральных изображений .....</b>	<b>74</b>
8.1. Мульти- и гиперспектральные изображения .....	74
8.2. Пассивный и активный методы формирования спектральных изображений .....	76
8.3. Применение активных методов для <i>standoff</i> детектирования ВВ .....	79
8.3.1. Формирование гиперспектральных изображений в рассеянном свете .....	79
8.3.2. Формирование гипер/мультиспектральных изображений в спектре теплового излучения .....	88
8.3.3. Рамановские гиперспектральные изображения .....	97
8.3.4. Гиперспектральные изображения, полученные с помощью <i>pump-probe</i> фототермической спектроскопии .....	99

## Глава 9

<b>Дистанционное обнаружение ВВ с помощью методов импульсной терагерцовой спектроскопии и активного имиджинга .....</b>	<b>103</b>
9.1. Введение .....	103
9.2. Распространение терагерцового излучения в атмосфере .....	106
9.3. Спектральные особенности взрывчатых веществ в терагерцовом диапазоне частот .....	107
9.4. Основные виды источников и приемников терагерцового излучения .....	112
9.5. Импульсная терагерцовая спектроскопия и активное формирование спектральных изображений .....	122
9.5.1. Введение .....	122
9.5.2. Импульсная терагерцовая спектроскопия .....	123
9.5.3. Активное формирование спектральных изображений в терагерцовом диапазоне частот .....	125
9.6. <i>Standoff</i> детектирование взрывчатых веществ с помощью импульсной терагерцовой спектроскопии и активного имиджинга .....	126
9.6.1. Введение .....	126
9.6.2. Детектирование ВВ с помощью импульсной терагерцовой спектроскопии .....	127
9.6.3. Детектирование с помощью активных имиджинговых систем на основе квантово-каскадных лазеров, работающих в терагерцовом диапазоне частот .....	132

**Глава 10**

<b>Патенты</b> .....	142
----------------------	-----

**Глава 11**

<b>Применение ККЛ для дистанционного обнаружения отравляющих веществ</b> .....	144
--	-----

11.1. Введение .....	144
11.2. Классификация дистанционных методов зондирования .....	145
11.3. Лидарный метод дифференциального поглощения .....	146
11.4. Спектральные особенности поглощения ОВ .....	149
11.5. Выбор оптимальных длин волн ДП-лидара для обнаружения ОВ в атмосфере .....	150
11.6. Результаты численного моделирования дальности зондирова- ния СО <sub>2</sub> -лидара .....	152
11.7. Лидары на основе полупроводниковых ККЛ .....	154
11.8. Дистанционное детектирование ОВ на поверхности тел .....	158

**Глава 12**

<b>Применение ККЛ для дистанционного обнаружения наркотических и психотропных веществ</b> .....	161
---	-----

12.1. Введение .....	161
12.2. Физические методы обнаружения наркотических веществ .....	162
12.3. Физико-химические методы обнаружения НВ и ПВ .....	163
12.3.1. Введение .....	163
12.3.2. Спектрометрия ионной подвижности .....	164
12.4. Обоснование выбора методов дистанционного обнаружения НВ .....	168
12.5. Тактико-технические характеристики методов и оборудования для обнаружения наркотиков и психотропных веществ во вне- лабораторных условиях .....	171

<b>Заключение</b> .....	174
-------------------------	-----

<b>Литература</b> .....	182
-------------------------	-----

# Предисловие

Методы и аппаратура, позволяющие в режиме реального времени обеспечивать качественную и количественную оценку наличия на поверхности объектов следов сложных химических соединений, к которым относятся, в частности, взрывчатые, отравляющие, наркотические и токсичные вещества промышленного происхождения, необходимы для широкого круга приложений, в том числе для обеспечения национальной системы комплексной безопасности.

Существующие локальные средства обнаружения опасных химических соединений (например, спектрометрия ионной подвижности) могут представлять собой значительный риск для применяющих их лиц. Более того, часто сам доступ к подозрительному объекту невозможен из-за его физической недоступности. Такие средства, как правило, являются пробоотборными и, следовательно, требуют заметных затрат времени для проведения анализа. По этим и другим причинам разработка и создание дистанционных методов контроля следов химических веществ на поверхности тел, а также портативной аппаратуры, работающей в режиме реального времени и сочетающей в себе высокую мобильность, чрезвычайно актуальны.

Наличие дистанционных методов позволит оперативно обнаруживать места заражения, снижая тем самым риск опасного воздействия химических факторов, более быстро и точно оценивать эффективность выбранных способов ликвидации заражения токсичными веществами промышленного происхождения (TICs, toxic industrial chemicals), а также обезвреживания и удаления отравляющих веществ (OB, CWAs, chemical warfare agents). Следует ожидать, что использование дистанционных методов контроля поверхности объектов приведет к снижению использования вредных материалов, а также к улучшению альтернативных обеззараживающих средств и процессов. Дистанционные методы смогут сыграть неопенимую роль при контроле наличия опасных загрязнений на поверхности тел, находящихся в труднодоступных местах. Нельзя не отметить важнейшее значение дистанционных методов обнаружения и досмотра при наличии террористических угроз с применением взрывчатых (BB) и отравляющих веществ, а также в борьбе с незаконным оборотом наркотиков (НВ).

Считается общепринятым, что наибольшими возможностями в решении проблемы быстрого *standoff* обнаружения (оператор и аппаратура находятся на безопасном расстоянии от исследуемого объекта) и идентификации следов химических соединений в многокомпонентной среде обладают методы оптической спектроскопии.

В последнее время наиболее интенсивно развивались методы и аппаратура для дистанционного обнаружения опасных химических соединений в газовой фазе, например, хорошо известные лидарные системы. Помимо традиционных задач, связанных с экологическим мониторингом воздушной среды и контролем аварийных выбросов в атмосферу вблизи опасных химических производств, в последнее время лидарные системы активно разрабатываются применительно к решению антитеррористических задач, в частности, для оперативного обнаружения токсичных химических веществ в местах скопления населения. В связи с этим в книге кратко затронут вопрос о принципах работы лидаров дифференциального поглощения, которые представляют собой наиболее перспективный инструмент для исследования атмосферы и контроля ее загрязнений. При этом особое внимание уделяется трассовым газоанализаторам на основе полупроводниковых квантово-каскадных лазеров, представляющих интерес для обнаружения отравляющих и токсичных веществ в атмосфере замкнутых помещений.

Дистанционные методы оптического обнаружения могут быть пассивными и активными. Устройства, реализующие пассивный метод детектирования, называют панорамными фурье-спектрорадиометрами, или спектрометрами изображений. В настоящее время имеются коммерческие образцы пассивных приборов (*Imaging Systems, SI*), которые работают в видимом диапазоне длин волн, измеряя спектральный состав отраженного от объектов солнечного излучения, а также спектрометры изображений на основе матричных ФПУ, позволяющие проводить спектральные измерения в среднем ИК (тепловом) диапазоне с пространственной привязкой. Пассивный метод нашел применение в таких областях, как картирование объектов земной поверхности, химический мониторинг атмосферы, поиск месторождений, изучение состояния почв, определение типа и состояния растительного покрова и т.д. Однако относительно низкие значения спектрального разрешения и чувствительности, влияние внешних условий и температурного контраста между анализируемым объектом и фоном не позволяют в полной мере удовлетворить условиям для осуществления дистанционного контроля следов химических соединений на поверхности тел с помощью пассивных методов.

С целью преодоления недостатков, присущих пассивным методам, в последнее время мощное развитие получили активные методы детектирования следов сложных органических соединений на поверхности тел, которые подразумевают дополнительное воздействие на объект лазерного излучения. При этом установлено, что в большинстве случаев более перспективным является подход, связанный с дистанционным (*standoff*) обнаружением находящихся в конденсированном состоянии на поверхности

тел следов ВВ, НВ, ОВ и стойких TICs, а не детектирование паров этих веществ ввиду их чрезвычайно малого давления.

Среди лазерных методов детектирования следовых количеств вещества на поверхности тел наибольшее распространение на сегодняшний день получили такие, как лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (*Raman Spectroscopy*); спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS); лазерно-индуцированная флуоресценция при фотофрагментации молекул ВВ (*Photofragmentation — Laser-Induced Fluorescence*, PF-LIF), спектроскопия когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света (CARS), инфракрасная лазерная спектроскопия (*InfraRed Spectroscopy*), а также активный инфракрасный спектральный имиджинг, то есть формирование спектральных изображений в спектре рассеянного или теплового излучения (*Active IR Spectral Imaging*) при облучении объекта лазерным излучением среднего ИК диапазона.

Перечисленные методы дополнены технологиями импульсной терагерцовой спектроскопии и имиджинга (*Terahertz Spectroscopy and Imaging*), которые имеют огромный потенциал для применений в спектроскопии химических и биологических объектов. Уникальное свойство этого излучения, связанное с беспрепятственным проникновением сквозь одежду, бумагу, дерево, пластмассу, керамику и другие материалы, открывает широкие возможности для применения техники импульсной терагерцовой спектроскопии и имиджинга в области обеспечения безопасности, в частности для выявления террористов-смертников при большом скоплении людей. Решающее значение здесь имеет безвредный характер воздействия этого излучения на биологические объекты.

За последнее время издано много научно-технической литературы по вопросу дистанционного химического анализа поверхности тел, разработаны методы автоматизированной обработки результатов измерений в многокомпонентной среде, созданы лазерные информационно-измерительные комплексы, которые успешно апробированы на практике, показав хорошие результаты. Тем не менее, несмотря на интенсивные работы в перечисленных направлениях, следует отметить, что в настоящее время на рынке отсутствует коммерческое оборудование, в полной мере отвечающее требованиям *standoff* детектирования следовых количеств вещества на поверхности тел, а связанная с этим проблема еще находится в стадии разработки.

Дальнейшее развитие всех портативных информационно-измерительных комплексов *standoff* детектирования следовых остатков ВВ, ОВ, TICs и НВ на поверхности тел непосредственно связано с созданием компактных лазеров, обладающих повышенными эксплуатационными параметра-

ми при комнатной температуре, расширением диапазона длин волн генерации и области перестройки. По-прежнему остается актуальным вопрос, связанный с созданием недорогих, обладающих высокой чувствительностью неохлаждаемых фотоприемных устройств, а также эффективных оптических систем для сбора излучения. Наконец, предстоит еще большая работа по созданию надежных алгоритмов распознавания опасных веществ в многокомпонентных средах при наличии так называемых интерферентов, то есть веществ, обладающих похожими спектрами поглощения и, таким образом, затрудняющих их обнаружение, а также связанная с этим деятельность, направленная на расширение библиотеки спектров детектируемых химических соединений и возможных интерферентов. Развитие перечисленных направлений позволит более эффективно искать и новые подходы к созданию комбинированных систем, основанных на применении ортогональных технологий.

Целью данной книги является обобщение и систематизация результатов работ по дистанционному детектированию следов сложных химических соединений в виде ВВ, ОВ, ТИС и НВ на поверхности тел. В книге излагаются основные принципы наиболее продвинутых и перспективных, на наш взгляд, технологий, устройство соответствующих приборов, обсуждаются возможные области их применения, приводятся многочисленные примеры практической реализации разработок, проводится анализ основных проблем, которые еще требуют своего решения, а также перспективы развития направления, связанного с дистанционным (*standoff*) детектированием следов опасных химических веществ на поверхности тел при их зондировании лазерным излучением. Отмечается возрастающее внимание, проявляемое к квантово-каскадным лазерам как к компактным источникам излучения в среднем инфракрасном и терагерцовом диапазонах спектра.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору Г.М. Звереву и доктору технических наук Е.И. Максимову за внимательное прочтение рукописи и сделанные замечания.



# ГЛАВА I

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОБНАРУЖЕНИЕМ СЛЕДОВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ УДАЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

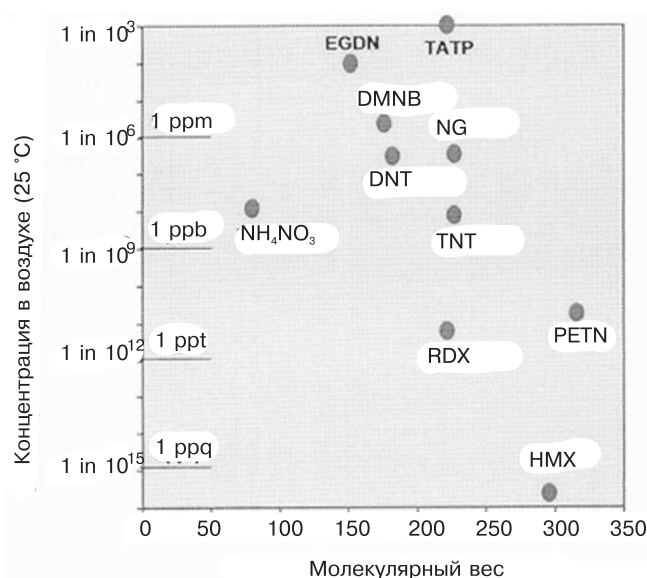
### I.1. Введение

В последнее десятилетие, по вполне понятным причинам, существенно возросло количество работ, посвященных обнаружению и идентификации следовых количеств взрывчатых веществ (ВВ). В основном эти работы посвящены развитию методов химического анализа вещества в газовой фазе. В качестве примеров можно привести классическую хроматографию [1, 2] и спектрометрию ионной подвижности [3, 4]. Анализ вещества с помощью этих методов носит локальный (*point*) характер, состоящий из нескольких стадий, которые включают в себя отбор пробы и перенос ее к месту проведения исследований [5].

Что касается дистанционного детектирования следовых количеств ВВ, то его проведение в газовой фазе затруднено в силу чрезвычайно низкого давления паров большинства известных ВВ при комнатной температуре [5, 6] (рис. 1.1). Например, равновесное давление паров при температуре 25 °С для TNT составляет 9 ppb ( $\sim 1,7 \cdot 10^{-3}$  Па), а для RDX — 6 ppt ( $\sim 4 \cdot 10^{-6}$  Па) [5, 8]. При этом несложные приемы укрытия ВВ путем помещения их, например, в пластиковую упаковку, уменьшают давление паров еще на три порядка [9].

В то же время известно, что большинство ВВ являются достаточно «прилипчивыми» к материалам с высоким значением поверхностной энергии, таких, например, как металлы и их окислы, т.е. оказываются сильно связанными с подложкой силами адгезии. Поэтому даже при аккуратном обращении со взрывчатыми веществами трудно избежать переноса частиц ВВ на поверхность дверных ручек, обуви, пешеходные дорожки, поверхность транспортных средств и т.п. Например, количество ВВ, оставляемых отпечатком пальца на поверхности предметов, составляет величину

~ 10 мкг [10]. Для сравнения укажем, что в случае RDX, известного как гексоген, только одно зерно размером 5 мкм, имея массу ~ 90 пг, содержит ~ 300 миллиардов молекул, то есть столько же, сколько их содержится в газообразном состоянии в 1 литре воздуха при нормальных условиях [5]. Таким образом, возможность обнаружения следовых количеств ВВ данного вида, базирующаяся на дистанционном зондировании поверхности исследуемого объекта, является вполне реальной. А так как избавиться от частиц ВВ, «прилипших» к поверхности, чрезвычайно трудно, то описанные выше обстоятельства привели исследователей к мысли о том, что подход, связанный с дистанционным обнаружением на поверхности предметов остатков ВВ в виде твердых частиц, должен оказаться более продуктивным [11].



**Рис. 1.1.** Концентрация ряда высокоэффективных ВВ в воздухе при температуре 25 °C [7]

В литературе различают два подхода к дистанционному детектированию ВВ. Первый из них получил название *standoff* детектирование, когда осуществляющие досмотр лица и оборудование находятся на безопасном расстоянии от места досмотра (10–100 м) [6, 12]. Такой метод детектирования следует отличать от другого вида дистанционного обнаружения ВВ, когда на безопасном расстоянии находится только оператор: так называемое *remote* детектирование [7]. В последнем случае роботизированная платформа с оборудованием располагается в непосредственной близости от подозрительного объекта. Как правило, и в том и в другом случаях детектирование происходит бесконтактным образом. В то же время при

локальном анализе исследование неизвестного вещества носит контактный либо близкий к нему характер (*near contact*).

Конечно, из всех подходов к обнаружению следов ВВ *standoff* детектирование является предпочтительным, но и более сложным в плане практического осуществления. При этом наибольшими возможностями в решении проблемы *standoff* детектирования и идентификации остатков следов как известных, так и новых типов ВВ, присутствующих на поверхности тел в многокомпонентной среде, обладают методы лазерной спектроскопии [6, 14]. Существует множество лазерных методов, которые разрабатываются для решения обсуждаемой проблемы. Большинство из них нашло свое отражение в опубликованных за последнее время обзорных работах [5, 6, 13–20].

## 1.2. Спектральные особенности молекул, принадлежащих к классу ВВ

Взрывчатые вещества подразделяют на два класса: содержащие хотя бы одну нитро/нитратную группу или не имеющие ни одной из них. В последнем случае ВВ принадлежат к пероксидам (например, ТАТР — триацетон трипероксид), перхлоратам или азидам. Наиболее широко представлен класс азотсодержащих ВВ (TNT — тринитротолуол, RDX — циклотриметилентринитрамин, PETN — пентаэритритол тетранитрат и др.), в состав которых помимо азота входят водород, углерод и кислород [5, 6, 14]. Общим свойством таких ВВ является существенное превышение содержания в их молекулах азота и кислорода по сравнению с количеством углерода и водорода [5, 6, 14]. При этом относительное содержание в них азота в несколько раз больше, чем для обычных материалов, таких, например, как шелк, полиуретан, нейлон и т.п.

Как было отмечено выше, молекулы азотсодержащих ВВ включают в себя либо нитро- ( $\text{NO}_2$ ), либо нитратные ( $\text{NO}_3$ ) группы. Частоты колебаний этих групп зависят от типа атома, к которому группа присоединена в молекуле ВВ, а сечение поглощения на этих частотах достаточно велико. Например, типичное пиковое значение величины сечения поглощения для валентных колебаний группы  $\text{NO}_2$  в общеизвестных ВВ находится в пределах  $\sigma_m = (1-10) \times 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$  (для одной молекулы  $\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ ) [5].

В УФ и видимом диапазонах спектры поглощения ВВ характеризуются наличием широких полос без каких-либо характерных особенностей. В то же время в средней инфракрасной области от  $2500 \text{ см}^{-1}$  (4 мкм) до  $1100 \text{ см}^{-1}$  (9 мкм) колебательно-вращательные спектры поглощения молекул ВВ обладают высокой специфичностью, определяемой их симметрией

и химическим составом, что позволяет с высокой точностью относить отдельные спектральные линии к вполне определенному химическому соединению [21]. Именно в этой области спектра находятся фундаментальные колебательно-вращательные переходы молекул практически всех известных ВВ.

Казалось бы, что по этой причине методы ИК лазерной спектроскопии должны представлять наибольший практический интерес для обнаружения и идентификации ВВ. Однако, как будет показано ниже, большинство из обсуждаемых в работе методов построено на принципиально иных подходах. Причиной этого являлось отсутствие в среднем ИК диапазоне спектра перестраиваемых лазерных источников света достаточной мощности. Ситуация изменилась с появлением квантово-каскадных лазеров (ККЛ): в последнее время быстро развиваются новые направления дистанционного обнаружения следов ВВ на поверхности объектов, использующие методы ИК лазерной спектроскопии с применением ККЛ [18–20].

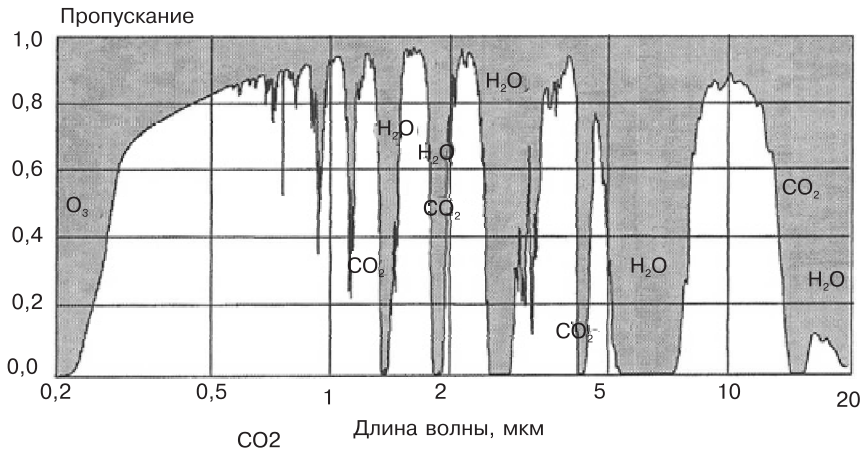
### 1.3. Особенности *standoff* спектроскопии

Задача, связанная с созданием *standoff* сенсорных устройств, как уже было отмечено, является наиболее сложной в проблеме обнаружения и идентификации следовых количеств ВВ ввиду предъявляемых к ним требованиям. Перечислим лишь основные из них:

- высокая чувствительность детектирования ( $\sim 10\text{--}100$  нг) [21];
- высокая селективность анализа;
- низкая вероятность ложного срабатывания ( $\sim 10^{-6}$ ) [21];
- обнаружение и идентификация нескольких ВВ в многокомпонентной смеси;
- дальность обнаружения ( $\sim 10\text{--}100$  м, в зависимости от решаемой задачи) [4];
- оперативный контроль в режиме реального времени;
- безопасность лазерного излучения для глаз и кожного покрова;
- скрытый (при необходимости) характер досмотра.

Следует сразу отметить, что *standoff* сенсорные устройства, которые бы в полной мере удовлетворяли перечисленным выше требованиям, до сих пор отсутствуют. В связи с этим разработка новых методов обнаружения следовых количеств ВВ и совершенствование известных по-прежнему остаются актуальными.

*Standoff* детектирование, по всей видимости, является одним из самых востребованных методов обнаружения следов ВВ [4, 5]. Однако его



**Рис. 1.2.** Пропускание атмосферы, рассчитанное с помощью программы MODTRAN при следующих условиях: субарктическое лето, условия чистой атмосферы (метеорологическая дальность видимости — 23 км), высота — 1 км [4]

осуществление сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, интенсивность лазерного излучения, попадающая на приемник, уменьшается как квадрат расстояния до объекта. Это, в свою очередь, предъявляет повышенные требования к мощности источника излучения и чувствительности детектора. Во-вторых, для больших расстояний необходимо учитывать реальное состояние атмосферы и связанные с ним зависимости поглощения и рассеяния света от длины волны лазерного излучения, а также наличие в ней «окон» прозрачности (рис. 1.2). Кроме того, *standoff* технология накладывает дополнительные ограничения на выбор длины волны и плотности мощности воздействующего на мишень лазерного излучения: оно должно быть безопасным для глаз и кожного покрова.

Считается установленным, что для обеспечения безопасного применения *standoff* детектирования ВВ для таких приложений, как обнаружение террористов-самоубийц или перевозимых на транспорте взрывных устройств, расстояния от 10 до 100 м являются вполне достаточными [4, 5, 23, 24]. Метод *standoff* детектирования может оказаться крайне эффективным в местах большого скопления людей, например, в аэропортах, железнодорожных вокзалах, станциях метро, кинотеатрах и т.д. (рис. 1.3). Важным достоинством этой технологии является отсутствие промежуточных стадий, связанных с отбором пробы и ее транспортировкой к чувствительному датчику, что существенно сокращает время досмотра по сравнению с локальным анализом и делает возможным его осуществление в режиме реального времени.

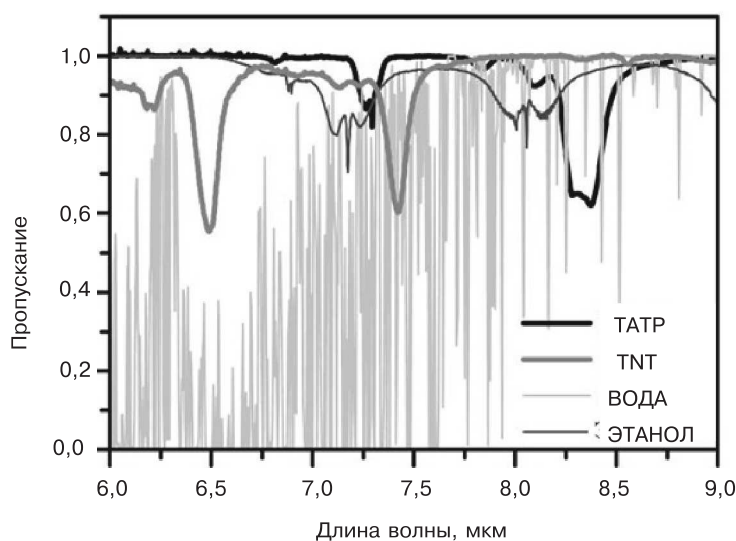


**Рис. 1.3.** Примеры возможного применения *standoff* метода детектирования и идентификации следов ВВ на поверхности объектов: а) контрольно-пропускные пункты предприятий и учреждений [17]; б) объединенная в одну систему мульти-портальная конфигурация пропускных пунктов позволяет в реальном масштабе времени осуществлять 100%-ный скрининг проходящих через них пассажиров (*Cascade Technologies Inc.*, UK)

По существу все рассматриваемые спектрометрические методы можно отнести к лидарным методам исследования объекта, так как получение информации об удаленных объектах с помощью активных лазерных систем осуществляется путем регистрации отклика в виде отраженного/рассеянного или испущенного объектом излучения.

## 1.4. Проблема интерференции колебательно-вращательных спектров молекул

Для высокочувствительного *standoff* детектирования молекул ВВ как в газовой фазе, так и в виде микрочастиц на поверхности материалов могут быть применены методы лазерного спектрального анализа высокого разрешения. Необходимые чувствительность, селективность и точность анализа в этом случае реализуются за счет высокоточного измерения величины резонансного поглощения лазерного излучения внутри контура отдельных линий колебательно-вращательных (КВ) спектров молекул.



**Рис. 1.4.** Инфракрасные спектры триперекиси ацетона (ТАТР) и тринитротолуола (TNT), паров воды и этанола, иллюстрирующие перекрытие КВ-спектров поглощения детектируемых веществ и мешающих проведению анализа газов [7]

В анализе следовых концентраций ВВ в реальных условиях существенной оказывается проблема интерференции (перекрытия) КВ-спектров поглощения детектируемого вещества и мешающих газов [15, 21, 26]. Интерференция КВ-спектров маскирует анализируемый объект и существенно влияет на такую важнейшую характеристику сенсора ВВ, как вероятность ложной тревоги (*false alarm*) [21, 26]. При *standoff* анализе подобные ограничения возникают практически во всем ИК диапазоне, достаточно плотно заполненным слабыми полосами поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и некоторых других атмосферных газов (рис. 1.4).

Количественное восстановление концентраций анализируемых газов в этом случае осуществляют, как правило, по данным мультиспектральных



измерений с применением базы данных спектральных линий, например, *HITRAN* [27]. Рассмотрению этого специального вопроса, который представляет собой скорее математическую проблему, посвящено значительное число работ [21, 26, 28–35], поэтому мы не будем на нем останавливаться. Отметим лишь, что анализ взаимного расположения и характеристик линий в КВ полосах детектируемых веществ и мешающих газов позволяет заранее оценить влияние интерференции в различных областях спектра и настроить аналитический прибор на работу в наиболее благоприятном диапазоне. Последнее стало возможным благодаря появлению перестраиваемых квантово-каскадных лазеров (ККЛ) с узкой шириной линии генерации. Применение этих лазеров делает практически неограниченными возможности выбора рабочей спектральной области во всем среднем ИК диапазоне [36, 37].

## 1.5. Лазеры и приемники излучения

### 1.5.1. Лазеры

При использовании лазеров в качестве источников перестраиваемого монохроматического излучения для целей спектрального анализа в *standoff* режиме доминирующими являются спектральные характеристики их излучения, важнейшими из которых являются следующие:

- работа в спектральном диапазоне, где реализуются наилучшие условия детектирования исследуемых химических соединений (как отмечалось выше, это почти вся средняя часть ИК диапазона от 4 мкм до 11 мкм);
- попадание длины волны лазерного излучения в «окна» прозрачности атмосферы для обеспечения детектирования на удаленном расстоянии (рис. 1.2);
- достаточная мощность излучения (более 0,1 Вт) и низкие шумы, обеспечивающие низкие пороги обнаружения следовых количеств ВВ;
- одномодовый состав излучения с узкой шириной линии генерации (менее  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ), позволяющей получать полное разрешение спектральных особенностей исследуемых объектов;
- широкая полоса плавной перестройки лазера, обеспечивающая детектирование исследуемого вещества в реальных условиях многокомпонентной среды ( $\geq 300 \text{ см}^{-1}$ );
- качество и скорость перестройки оптической частоты, обеспечивающие воспроизводимое сканирование в выбранном спектральном диапазоне;
- стабильность и воспроизводимость параметров излучения.



В недавнем прошлом газовые лазеры низкого давления на углекислом газе и окиси углерода ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) были основными источниками лазерного излучения в среднем ИК диапазоне. Ни один из них не является в полном смысле слова перестраиваемым. Они генерируют множество дискретных линий в диапазонах 9–11,5 мкм ( $12\text{CO}_2$  и  $13\text{CO}_2$  лазеры) и 5,0–7,5 мкм ( $\text{CO}$  лазеры), попадающих в область фундаментальных колебательно-вращательных переходов молекул ряда известных ВВ ( $\text{TNT}$ ,  $\text{RDX}$ ,  $\text{PETN}$  и др.) [21]. Эти линии расположены на расстоянии  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  друг от друга. Применение таких лазеров для детектирования следовых количеств ВВ является эффективным для больших (тяжелых) молекул с характерными для них широкими полосами поглощения в указанных областях спектра. В случае же легких молекул, обладающих резкими и узкими линиями поглощения, все зависит от совпадения длины волны лазерного излучения с положением линии поглощения анализируемого газа. К сожалению, невозможность осуществления плавной перестройки ограничивает селективность ИК спектроскопии с применением  $\text{CO}_2$ - и  $\text{CO}$ -лазеров при детектировании ВВ. Этого можно избежать, применяя  $\text{CO}_2$ -лазер высокого давления, в котором уширение давлением приводит к перекрытию отдельных линий генерации, что делает возможным плавную перестройку в области длин волн 9–11 мкм [38]. Однако это делает громоздкой и сложной всю систему детектирования.

Для детектирования молекул, чьи характерные полосы поглощения не перекрываются с линиями генерации упомянутых выше лазеров, используются другие источники излучения. Например, непрерывно перестраиваемые рамановские «спин-флип»-лазеры [39–41], параметрические генераторы света на кристаллах ниобата лития [42–44] и полупроводниковые лазеры [45, 46].

Традиционные полупроводниковые лазеры обычно работают в ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Поэтому их применение позволяет регистрировать только слабые обертоны колебательно-вращательных фундаментальных полос поглощения. Чувствительность метода ИК спектроскопии в этом случае недостаточна. Это связано как с относительно малой излучаемой полупроводниковыми лазерами мощностью излучения в ближнем ИК диапазоне спектра, так и слабым поглощением молекул в области обертонов основной полосы поглощения. Например, перестраиваемый полупроводниковый лазер с распределенной обратной связью (1,55 мкм) применяется в акустооптических сенсорных устройствах, используемых в агротехнике для обнаружения аммиака. При этом его чувствительность составляет 40 ppb по сравнению с 20 ppt, характерной для устройств, использующих лазер на  $\text{CO}_2$  [47, 48].

Большие мощности излучения лазерных полупроводниковых диодов были достигнуты при использовании волоконно-оптических усилителей (ВОУС) [49, 50]. Малая ширина линии генерации позволяет точно настраиваться на линию поглощения вещества, что обеспечивает высокую степень селективности анализа. В свою очередь, модуляция длины волны излучения лазерного диода способствует устранению влияния фоновых сигналов и механических вибраций. Тем не менее, акустооптические сенсорные устройства на основе лазерных диодов ближнего ИК диапазона спектра даже с применением ВОУС, по всей видимости, малоперспективны для задач, связанных с обнаружением следовых количеств ВВ.

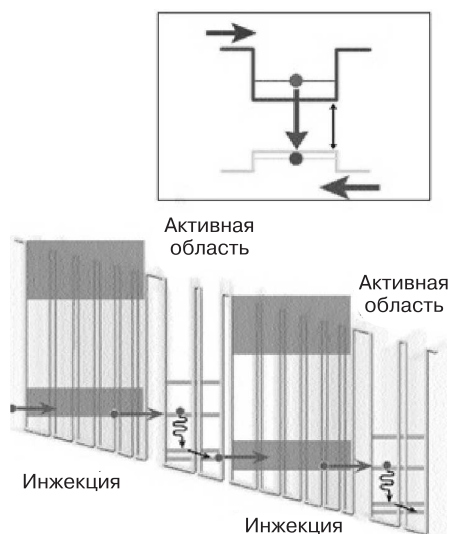
Следует отметить, что полупроводниковые лазеры ближнего ИК диапазона спектра, с длиной волны до  $\sim 2$  мкм, давно и успешно разрабатываются ввиду их важности для систем связи. Работа полупроводниковых лазеров коротковолновой области ИК спектра основана на межзональных переходах в материале полупроводника. Эти лазеры относят к биполярным приборам с рекомбинацией электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны. Однако их длины волн не перекрывают спектральный диапазон, в котором находятся фундаментальные колебательно-вращательные переходы интересующих нас больших молекул. Эти переходы находятся в области длин волн, превышающих 2 мкм. А большая часть важнейших молекул ВВ, как отмечалось выше, имеет спектры поглощения в области длин волн, превышающих 4 мкм.

Очень важная длинноволновая область может быть перекрыта с помощью нового типа полупроводниковых лазеров, работа которых основана на переходах носителей заряда внутри зоны, например, электронов в области проводимости. Такие лазеры, получившие название квантово-каскадных лазеров (ККЛ), являются однополярными устройствами [21, 36, 37]. Они представляют собой многослойные гетероструктуры из полупроводниковых материалов типа InGaAs — InAlAs, в которых генерация происходит за счет каскада внутризонных переходов (рис. 1.5).

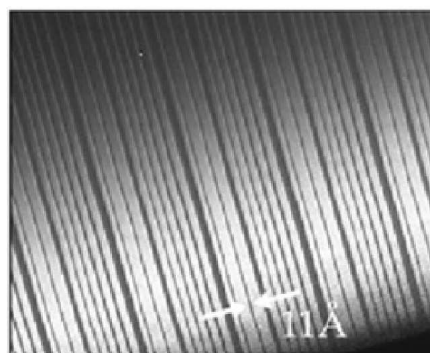
Длина волны генерации ККЛ определяется толщиной полупроводниковых слоев гетероструктуры (рис. 1.6) и поэтому может задаваться при изготовлении лазера. При этом лазеры данного типа могут генерировать в диапазоне длин волн от 3,5 до 24 мкм [36, 37]. ККЛ в одномодовом непрерывном режиме имеют линию генерации шириной 1–3 МГц, могут перестраиваться в широком спектральном диапазоне за счет температуры и тока накачки, а мощность излучения составляет более сотни мВт при комнатных температурах [21] (табл. 1.1).

Первая экспериментальная демонстрация работы ККЛ имела место в 1994 году [51]. Коммерческий выпуск ККЛ начался в 1997 году фирмой Alpes Lasers в Швейцарии. Сейчас на рынке присутствует продукция от

многих производителей (NanoPlus GmbH, Alpes Lasers, Fraunhofer IAF, Daylight Solutions Inc., Pranalytica Inc. и др.).



**Рис. 1.5.** Упрощенные схемы генерации квантово-каскадного лазера (внизу) и биполярного лазерного диода (вверху) [36]



**Рис. 1.6.** Структура ККЛ, полученная методом молекулярно-лучевой эпитаксии (минимальный размер элемента 1,1 нм) [36]

**Таблица 1.1.** Параметры коммерческих ККЛ (CW/RT, InGaAs/InAlAs), Pranalytica, Inc.

Центральная длина волны	Мощность CW излучения	Область перестройки*
4,0 мкм	> 2 Вт	3,8–4,2 мкм
4,6 мкм	> 3,5 Вт	4,3–5,0 мкм
5,3 мкм	~ 500 мВт	5,0–5,6 мкм
6,2 мкм	~ 500 мВт	5,9–6,5 мкм
6,8 мкм	~ 500 мВт	6,5–7,0 мкм
7,2 мкм	~ 1,4 Вт	7,0–7,5 мкм
8,2 мкм	~ 1 Вт	8,0–8,5 мкм
9,2 мкм	~ 1,5 мВт	9,2–9,6 мкм
10,2 мкм	~ 500 мВт	9,6–10,8 мкм
10,2 мкм	~ 500 мВт	9,6–10,8 мкм
10,6 мкм	~ 500 мВт	10,3–11,0 мкм
11,3 мкм	~ 200 мВт	10,9–11,7 мкм

\*Ширина линии генерации < 4 МГц.

Есть все основания полагать, что при дальнейшем совершенствовании технологии изготовления ККЛ и улучшении их параметров эти лазеры

будут играть важнейшую роль в проблеме, связанной со *standoff* обнаружением следовых количеств ВВ. Созданные недавно ККЛ, работающие при комнатной температуре в непрерывном режиме генерации с высокой мощностью излучения, уже используются в коммерческих газовых фотоакустических сенсорах [21] и других приборах для анализа поверхности [37].

Более детально с физическими принципами, положенными в основу работы ККЛ, их параметрами генерации и областями применения можно ознакомиться в обзорах и оригинальных статьях [36, 37, 52–56].

Следует отметить, что для целей *standoff* обнаружения остатков ВВ на поверхности материалов, по сути, используются практически все типы известных лазеров, что в первую очередь обусловлено многообразием способов детектирования. Поэтому другие типы лазеров и их параметры будет удобнее рассматривать по ходу изложения материала.

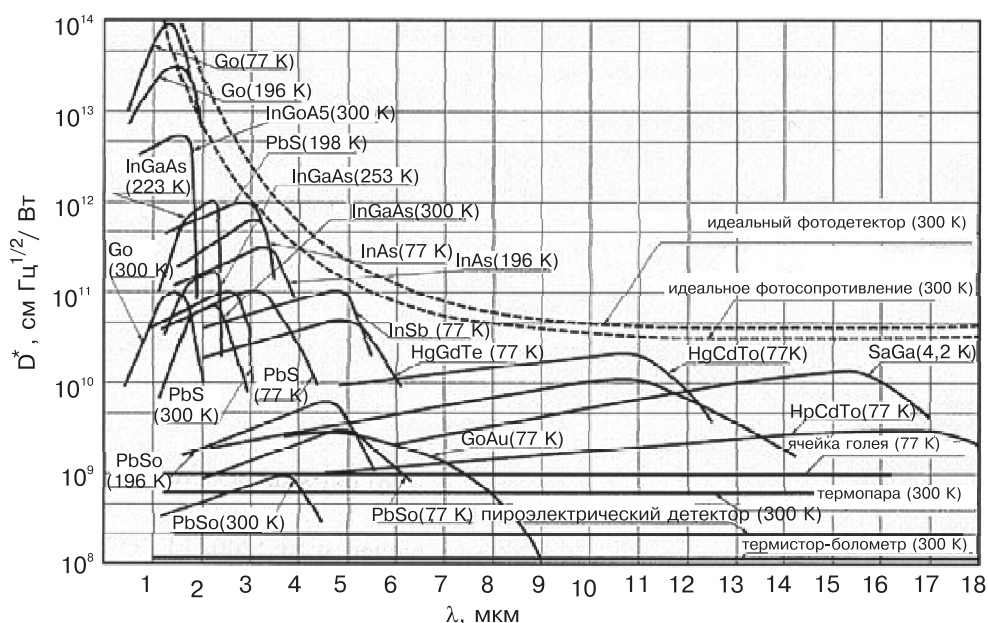
### 1.5.2. Фотоприемники

Не менее важную роль, чем источники излучения, в решении рассматриваемой проблемы играют фотоприемники.

Поступающее от объекта излучение оказывает на приемник возмущающее воздействие, которое обычно пропорционально энергии излучения. Характер возмущения зависит от типа приемника и может проявляться в разделении носителей заряда, появлении фототока или изменении сопротивления. В радиометрии используют так называемые приемники потока, которые осуществляют интегрирование оптического сигнала по пространственным координатам. Реакция таких приемников на внешнее воздействие является функцией времени. При этом, как правило, падающее излучение вызывает появление напряжения на нагрузке. Критерием качества приемника излучения является отношение выходного сигнала к шуму, который в общем случае представляет собой некоторую случайную функцию, накладываемую на выходе на величину сигнала.

Приемники излучения бывают тепловыми и фотонными [57]. К тепловым приемникам относятся болометры, пирозлектрические приемники излучения, термоэлементы, пневматические приемники излучения. К фотонным тепловым приемникам относятся фотоэмиссионные приемники излучения (фотоэлементы, или фотоэлектрические приемники с внешним фотоэффектом), фоторезисторы (ФР) и фотодиоды (ФД). В ИК области спектра преимуществами тепловых приемников излучения являются чувствительность в очень широкой области спектра и равномерность чувствительности по спектру (неселективность). В то же время по сравнению с фотонными приемниками их недостатком является меньший уровень чувствительности и быстродействия.

В качестве условного критерия способности приемника излучения регистрировать предельно слабые оптические сигналы принята мощность сигнала, равная мощности шумовых токов [57]. Иначе говоря, отношение предельно малой пороговой мощности сигнала к мощности шума равно 1. В связи с этим вводят понятие мощности, эквивалентной шуму (МЭШ), или потоку, эквивалентному шуму (NEP, *noise equivalent power*). Эта величина называется также порогом чувствительности приемника излучения  $\Phi_{\Pi}$  и для заданной полосы электрических частот  $\Delta\nu$  выражается в ваттах. Будучи отнесенной к единичной полосе электрических частот  $\Delta\nu = 1$ , мощность эквивалентная шуму измеряется в Вт/Гц<sup>1/2</sup> и обозначается  $\Phi_{\Pi 1}$ .



**Рис. 1.7.** Спектральная зависимость удельной обнаружительной способности  $D^*$  различных фотоприемников; пунктир — идеальные ФР и ФД, имеющие квантовую эффективность, равную 1 во всем диапазоне длин волн (угол поля зрения 180°, температура фона 300 K) [57]

Обнаружительная способность — это величина, обратно пропорциональная  $\Phi_{\Pi}$ :  $D = 1/\Phi_{\Pi}$  Вт<sup>-1</sup>. Удельная обнаружительная способность — параметр, позволяющий производить сравнение приемников между собой (рис. 1.7):  $D^* = D\sqrt{S_{\text{пр}}\Delta\nu} = \sqrt{S_{\text{пр}}\Delta\nu}/\Phi_{\Pi}$  см·Гц<sup>1/2</sup>·Вт<sup>-1</sup>. На рис. 1.7 представлены спектральные зависимости удельной обнаружительной способности  $D^*$  различных фотоприемников по отношению к идеальным ФР и ФД, имеющим квантовую эффективность, равную 1 во всем диапазоне длин волн.

Облученность, эквивалентная шуму (минимально обнаружимая облученность), — это облученность в плоскости входного зрачка, измеряемая обычно в ваттах на квадратный сантиметр, которая дает электрический сигнал, эквивалентный шуму системы.

Температурное разрешение — это минимальная различимая разность эффективных температур объекта и его окружения. Наиболее широко применяемой характеристикой способности системы различать слабые сигналы на фоне шумов является эквивалентная шуму разность температур,  $\Delta T_{\text{пор}}$  (NETD, *noise-equivalent temperature difference*). Часто этот параметр определяют следующим образом: величина  $\Delta T_{\text{пор}}$  представляет разность эффективных температур протяженного объекта и его окружения, которая дает пиковый сигнал, равный эффективному напряжению шума системы.

Напомним, что эффективная температура — это температура, которую имело бы черное тело, расположенное в вакууме на том же месте, что и объект, и оказывающее то же воздействие на приемник излучения.

Пространственное разрешение — для классических (пассивных) систем обычно это телесный угол мгновенного поля зрения, которым осуществляется анализ объекта. Спектральная чувствительность — это рабочая область системы, определяемая диапазоном длин волн  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$  с центром приблизительно на средней длине волны  $\lambda_0$ . Величина спектрального диапазона  $\Delta\lambda$  ограничена спектральным пропусканием оптической системы и фильтров, а также спектральной чувствительностью приемника.

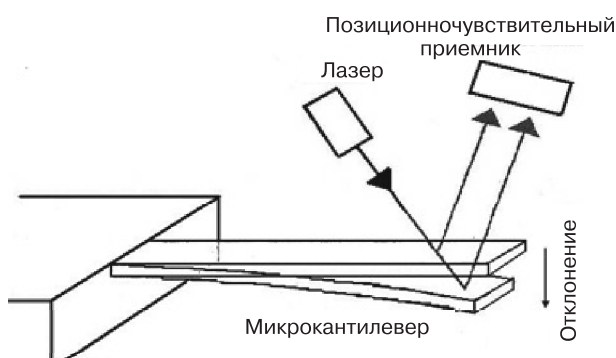
Дистанция обнаружения источника радиометрической системой — это, как правило, расстояние до источника, при котором отношение сигнала к шуму равно единице.

В последнее время получены многообещающие результаты в части регистрации сигнала с помощью приемников излучения принципиально нового типа. Например, в ряде работ сообщается о результатах исследования фотоакустических систем, в которых применялись лазерные диоды или квантово-каскадные лазеры в комбинации с системой регистрации сигнала на основе микрокантилеверов [58–63].

Микрокантилевер представляет собой устройство, которое может использоваться в качестве физического, биологического или химического сенсора за счет регистрации изменений его изгиба или сдвига резонансной частоты [59–62]. Как правило, используемые в фототермической спектроскопии микрокантилеверы представляют собой конструкцию, состоящую из двух разнородных материалов, обладающих отличными коэффициентами термического расширения. При нагреве такой конструкции величина изгиба, возникающая в результате термонапряжений, в основном измеряется оптическим способом, как это делается, например, в атомно-силовом

микроскопе [63]. Отраженный от поверхности микролевера лазерный луч попадает на позиционно-чувствительный приемник, сигнал с которого пропорционален величине изгиба микроконсоли (рис. 1.8). В свою очередь, в результате, например, процессов адсорбции помимо изгиба происходит изменение массы микрокантилевера, что фиксируется по изменению его резонансной частоты [60]. Высокая чувствительность микрокантилевера, миниатюрность и возможность построения многоэлементной линейки чувствительных элементов делают его перспективной платформой при создании сенсоров для *standoff* детектирования следовых количеств ВВ методами фототермической спектроскопии [62].

**Рис. 1.8.** Микрокантилевер с лазерным измерением величины смещения [63]



О высокой чувствительности микрокантилевера свидетельствуют результаты, полученные в [64]. Нормированная к шуму эквивалентная чувствительность акустооптической системы, включающей в себя компактный лазерный интерферометр Майкельсона и кремниевый микрокантилевер, составила  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ . Это в 100 раз превышает ее значение для традиционной системы с использованием емкостного микрофона. В настоящее время микрокантилевер рассматривается в качестве основного чувствительного элемента для *standoff* дефлекционной лазерной спектроскопии.

Другим перспективным чувствительным элементом для задач *standoff* фототермической спектроскопии является настраиваемый кварцевый камертон (*quartz tuning fork*) [65–68]. Кварцевый камертон обладает рядом преимуществ по сравнению с другими оптическими детекторами. Например, величина его добротности, зависящая от давления окружающей среды, может достигать  $\sim 10^5$  в вакууме и  $\sim 10^4$  на открытом воздухе, а чувствительность к изменению частоты  $\sim 0,1 \text{ Гц}$  [25]. Большая величина добротности обеспечивает высокую чувствительность кварцевого камертона, используемого в качестве акустического детектора. Согласно оценкам чувствительность фотоакустической системы с таким детектором может



достигать  $\sim 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$  [67]. При этом она же делает кварцевый камертон нечувствительным к внешнему акустическому шуму, что крайне важно для *standoff* измерений с помощью открытых фотоакустических систем. Существенно также, что для этого типа детектора отсутствует эффект насыщения.

Наконец, в системах для *standoff* обнаружения ВВ, основанных на получении ИК изображений при резонансном возбуждении объекта перестраиваемым ККЛ (активная ИК спектроскопия изображений), в качестве приемников излучения обычно применяют неохлаждаемые матрицы из микроболометров, чувствительным элементом которых служит пленка из окиси ванадия [69–71]. Для микроболометра эквивалентная шуму разность температур (*NETD*) составляет  $\sim 100 \text{ мК}$ , что примерно на порядок хуже, чем для охлаждаемых фотоэлектрических приемников [69]. Поэтому для задач, где требуются быстроедействие и высокая чувствительность, все преимущества остаются за фотоэлектрическими приемниками.