

Лидарный метод обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере

С.М. Бобровников, Е.В. Горлов*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 3.08.2010 г.

Представлены результаты исследования возможности дистанционного обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере на основе лидарного принципа с использованием эффекта лазерно-индуцированной флуоресценции. Приведены экспериментальные данные по обнаружению паров тринитротолуола (тротила) при комнатной температуре на дистанции 13 м.

Ключевые слова: лидар, дистанционное обнаружение, взрывчатые вещества, флуоресценция, фрагментация; lidar, remote detection, explosives, fluorescence, fragmentation.

Введение

Совершенно очевидно, что мы живем в эпоху постоянных террористических угроз, которые подстерегают нас, прежде всего, в местах скопления людей. Применение террористами искусно замаскированных взрывных устройств приводит, как правило, к большому количеству жертв и наносит существенный материальный урон. В связи с этим проблема оперативного поиска взрывчатых веществ (ВВ), взрывных устройств (ВУ) и других взрывоопасных предметов является достаточно серьезной проблемой, а разработка принципиально новых технологий выявления ВВ является особо актуальной. По этой причине во многих странах ведутся работы по созданию устройств, которые позволили бы своевременно обнаружить ВУ.

Большинство из существующих методов обнаружения взрывчатых веществ не обеспечивают возможность бесконтактного обнаружения ВВ или его носителя, тогда как при выполнении работ по поиску и обезвреживанию взрывных устройств не всегда удается обеспечить условия для контактного отбора проб. В этой связи особый интерес вызывают методы *дистанционного* обнаружения ВВ по детектированию их паров и частиц, присутствующих в тех или иных количествах вблизи или на поверхности ВУ.

Сегодня большой исследовательский интерес вызывают оптические методы обнаружения паров и следов ВВ, поскольку именно они принципиально отличаются возможностью дистанционных измерений.

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции для обнаружения паров ВВ

Использование оптических методов для обнаружения ВВ связано с огромными трудностями. В первую очередь сложность задачи обнаружения обусловлена чрезвычайно низким уровнем концентраций паров ВВ в атмосфере вследствие слабой летучести этого класса веществ. На рис. 1 приводятся данные о давлении насыщенных паров ВВ при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре (25 °С) [1].

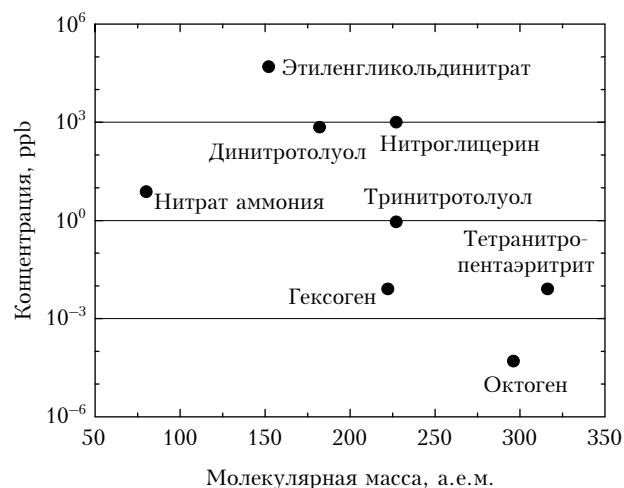


Рис. 1. Концентрации паров некоторых ВВ при комнатной температуре (25 °С)

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

Видно, что при обнаружении закладок ВВ по их парам придется иметь дело с весьма малыми

концентрациями (порядка 1 ppt). Именно поэтому для решения задачи обнаружения ВВ оптическими методами необходимо использовать наиболее эффективные процессы взаимодействия излучения с веществом.

Одним из самых чувствительных аналитических оптических методов является метод флуоресцентной спектроскопии, позволяющий обнаруживать следовые количества веществ и даже их отдельные молекулы. Использование лазера для возбуждения флуоресценции делает возможным проведение анализа дистанционно. Именно поэтому применение эффекта лазерно-индуцированной флуоресценции кажется наиболее верным способом решения задачи обнаружения сверхнизких концентраций.

Однако, как оказалось, эффективность процессов флуоресценции для сложных многоатомных молекул ВВ (рис. 2) невелика в силу высокой вероятности безызлучательной релаксации, характерной для систем с большим числом степеней свободы. Но если сложная молекула не активна в процессах переизлучения, то, возможно, в этих процессах будут активны ее фрагменты – более простые молекулы. И действительно, применение эффекта фрагментации позволяет существенно повысить чувствительность аналитических методов.

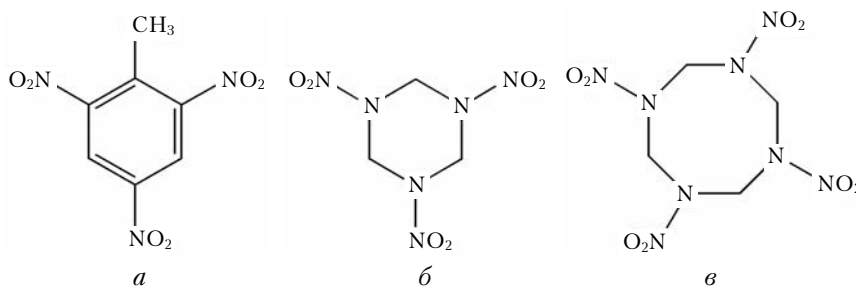


Рис. 2. Примеры некоторых ВВ: *a* – тротил, *б* – гексоген, *в* – октоген

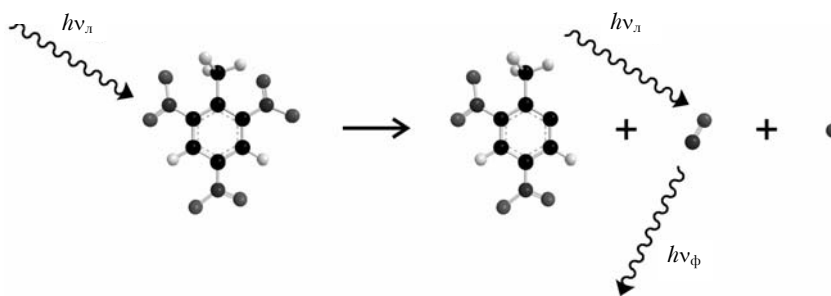


Рис. 3. Механизм лазерной фрагментации с последующим возбуждением фрагментов

Длины волн возбуждения и флуоресценции некоторых фрагментов ВВ*

Молекула	Переход	Длина волны возбуждения, нм	Фактор тушения	Сечение поглощения, см ²	Сечение флуоресценции, см ² /ср
NO ₂	$\tilde{A}^2B_1 - \tilde{X}^2A_1$	400	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-24}$
		435	$3 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-24}$
NO	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	226,5	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-22}$
ОН	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	282,6	$10^{-2} - 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$10^{-20} \sim 10^{-21}$
		308	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-20}$

* См.: Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э.Д. Хинкли. М.: Мир, 1976. 416 с.

Эффект фотофрагментации (фотолиз) – разбиение сложной молекулы на фрагменты (осколки) квантами оптического излучения (рис. 3) – позволяет фрагментировать молекулы дистанционно. При этом возможна одновременная эффективная флуоресценция осколков [2–4].

Идея применения лазерной фрагментации состоит в том, чтобы свести задачу обнаружения ВВ к задаче обнаружения более простых молекул, спектроскопические свойства которых хорошо изучены и которые имеют четко выраженные резонансы.

В таблице собраны сведения об оптимальных длинах волн возбуждения и флуоресценции некоторых молекул-фрагментов, образующихся при фрагментации молекул ВВ. Видно, что все полосы возбуждения лежат в ультрафиолете.

Данные о сечениях поглощения и тушащих факторах некоторых фрагментов также содержатся в таблице. По этим данным рассчитаны сечения флуоресценции при атмосферном давлении. Видно, что самым высоким сечением флуоресценции обладает радикал ОН. Сечение для NO примерно в 70 раз меньше, но оно тоже достаточно велико.

Выбор молекулы в качестве характеристического фрагмента имеет ряд преимуществ. Во-первых,

именно нитрогруппа определяет детонационные свойства наиболее распространенных ВВ и является их характерным компонентом. Во-вторых, функциональная группа ($C-NO_2$, $N-NO_2$, $O-NO_2$) имеет наименьшую энергию связи, и в процессе фотофрагментации появление фрагментов NO наиболее вероятно. В-третьих, молекулы ВВ имеют достаточно высокое сечение поглощения (фрагментации) на длине волны возбуждения фрагментов NO (рис. 4), что позволяет использовать один и тот же источник излучения и для фрагментации, и для возбуждения фрагментов.

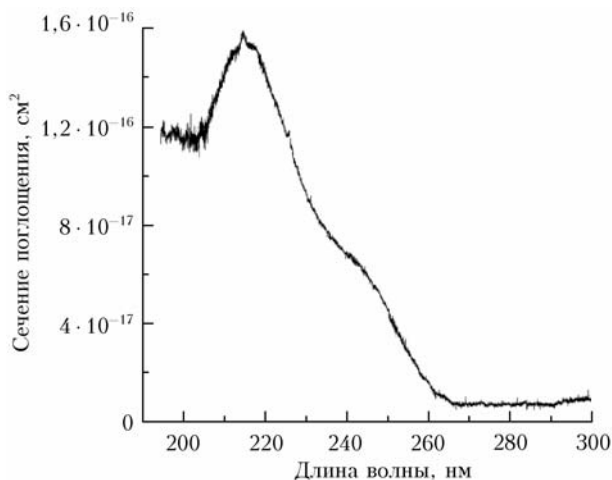


Рис. 4. Спектр поглощения паров тротила [5]

Некоторые интересные данные исследований по совместному использованию лазерного фотолиза и лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) фрагментов NO в задачах обнаружения нитросоединений можно найти в работах [2–4], где одновременно и для фрагментации, и для возбуждения характеристических фрагментов использовалось лазерное излучение с длиной волны 226 нм. После возбуждения молекулы NO из основного состояния ($X^2\Pi$) в электронно-возбужденное ($A^2\Sigma^+$) излучением с длиной волны 226 нм [переход $A^2\Sigma^+ (v' = 0) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 0)$] происходит флуоресценция на длинах волн 226, 236 и 248 нм [$A^2\Sigma^+ (v' = 0) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 0, 1, 2)$].

Теоретически этот подход может обеспечить высокую чувствительность. Однако на практике способ возбуждения флуоресценции NO-фрагментов из основного состояния (на длине волны 226 нм) имеет существенное ограничение, связанное с неизбежным возбуждением флуоресценции как атмосферных примесей, так и фонового NO, присутствующего в атмосфере. Для решения этой проблемы были предложены два способа: двухфотонное возбуждение NO-фрагментов [6, 7] и возбуждение NO-фрагментов из второго колебательного состояния [8]. В первом случае излучением с длиной волны 226 нм молекула из основного состояния переводится в электронно-возбужденное $A^2\Sigma^+$, а затем излучением с длиной волны 1100 нм возбуждается до электронного уровня $D^2\Sigma^+$. Флуоресценция, возникающая при релак-

сации молекул с этого уровня, наблюдается на длинах волн короче, чем длина волны возбуждающего излучения (187–210 нм). Такой подход позволяет исключить влияние атмосферных примесей, но не избавляет от флуоресценции фоновых молекул NO.

Фоновая концентрация молекул NO в атмосфере может достигать 100 ppb, и, очевидно, именно она будет определять предел чувствительности метода, основанного на возбуждении NO-фрагментов из основного состояния.

Однако если энергия возбуждающих фотонов превосходит энергию разрыва связи, то этот избыток энергии может перейти в энергию колебательного возбуждения фрагментов. И действительно, детальное исследование процессов фрагментации показывает, что при фотолизе паров ВВ часть NO-фрагментов рождается во втором колебательном состоянии ($v'' = 2$). Населенность этого уровня для фрагментов может составлять до 10% [10], в то время как его тепловая населенность (в соответствии с распределением Больцмана) на 9–10 порядков ниже.

Таким образом, если возбуждать флуоресценцию со второго колебательного уровня ($v'' = 2$) основного состояния на нулевой колебательный уровень ($v' = 0$) возбужденного состояния (рис. 5), то, во-первых, возбуждаются *только* NO-фрагменты ВВ; во-вторых, процесс будет *антистоксов*, т.е. флуоресценция смещается в синюю область от возбуждающей длины волны, в то время как мешающая флуоресценция примесей (возбужденная из основного состояния) будет *стоксова* (т.е. смещена в красную область спектра). Очевидно, что выбор такого способа возбуждения флуоресценции NO-фрагментов позволяет обеспечить высокую чувствительность и помехоустойчивость метода обнаружения.

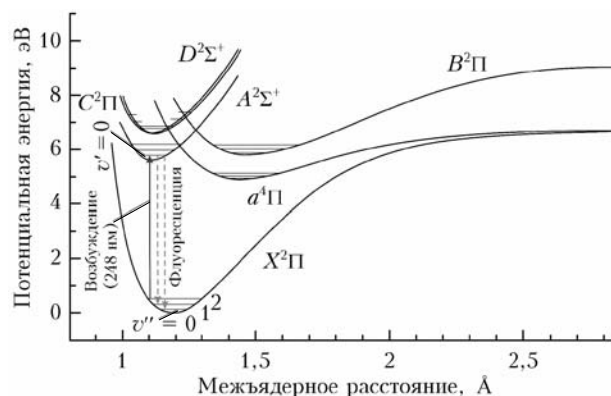


Рис. 5. Диаграмма энергетических уровней молекулы NO и схема переходов при лазерно-индуцированной флуоресценции. Переходу $A^2\Sigma^+ (v' = 0) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 2)$ соответствует длина волны 247,9 нм, переходам $A^2\Sigma^+ (v' = 0) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 0, 1)$ – длины волн 226,8 и 236,9 нм

В работе [10] была показана принципиальная работоспособность метода обнаружения паров тротила с использованием одночастотного лазерного фотолиза с возбуждением флуоресценции NO-фрагментов из второго колебательного состояния. При этом была достигнута чувствительность не хуже 8 ppb на

расстоянии 15 м, а позднее не хуже 15 ppb на дистанции 2,5 м [11].

Эти достижения дают хорошие исходные данные для экстраполяции метода на более высокую чувствительность и дальность действия.

Лидарное обнаружение паров ВВ с использованием одночастотного лазерного фотолиза и лазерно-индуцированной флуоресценции NO-фрагментов

Принцип применения описанного выше метода в лидарной схеме представлен на рис. 6.

В исследуемую область пространства, где имеется некоторая концентрация паров ВВ, посылается лазерный импульс. Под действием лазерного излучения в процессе фотолиза молекул ВВ образуются NO-фрагменты, часть которых находится во втором колебательном состоянии. Поскольку частота лазерного излучения совпадает с частотой возбуждения флуоресценции NO-фрагментов из второго колебательного состояния, то они начинают флуоресцировать под действием того же лазерного импульса. Часть оптического сигнала флуоресценции перехватывается приемной оптической системой, и после спектральной фильтрации и фотодетектирования выделяется сигнал обнаружения.

Для реализации описанного метода дистанционного обнаружения ВВ был разработан и изготовлен действующий макет лидара (рис. 7).

В качестве источника возбуждающего излучения был использован эксимерный лазер на среде K₂F₂, генерирующий узкую линию на краю контура усиления. Параметры лазера приведены ниже.

Длина волны излучения, нм	247,87
Диапазон перестройки, нм	247,60–249,50
Максимальная энергия в импульсе, мДж	200
Ширина линии излучения, пм	2
Частота повторения импульсов, Гц	1–100
Длительность импульса излучения, нс	20
Расходимость пучка, мрад	1
Размер пучка на выходе лазера, мм	18×9

Приемная оптическая система лидара представляет собой светосильный зеркально-линзовый телескоп по схеме Максудова с подвижным контротражателем для оперативной фокусировки системы на заданную дальность. Для осуществления спектральной селекции сигналов флуоресценции был выбран вариант тройного зеркально-призмного монохроматора, использование которого позволило выделить полосы флуоресценции NO-фрагментов (226 и 236 нм) при уровне подавления линии несмещенного рассеяния на 13 порядков при пропускании не хуже 60%.

Как было упомянуто выше, при обнаружении паров ВВ придется иметь дело с экстремально низкими уровнями концентраций (от 1 ppt до 1 ppb). При концентрации паров ВВ 1 ppt на 10¹² «молекул воздуха» придется одна молекула ВВ. Оценим при этом ожидаемый уровень сигнала.

Число фотоотсчетов, регистрируемое лидарным обнаружителем при вкачивании в исследуемый объем суммарной энергии $W_{\Sigma} = W_0 m$ (W_0 – энергия в лазерном импульсе, m – число импульсов, излученных за время измерения), запишется в виде

$$N_S = \frac{A_0 N_{\phi}}{R^2} \tau \eta m,$$

где A_0/R^2 – телесный угол сбора излучения; N_{ϕ} – полное число фотонов флуоресценции, испущенное объемом за время от начала лазерного импульса $t = 0$ до $t = \infty$; τ – пропускание оптической системы; η – квантовая эффективность фотодетектора. Для определения N_{ϕ} решалась система кинетических уравнений, описывающих скорости изменения населенностей уровней двухступенчатого процесса: фотофрагментация ВВ – накачка фрагментов NO ($v'' = 2$).

На рис. 8 представлена зависимость числа фотоотсчетов N_S от диаметра сфокусированного лазерного пучка с диаметром перетяжки d_0 в контролируемой области при суммарной энергии $W_{\Sigma} = 10$ Дж, параметрах лидара: $A_0 = 0,007$ м² (диаметр приемного телескопа $D_0 = 300$ мм); $\tau = 0,5$; $\eta = 0,3$; $W_0 = 20$ мДж, 200 мДж и 1 Дж; дальности $R = 13$ м и концентрации паров ВВ $N_0 = 1$ ppt.

Видно, что величина принимаемого сигнала зависит от плотности энергии ($w_0 = W_0/(\pi d_0^2/4)$) лазерного импульса. Число сигнальных фотоотсчетов

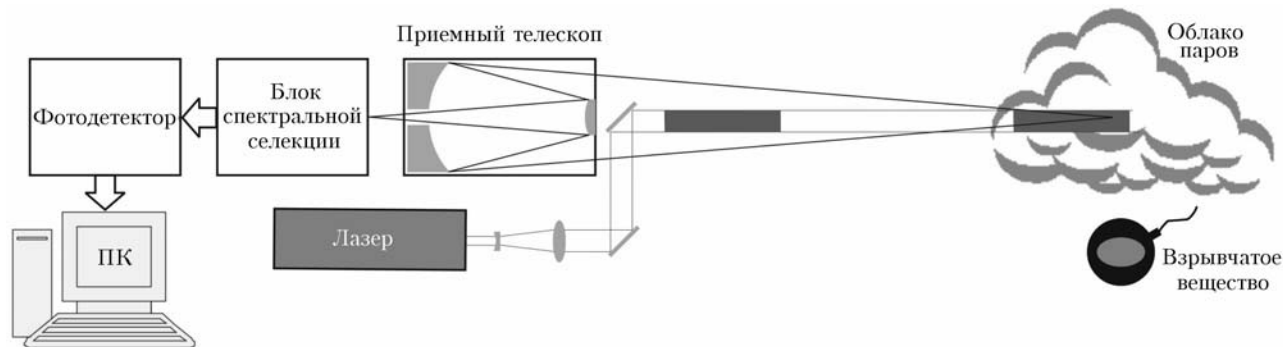


Рис. 6. Схема, поясняющая принцип действия лидарной системы обнаружения



Рис. 7. Общий вид лидарного обнаружителя: длина × ширина × высота = 1600 × 1200 × 1600 мм

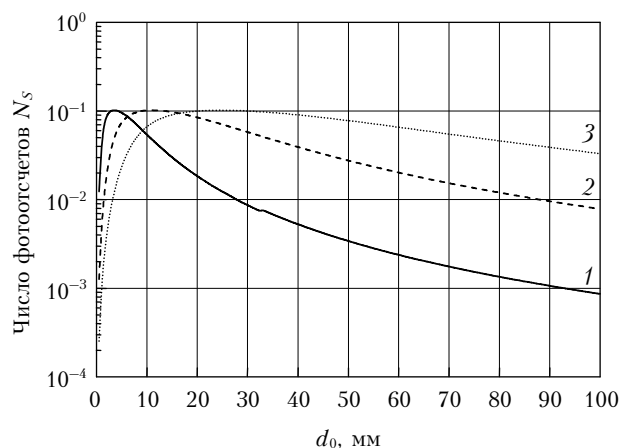


Рис. 8. Зависимость лидарного отклика от диаметра перетяжки зондирующего пучка для трех энергий W_0 : 20 мДж (кривая 1); 200 мДж (2) и 1 Дж (3)

N_S достигает максимального значения при плотности энергии порядка 200 мДж/см². Очевидно, что для достижения максимальной эффективности процесса обнаружения необходимо обеспечить оптимальную плотность энергии зондирующего излучения в контролируемом объеме.

В процессе проведения тестовых испытаний лидарного обнаружителя был выявлен шум в виде оптической помехи, приходящей из рассеивающего объема и ограничивающей чувствительность системы.

В результате исследования природы этого шума было выяснено, что источником помехи являются антистоксовы компоненты комбинационного рассеяния на основных атмосферных составляющих (O_2 , N_2), находящиеся вблизи полосы флуоресценции NO-фрагментов (236 нм). Для оценки уровня сигнала антистоксова КР на основных компонентах атмосферы с ожидаемым уровнем сигнала флуоресценции NO-фрагментов можно вычислить отношение коэффициента обратного переизлучения флуоресценции β_{NO} и коэффициента обратного комбинационного рассеяния $\beta_{КР}$. Коэффициент обратного переизлучения флуоресценции NO-фрагментов

$$\beta_{NO} = \frac{d\sigma_F}{d\Omega} N_{NO^*},$$

где $d\sigma_F/d\Omega$ – дифференциальное сечение флуоресценции; N_{NO^*} – концентрация колебательно-возбужденных ($v'' = 2$) фрагментов NO. При концентрации паров ВВ, равной 1 ppt, с точностью до порядка величины получим

$$\beta_{NO}/\beta_{КР}^{O_2} = 10^{-2}, \quad \beta_{NO}/\beta_{КР}^{N_2} = 10^{-1}.$$

Таким образом, сигналы антистоксова КР на кислороде и азоте превышают сигнал флуоресценции в 100 и 10 раз соответственно. Поскольку Q-ветви антистоксова колебательно-вращательного спектра КР азота и кислорода (рис. 9) не перекрываются с полосами флуоресценции NO, то обсуждаемая причина ограничения чувствительности не является принципиальной. Оценки показывают, что повышение спектрального разрешения прибора до величины, позволяющей разнести антистоксовы компоненты КР и полосы флуоресценции NO-фрагментов, приведет к многократному снижению уровня шума.

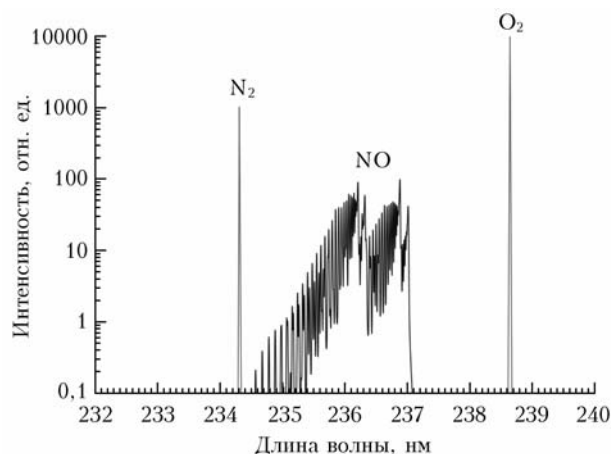


Рис. 9. Расчетная полоса флуоресценции NO-фрагментов (236 нм) и Q-ветви колебательно-вращательных спектров антистоксова комбинационного рассеяния азота и кислорода

Достигнутая чувствительность лидарного обнаружителя ВВ была оценена в последующих экспериментах в условиях полигона. Эксперименты проводились по следующей схеме: на расстоянии 13 м от лидача на предметном столике устанавливался контейнер с помещенными в него шашками тротила, пустой контейнер из-под шашек (со следами тротила) или лист бумаги с нанесенными на нем отпечатками пальцев со следами тротила. Сфокусированный лазерный луч проходил выше образцов на расстоянии примерно 10 мм. Все измерения проводились при температуре 23 °С. На рис. 10 представлены экспериментальные данные по обнаружению паров тротила.

Регистрация велась в режиме счета фотонов с пространственным разрешением 1,5 м. Время накопления зависело от выбора частоты следования импульсов и объема накопления. В представленных данных накопление велось по 100 импульсам лазера с частотой

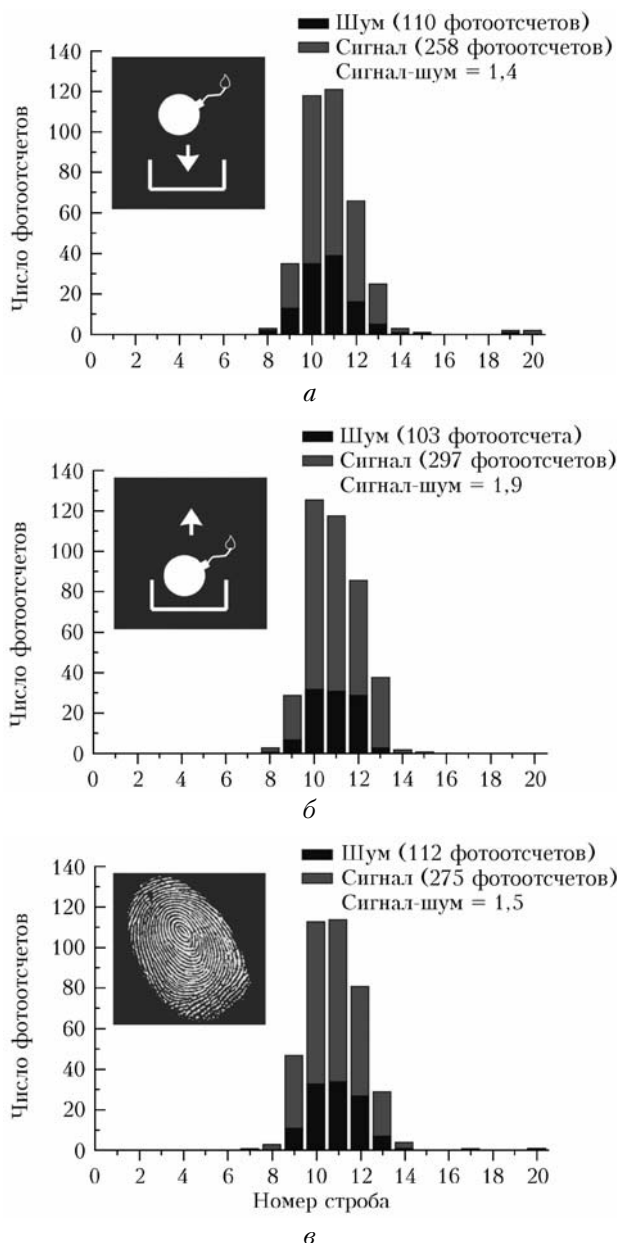


Рис. 10. Результаты экспериментов по обнаружению паров тротила в реальной атмосфере при температуре 23 °С: а – контейнер с шашками ВВ; б – контейнер с адсорбированными на стенках следами ВВ; в – отпечаток пальца со следами ВВ. Сигнал в отсутствие закладок обозначен как «шум»

следования импульсов 10 Гц, и таким образом, время накопления составило 10 с. Во всех трех случаях удалось выделить сигнал на фоне шума.

Поскольку тротил имеет слишком высокое давление насыщающих паров при комнатной температуре, предельная чувствительность обнаружителя оценивалась по температурной зависимости давления насыщенных паров менее летучего по сравнению с тротилом взрывчатого вещества гексоген (рис. 11) [9]:

$$P_{\text{гексоген}}(T) = 10^{\frac{6473}{T} + 22.50} \text{ ppt.}$$

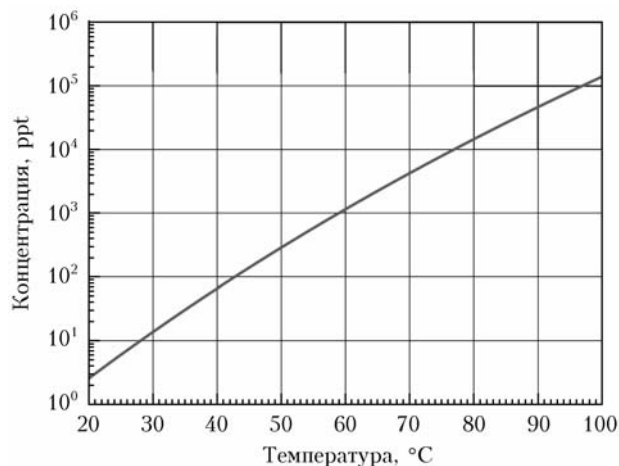


Рис. 11. Температурная зависимость давления насыщенных паров гексогена [9]

Сигнал от паров гексогена был зарегистрирован при температуре 40 °С, что соответствует концентрации паров на уровне 70 ppt.

Таким образом, предельная чувствительность лидарного обнаружителя паров ВВ составляет около 70 ppt, что позволяет уверенно регистрировать пары тротила при температуре 23 °С на дистанции 13 м.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность использования метода обнаружения паров ВВ в атмосфере на основе одночастотного лазерного фотолиза с последующим возбуждением NO-фрагментов из второго колебательного состояния на дистанциях более 10 м. Основные выводы исследования можно сформулировать следующим образом.

1. Метод одночастотного лазерного фотолиза с возбуждением NO-фрагментов из второго колебательного состояния, использующий в качестве источника излучения K_gF-лазер, позволяет проводить дистанционное обнаружение паров тротила в атмосфере при комнатной температуре. Чувствительность лидарного обнаружителя, оцененная в период испытаний, составляет приблизительно 70 ppt.

2. Результаты расчета показали, что максимальная эффективность двухступенчатого процесса «фотофрагментация – ЛИФ» достигается при плотности энергии зондирующего пучка порядка 200 мДж/см².

1. Thiesen L., Hannum D.W., Murray D.W., Parmeter J.E. Survey of Commercially Available Explosives Detection Technologies and Equipment 2004. Washington: U.S. Department of Justice, 2005.
2. Simeonsson J.B., Sausa R.C. A critical review of laser photofragmentation/fragment detection techniques for gas phase chemical analysis // Appl. Spectrosc. Rev. 1996. V. 31, N 1. P. 1–72.
3. Lemire G.W., Simeonsson J.B., Sausa R.C. Monitoring of vapor-phase nitro compounds using 226 nm radiation: fragmentation with subsequent NO resonance-enhanced multiphoton ionization // Anal. Chem. 1993. V. 65, N 5. P. 529–533.

4. Wu D., Singh J.P., Yueh F.Y., Monts D.L. 2,4,6-Trinitrotoluene detection by laser-photofragmentation–laser-induced fluorescence // *Appl. Opt.* 1996. V. 35, N 21. P. 3998–4003.
5. Usachev A.D., Miller T.S., Singh J.P., Fang-Yu Yueh, Ping-Rey Jang, Monts D.L. Optical Properties of Gaseous 2,4,6-Trinitrotoluene in the Ultraviolet Region // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55, N 2. P. 125–129.
6. Bradshaw J.D., Rodgers M.O., Sandholm S.T., Kesheng S., Davis D.D. A two-photon laser-induced fluorescence field instrument for ground-based and airborne measurements of atmospheric NO // *J. Geophys. Res. D.* 1985. V. 90, N 7. P. 12,861–12,873.
7. Sandholm S.T., Bradshaw J.D., Dorris K.S., Rodgers M.O., Davis D.D. An airborne compatible photofragmentation two-photon laser induced fluorescence instrument for measuring background tropospheric levels of NO, NO_x, and NO₂ // *J. Geophys. Res. D.* 1990. V. 95, N 7. P. 10,155–10,161.
8. Daugey N., Shu J., Bar I., Rosenwaks S. Nitrobenzene detection by one-color laser photolysis/laser induced fluorescence of NO ($v' = 0-3$) // *Appl. Spectrosc.* 1999. V. 53, N 1. P. 57–64.
9. Dionne B.C., Rounbehler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H. Vapor pressure of explosives // *J. Energetic Mater.* 1986. V. 4, N 4. P. 447–472.
10. Arusi-Parpar T., Heflinger D., Lavi R. Photodissociation Followed by Laser-Induced Fluorescence at Atmospheric Pressure and 24 °C: A unique Scheme for Remote Detection of Explosives // *Appl. Opt.* 2001. V. 40, N 36. P. 6677–6681.
11. Heflinger D., Arusi-Parpar T., Ron Y., Lavi R. Application of a unique scheme for remote detection of explosives // *Opt. Commun.* 2002. V. 204, N 1–6. P. 327–331.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov. Lidar method for remote detection of explosive vapors in the atmosphere.

The paper presents the results of the research of possibility of remote detection of explosive vapors in the atmosphere on the basis of lidar principle with the use of laser-induced fluorescence. Experimental data on the detection of trinitrotoluene (trotyl) vapors at room temperature at a distance of 13 m are presented.