

## Дистанционное обнаружение следов высокоэнергетических материалов на идеальной подложке с помощью эффекта СКР

С.М. Бобровников<sup>1,2</sup>, Е.В. Горлов<sup>1,2</sup>, В.И. Жарков<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 28.02.2017 г.

Представлены экспериментальные результаты дистанционного обнаружения следов некоторых высокоэнергетических материалов на поверхности объекта с помощью СКР-лидара, построенного на базе эксимерного лазера на среде КгF 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 зондирования 10 м. Достигнут порог обнаружения следов азотосодержащих химических соединений с поверхностной плотностью порядка 0,5 мкг/см<sup>2</sup> при накоплении сигнала по 1000 лазерным импульсам.

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

### Введение

В современном мире политические проблемы все чаще решаются с помощью террористических методов. Применение террористами искусно замаскированных взрывных устройств (ВУ) приводит, как правило, к большому количеству жертв. В таких условиях общество вынуждено реагировать и создавать систему противодействия терроризму. Ключевой задачей при создании такой системы является оперативный поиск и обнаружение ВУ и их носителей. Именно поэтому разработка принципиально новых технологий обнаружения является особенно актуальной. Работы в этом направлении ведутся во многих странах.

Большинство существующих методов не позволяют бесконтактно обнаруживать взрывчатое вещество (ВВ) или его носителя, тогда как при проведении работ по поиску и обезвреживанию ВУ не всегда есть условия для контактного отбора проб. В этой связи особый интерес вызывают методы дистанционного детектирования ВВ по их парам и частицам, присутствующим в тех или иных количествах вблизи или на поверхности ВУ [1–5].

Задача дистанционного обнаружения паров ВВ имеет ряд трудностей, в первую очередь связанных

с низкой летучестью большинства ВВ [6]. Обнаружение же следов ВВ является более реальной технической задачей, поскольку даже при аккуратном обращении с ВВ трудно избежать переноса частиц на одежду и кожу человека. Масса частиц ВВ, оставаемых на поверхностях предметов отпечатками пальцев человека, контактировавшего с ВВ, составляет от нескольких микрограммов при первом соприкосновении до нескольких нанограммов после 40–50 соприкосновений [7]. По литературным данным [4], такая поверхностная концентрация вполне достаточна для обнаружения методами оптической спектроскопии, которые обладают несомненным преимуществом, а именно, обеспечивают дистанционный мониторинг потенциально опасных объектов. Среди методов оптической спектроскопии наибольший интерес представляет метод спонтанного комбинационного рассеяния (СКР), поскольку для детектирования следов ВВ в нем используется безопасное для глаз излучение, что является необходимым условием в технике дистанционного обнаружения, например в плотном пассажиропотоке [8]. Именно поэтому цель настоящей работы — определение возможностей метода дистанционного обнаружения следов ВВ на основе эффекта СКР.

### СКР-лидар

Как показывают оценки [9], при создании лидарных систем дистанционного обнаружения химических соединений с небольшой дальностью действия

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

(10–300 м) можно пренебречь пропусканием атмосферы на коротком участке трассы даже в ультрафиолетовой части спектра. В этом случае лазерный источник с длиной волны излучения короче 250 нм для возбуждения эффекта СКР обеспечивает как высокое сечение взаимодействия (в том числе за счет возможного предрезонансного усиления), так и выгодное расположение частотных сдвигов в «солнечно-слепой» области спектра (200–300 нм). При этом вероятность перекрытия спектров СКР и флуоресценции будет существенно меньше, чем при возбуждении более длинноволновым излучением [10, 11]. Кроме того, из-за отсутствия фокусирующего действия хрусталика предельно допустимая плотность мощности, безопасная для глаз, в этом диапазоне длин волн на несколько порядков больше, чем в видимой области спектра [12, 13].

Дистанционный лидарный метод на базе эффекта СКР в УФ-диапазоне длин волн позволяет добиваться чувствительности по объемной концентрации порядка нескольких ppm при обнаружении в атмосфере веществ в газовой фазе [14]. В то же время известно, что эффект СКР позволяет обнаруживать и идентифицировать вещества не только в газовой, но и в жидкой и твердой фазах.

Как было сказано выше, разработка метода дистанционного обнаружения и идентификации следов высокоэнергетических соединений на поверхности различных предметов представляет большой научный и практический интерес. Для этого необходимо оценить чувствительность и помехоустойчивость метода, его возможности и область применения [15–20]. В соответствии с этими задачами были проведены работы по усовершенствованию СКР-лидара [14] для дистанционного газоанализа с целью его адаптации к дистанционному обнаружению следов высокоэнергетических азотсодержащих соединений на поверхности предметов.

СКР-лидар построен по коаксиальной схеме (рис. 1). В качестве источника излучения использован эксимерный лазер на среде KгF с узкой линией генерации [21]. Приемный телескоп строит изображение рассеивающего объема на входной щели спектрографа (Shamrock SR-500i). На выходе спектрографа в области локализации спектра обратно-

рассеянного излучения (250–270 нм) установлен фотокатод стробируемой видеокамеры с усилителем яркости, позволяющей детектировать сигнал как в режиме счета фотонов, так и в режиме накопления заряда. Между телескопом и спектрографом установлен краевой фильтр, блокирующий линию лазерного излучения 248,3 нм. В табл. 1 приведены параметры лидара.

Таблица 1

Параметры СКР-лидара

<i>Приемная оптическая система</i>	
Тип	Максутова–Кассегрена
Диаметр приемной апертуры, мм	320
Диапазон фокусировки, м	6 ÷ ∞
Коэффициент пропускания (250–270 нм), %	70
<i>Лазер</i>	
Тип	Эксимерный, KгF
Длина волны излучения, нм	248,3
Ширина линии излучения, см <sup>-1</sup>	0,8
Энергия в импульсе, мДж	20
Частота повторения импульсов, Гц	1–100
Длительность импульса, нс	20
<i>Спектрограф</i>	
Тип	Черни–Тернера
Относительное отверстие	F/6,5
Фокусное расстояние, мм	500
Коэффициент пропускания (250–270 нм), %	50
<i>Система фоторегистрации</i>	
Фотодетектор	ПЗС камера с усилителем яркости (Andor iStar)
Метод регистрации	Счет фотонов/накопление заряда
Квантовая эффективность (250–270 нм), %	13

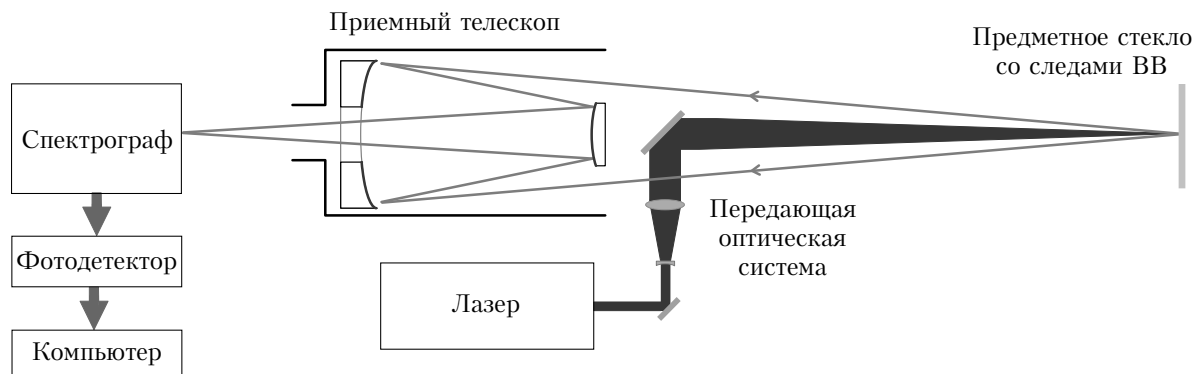


Рис. 1. Принципиальная схема СКР-лидара

Испытания СКР-лидара по обнаружению следов высокоэнергетических веществ проводились в лабораторном помещении в стандартных условиях. Приемопередающая система лидара фокусировалась в область пространства на расстояние 10 м, где закреплялись образцы с различными поверхностными концентрациями следов химических соединений. Размер лазерного пятна на образце составлял 3 мм, что соответствовало плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца  $\sim 70$  мДж/см<sup>2</sup>. Этот уровень плотности мощности примерно в 30 раз превышает предельно допустимый безопасный для глаз уровень [12, 13].

Необходимая поверхностная концентрация следов химических соединений создавалась путем распределения расчетного объема раствора с известной концентрацией по некоторой области поверхности подложки. После испарения растворителя определялась площадь следа вещества и вычислялась его поверхностная концентрация. Для экспериментов были использованы низкотлетучие высокоэнергетические азотсодержащие вещества.

### Дистанционное обнаружение следов ВВ с помощью СКР-лидара

В процессе экспериментов ширина входной щели спектрографа составляла 125 мкм, что соответствовало спектральному разрешению  $\sim 15$  см<sup>-1</sup>. Оптический сигнал регистрировался в режиме счета фотонов при накоплении по 1000 лазерным импульсам.

На начальном этапе эксперимента проводилась запись спектра лидарного отклика подложки (чистое предметное стекло микроскопа, рис. 2). Как видно из рисунка, в спектре подложки присутствуют широкие полосы СКР компонентов силикатного стекла (600 и 1150 см<sup>-1</sup>) [22], а также колебательно-вращательная полоса спектра СКР на молекулах атмосферного кислорода (1556 см<sup>-1</sup>).

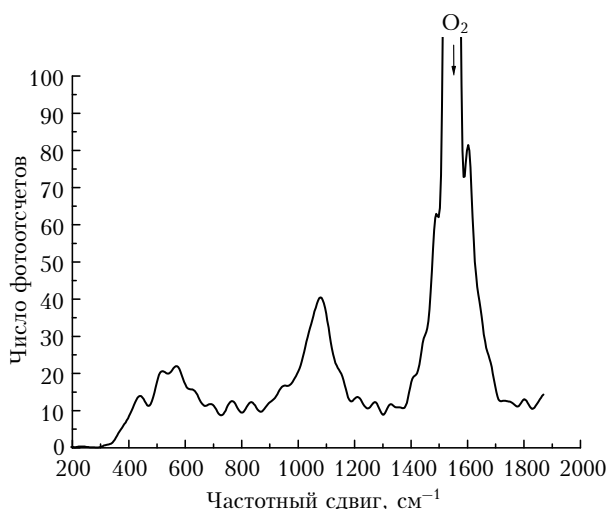


Рис. 2. Спектр СКР-лидарного отклика в материале подложки

После идентификации полос спектров СКР, полученных в экспериментах, и вычитания спектра подложки и спектра СКР на основных атмосферных газах выделялся спектр оптического отклика вещества следа, нанесенного на поверхность.

На рис. 3 приведены эталонный спектр СКР тринитротолуола (ТНТ) [23] и спектр СКР-лидарного отклика следов ТНТ с поверхностной концентрацией  $\sim 500$  мкг/см<sup>2</sup>, полученный после вычитания спектров СКР чистой подложки и основных атмосферных газов (азот, кислород). Отличие эталонного и зарегистрированного спектров СКР ТНТ в районе 1570 см<sup>-1</sup> объясняется остаточным влиянием интенсивной колебательно-вращательной полосы СКР на молекулах атмосферного кислорода предположительно за счет эффекта насыщения элементов матрицы фотодетектора в этой области спектра.

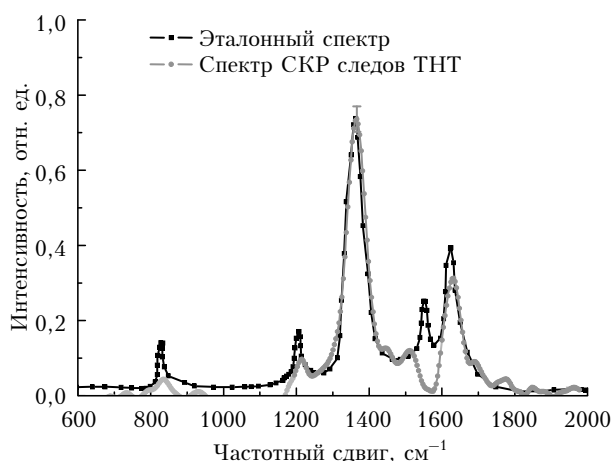


Рис. 3. Эталонный спектр ТНТ (черная кривая) и нормированный спектр СКР на следах ТНТ с поверхностной концентрацией  $\sim 500$  мкг/см<sup>2</sup> после вычитания спектров СКР подложки и атмосферных газов (серая кривая)

На рис. 4 представлены результаты экспериментов по определению предельной чувствительности обсуждаемого метода дистанционной спектроскопии следов ТНТ: серая кривая – спектр СКР в материале подложки (предметное стекло), черная кривая – спектр СКР на следах ТНТ с предельно низкой поверхностной концентрацией ( $\sim 500$  нг/см<sup>2</sup>) на предметном стекле. Интенсивный пик в области частотных сдвигов 1500–1700 см<sup>-1</sup>, как и ранее, обусловлен колебательно-вращательной полосой СКР на молекулах атмосферного кислорода.

Из рис. 4 видно, что при поверхностной концентрации  $\sim 500$  нг/см<sup>2</sup> на фоне спектрального отклика подложки можно обнаружить лишь самую интенсивную полосу СКР на молекулах ТНТ, соответствующую частотному сдвигу 1360 см<sup>-1</sup>. При этом доверительные интервалы погрешностей оценки сигналов примерно соответствуют отношению сигнал/шум (ОСШ) 2, что обеспечивает достаточно высокую вероятность правильного обнаружения следов (0,95).

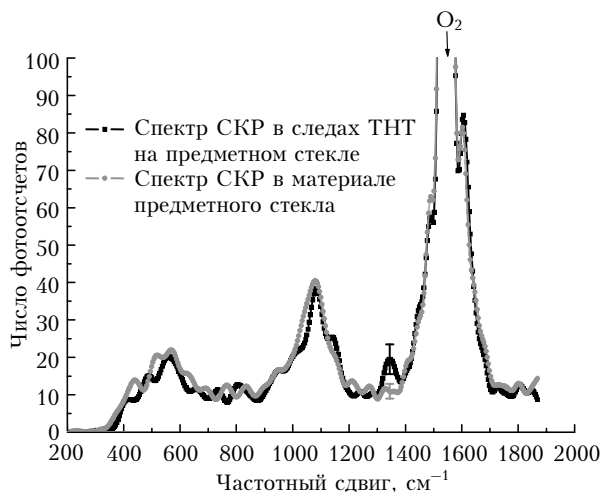


Рис. 4. СКР-лидарные отклики материала подложки (серая кривая) и следов ТНТ с поверхностной концентрацией 500 нг/см<sup>2</sup> (черная кривая)

Кроме следов ТНТ, чувствительность СКР-лидара тестировалась по приведенной методике на тетранитропентаэритрите (ТЭН) и нитрате аммония. Результаты экспериментов по определению минимально обнаружимых концентраций следов этих веществ на подложках из силикатного стекла (предметное стекло микроскопа) сведены в табл. 2.

Таблица 2

**Дистанционно предельно обнаружимые поверхностные концентрации следов ТНТ, ТЭН и нитрата аммония на подложках из силикатного стекла с помощью СКР-лидара**

Вещество	Частотный сдвиг характеристической полосы спектра СКР, см <sup>-1</sup>	Концентрация вещества на предметном стекле, мкг/см <sup>2</sup>	ОСШ	Предельно обнаружимая концентрация при ОСШ = 2, мкг/см <sup>2</sup>
ТНТ	1360	0,5	2	0,5
ТЭН	1310	50	4	25
Нитрат аммония	1060	20	2	20

Несмотря на небольшое сечение СКР [24], его применение к задаче дистанционного обнаружения следов ВВ на идеальных подложках обеспечивает практически значимую чувствительность (табл. 2). Очевидно, что возможное наложение полос СКР материалов реальных подложек на полосы СКР детектируемых веществ может существенно ограничивать чувствительность метода. Именно поэтому следует продолжить работу по изучению спектроскопических свойств вероятных подложек для более точной оценки реальной чувствительности СКР-лидарного метода и определения области его применения.

### Заключение

По результатам экспериментов после статистической обработки полученных данных было установ-

лено, что УФ СКР-лидар на базе эксимерного КгF-лазера обеспечивает надежное обнаружение следов высокоэнергетических веществ с поверхностной плотностью несколько десятков мкг/см<sup>2</sup> для ТЭН и нитрата аммония и 0,5 мкг/см<sup>2</sup> для ТНТ. Эксперименты проводились на идеальных подложках (силикатное стекло). Конкретное значение порога обнаружения зависит как от сечения СКР детектируемых молекул, так и от оптических свойств подложки.

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 этом диапазоне длин волн.

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. Москва: Техносфера, 2014. 208 с.
5. Ageev B.G., Klimkin A.B., Куряк А.Н., Осипов К.Ю., Пономарев Ю.Н. Дистанционный детектор опасных веществ на основе перестраиваемого <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-лазера // Оптика атмосф. и океана. 2017. Т. 30, № 3. С. 204–208.
6. 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 1. P. 447–472.
7. Gresham G.L., Davies J.P., Goodrich L.D., Blackwood L.G., Liu B.Y.H., Thimsen D., Yoo S.H., Halliwell S.F. Development of particle standards for testing detection systems: Mass of RDX and particle size distribution of composition 4 residues // Proc. SPIE. 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. Bobrovnikov S., Gorlov E., Zharkov V. Simulation of the Raman lidar signal for localized source of atmospheric pollution // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 9292-48.
10. Ray M.D., Sedlacek A.J. Ultraviolet mini-Raman lidar for stand-off, in-situ identification of chemical surface contaminants // Rev. Sci. Inst. 2000. V. 71, N 9. P. 3485–3489.

11. Arthur J.S., Mark D.R., Higdon N.S., Richter D.A. Short-range, non-contact detection of surface contamination using Raman lidar // Proc. SPIE. 2001. V. 4577. P. 95–104.
12. ГОСТ 31581-2012. Лазерная безопасность. Общие требования безопасности при разработке и эксплуатации лазерных изделий. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
13. СанПиН 5804-91. Санитарные нормы и правила устройства и эксплуатации лазеров. М., 1992. 61 с.
14. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Экспериментальная оценка чувствительности СКР-лидара при использовании среднего УФ-диапазона длин волн // Оптика атмосф. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Pettersson A., Johansson I., Wallin S., Nordberg M., Ostmark H. Near real time standoff detection of explosives in a realistic outdoor environment at 55 m distance // Propellants, Explos., Pyrotech. 2009. V. 34, N 4. P. 297–306.
19. 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.
20. 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-1–83580M-10.
21. 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.
22. 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.
23. Gaft M., Nagli L. UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives // Opt. Mater. 2008. V. 30, N 11. P. 1739–1746.
24. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э.Д. Хинкли. М.: Мир, 1979. 416 с.

*S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov.* **Remote detection of traces of high energetic materials on an ideal substrate using the Raman effect.**

We present experimental results on the remote detection of surface traces of some high energetic materials using a Raman lidar designed on the basis of an excimer KrF laser with a narrow generation line and a multi-channel spectrum analyzer based on diffraction spectrograph and time gated CCD camera. Sensitivity of the system is evaluated for the detection range 10 m. A detection limit of 0.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  is reached for the surface density of traces of nitrogen-containing chemical materials at the signal accumulation over 1000 laser pulses.