

Применение лазерной фототермической спектроскопии для standoff детектирования следов взрывчатых веществ на поверхности тел

Л.А.Скворцов, Е.М.Максимов

Рассмотрены лазерные методы standoff детектирования находящихся на поверхности тел следов взрывчатых веществ (ВВ), действие которых основано на фототермическом эффекте. Среди этих методов, как наиболее перспективные, рассматриваются фотоакустическая спектроскопия, дефлекционная спектроскопия и получение ИК фототермического изображения при резонансном воздействии на объект. Особое внимание уделяется выбору источников и приемников излучения. Проведен сравнительный анализ существующих методов standoff детектирования микрочастиц ВВ на поверхности тел. Рассмотрены перспективы применения для этой цели лазерной фототермической спектроскопии.

Ключевые слова: лазерная фототермическая спектроскопия, взрывчатые вещества, standoff детектирование.

	Содержание
1. Введение	565
2. Спектральные особенности молекул, принадлежащих к классу ВВ	566
3. Лазерная фототермическая спектроскопия	567
4. Особенности standoff спектроскопии	567
5. Лазеры для standoff фототермической спектроскопии	568
6. Приемники, используемые в standoff фототермической спектроскопии	570
7. Анализ standoff методов лазерной фототермической спектроскопии	570
7.1. Standoff лазерная фотоакустическая спектроскопия	
7.2. Standoff лазерная дефлекционная спектроскопия	
7.3. Получение ИК фототермического изображения при резонансном воздействии	
8. Заключение	576
9. Литература	577

1. Введение

Обнаружение и идентификация следовых количеств взрывчатых веществ (ВВ) представляет большой практический интерес с точки зрения решения проблем национальной безопасности [1–6]. Большинство общепризнанных методов, используемых для детектирования следовых количеств ВВ, таких как спектрометрия ионной подвижности [7, 8] и газовая хроматография [9, 10], применяются для обнаружения ВВ в газовой фазе и носят так называемый локальный характер. К сожалению, при комнатной температуре давление паров многих известных ВВ чрезвычайно мало (рис.1), а при использовании даже несложных приемов маскировки ВВ (например, путем помещения их в пластиковую упаковку) оно уменьшается еще на три порядка [11].

Крайне низкое давление паров большинства ВВ привело многих исследователей к мысли направить свои усилия на обнаружение их следов на поверхностях материала-

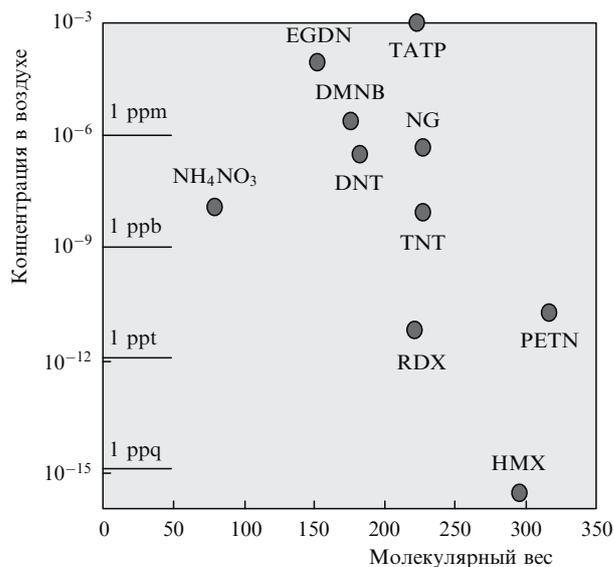


Рис.1. Концентрация ряда высокоэффективных ВВ в воздухе при температуре 25 °С [25].

лов, а не в виде паров в газовой среде. Как показали исследования, последовательные отпечатки, оставленные на поверхностях каких-либо тел пальцами человека, име-

Л.А.Скворцов, Е.М.Максимов. Институт криптографии, связи и информатики, Россия, 117602 Москва, Мичуринский просп., 70; e-mail: laserpolus@stream.ru

вшего дело со взрывчаткой, приводят к загрязнению этих поверхностей частицами ВВ, масса которых составляет от одного миллиграмма при первом соприкосновении до нескольких нанограммов при сорока-пятидесяти [12]. Важно, что большинство ВВ достаточно хорошо «прилипают» к поверхностям материалов с высокой поверхностной энергией, таких, например, как металлы и их окислы, т. е. оказываются сильно связанными с ними силами адгезии.

К примеру, в случае RDX, известного как гексоген, или циклонит, только в одном зерне размером 5 мкм и массой ~90 пг содержится ~300 миллиардов молекул, т. е. столько же, сколько в газообразном состоянии в 1 л воздуха при нормальных условиях [2]. Таким образом, возможность обнаружения следовых количеств ВВ данного вида, базирующаяся на дистанционном зондировании поверхности исследуемого объекта, является вполне реальной.

В отличие от локального (point) анализа, при дистанционном обнаружении ВВ оператор, осуществляющий досмотр, и необходимое для анализа оборудование остаются на безопасном расстоянии от объекта. В зарубежной литературе такой метод обнаружения следовых количеств вещества получил название standoff детектирования [5, 13]. Его следует отличать от другого вида дистанционного обнаружения ВВ – remote детектирования, когда на безопасном расстоянии находится только оператор [5]. В последнем случае роботизированная платформа с оборудованием располагается в непосредственной близости от подозрительного объекта.

Есть все основания полагать, что в основе standoff методов, характеризующихся быстротой анализа, высокой чувствительностью и селективностью, способных обнаруживать и идентифицировать многие известные ВВ, должны лежать лазерные технологии [4, 5, 14]. Среди лазерных методов детектирования следовых количеств ВВ наибольшее распространение на сегодняшний день получили такие, как спектроскопия, основанная на измерении времени затухания лазерного излучения в многопроходных кюветах (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) [15], лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (Raman Spectroscopy) [15, 16–18], лазерно-индуцированная флуоресценция при фотофрагментации молекул ВВ (Photofragmentation – Laser-Induced Fluorescent, PF – LIF) [15, 19, 20], спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) [15, 21–24], инфракрасная лазерная спектроскопия (InfraRed Spectroscopy) [25], а также спектроскопия ИК изображений, основанная на регистрации рассеянного излучения (Active IR Imaging Based on Backscattering Spectroscopy) [26].

В последнее время заметно возрос интерес к методам фототермической спектроскопии, которая, как известно, имеет давнюю историю развития и широкую область применения [27–31]. Тем не менее в качестве альтернативы standoff приложениям она стала рассматриваться сравнительно недавно [32–37]. По всей видимости, именно этим объясняется отсутствие в литературе критического разбора возможности использования фототермической спектроскопии для обнаружения следовых количеств ВВ на поверхности тел, находящихся на безопасном от оператора расстоянии.

Задача, связанная с созданием standoff сенсорных устройств, по-видимому, является наиболее сложной в про-

блеме обнаружения и идентификации следовых количеств ВВ ввиду предъявляемых к ним требований. Перечислим лишь основные из них:

- высокая чувствительность детектирования (10–100 нг) [21];
- высокая селективность анализа;
- низкая вероятность ложного срабатывания (10^{-6}) [38];
- обнаружение и идентификация нескольких ВВ в многокомпонентной смеси;
- дальность обнаружения (10–100 м в зависимости от решаемой задачи) [4];
- оперативный контроль в режиме реального времени;
- безопасность лазерного излучения для глаз и кожного покрова;
- скрытый характер досмотра.

Необходимо отметить, что 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 остается актуальной.

Целью настоящей работы является анализ современного состояния исследований и оценка перспектив дальнейшего развития фототермической спектроскопии для standoff обнаружения и идентификации следов ВВ на поверхности тел.

Из-за ограниченного объема статьи изложение результатов будет дано в сжатой форме, а для более детального ознакомления мы будем отсылать читателя к оригинальным работам. Укажем также на ряд публикаций обзорного характера и монографии, в которых содержится обширная информация по отдельным аспектам проблемы обнаружения следовых количеств ВВ.

2. Спектральные особенности молекул, принадлежащих к классу ВВ

В состав широко распространенных взрывчатых веществ – тринитротолуола (TNT), циклотриметиленитрамидина (RDX), пентаэритрита тетранитрата (PETN) и др., как известно, входят водород, углерод, азот и кислород [6]. При этом ВВ характеризуются высоким содержанием азота, в несколько раз большим, чем в обычных материалах, таких как шелк, полиуретан, нейлон и т. п. Большинство смесей ВВ, включая перечисленные выше, содержат либо нитрогруппы (NO_2), либо нитратные (NO) группы. Частоты колебаний этих групп зависят от типа атома, к которому группа присоединена в молекуле ВВ, а сечения поглощения на этих частотах достаточно велики. Например, типичное пиковое значение сечения поглощения σ_m для валентных колебаний группы NO_2 в общеизвестных ВВ равно $(1–10) \times 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$ [2].

Спектральный диапазон, в котором находятся фундаментальные колебательно-вращательные (КВ) переходы молекул практически всех известных ВВ, принадлежит к средней ИК области от 2500 см^{-1} (4 мкм) до 1100 см^{-1} (9 мкм) [38]. Как правило, при комнатной температуре спектры поглощения больших органических молекул состоят из одной или нескольких полос, спектральная ширина которых велика (несколько гигагерц) [39]. КВ спектры поглощения молекул ВВ обладают высокой специфичностью, определяемой их симметрией и хими-

ческим составом, что позволяет с высокой точностью соотносить отдельные спектральные линии с поглощающим химическим соединением.

Именно поэтому методы ИК лазерной спектроскопии представляют практический интерес с точки зрения обнаружения и идентификации ВВ. Более того, только лазерные методы на сегодняшний день являются реальной основой дистанционных методов обнаружения следовых количеств ВВ на поверхности тел. В то же время простые оценки показывают, что традиционная абсорбционная ИК спектроскопия не может обеспечить требуемую для этого чувствительность ~ 100 нг/см² [27].

3. Лазерная фототермическая спектроскопия

Лазерная фототермическая спектроскопия представляет собой альтернативу традиционным методам абсорбционной спектроскопии. В фототермических методах непосредственно измеряется поглощенная объектом энергия воздействующего на него излучения [27–31]. Поглощение света в образце и последующее изменение его теплового состояния являются общими для всех фототермических методов. Это могут быть изменения как температуры, так и других термодинамических параметров вещества, связанных с температурой. Поэтому все фототермические методы основаны в конечном счете на измерении вариаций температуры, давления или плотности в результате поглощения света в среде.

Фототермические методы носят активный характер, являются неразрушающими и, в большинстве случаев, бесконтактными методами исследования. Как правило, нагрев вещества осуществляют воздействием модулированного по амплитуде лазерного излучения. Характерным признаком всех фототермических методов является получение информации о свойствах и составе анализируемой среды на основе прямой регистрации поглощенной в ней мощности по сопутствующим изменениям физических и термодинамических параметров среды. Отсюда непосредственно следуют присущие им особенности: 1) нулевой способ измерения (при отсутствии поглощения выходной сигнал равен нулю); 2) повышение чувствительности с повышением мощности излучения (вплоть до режима насыщения поглощения); 3) принципиальное ограничение предельной чувствительности тепловыми флуктуациями в исследуемой среде.

Существует множество методов контроля теплового состояния вещества, различающихся способом регистрации фототермического сигнала. В методах прямого калориметрического или термометрического измерения для этого используют датчики температуры. В фотоакустической спектроскопии изменение давления в среде при ее нагреве контролируют с помощью датчиков давления. Фототермическая интерферометрия, фототермическая дефлекционная (отклоняющая) спектроскопия, метод тепловой линзы, фототермическая дифракционная спектроскопия и фототермическая спектроскопия отражения основаны на измерениях вариаций показателя преломления при нагреве образца. В лазерной фототермической радиометрии для регистрации изменений в ИК спектре испускания, обусловленных периодическим нагревом образца, используют приемники ИК излучения. Для подробного ознакомления с методами лазерной фототермической спектроскопии можно обратиться к оригинальным статьям [40–47], обзорам и монографиям [27–31].

Практическое применение фототермических методов в сочетании с перестраиваемыми лазерными источниками излучения оказалось особенно эффективным для исследования и контроля слабопоглощающих сред [27, 28, 41, 44–46]. В частности, методы лазерной фототермической ИК спектроскопии нашли применение в решении такой важной прикладной задачи, как обнаружение и идентификация следовых количеств ВВ в газовой фазе [38]. В этом случае большинство измерений поглощения с использованием лазеров было выполнено в средней ИК области спектра на молекулярных вращательных или колебательно-вращательных переходах.

В дальнейшем нас будут интересовать последние результаты, полученные с применением методов фототермической спектроскопии для standoff обнаружения и идентификации следов ВВ на поверхности тел. В этом отношении многообещающие перспективы, на наш взгляд, имеют методы фотоакустической и дефлекционной спектроскопии, а также метод получения ИК фототермического изображения при резонансном воздействии на объект исследования.

4. Особенности standoff спектроскопии

Standoff детектирование, по всей видимости, является одним из самых востребованных методов обнаружения следов ВВ [4, 5]. Однако его осуществление сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, интенсивность лазерного излучения, попадающего на приемник, уменьшается как квадрат расстояния до объекта. В результате повышаются 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.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 человека.

Считается установленным, что для обеспечения безопасного применения standoff детектирования ВВ для обнаружения террористов-самоубийц или перевозимых на транспорте взрывных устройств расстояния 10–100 м соответственно являются вполне достаточными [4, 5, 34]. Метод standoff детектирования может оказаться крайне эффективным в местах большого скопления людей, например в аэропортах, на железнодорожных вокзалах, станциях метро, в кинотеатрах и т. д. (рис.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.

Для высокочувствительного standoff детектирования молекул ВВ как в газовой фазе, так и в виде микрочастиц на поверхности материалов могут применяться методы лазерного спектрального анализа высокого разрешения и, в частности, методы лазерной фототермической спектроскопии. Необходимые чувствительность, селективность и точность анализа в этом случае достигаются за счет высокоточного измерения резонансного погло-

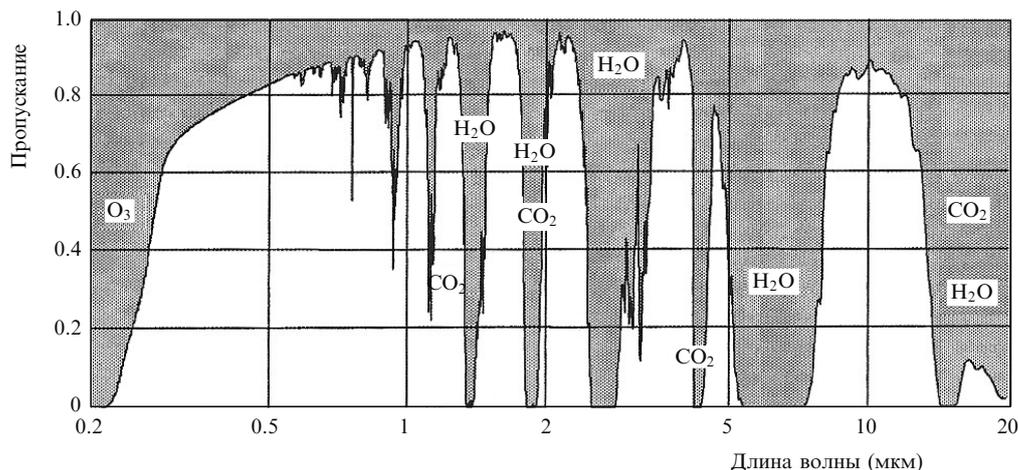


Рис.2. Пропускание атмосферы, рассчитанное с помощью программы MODTRAN при следующих условиях: субарктическое лето, условия чистой атмосферы (метеорологическая дальность видимости 23 км), высота 1 км [4]. Отмечены полосы поглощения молекул H_2O и CO_2 .

щения лазерного излучения внутри контура отдельных линий КВ спектров молекул.

В анализе следовых концентраций ВВ в реальных условиях существенной оказывается проблема перекрытия КВ спектров поглощения детектируемого вещества и мешающих газов [15, 38, 48]. Перекрытие КВ спектров маскирует анализируемый объект и существенно влияет на такую важнейшую характеристику сенсора ВВ, как вероятность ложной тревоги (false alarm) [38, 48]. При standoff анализе подобные ограничения возникают практически во всем ИК диапазоне, достаточно плотно заполненном слабыми полосами поглощения H_2O , CO_2 и некоторых других атмосферных газов (рис.4). Количественное восстановление концентраций анализируемых газов в этом случае осуществляют, как правило, по данным мульти-спектральных измерений с применением базы данных спектральных линий, например HITRAN [49]. Рассмотрению этого специального вопроса, который представляет собой скорее математическую проблему, посвящено значительное число работ [38, 48, 50–57], 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 их перекрытия 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 линией генерации. Применение этих лазеров делает практически неограниченными возможности выбора рабочей спектральной области во всем среднем ИК диапазоне [58, 59].



Рис.3. Пример возможного применения метода standoff детектирования и идентификации следов ВВ на поверхности объектов [32].

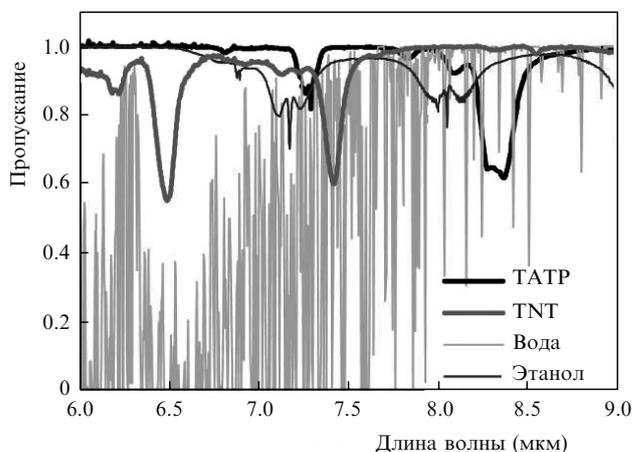


Рис.4. ИК спектры триперокси ацетона (ТАТР) и тринитротолула (TNT), паров воды и этанола, иллюстрирующие перекрытие КВ спектров поглощения детектируемых веществ и мешающих проведение анализа газов [25].

5. Лазеры для standoff фототермической спектроскопии

В настоящее время лазеры являются наиболее часто используемыми источниками ИК излучения для фототермической спектроскопии. При использовании лазеров в качестве источников перестраиваемого монохроматического излучения для целей спектрального анализа в standoff режиме доминирующими являются спектральные характеристики их излучения, к важнейшим из которых относятся 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 до 9 мкм);
- попадание длины волны лазерного излучения в окна прозрачности атмосферы для обеспечения детектирования на большом расстоянии (рис.2);
- достаточная мощность излучения (более 0.1 Вт) и низкие шумы, обеспечивающие низкие пороги обнаружения следовых количеств ВВ;
- одномодовый состав излучения с узкой линией генерации (менее $\sim 0.001 \text{ см}^{-1}$), позволяющей получать

полное разрешение спектральных особенностей исследуемых объектов;

- широкая полоса плавной перестройки частоты излучения лазера, обеспечивающая детектирование исследуемого вещества в реальных условиях многокомпонентной среды (не менее 100 см^{-1});

- качество и скорость перестройки частоты излучения, обеспечивающие воспроизводимое сканирование в выбранном спектральном диапазоне;

- стабильность и воспроизводимость параметров излучения.

В недавнем прошлом газовые CO_2 - и CO -лазеры низкого давления 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 (CO_2 -лазеры) и 5.0–7.5 мкм (CO -лазеры), попадающих в область фундаментальных колебательно-вращательных переходов молекул ряда известных ВВ (TNT, RDX, PETN и др.) [38]. 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 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 фототермической спектроскопии с применением CO_2 - и CO -лазеров при детектировании ВВ. Этого можно избежать, применяя CO_2 -лазер высокого давления, в котором уширение давлением приводит к перекрытию отдельных линий генерации, что делает возможной плавную перестройку в области длин волн 9–11 мкм [60]. Однако при этом становится более громоздкой и сложной вся система детектирования.

Для детектирования молекул, чьи характерные полосы поглощения не перекрываются с линиями генерации упомянутых выше лазеров, используются другие источники излучения. Например, непрерывно перестраиваемые рамановские лазеры с переворотом спина («спин-флип»-лазеры) [61–63], параметрические генераторы света на кристаллах ниобата лития [64–65] и полупроводниковые лазеры [67, 68].

Традиционные полупроводниковые лазеры обычно работают в ближнем ИК диапазоне спектра, поэтому их применение позволяет регистрировать только слабые обертоны колебательно-вращательных фундаментальных полос поглощения. Чувствительность метода фототермической спектроскопии в этом случае недостаточна. Это связано как с относительно малой мощностью излучения полупроводниковых лазеров в ближнем ИК диапазоне спектра, так и со слабым поглощением молекул в области обертонов основной полосы поглощения. Например, перестраиваемый полупроводниковый лазер с распределенной обратной связью (длина волны излучения 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 с CO_2 -лазером [69, 70]. Большие мощности излучения лазерных полупроводниковых диодов были до-

стигнуты при использовании волоконно-оптических усилителей (ВОУС) [71, 72]. 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 фонового сигнала 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 излучения до $\sim 2 \text{ мкм}$ давно и успешно разрабатываются ввиду их важности для систем связи. Работа полупроводниковых лазеров в коротковолновой области ИК спектра основана на междузонных переходах в материале полупроводника. Эти лазеры относятся к биполярным приборам с рекомбинацией электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны. Однако их длины волн не перекрывают спектральный диапазон ($\lambda > 2 \text{ мкм}$), в котором находятся фундаментальные КВ переходы интересующих нас больших молекул. А спектры поглощения большей части важнейших молекул ВВ, как отмечалось выше, находятся в области длин волн, превышающей 4 мкм.

Очень важная длинноволновая область ИК спектра может быть перекрыта с помощью полупроводниковых лазеров нового типа, работа которых основана на переходах носителей заряда внутри зоны, например электронов в зоне проводимости. Такие лазеры, получившие название квантово-каскадных лазеров (ККЛ), являются однополярными устройствами [38, 58, 59]. Они представляют собой многослойные гетероструктуры из полупроводниковых материалов типа InGaAs-InAlAs , в которых генерация происходит за счет каскада внутризонных переходов. Длина волны генерации ККЛ определяется толщиной полупроводниковых слоев гетероструктуры и поэтому может задаваться при изготовлении лазера. При этом лазеры данного типа могут генерировать излучение в диапазоне длин волн 3.5–24 мкм [58, 59]. В одномодовом режиме ККЛ имеют линию генерации шириной 1–3 МГц, частота которой может перестраиваться в широком спектральном диапазоне за счет изменений температуры и тока накачки, а мощность излучения составляет до сотен милливатт при комнатной температуре [38]. Первая экспериментальная демонстрация работы ККЛ имела место в 1994 г. [73]. Коммерческий выпуск ККЛ начался в 1997 г. (Alpes Lasers, Швейцария). Сейчас на рынке присутствует продукция многих производителей (NanoPlus GmbH, Alpes Lasers, Fraunhofer IAF, Daylight Solutions Inc. и др.).

Можно быть уверенным, что при дальнейшем совершенствовании технологии изготовления ККЛ и улучшении их параметров эти лазеры будут играть важнейшую роль в standoff обнаружении следовых количеств ВВ. Созданные недавно ККЛ, работающие при комнатной температуре в непрерывном режиме генерации с высокой мощностью излучения, уже используются в газовых фотоакустических сенсорах [26]. Более детально с физическими принципами, положенными в основу работы ККЛ, их параметрами генерации и областями применения можно ознакомиться в обзорах и оригинальных статьях [58, 59, 74–79].

6. Приемники, используемые в standoff фототермической спектроскопии

Многообещающие результаты получены в последнее время и в плане регистрации фототермического сигнала. Например, в ряде работ сообщается о результатах исследования фотоакустических систем, в которых применялись лазерные диоды или ККЛ в комбинации с системой регистрации сигнала на основе микрокантилеверов [80–85].

Микрокантилевер представляет собой устройство, регистрация изменений изгиба или сдвига резонансной частоты которого позволяет использовать его в качестве физического, биологического или химического сенсора [81–84]. Как правило, используемые в фототермической спектроскопии микрокантилеверы представляют собой конструкцию, состоящую из двух разнородных материалов с различными коэффициентами термического расширения. При нагреве такой конструкции величина изгиба, возникающая в результате термонапряжений, в основном измеряется оптическим способом, как, например, в атомно-силовом микроскопе [85]. Отраженный от поверхности микрокантилевера лазерный луч попадает на позиционно-чувствительный приемник, сигнал с которого пропорционален величине изгиба (рис.5). В свою очередь в результате, например, процессов адсорбции, помимо изгиба происходит изменение массы микрокантилевера, что фиксируется по изменению его резонансной частоты [82]. Высокая чувствительность микрокантилевера, миниатюрность и возможность построения многоэлементной линейки чувствительных элементов делают его перспективной платформой сенсоров для standoff детектирования следовых количеств ВВ методами фототермической спектроскопии [84].

О высокой чувствительности микрокантилевера свидетельствуют результаты, полученные в [86]. Нормированная на мощность шума эквивалентная чувствительность акустооптической системы, включающей в себя компактный лазерный интерферометр Майкельсона и кремниевый микрокантилевер, составила $1.4 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. 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.

Перспективным чувствительным элементом для задач standoff фототермической спектроскопии является также настраиваемый кварцевый камертон (quartz

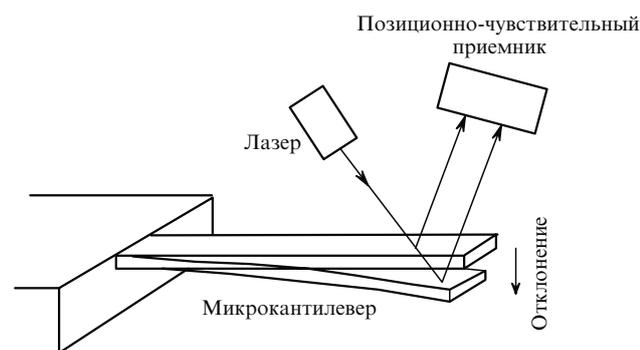


Рис.5. Микрокантилевер с лазерным измерением величины смещения [85].

tuning fork) [87–90], который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими оптическими детекторами. Например, его добротность, зависящая от давления окружающей среды, может достигать $\sim 10^5$ в вакууме и $\sim 10^4$ на открытом воздухе, а чувствительность к изменению частоты – около 0.1 Гц [32]. Большая добротность обеспечивает высокую чувствительность кварцевого камертона при его использовании в качестве акустического детектора. Согласно оценкам, чувствительность фотоакустической системы с таким детектором может достигать $\sim 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ [89]. При этом она же делает кварцевый камертон нечувствительным к внешнему акустическому шуму, что крайне важно для standoff измерений с помощью открытых фотоакустических систем [26]. Существенно также, что для этого типа детектора отсутствует эффект насыщения.

Наконец, в системах для standoff обнаружения ВВ, основанных на получении ИК изображения при резонансном возбуждении объекта излучением перестраиваемого лазера, в качестве приемников излучения обычно применяют неохлаждаемые матрицы из микроболлометров, чувствительным элементом которых служит пленка из окиси ванадия [35–37]. Для микроболлометра эквивалентная шуму разность температур (NETD) составляет $\sim 100 \text{ мК}$, что примерно на порядок хуже, чем для охлаждаемых фотоэлектрических приемников [35]. Поэтому для задач, решение которых требует быстродействия и высокой чувствительности, все преимущества остаются за фотоэлектрическими приемниками.

7. Анализ standoff методов лазерной фототермической спектроскопии

7.1. Standoff лазерная фотоакустическая спектроскопия

Для локального детектирования ВВ в газовой фазе фотоакустическая спектроскопия впервые была применена в [91]. Авторы идентифицировали в атмосфере молекулы TNT, RDX и PETN при парциальных давлениях $\sim 10^{-6}$ Тор и менее, т. е. при их концентрациях порядка ppb. Следует отметить, что в локальном анализе химических соединений с помощью метода фотоакустической спектроскопии (ФАС) достигнут существенный прогресс. Достаточно сказать, что существует ряд коммерческих моделей фотоакустических спектрометров, предназначенных для одновременного детектирования нескольких веществ на уровне единиц ppb в многокомпонентной среде [92]. С последними результатами исследований по локальному обнаружению следовых количеств вещества в газовой фазе методом ФАС можно ознакомиться в [93–98].

В свою очередь, одной из первых работ, связанных с возможностью применения лазерной фотоакустической спектроскопии для standoff обнаружения следов ВВ на поверхности тел, является [99]. Ее авторы предприняли попытку обнаружения анализируемого вещества, находящегося в небольшом количестве на поверхности удаленной мишени, путем прямой регистрации акустических волн, возбуждаемых в атмосфере при поглощении лазерного излучения исследуемым объектом. При этом акцент делался на применении мощного лазера и на повышении эффективности сбора акустической энергии с помощью параболического зеркала, в фокусе которого размещался

чувствительный микрофон. Хотя предпринятые меры и дали определенный результат, влияние внешних факторов, например турбулентности атмосферы, делают такой подход, на наш взгляд, малопродуктивным.

Более перспективный подход продемонстрирован в работе [32], авторы которой применили своеобразную разновидность метода ФАС. На рис.6 представлена схема эксперимента, поясняющая суть метода. Образец (мишень) с анализируемым веществом на поверхности подвергался воздействию лазерного излучения с длиной волны, перестраиваемой в пределах характерной полосы поглощения исследуемого химического соединения. При варьировании длины волны лазера изменяется соотношение между поглощенной и рассеянной мишенью энергией лазерного излучения. Например, увеличение поглощения в мишени приводит к уменьшению интенсивности рассеянного света, достигающего поверхности пьезоэлектрического датчика, в качестве которого использовался кварцевый резонатор, выполненный в виде камертона. Благодаря акустооптическому эффекту при поглощении на поверхности датчика рассеянного лазерного излучения в материале кварца возбуждаются акустические волны. При совпадении частоты повторения лазерных импульсов с резонансной частотой камертона амплитуда его колебаний достигает максимального значения, пропорционального интенсивности рассеянного мишенью света. В свою очередь пьезоэлектрический эффект приводит к возникновению сигнала в виде электрического напряжения, также находящегося в линейной зависимости от интенсивности рассеянного мишенью лазерного излучения. В качестве источника излучения в работе [32] использовался ККЛ с перестройкой длины волны излучения в диапазоне 9.25–9.80 мкм ($1081.08–1020.41\text{ см}^{-1}$) с шагом 0.01 нм. Мощность лазера составляла 100 мВт при коэффициенте заполнения последовательности импульсов 5 %.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Поверхность мишени покрывалась тонким слоем исследуемого вещества известной массы: RDX, TNT и PETN. При воздействии на мишень излучения перестраиваемого ККЛ амплитуда колебаний камертона регистрировалась как функция длины волны лазерного излучения. В качестве примера в правой части рис.7 представлен фотоакустический спектр RDX, полученный в виде отношения

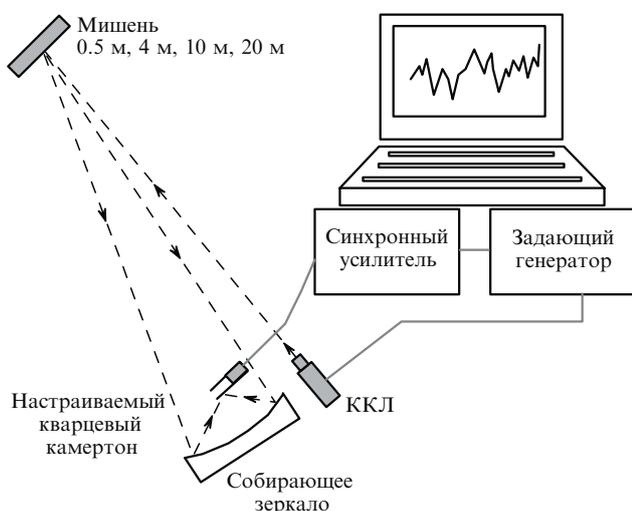


Рис.6. Схема экспериментальной установки для фотоакустического standoff детектирования следов ВВ на поверхности тел [32].

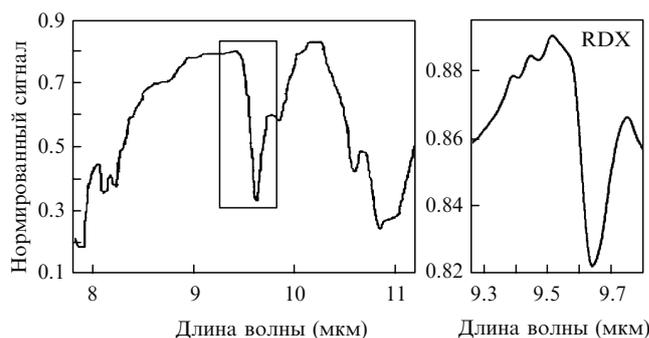


Рис.7. Фотоакустический спектр RDX, полученный с расстояния 20 м (правая часть рисунка). Слева – ИК спектр пропускания RDX, полученный традиционным методом; выделена область перестройки ККЛ [32].

регистрируемых сигналов при наличии и отсутствии ВВ на поверхности объекта. Для сравнения слева показана часть известного из литературы ИК спектра пропускания RDX, полученного методом традиционной абсорбционной спектроскопии. Для удобства выделен участок спектра, соответствующий области перестройки ККЛ. Видно, что между фотоакустическим спектром и спектром пропускания (инвертированным спектром поглощения) наблюдается хорошее согласие. По утверждению авторов воспроизводимые фотоакустические спектры получались вплоть до поверхностной концентрации RDX, составляющей $\sim 100\text{ нг/см}^2$. Учитывая, что сигнал на детектор поступает из области, размер которой соизмерим с диаметром лазерного пятна (25 мм), оценка достигнутого в работе предела детектирования составляет $\sim 500\text{ нг}$.

В работе [34] этой же группой авторов продемонстрированы возможности описанного выше метода, но уже с одновременным использованием двух ККЛ. Область перестройки второго лазера находилась в пределах 7.38–8.0 мкм ($1355.01–1250\text{ см}^{-1}$). Таким образом, диапазоны перестройки выбранных лазеров перекрывали линии поглощения, характерные для большинства наиболее известных ВВ. Частоты повторения импульсов излучения двух лазеров несколько отличались друг от друга (143 Гц). При этом каждому из лазеров соответствовал свой детектор, резонансная частота которого совпадала с частотой повторения импульсов лазера. На этом примере авторы [34] достаточно убедительно показали, что, применяя несколько перестраиваемых ККЛ с узкой линией генерации, всегда можно перекрыть необходимую часть среднего ИК диапазона спектра для идентификации большинства из известных ВВ (рис.8). Это особенно важно для обнаружения ВВ в реальной среде при наличии перекрывания КВ спектров детектируемого вещества и мешающих химических соединений.

Авторы полагают, что расстояние до исследуемого объекта может быть увеличено до 100 м за счет оптимизации схемы измерений и применения более мощных источников лазерного излучения. Действительно, выше отмечалось, что добротность кварцевого резонатора в вакууме по крайней мере на порядок превышает ее значение при атмосферном давлении. Поэтому вакуумирование датчика в замкнутом объеме с входным окном, просветленным в нужном спектральном интервале, уже практически решает вопрос с дальностью обнаружения до 100 м.

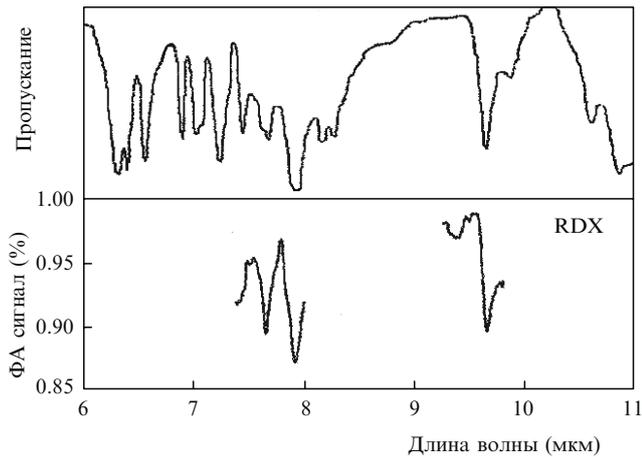


Рис.8. Спектры RDX. Вверху – спектр пропускания объемного образца, полученный с помощью абсорбционной ИК спектроскопии, внизу – зависимости фотоакустического сигнала от длины волны, полученные в соответствующих диапазонах перестройки двух ККЛ спектральных областях [34].

В дополнение к сказанному следует отметить, что чувствительность метода должна зависеть как от материала мишени, так и от состояния ее поверхности, например от шероховатости, определяющей, в конечном счете, характер диаграммы направленности рассеянного излучения. К сожалению, в обсуждаемых работах эта информация отсутствует. Кроме того, для практической реализации метода необходимо решить чисто технический вопрос, связанный со сканированием исследуемого объекта лазерным излучением. Это обусловлено не только необходимостью контроля больших площадей, но и следующим обстоятельством. Спектры рассеянного поверхностными разными материалами лазерного излучения в отсутствие ВВ представляют собой некий фон, характерный для каждого объекта. Поэтому устранение его влияния на спектр регистрируемого сигнала в процессе дозора является необходимым условием идентификации ВВ. Поскольку остатки ВВ на поверхности объекта представляют собой отдельные частицы, а не сплошное покрытие, то в реальных условиях эта проблема может быть решена путем сканирования лазерного луча по поверхности подлежащего досмотру объекта.

Тем не менее, несмотря на ряд нерешенных вопросов, перспективы описанного подхода к обнаружению ВВ в standoff режиме, по-видимому, во многом будут зависеть от повышения мощности излучения перестраиваемых ККЛ и создания оптической системы приемлемых размеров для эффективного сбора рассеянного объектом лазерного излучения.

7.2. Standoff лазерная дефлекционная спектроскопия

Суть метода дефлекционной спектроскопии в его традиционном представлении состоит в следующем [27, 29]. Модулированное по интенсивности излучение нагревает поверхность исследуемого образца. В результате теплопередачи происходит периодический нагрев приповерхностного слоя среды, соприкасающейся с образцом. Возникновение градиента температуры в среде вблизи поверхности и связанное с этим изменение ее показателя преломления обнаруживаются по отклонению пробного луча, распространяющегося параллельно поверхности образца (мираж-эффект). В силу высокой чувствительно-

сти этот метод особенно успешно применяется для измерения малого ($\sim 10^{-7}$ см $^{-1}$) оптического поглощения в материалах [29, 100–102].

Метод фототермической дефлекционной спектроскопии в видоизмененном виде был применен и для локального обнаружения следовых количеств ВВ в газовой фазе [103–108]. Отличительной чертой этого метода является использование в качестве чувствительного элемента микрокантилевера [80–85], на поверхности которого адсорбируются молекулы исследуемого вещества. ИК излучение от перестраиваемого в необходимом диапазоне длин волн источника воздействует на адсорбат и, поглощаясь в нем, вызывает нагрев двухкомпонентной конструкции. Это приводит к изменению температуры микрокантилевера и к его дополнительному изгибу. Поскольку величина изгиба пропорциональна поглощенной энергии, то ее зависимость от длины волны падающего излучения отражает ИК спектр поглощения адсорбата. Чувствительность фототермической спектроскопии при использовании микрокантилевера непосредственно связана с тепловой чувствительностью двухкомпонентной конструкции сенсора. Таким образом, микрокантилевер играет роль неохлаждаемого приемника ИК излучения, обладающего высокой чувствительностью. В простейшем случае сигнал с такого приемника считывается с помощью пробного лазерного луча, отражающегося от рабочей поверхности микрокантилевера и попадающего на приемную площадку позиционно-чувствительного фотоприемника (см. рис.5).

Впервые возможность использования фототермической дефлекционной спектроскопии для локального анализа с применением микрокантилевера в качестве чувствительного элемента была продемонстрирована в [80]. Чрезвычайно высокая чувствительность двухкомпонентного микрокантилевера к изменению температуры ($\sim 10^{-5}$ К), соответствующая поглощенной энергии ~ 20 фДж, была достигнута в [83]. В свою очередь группой сотрудников Oak Ridge National Laboratory продемонстрированы высокие чувствительность и селективность метода дефлекционной спектроскопии, позволяющие локально детектировать на поверхности микрокантилевера ~ 400 пг адсорбированных из газовой фазы таких соединений, как TNT, RDX и PETN [82]. Для регенерации сенсора авторы предлагают использовать сильную температурную зависимость процесса десорбции, например за счет нагрева сенсора излучением используемого ИК источника.

Применение standoff дефлекционной спектроскопии для детектирования следов ВВ впервые было продемонстрировано в [34]. Как видно из приведенной на рис.9 схемы экспериментальной установки, дефлекционные методы детектирования в standoff и point режимах принципиально отличаются друг от друга. Для выделения монохроматического излучения с длиной волны, изменяемой в пределах 2.5–14.5 мкм, при standoff обнаружении использовался стандартный ИК монохроматор. В рассматриваемом методе, так же как и в фотоакустической standoff спектроскопии, регистрировался фототермический спектр рассеянного мишенью лазерного излучения. Однако в качестве чувствительного элемента использовался микрокантилевер, нагрев которого падающим на него излучением вызывал изгиб его профиля, что регистрировалось оптическим методом. В работе использовался коммерческий кремниевый микроканти-

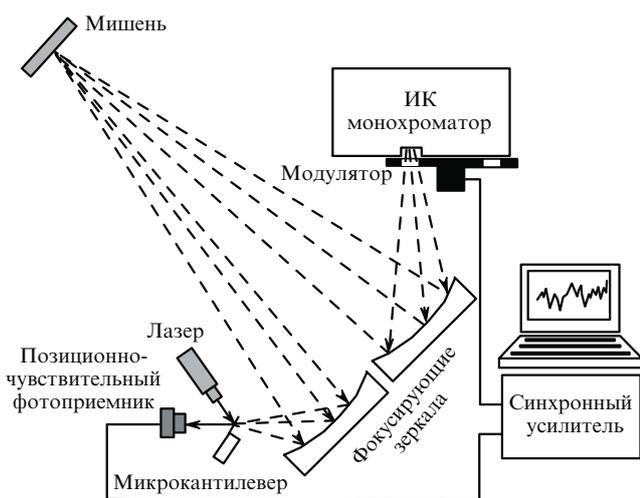


Рис.9. Схема экспериментальной установки для standoff детектирования следов ВВ на поверхности тел методом дефлекционной спектроскопии [33].

левер длиной 350 мкм, шириной 35 мкм и толщиной 1 мкм (MicroMasch, Oregon). При расстоянии до мишени 1 м чувствительность обнаружения содержащихся на ее поверхности остаточных следов TNT, RDX и PETN составила ~ 100 нг/см² (рис.10). Такой чувствительности, как правило, достаточно для обнаружения следов ВВ, обычно содержащихся на поверхности взрывных устройств, маскирующих оболочках, а также на одежде и других предметах, которые принадлежали лицам, имевшим дело со взрывными устройствами [34]. Авторы работы рассчитывают значительно увеличить расстояние до объекта за счет оптимизации параметров микрокантилевера и применения перестраиваемого ККЛ в качестве источника излучения. Последнее не вызывает сомнений, т. к. как мощность используемого в работе источника излучения, по-видимому, не превышала 0.1 мВт.

Заслуживают также упоминания работы [109–111], в которых независимо развивается так называемая спектроскопия отклонения (Bending Spectroscopy), используемая для измерения малых поглощений в тонких пленках микрокристаллического кремния, в частности в среднем ИК диапазоне спектра (~ 5 мкм). Принципиально этот метод ничем не отличается от обсуждаемого выше метода дефлекционной спектроскопии, о чем свидетельствует приведенная в этих работах схема измерений. Однако следует отметить, что в спектроскопии отклонения авторы значительно, по крайней мере на порядок, увеличили чувствительность за счет оптимизации конструкции и использования резонансных свойств микрокантилевера, размещенного в вакуумированном объеме [110]. Существенно, что при этом одновременно устраняется влияние внешних условий на шумовые характеристики микрокантилевера [84].

7.3. Получение ИК фототермического изображения при воздействии резонансного излучения

Основой рассматриваемого метода являются ИК лазерная фототермическая радиометрия (ЛФТР) и активное тепловидение [39–47]. Принципиальное отличие этих методов от их пассивных аналогов [112, 113] заключается в том, что в них регистрируется производная потока теплового излучения по температуре, а не сама величина потока [45–47]. Это позволяет, в частности, устранить

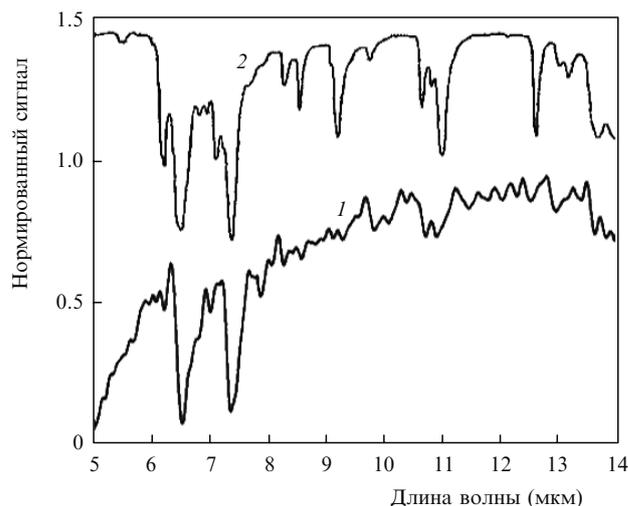


Рис.10. Фототермический спектр TNT, полученный методом дефлекционной спектроскопии с расстояния 1 м (1), и спектр пропускания TNT, полученный методом традиционной ИК спектроскопии (2) [33].

влияние постоянной составляющей фоновой засветки от посторонних источников, которые могут иметь большую температуру, чем исследуемый объект.

Возможность использования активного тепловидения для дистанционного обнаружения следов таких ВВ, как TNT и RDX, впервые была продемонстрирована в [35–37]. Согласно рассматриваемому методу на поверхность исследуемого объекта направляется лазерное излучение с длиной волны, попадающей в область поглощения анализируемого вещества. Вследствие резонансного поглощения вещество селективно нагревается, и температура покрытой им поверхности становится больше температуры свободных от него участков поверхности. Это приводит к появлению температурного контраста между отдельными деталями наблюдаемой с помощью теплового приемника сцены. Для устранения мешающего идентификации ВВ постоянного фона во всех случаях анализировалось дифференциальное изображение объекта, получаемое путем вычитания изображения в отсутствие лазерного воздействия из изображения при наличии такого воздействия. При этом дифференциальный сигнал нормировался на мощность лазерного излучения.

В эксперименте (рис.11) использовался коммерческий ККЛ (Daylight Solutions), непрерывно перестраиваемый в пределах 6.1–6.4 мкм. В непрерывном режиме генерации мощность лазера составляла до 30 мВт при ширине линии генерации ~ 1 см⁻¹. Длина волны излучения была подобрана таким образом, чтобы она попадала в узкое «окно», в котором влажный воздух относительно прозрачен, что необходимо для обнаружения в реальных условиях следов ВВ на значительных расстояниях. При этом исследуемые ВВ в данной спектральной области обладают заметным поглощением, обусловленным связью N–O. Кроме того, указанные выше длины волн лазерного излучения находятся вне области детектирования большинства ИК приемников с фильтрующими элементами, которые обычно настраиваются на коротковолновую область среднего ИК диапазона (3–5 мкм) или на его длинноволновую часть (8–12 мкм). Фототермический сигнал собирался с помощью линзы с фокусным расстоянием $f = 100$ мм на матрицу неохлаждаемых микроболлометров с чувствительными элементами на основе окиси ванадия (FLIR, Inc.: 320 × 240

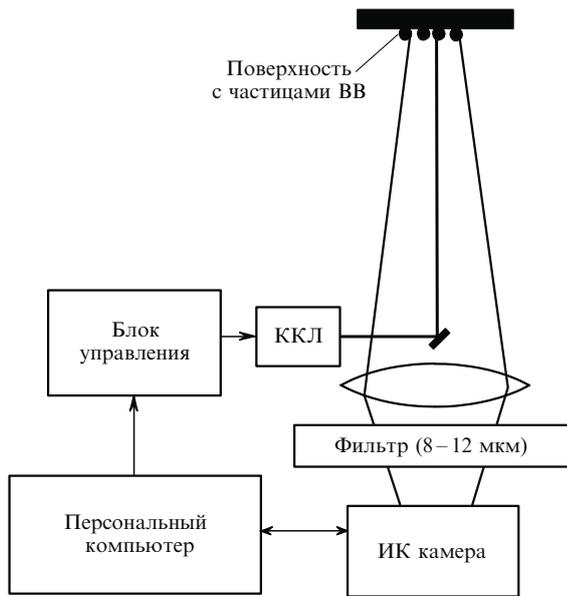


Рис.11. Схема экспериментальной установки для standoff детектирования следов ВВ на поверхности тел путем получения ИК фототермического изображения при воздействии на объект резонансного излучения [36].

пикселей, размер пикселя 38 мкм, эквивалентная шуму разность температур NETD = 85 мК, 30 кадров в

секунду). Между линзой и матрицей размещался фильтрующий элемент, обеспечивающий регистрацию фототермического сигнала в спектральной области 8 – 12 мкм.

Для демонстрации селективности метода к различным типам ВВ анализируемые вещества были нанесены на прозрачную полипропиленовую пленку. При этом они подвергались как неселективному (не лазерному), так и лазерному нагреву, при котором излучение ККЛ настраивалось на характерный для анализируемого химического соединения резонанс. Полученные таким образом дифференциальные изображения представлены на рис.12. Последовательность изображений демонстрирует селективность мультиспектрального подхода даже между разновидностями ВВ. По оценкам авторов [35 – 37] достигнутая ими в лабораторных условиях чувствительность детектирования TNT при расстоянии до мишени 4 м составила ~ 100 нг. В зависимости от длины волны мощность лазерного излучения изменялась в пределах 3 – 18 мВт. При этом размер облучаемой области во всех случаях составлял 10 мм (на рис.12 показан в виде точек, расположенных по окружности).

Из сказанного следует, что резонансная ИК фототермическая спектроскопия изображений (по-видимому, такое название более точно отражает суть метода) позволяет в безопасных для глаз и кожного покрова условиях (плотность мощности в ИК диапазоне не должна превышать 100 мВт/см²) скрытно осуществлять обнаружение и идентификацию следовых количеств ВВ в виде

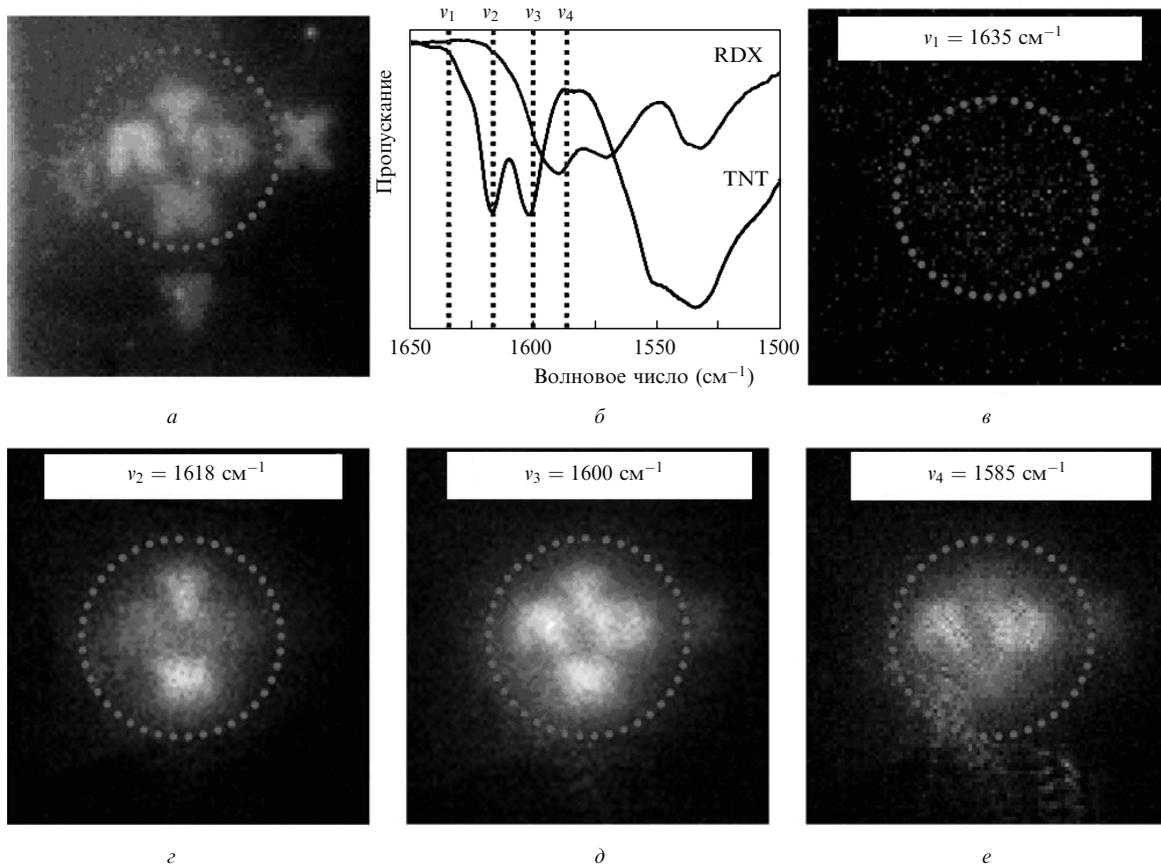


Рис.12. Иллюстрация метода получения ИК фототермического изображения при воздействии на мишень резонансного излучения (микрочастицы RDX и TNT нанесены на пропиленовую пленку в виде буквенных обозначений исследуемых ВВ) [36]; результат неселективного нагрева пленки в диапазоне длин волн 7 – 14 мкм (а); особенности спектра поглощения RDX и TNT в исследуемом диапазоне длин волн (б); нерезонансный нагрев мишени лазерным излучением ($\nu_1 = 1635 \text{ см}^{-1}$) (в); резонансный нагрев только молекул TNT ($\nu_2 = 1618 \text{ см}^{-1}$) (г); резонансный нагрев как молекул RDX, так и молекул TNT ($\nu_3 = 1600 \text{ см}^{-1}$) (д); резонансный нагрев только молекул RDX ($\nu_4 = 1585 \text{ см}^{-1}$) (е).

частиц на поверхностях из различных материалов. При этом метод дифференциального поглощения, использующий несколько длин волн излучения, которые находятся как в резонансе с линией поглощения материала, так и вне его, позволяет успешно решить задачу, связанную с разграничением вклада разных веществ в общее поглощение. Дифференциальный мультиспектральный подход позволяет существенно снизить вероятность ложной тревоги (false positive) даже при наличии таких мешающих факторов, как присутствующие на поверхности посторонние частицы из так называемых черных материалов (широкополосные поглотители).

Авторы рассматриваемых работ отмечают, что развитие обсуждаемой технологии непосредственно связано с прогрессом в области улучшения параметров ККЛ. В первую очередь это касается повышения мощности излучения, расширения диапазона генерации в среднем ИК и увеличения полосы перестройки. Существуют также проблемы, связанные с чувствительностью приемников ИК излучения и с эффективностью сбора ИК излучения от объекта. Кроме того, для совершенствования рассматриваемого способа детектирования необходимо развивать методы обработки изображений. Авторы полагают, что применение быстродействующих детекторов позволит регистрировать кинетику нагрева (остывания) исследуемых материалов на различных подложках, что сделает возможным создание более эффективного алгоритма распознавания ВВ. Работу в этом направлении следует признать целесообразной, т.к. как эти процессы связаны с термодинамическими параметрами вещества, а также с плотностью и размерами частиц, которые для разных ВВ различны [47].

Высказанное предположение подтверждается и независимыми исследованиями, посвященными обнаружению и идентификации присутствующих на поверхности оптических покрытий дефектов [114]. Для получения информации о дефектах авторы этой работы также использовали метод дифференциального поглощения при воздействии на объект перестраиваемого излучения импульсного CO₂-лазера. При этом тепловой сигнал регистрировался с помощью метода импульсной фототермической радиометрии (PPTR) одноэлементным приемником [46, 47, 115]. Как показано в работе [114], идентификация объекта становится возможной благодаря корреляции между считающимся известным его коэффициентом поглощения $\alpha(\lambda)$ и характерным временем затухания фототермического сигнала.

Впечатляющий результат по standoff обнаружению следовых количеств ВВ с применением аналогичного метода был получен другой группой исследователей [116]. Авторы этой работы фактически реализовали сформулированные выше предложения по развитию обсуждаемого метода, а именно: существенно повысили эффективность сбора теплового излучения и применили в три раза более чувствительный приемник ИК излучения. Как результат, в работе была продемонстрирована возможность standoff детектирования следовых количеств TNT на расстоянии до 150 м [116]. Существенно, что этот результат достигнут в полевых условиях при достаточно сильных порывах ветра, достигающих 35 узлов (7 баллов). Правда, все это было получено ценой значительного увеличения габаритов установки и ее усложнения.

В процессе исследований была создана экспериментальная установка ROSE (Remote Optothermal Sensor),



Рис.13. Фотография экспериментального образца оптотермического сенсора ROSE для standoff детектирования ВВ [116].

размещаемая внутри автофургона (рис.13). В качестве основных элементов в нее входили: перестраиваемый CO₂-лазер непрерывного действия, коллимирующая лазерное излучение зеркальная оптика – телескоп Кассегрена (апертура ~ 30 см), собирающий тепловое излучение от объекта телескоп Ричи–Кретьена (апертура ~ 61 см), ИК камера с охлаждаемым фокально-плоскостным матричным приемником (Focal Plane Array, FPA) на основе соединения HgCdTe (NETD = 20 мК, размер пикселя 30×30 мкм). Схема экспериментальной установки ROSE для standoff обнаружения следов ВВ на поверхности тел представлена на рис.14.

При измерениях площадь лазерного пятна на поверхности мишени составляла ~ 1 см². Тепловой сигнал из этой области фокусировался на одном пикселе приемной матрицы. При облучении резонансным лазерным излучением, длина волны которого приходится на максимум пика поглощения (10.653 мкм, линия 10P26), температура увеличивалась только в тех местах, где находился образец с TNT. Если длина волны лазера (10.591 мкм, линия 10P20) попадала в область слабого поглощения, то рост температуры объекта также был незначительным (рис. 15). Таким образом, пространственное распределение изменения температуры выявляет местоположение детектируемого объекта на мишени и позволяет идентифицировать его с конкретным химическим соединением даже при наличии других поглощающих веществ. Особенности активной термографии с лазерным сканирующим устройством рассмотрены в работе [115].

Авторы работы [116] отмечают высокую чувствительность метода при вероятности ложной тревоги (Positive False Alarm, PFA), на много порядков меньшей, чем для большинства методов, используемых в настоящее время для обнаружения следов ВВ. Оценки показывают, что чувствительность метода составляет ~ 2 мкг/см² при расстоянии до объекта 150 м и отношении сигнал/шум SNR = 1. Авторы считают перспективным применение в разработанной системе перестраиваемых ККЛ мощностью более 1 Вт без потери чувствительности. Что касается дальности обнаружения, то, по их мнению, установка ROSE при дальнейшей оптимизации системы приема теплового излучения и алгоритма обработки данных позволит вести standoff обнаружение следов ВВ на расстояниях до 1 км. Оптимизация в первую очередь касается применения адаптивной оптики, т.к. в реальных условиях на больших расстояниях начинает сказываться влияние турбулентности атмосферы.

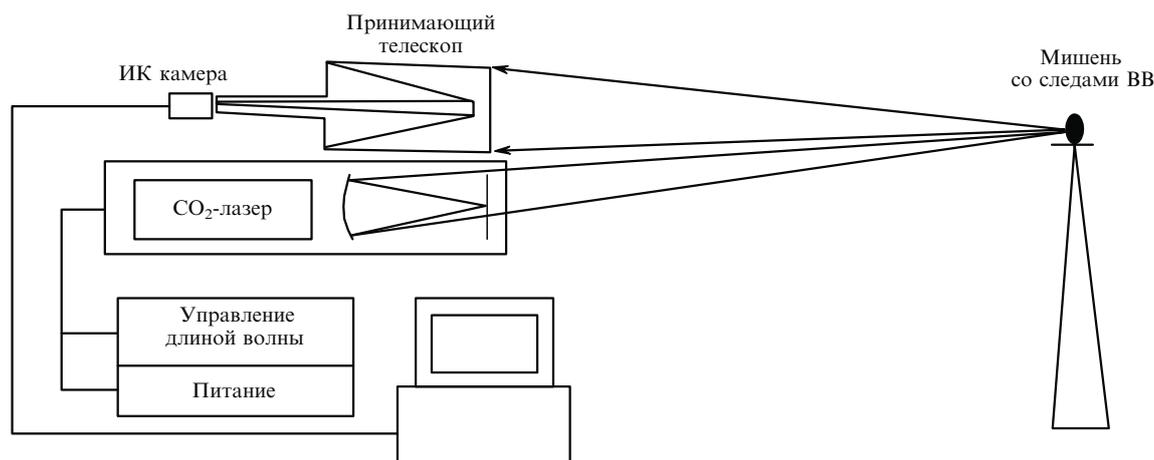


Рис.14. Экспериментальная схема установки ROSE [116].

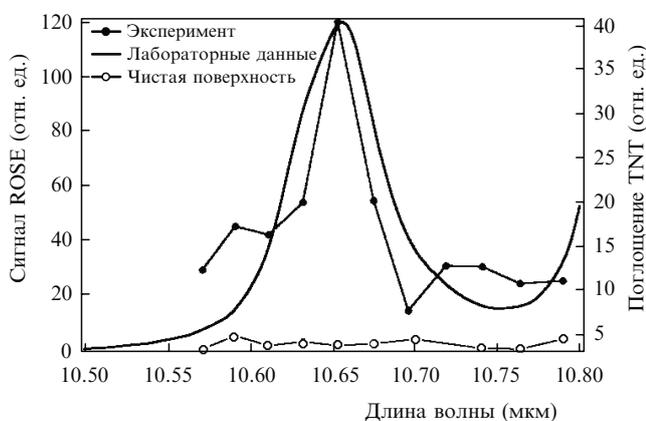


Рис.15. Зависимости регистрируемого сигнала от длины волны лазерного излучения для удаленных на расстояние 150 м образцов, содержащих следы TNT, [116].

Кроме того, авторы [116] считают перспективным применение настоящего метода для обнаружения следов ВВ и их идентификации на одежде людей и принадлежащих им вещах на небольших расстояниях, например в таких объектах, как аэропорты. При этом они не ограничивают применение обсуждаемой технологии только обнаружением следов ВВ. Крайне важным является использование этого метода для поиска наркотических веществ, а также для бесконтактного контроля качества продукции фармацевтической, химической и биологической отраслей промышленности.

8. Заключение

Анализ литературных данных по применению различных методов высокочувствительного standoff детектирования следовых количеств ВВ на поверхности тел методами лазерной фототермической спектроскопии позволяет сделать следующие выводы.

Детектирование частиц ВВ на поверхности тел методами лазерной фототермической спектроскопии является актуальным и перспективным с точки зрения развития новых методов дистанционного обнаружения следовых количеств ВВ, т. к. эти методы удовлетворяют большинству из перечисленных в работе требований, предъявляемых к устройствам standoff обнаружения следов ВВ.

Прогресс в создании новых методов, основанных на использовании фототермического эффекта, связан в первую очередь с применением новой элементной базы: перестраиваемых в среднем ИК диапазоне спектра квантово-каскадных лазеров, а также чувствительных детекторов на основе микроантилеверов и акустических кварцевых резонаторов. Есть все основания полагать, что развитие этой элементной базы, появление новых схемных решений на базе мультиспектрального подхода, а также создание более эффективных алгоритмов распознавания ВВ послужат решающим стимулом для совершенствования фототермической standoff технологии обнаружения следовых количеств ВВ на поверхности тел (10–100 нг) на расстояниях ~100 м и более.

Нужно признать, что разработка рассматриваемой задачи находится лишь в начальной стадии. Как следует из проведенного анализа, существует ряд еще не реализованных технических решений, которые позволят заметно улучшить параметры standoff сенсоров, основанных на фототермическом эффекте. Однако создание сенсора ВВ, обладающего высокими чувствительностью и селективностью, является только одной частью проблемы. Вторая, возможно наиболее сложная, ее часть заключается в практическом воплощении лабораторных исследований в действующий прибор, для чего необходимо проведение многочисленных экспериментов с различными веществами в реальных условиях.

Необходимо также отметить, что определенные перспективы имеет создание комбинированных мобильных систем для standoff анализа, основанных на различных физических принципах. Например, следует ожидать, что совмещение метода ФАС со спектроскопией индуцированного лазерным излучением пробоя повысит селективность анализа в присутствии мешающих компонентов, спектры поглощения которых перекрываются со спектром поглощения детектируемого вещества.

Как отмечалось выше, помимо рассмотренных методов, основанных на фототермическом эффекте, существуют и другие методы лазерной спектроскопии для standoff обнаружения следов ВВ на поверхности тел. В табл.1 приведены сравнительные характеристики основных методов standoff детектирования следов ВВ на поверхности тел и рассмотренных в данной работе методов фототермической спектроскопии. Сравнение важнейших характеристик представленных в табл.1 методов вселяет

Табл.1. Сравнение методов standoff детектирования следов ВВ в виде частиц на поверхности тел.

Метод детектирования	Мощность (энергия) излучения лазера	Предел обнаружения	Расстояние до объекта (м)	Селективность метода	Время измерения (с)	Безопасность для глаз	Литература
LIBS	350 мДж	10–100 нг	45	средняя	~1	опасен	[21]
Raman Spectroscopy	2.5 Вт	10 мкг	30	высокая	~10	– « –	[16]
PF–LIF	0.5 мДж	20 нг (оценка)	10	– « –	~1	безопасен	[19]
Active IR Imaging	< 40 мВт	20 мкг	5	средняя	~1	– « –	[26]
Passive Hyperspectral IR Imaging	–	40 мкг/см ²	50	– « –	~1	– « –	[112]
PAS	100 мВт	~500 нг	20	высокая	~1	– « –	[32, 34]
PDS	< 0.1 мВт	100 нг/см ²	1	– « –	~1	– « –	[33]
Resonant IR PT Imaging	20 мВт	< 100 нг	4	– « –	~1	– « –	[35, 36]
Resonant IR PT Imaging	–	2 мкг (оценка)	150	– « –	~1	опасен	[116]

определенный оптимизм в будущее standoff технологий на основе фототермического эффекта.

9. Литература

- Colton R.J., Russell J.N. *Science*, **299**, 1324 (2003).
- Moore D.S. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2499 (2004).
- Moore D.S. *Sens Imaging*, **8**, 9 (2007).
- Wallin S., Pettersson A., Ostmark H., Hobro A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 259 (2009).
- Existing and Potential Standoff Explosives Techniques* (Washington, DC: Nat. Acad. Press, 2004).
- Ковалев А.В. В кн. 2. *Невзрывающий контроль: Справочник* (М.: Машиностроение, 2005).
- Kaur-Atwal G., O'Connor G., Aksenov A.A., Bosoc-Bintintan V., Thomas C.L.P., Creaser C.S. *Int. J. Ion Mobility Spectr.*, **12**, 1 (2009).
- Clowers B.H., Siems W.F., Hill H.H., Massik S.M. *Anal. Chem.*, **78**, 44 (2006).
- Barry E.F., Grob R.L., Lee R. *Modern Practice of Gas Chromatography* (New York: Wiley-Interscience, 2004).
- Buryakov I.A. *J. Chromatogr. B*, **80**, 75 (2004).
- Steinfeld J.I., Wormhoudt J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 203 (1998).
- Gresham G.L., Davies J.P., Goodrich L.D., Blackwood L.G., Liu B.Y.H., Thimsen D., Yoo S.H., Hallowell S.F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2276**, 34 (1994).
- Parmeter J.E. *Proc. 38th Annual 2004 Int. Carnahan Conf. on Security Technology* (New York: IEEE, 2004, p. 355).
- Fiddler M.N., Begashaw I., Mickens M.A., Collingwood M.S. *Sensors*, **9**, 10447 (2009).
- Munson C.A., Gottfried J.L., De Lucia F.C., McNesby K.L., Miziolek A.W. *Laser-Based Detection Methods for Explosives*. Weapons, Materials. Research Directorate, ARL, Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5066, 2007.
- Gaft M., Nagli L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6739**, 673903 (2007).
- Carter J., Angel M., Lawrence-Snyder M., Scaffidi J., Whipple R., Reynolds J. *Appl. Spectrosc.*, **59**, 769 (2005).
- Li H., Harris A., Xu B., Wresinski P.J., Lozovoy V.V., Dantus M. *Opt. Express*, **16** (8), 5499 (2008).
- Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Rothchild M. *Lincoln Lab. J.*, **17** (2), 21 (2008).
- Phiher C.C., Schmitt R.L., Thorne L.R., Hargis P. Jr., Parmeter J.E., Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185-0782 Livermore, CA 94550 (2006).
- López-Moreno C., Palanco S., Laserna J.J., DeLucia F. Jr., Miziolek A.W., Rose J., Walters R.A., Whitehouse A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 55 (2006).
- De Lucia F.C. Jr., Gottfried J.L., Miziolek A.W. *Opt. Express*, **17**, 419 (2009).
- De Lucia F.C., Samuels A.C., Harmon R.C., Walters R.A., McNesby K.L., LaPointe A., Winkel R.J. Jr., Miziolek F.W. *IEEE Sensors J.*, **5** (4), 681 (2005).
- Gottfried J.L., De Lucia F.C. Jr., Munson C.A., Miziolek A.W. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 283 (2009).
- Hilderbrand J., Herbst J., Wollenstein J., Lambrecht A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7222**, 72220B (2009).
- Fuchs F., Hinkov B., Hugger S., Kaster J.M., Aidam R., Bronner W., Kohlner K., Yang Q., Rademacher S., Degreif K., Schurer F., Schweikert W. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7608**, 760809 (2010).
- Жаров В.П., Летохов В.С. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия* (М.: Наука, 1984).
- Mandelis A., in *Photoacoustic, Photothermal, Photochemical Processes at Surfaces, Thin Films* (New York: Springer-Verlag, 1989).
- Bialkowski S. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (New York: John Wiley, 1996, p. 634).
- Almond D.P., Patel P.M. *Photothermal Science and Techniques* (London: Chapman and Hall, 1996).
- Skvortsov L. *Recent Patents on Engineering*, **3**, 129 (2009).
- Van Neste C.W., Senesac L.R., Thundat T. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 234102 (2008).
- Van Neste C.W., Senesac L.R., Yi D., Thundat T. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 134102 (2008).
- Van Neste C.W., Senesac L.R., Thundat T. *Anal. Chem.*, **81** (5), 1952 (2009).
- Papantonakis M.R., Kendziora C., Furstenberg R., Stepanowski S. V., Rake M., Stepanowski J., McGill R.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7304**, 730418-9 (2009).
- Furstenberg R., Kendziora C., Stepanowski S.V., Stepanowski J., Rake M., Papantonakis M.R., Nguyen V., Hubler G.K., McGill R.A. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 224103 (2008).
- McGill R.A., Kendziora C.A., Furstenberg R., Papantonakis M.R., Horwitz J., Hubler G.K. US Patent Application 12/255, 103; Field Oct. 21, 2008.
- Patel C.K.N. *Europ. Phys. J. Spec. Top.*, **153**, 1 (2008).
- Harren F.J.M., Cotti G., Oomens J., Hekker S.L., in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Chichester: John Wiley&Sons, 2000).
- Nordal P.E., Kanstad S.O. *Phys. Scr.*, **20**, 659 (1979).
- Patel C.K.N., Tam A.C. *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 517 (1981).
- Зверев Г.М., Скворцов Л.А. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **45**, 644 (1981).
- Santos R., Miranda L.C.M. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4194 (1981).
- Mandelis A.J. *Appl. Phys.*, **54**, 3404 (1983).
- Лопаткин В.Н., Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **12**, 339 (1985).
- Loarer T., Greffet J.J. *Appl. Opt.*, **31**, 5350 (1992).
- Скворцов Л.А., Кириллов В.М. *Квантовая электроника*, **37**, 1076 (2007).
- Petric M.W.P. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **42**, 287 (2007).
- http://www.hitran.com.
- Tilden S.B., Denton M.B. *Appl. Spectrosc.*, **39** (6), 1017 (1985).
- Meyer P.L., Sigrist M.W. *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (7), 1779 (1990).
- Webber M.E., Pushkarsky M.J. *Appl. Phys.*, **97**, 113101 (2005).
- Kosterev A.A., Tittel F.K. *IEEE J. Quantum Electron.*, **38** (6), 582 (2002).

54. Saarinen P., Kauppinen J. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 953 (1991).
55. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. *Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газозовых смесей* (М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2003).
56. Степанов Е.В. *Труды ИОФАН*, **61**, 5 (2005).
57. Зырянов П.В., Кузнецов А.И., Степанов Е.В., Глушко А.Н. *Труды ИОФАН*, **61**, 79 (2005).
58. <http://www.alpeslasers.com>.
59. <http://www.daylightsolutions.com>.
60. Repond P., Sigrist M.W. *J. Physique IV*, **4**, C7-523 (1994).
61. Kreuzer L.B., Patel C.K.N. *Science*, **173**, 45 (1971).
62. Patel C.K.N., Burkhardt E.G., Lambert C.A. *Science*, **184**, 1173 (1974).
63. Patel C.K.N., Burkhardt E.G., Lambert C.A., *Science*, **188**, 1111 (1975).
64. Miklos A., Lim C.-H., Hsiang W.-W., Liang G.-C., Kung A.H., Schmohl A., Hess P. *Appl. Opt.*, **41**, 2985 (2002).
65. Van Herpen M.M.J.W., Li S., Bisson S.E., Harren F.J.M. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1157 (2002).
66. Van Herpen M.M.J.W., Ngai A.K.Y., Bisson S.E., Hackstein J.H.P., Woltering E.J., Harren F.J.M. *Appl. Phys. B*, **82**, 665 (2006).
67. Werle P. *Infra-red Phys. Techn.*, **37**, 59 (1996).
68. Nadezhdinskii A.I., Prokhorov A.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1724**, 355 (1992).
69. Webber M.E., Macdonald T., Pushkarsky M.B., Patel C.K.N., Zhao Y., Marcillac N., Mitloehner F.M. *Meas. Sci. Technol.*, **16**, 1547 (2005).
70. Pushkarsky M.B., Weber M.E., Patel C.K.N. *Appl. Phys. B*, **77**, 381 (2003).
71. Webber M.E., Pushkarsky M., Patel C.K.N. *Appl. Opt.*, **42**, 2119 (2009).
72. Wainner R.T., Frish M.B., Laderer M.C., Allen M.G., Green B.D. *Proc. Conf. on Lasers, Electro-Optics Quantum Electronics, Laser Science (CLEO/QELS)* (Baltimore, MD, 2007).
73. Faist J., Capasso F., Sivco D.L., Sirtori C., Hutchinson A.L., Cho A.Y. *Science*, **264** (5158), 553 (1994).
74. Holthoff E., Bender J., Pellegrino P., Fisher A. *Sensors*, **10** (3), 1986 (2010).
75. Maulini R., Beck M., Faist J., Gini E. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (10), 1659 (2004).
76. *Laser Focus World*. PennWell Publications. 2004-04-19.
77. *Laser Focus World*. PennWell Publications. 2006-07-01.
78. Normand E., Howieson I., McCulloch M.T. *Laser Focus World*, **43** (4), 90 (2007).
79. Pushkarsky M.B., Dunaevskiy I.G., Prasanna M., Tsekoun A.G., Go R., Patel C.K.N. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2006 Dec 26; 103(52): 19630-4. Epub 2006 Dec 12.
80. Barnes J.R., Stephenson R.J., Welland M.E., Gerber C., Gimzewski J.K. *Nature*, **372**, 79 (1994).
81. Vashit S.K. *J. Nanotechnol. Online*, **3**, 1 (2007).
82. Krause A.R., van Neste C., Senesac L., Thundat T., Finot E. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094906 (2008).
83. Barnes J.R., Stephenson R.J., Woodburn C.N., O'Shea S.J., Welland M.E., Rayment T., Gimzewski J.K., Gerber C. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 3793 (1994).
84. Lavric N.V., Sepaniak M.J., Datskos P.G. *Rev. Sci. Instr.*, **75** (7), 2229 (2004).
85. Binning G., Quate G.F., Gerber C. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
86. Laurila T., Cattaneo H., Poyhonen T., Koskinen V., Kauppinen J., Hernberg R. *Appl. Phys. B*, **83**, 285 (2006).
87. Bauer C., Willer U., Lewicki R., Pohlkötterl A., Kosterev A., Kosynkin D., Tittel F. K., Schade W. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **157**, 012002 (2009).
88. Senesac L., Thundat T.G. *Materials Today*, **11** (3), 28 (2008).
89. Kosterev A.A., Bakhirkin Y.A., Kurl R.F., Tittel F.K. *Opt. Lett.*, **27**, 1902 (2002).
90. Liu K., Li J., Wang L., Tan T., Zhang W., Gao X., Chen W., Tittel F.K. *Appl. Phys. B*, **94**, 527 (2009).
91. Claspy P.C., Pao Y.-H., Kwong S., Nodov E. *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**, D37 (1975).
92. www.pranalytica.com.
93. Elia A., Lugara P.M., Di Franco C., Spagnolo V. *Sensors*, **9**, 9616 (2009).
94. Sigrist M.W., Bohrean A., Lerber T., Nagel M., Romann A. *Anal. Sci.*, **17**, 511 (2001).
95. Sigrist M.W., Fisher C. *J. Phys. IV*, **125**, 619 (2005).
96. Koskinen V., Fonsen J., Kauppinen J., Kauppinen I. *Vibr. Spectrosc.*, **42**, 239 (2006).
97. Koskinen V., Fonsen J., Roth K., Kauppinen J. *Vibr. Spectrosc.*, **48**, 16 (2008).
98. Kuusela T., Kauppinen J. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **42**, 443 (2007).
99. Miklos A., Pei S.-C., Kung A.H. *Appl. Opt.*, **45**, 2529 (2006).
100. Olmstead M., Amer N., Kohn S., Fournier D., Boccara A. *J. Appl. Phys. A*, **32**, 141 (1983).
101. Jackon B., Amer N. *Phys. Rev. B*, **25**, 5559 (1982).
102. Welsh E., Ristau D. *Appl. Opt.*, **34**, 7239 (1995).
103. Li G., Burggraf L.W., Baker W.P. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1122 (2000).
104. Datskos P.G., Rajic S., Sepaniak M.J., Lavrik N., Tipple C.A., Senesac L.R., Datskou I. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1173 (2001).
105. Datskos P.G., Sepaniak M.J., Tipple C.A., Lavrik N. *Sens. Actuators B*, **76**, 393 (2001).
106. Arakawa E.T., Lavrik N.V., Rajic S., Datskos P.G. *Ultramicroscopy*, **97**, 459 (2003).
107. Arakawa E.T., Lavrik N.V., Datskos P.G. *Appl. Opt.*, **42**, 1757 (2003).
108. Wig A., Arakawa E.T., Passian A., Ferrell T.L., Thundat T. *Sens. Actuators B*, **114**, 206 (2006).
109. Gotoh T., Nonomura S., Hirata S., *Science*, **6**, S34-S37 (1996).
110. Kunii T., Kitao J., Mori K., Yoshida N., Nonomura S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **74**, 415 (2002).
111. Kunii T., Yoshida N., Hori Y., Nonomura S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 3913 (2006).
112. Blake T.A., Kelly J.F., Gallagher N.B., Gassman P.L., Jonson T.J. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 337 (2009).
113. Госсорг Ж. *Инфракрасная термография* (М.: Мир, 1988).
114. Pearson G.N., Harris M., Willets D.V., Tapster P.R., Roberts P.J. *Appl. Opt.*, **36**, 2713 (1997).
115. Скворцов Л.А., Кириллов В.М. *Квантовая электроника*, **36**, 797 (2006).
116. Mukherjee A., Porten S., Patel C.K.N. *Appl. Opt.*, **49**, 2072 (2010).