

# Лазерные методы обнаружения следов взрывчатых веществ на поверхностях удаленных объектов

Л.А.Скворцов

*Кратко рассмотрены основные методы лазерной спектроскопии, используемые для дистанционного обнаружения и идентификации следовых остатков взрывчатых веществ на поверхностях тел, уже прошедшие испытания в реальных или близких к ним условиях. Обсуждаются достоинства и недостатки каждого из методов, приводятся их сравнительные характеристики. Особое внимание уделено рассмотрению перспектив развития и практической реализации представленных технологий, а также обоснованию наиболее предпочтительных областей их применения.*

**Ключевые слова:** лазерная спектроскопия, standoff детектирование, детектирование следов взрывчатых веществ.

	Содержание
1. Введение .....	1
2. Спектральные особенности молекул, принадлежащих к классу ВВ .....	2
3. Спектроскопия индуцированного лазерным излучением пробоя .....	2
4. Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния) .....	4
5. Спектроскопия когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света .....	5
6. Лазерно-индуцированная флуоресценция продуктов фотофрагментации .....	6
7. ИК спектроскопия продуктов лазерной фотофрагментации ВВ .....	7
8. Обсуждение .....	8
9. Выводы .....	10
10. Литература .....	10

## 1. Введение

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

Что касается дистанционного детектирования следовых количеств ВВ, то его проведение в газовой фазе затруднено в силу чрезвычайно низкого давления паров большинства известных ВВ при комнатной температуре [5, 6]. Например, равновесное давление паров при температуре 25°C для TNT (тринитротолуол) составляет  $\sim 1.7 \times 10^{-3}$  Па, а для RDX (гексоген) – около  $4 \times 10^{-6}$  Па [5, 7]. При этом несложные приемы укрытия ВВ путем помещения их, например, в пластиковую упаковку уменьшают

давление паров еще на три порядка [8]. В то же время известно, что большинство ВВ хорошо «прилипают» к материалам с высокой поверхностной энергией, таких, например, как металлы и их окислы, т.е. оказываются сильно связанными с подложкой силами адгезии. Поэтому даже при аккуратном обращении с ВВ трудно избежать переноса их частиц на дверные ручки, обувь, пешеходные дорожки, транспортные средства и т.п. Например, количество ВВ, оставляемых отпечатком пальца на поверхностях предметов, составляет  $\sim 10$  мкг [9]. Для сравнения укажем, что в случае RDX только одно зерно размером 5 мкм и массой  $\sim 90$  пг содержит  $\sim 300$  миллиардов молекул, т.е. столько же, сколько их содержится в газообразном состоянии в 1 л воздуха при нормальных условиях [5]. Таким образом, возможность обнаружения следовых количеств ВВ данного вида путем дистанционного зондирования поверхности исследуемого объекта является вполне реальной. А поскольку избавиться от частиц ВВ, «прилипших» к поверхности, чрезвычайно трудно, то и подход, связанный с дистанционным обнаружением на поверхности предметов остатков ВВ в виде твердых частиц, должен оказаться более продуктивным [10].

В литературе различают два подхода к дистанционному обнаружению ВВ. Это standoff детектирование, когда осуществляющие досмотр лица и оборудование находятся на безопасном расстоянии от места досмотра (10 – 100 м) [6, 11], и remote детектирование [6], когда на безопасном расстоянии находится только оператор. В последнем случае роботизированная платформа с оборудованием рас-

Л.А.Скворцов. Институт криптографии, связи и информатики, Россия, 11760 Москва, Мичуринский просп., 70; e-mail: lskvortsov@gmail.com

Поступила в редакцию 21 сентября 2011, после доработки – 21 октября 2011 г.

полагается в непосредственной близости от подозрительного объекта. Как правило, и в том и в другом случае детектирование происходит бесконтактным образом. В то же время при локальном анализе исследование неизвестного вещества носит контактный либо близкий к нему характер (near contact).

Конечно, из всех подходов к обнаружению следов ВВ standoff детектирование является предпочтительным, но и более сложным в плане практического осуществления [6]. При этом наибольшими возможностями в решении проблемы standoff детектирования и идентификации следов как известных, так и новых типов ВВ, присутствующих на поверхностях тел в многокомпонентной среде, обладают методы лазерной спектроскопии [6, 12]. Существует множество лазерных методов, которые разрабатываются для решения обсуждаемой проблемы. Большинство из них отражено в опубликованных за последнее время обзорных работах [5, 6, 13 – 18].

В настоящей статье мы не будем детально рассматривать многочисленные оригинальные работы, как, например, в [13, 14, 16], где приведена обширная библиография по различным методам дистанционного детектирования ВВ. Мы ограничимся рассмотрением основных, на наш взгляд, лазерных технологий, получивших наибольшее развитие и имеющих перспективы практического использования. Из оригинальных работ мы будем ссылаться на те, которые, по нашему мнению, имеют принципиальное значение для рассматриваемой проблемы, а также на ряд новых работ, не нашедших отражения в упомянутых обзорных статьях. При этом акцент будет сделан на сравнительном анализе достоинств и недостатков представленных в работе методов, на обсуждении достигнутых за последнее время результатов, обосновании возможных областей применения и на рассмотрении перспектив их развития.

Из-за ограниченного объема статьи результаты изложены в сжатой форме, а для более детального ознакомления мы будем отсылать читателей к оригинальным работам, обзорам и монографиям, в которых содержится обширная информация по отдельным аспектам рассматриваемой проблемы.

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

Взрывчатые вещества подразделяют на два класса: содержащие хотя бы одну нитро/нитратную группу и не имеющие ни одной из них. В последнем случае ВВ принадлежат к пероксидам (например, ТАТР – триацетон трипероксид), перхлоратам или азидам. Наиболее широко представлен класс азотсодержащих ВВ (TNT – тринитротолуол, RDX – циклотриметилентринитрамин, PETN – пентаэритритол тетранитрат и др.), в состав которых помимо азота входят водород, углерод и кислород [5, 6]. Общим свойством таких ВВ является существенное превышение содержания в их молекулах азота и кислорода по сравнению с углеродом и водородом [5, 6, 12]. При этом относительное содержание азота в несколько раз больше, чем в обычных материалах, таких, например, как шелк, полиуретан, нейлон и т.п.

Как отмечено выше, молекулы азотсодержащих ВВ включают в себя либо нитро ( $\text{NO}_2$ ), либо нитратные ( $\text{NO}_3$ ) группы. Частоты колебаний этих групп зависят от типа атома, к которому группа присоединена в молекуле

ВВ, а сечение поглощения на этих частотах достаточно велико. Например, типичное пиковое значение сечения поглощения  $\sigma_m$  для валентных колебаний группы  $\text{NO}_2$  в общеизвестных ВВ находится в пределах  $(1 - 10) \times 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$  (для одной молекулы оно составляет  $\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ ) [5].

В УФ и видимом диапазонах спектры поглощения ВВ характеризуются наличием широких полос без каких-либо характерных особенностей. В то же время в средней ИК области, от  $2500 \text{ см}^{-1}$  (4 мкм) до  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$  (9 мкм), колебательно-вращательные спектры поглощения молекул ВВ обладают высокой специфичностью, определяемой их симметрией и химическим составом, что позволяет с достаточной точностью относить отдельные спектральные линии к вполне определенному химическому соединению [19]. Именно в этой области спектра находятся фундаментальные колебательно-вращательные переходы молекул практически всех известных ВВ. Казалось бы, что по этой причине методы ИК лазерной спектроскопии должны представлять наибольший практический интерес для обнаружения и идентификации ВВ. Однако, как будет показано ниже, большинство из обсуждаемых в работе методов построено на принципиально иных подходах. Причиной этого являлось отсутствие в среднем ИК диапазоне спектра перестраиваемых лазерных источников света достаточной мощности. Ситуация изменилась с появлением квантово-каскадных лазеров (ККЛ), в результате чего в последнее время быстро развиваются новые направления дистанционного обнаружения следов ВВ на поверхности объектов с использованием методов ИК лазерной спектроскопии [17, 18].

## 3. Спектроскопия индуцированного лазерным излучением пробоя

Одним из многообещающих методов standoff детектирования ВВ является спектроскопия индуцированного лазерным излучением пробоя (LIBS) [20 – 22]. В отечественной литературе этот метод чаще называют лазерно-искровой эмиссионной спектроскопией [23, 24]. LIBS представляет собой аналитический метод определения элементного состава вещества, основанный на регистрации эмиссионного спектра лазерной плазмы [20 – 24]. Излучение лазерной плазмы содержит информацию об элементах, входящих в состав материала, поскольку атомы и ионы каждого элемента имеют определенный набор характеристических эмиссионных линий. Детектируемое с помощью спектрографа излучение позволяет не только определить элементный состав вещества, но и идентифицировать его с помощью специальных алгоритмов [25 – 27].

На рис.1 представлена схема детектирования ВВ с использованием standoff LIBS системы. Лазерное излучение с помощью линзы фокусируется на поверхность исследуемого образца в пятно диаметром, как правило, менее 0.1 см. Это приводит к удалению с нее небольшого количества вещества (лазерная абляция) и к последующему формированию над поверхностью плазменного факела. Излучаемый плазмой свет собирается специальной оптикой и фокусируется в оптическое волокно, состыкованное со спектрографом, с помощью которого регистрируется характерный спектр с высоким разрешением. Персональный компьютер анализирует спектр и представляет результаты на экране монитора.

Сложная эволюция лазерной плазмы требует при регистрации сигнала выбора соответствующих временных

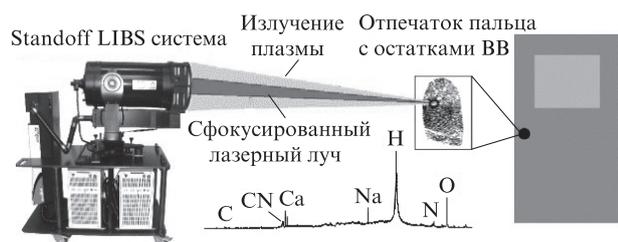


Рис.1. Схема детектирования ВВ с помощью standoff LIBS системы [26].

рамок, соблюдение которых необходимо для уменьшения влияния непрерывного фона и выделения спектральных линий достаточной интенсивности. В современных LIBS устройствах для этой цели используют систему регистрации на основе ПЗС-линейки с усилителем яркости, работающим в режиме стробирования. При этом помимо усиления сигнала обеспечиваются необходимые время задержки начала измерений эмиссионного спектра по отношению к началу лазерного импульса и длительность самого процесса измерений (ширина строб-импульса). Выбор оптимальных временных условий регистрации сигнала представляется важным и для уменьшения влияния спектральных помех со стороны посторонних элементов, наблюдаемых на тех же или близких длинах волн, но в различные интервалы времени [23, 27].

Как было отмечено выше, общим свойством ВВ является существенное превышение содержания в их молекулах азота и кислорода по сравнению с углеродом и водородом, поэтому, определяя количество азота и кислорода в образце относительно других элементов, можно установить, принадлежит ли химическое соединение к ВВ [28]. Однако здесь возникают трудности. Присутствие атмосферного кислорода и азота в лазерно-индуцированной плазме усложняет распознавание ВВ, т. к. оказывает заметное влияние на их эмиссионный спектр [29]. Уменьшение такого влияния крайне важно для определения стехиометрического состава исследуемого вещества, т. е. действительного количества кислорода и азота по отношению к водороду и углероду, содержащихся в LIBS спектрах. Относительно недавно были продемонстрированы возможности метода LIBS, в котором мишень, содержащая следы ВВ, подвергается последовательному воздействию двух лазерных импульсов [30, 31]. Такой режим облучения приводит не только к существенному уменьшению влияния на эмиссионный спектр плазмы атмосферного кислорода и азота, но и к заметному возрастанию регистрируемого сигнала.

Важную роль в процессе формирования эрозионного факела на стадии как взаимодействия излучения с поверхностью мишени, так и поглощения его в плазме играет длина волны лазерного излучения. Несмотря на то что ВВ наиболее сильно поглощают в УФ области спектра (электронные переходы), лучшее отношение сигнал/шум было достигнуто в ближнем ИК диапазоне [32], т. к. в этом случае плазма разогревается с большей эффективностью (коэффициент обратнотормозного поглощения излучения в лазерной плазме пропорционален кубу длины волны излучения). Вероятно, по этой причине большинство существующих standoff LIBS систем работает на длине волны 1064 нм (основная гармоника излучения YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера) [27]. В немалой степени этому способ-

ствуют также высокое оптическое качество и доступность оптических элементов и узлов YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера.

В технологии LIBS измерения обычно проводят с использованием излучения наносекундных лазеров. В то же время для различных приложений LIBS были изучены особенности воздействия лазерного излучения с длительностью импульса вплоть до фемтосекундных значений ( $10^{-12} - 10^{-15}$  с). К настоящему времени имеется лишь небольшое число работ, посвященных детектированию ВВ с помощью LIBS в фемтосекундном диапазоне длительностей импульсов [33 – 35]. При этом авторы отмечают, что, кроме минимального разрушения подложки, никаких других существенных преимуществ по сравнению с наносекундным режимом генерации (например, уменьшение фонового излучения и влияния внешней среды на эмиссионный спектр плазмы) ими обнаружено не было.

Применение фемтосекундных импульсов не ограничивается традиционными схемами LIBS обнаружения ВВ. Созданная в последнее время техника (Remote Filament-Induced Breakdown Spectroscopy, R-LIBS) основана на применении так называемой филаментации. Нити в канале излучения появляются в результате динамического равновесия между такими явлениями, как самофокусировка Керра и дефокусирующее действие плазмы, полученной в результате многофотонной или туннельной ионизации молекул воздуха при распространении в нем сверхкоротких лазерных импульсов [36]. В работах [37, 38] продемонстрирован дистанционный R-LIBS анализ металлических образцов (медь, алюминий и сталь) с применением лазеров ИК диапазона на расстоянии до 90 м. Показано, что в режиме филаментации индуцированные фемтосекундными импульсами спектры являются более «чистыми» (не зависят от окружающего газа), чем полученные при использовании классической схемы standoff LIBS анализа.

Что касается применения R-LIBS технологии для обнаружения ВВ, то пока известно всего лишь несколько работ, в которых рассматривался этот вопрос [39, 40]. В одной из них [39] авторы применили рассматриваемую технологию для дистанционного детектирования остатков DNT (динитротолуол) и перхлората аммония при облучении мишени лазерным излучением УФ (266 нм) и ИК (795 нм) диапазонов спектра. Расстояние до мишени составляло при этом ~3 м. В работе [40] проводились эксперименты на тонких пленках из органических материалов, результаты которых также свидетельствуют о возможности применения R-LIBS технологии для дистанционного обнаружения веществ органического происхождения. По мнению авторов, основное преимущество R-LIBS технологии состоит в том, что в зависимости от профиля лазерного пучка фемтосекундная филаментация может быть сформирована в атмосфере на протяжении больших расстояний (до нескольких километров), и в этом случае не требуется использовать фокусирующую оптику.

Тем не менее говорить о практическом использовании этой технологии для standoff детектирования ВВ пока преждевременно, т. к. сам метод находится на начальной стадии разработки. Подробный обзор технологии R-LIBS, в котором рассматриваются возможные области ее применения и перспективы развития, представлен в [41].

Основными достоинствами LIBS технологии, на наш взгляд, являются ее относительно высокая чувствительность по сравнению с другими методами лазерной спектроскопии, простота конструкции аналитической систе-

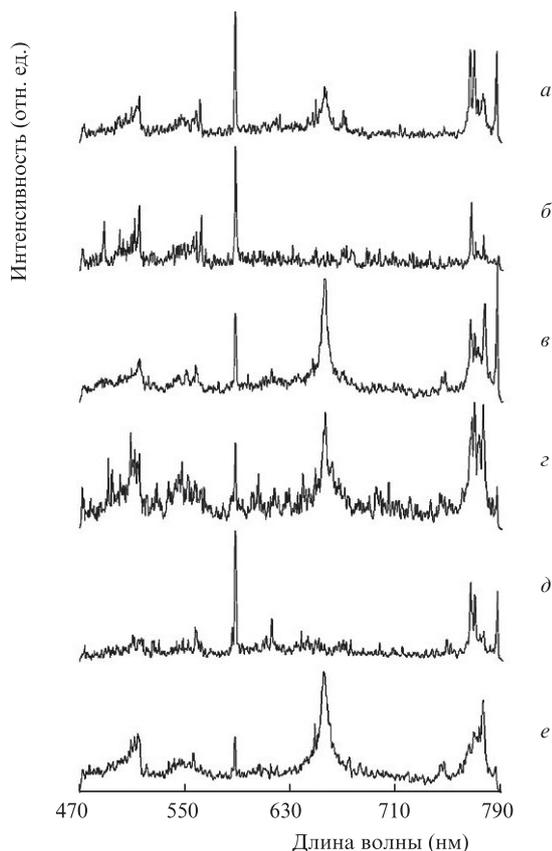


Рис.2. LIBS спектр, полученный с расстояния 30 м при воздействии одного лазерного импульса на ацетон (*a*), отпечаток пальца (*b*), раствор TNT (100 ppm) (*в*), отпечаток пальца, содержащий следы TNT (*г*), чистую подложку (*д*), отпечаток пальца, содержащий следы C4 (*е*) [42].

мы, доступность элементной базы, глубокая проработка физических и технических особенностей метода, а также алгоритмов распознавания ВВ в многокомпонентных смесях по их элементному составу. Подтверждением сказанному служат представленные на рис.2 спектры ряда ВВ, полученные в полевых условиях с расстояния 30 м с помощью мобильной LIBS системы [42]. Возможности LIBS технологии, области ее применения и перспективы развития подробно рассматриваются в [43]. В этой же работе демонстрируются прототипы переносных портативных систем и мобильных standoff LIBS установок (рис.3), предназначенных для обнаружения и распознавания остатков ВВ на поверхностях объектов с расстояния более 100 м.

В то же время нельзя не отметить и ряд недостатков, присущих этому методу. Во-первых, он носит разрушающий характер, что делает невозможным его применение для досмотра физических лиц и транспортных средств. Во-вторых, т.к. для создания плазмы лазерное излучение обычно фокусируется в малую область пространства, возникают серьезные проблемы для применения standoff LIBS технологии при досмотре реальных объектов большой ( $\sim 1 \text{ м}^2$ ) площади. Кроме того, существующие LIBS устройства работают, как правило, на длине волны 1064 нм [27], что делает этот метод небезопасным для глаз, а работа в видимом диапазоне (532 нм) лишает его фактора скрытности. И наконец, метод чувствителен к внешним помехам в виде химических загрязнений, которые способствуют изменению пропорции между атомами азота и кислорода в исследуемом веществе.



Рис.3. Мобильная standoff LIBS система [43].

#### 4. Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния)

Рамановская спектроскопия является мощным аналитическим способом исследования спектров молекул, связанных с колебательно-вращательными переходами. Поскольку эти переходы специфичны для каждой из молекулярных структур, то рамановские спектры неупруго рассеянного излучения представляют собой характерные для каждого химического соединения «отпечатки», подчеркивающие их индивидуальность. В классическом представлении возникновение рамановского спектра можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента молекулы колебаниями ядер атомов, входящих в ее состав, при облучении вещества монохроматическим ультрафиолетовым или видимым излучением [44].

К основным достоинствам метода рамановской спектроскопии следует отнести его неразрушающий характер и высокую селективность. Главные экспериментальные трудности, возникающие при регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР), связаны с очень малой интенсивностью рассеянного излучения. Для наиболее сильных линий КР она составляет  $10^{-5} - 10^{-6}$  интенсивности возбуждающей линии, а слабые линии могут иметь интенсивность еще на несколько порядков меньше (сечение рассеяния  $\sim 10^{-30} \text{ см}^2$  при  $\lambda = 532 \text{ нм}$  [45]). Для сравнения заметим, что интенсивность упругорассеянной рэлеевской компоненты составляет  $\sim 10^{-3}$  интенсивности падающего на рассеивающую среду излучения. Кроме того, рассеянный свет излучается в угол  $4\pi \text{ ср}$ , что приводит к значительным потерям при его сборе. Малая вероятность процесса КР делает его наблюдение даже в конденсированных средах достаточно сложной технической задачей, требующей привлечения современных лазеров, чувствительных систем регистрации рассеянного излучения и эффективных устройств для его сбора. Поэтому рамановский спектрометр обычно работает в режиме накопления сигнала, что в большинстве случаев не позволяет проводить измерения в масштабе реального времени. Кроме того, слабый

сигнал КР делает этот метод чувствительным к внешней световой засветке и излучению от самого объекта исследований и других химических соединений, находящихся в его окружении [46, 47]. Чтобы уменьшить влияние перечисленных факторов, в качестве детектора излучения обычно используется ПЗС-линейка с усилителем яркости, работающим в режиме стробирования.

Несмотря на отмеченные недостатки, в последнее время важным приложением метода стала область, связанная с дистанционным обнаружением и идентификацией массивных образцов ВВ [45, 48 – 58], что в немалой степени обусловлено созданием портативных рамановских спектрометров высокого разрешения, в которых собранное телескопом рассеянное излучение доставляется к спектрографу с помощью оптоволоконка. Это позволило не только уменьшить габариты спектрометров, но и сделать конструкцию настолько надежной, чтобы обеспечить возможность их применения в полевых условиях (рис.4) [59].

Поскольку сигнал рамановского рассеяния обратно пропорционален четвертой степени длины волны падающего на объект лазерного излучения, то для достижения его наибольшего значения длина волны лазерного излучения должна находиться в УФ диапазоне [45]. Этот рост еще более значителен при резонансном воздействии излучения на молекулы в области глубокого УФ. Так, в работе [56] показано, что сечение рамановского рассеяния на длине волны излучения 229 нм для исследованных ВВ превышает его значение в видимой области спектра примерно на три порядка. Это позволяет авторам рассматривать глубокий УФ диапазон как наиболее перспективный для standoff детектирования ВВ. Другое преимущество работы в УФ диапазоне связано с существенно меньшим влиянием паразитной флуоресценции. Обычно при длинах волн лазерного излучения короче 250 нм ее влияние не проявляется [52, 59]. Проблема, связанная с влиянием дневного света (внешней засветки), также не возникает, когда измерения проводятся при воздействии на объект излучения с длиной волны короче 300 нм. Как известно, в этой спектральной области озоновый слой практически полностью поглощает солнечное излучение.

В то же время в большинстве портативных standoff рамановских спектрометров используется вторая гармоника (532 нм) излучения лазера на алюмоиттриевом гранате. По-видимому, авторы в этом случае руководствуются скорее практическими соображениями [58]. Действительно, длина волны 532 нм попадает в видимую область

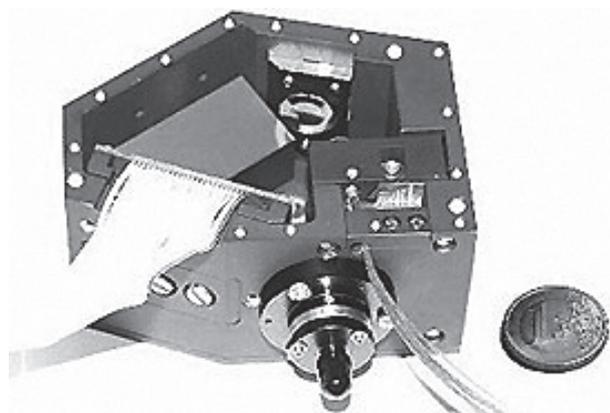


Рис.4. Портативный рамановский спектрограф высокого разрешения [59].

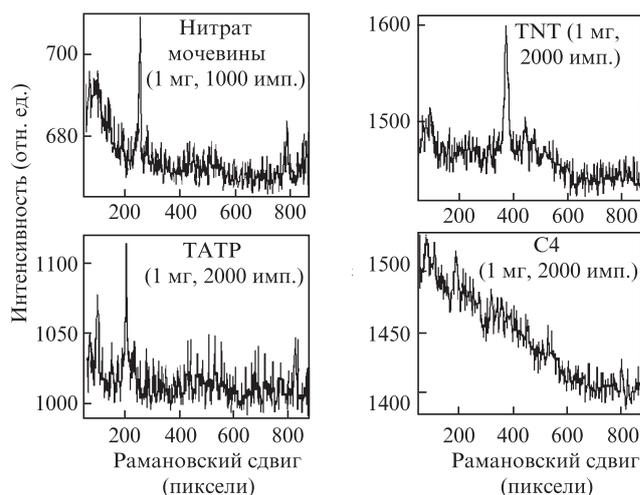


Рис.5. Standoff спектры рамановского сигнала (расстояние до мишени 30 м, длина волны лазерного излучения 532 нм) [51].

спектра, для которой оптические детали и узлы являются наиболее доступными, что делает конструкцию спектрометра простой и надежной в работе. Применение же импульсных лазеров в рамановских спектрометрах с функцией сканирования сигнала позволяет свести к минимуму влияние внешнего шума на результат измерений даже в дневное время. В качестве примера на рис.5 представлены характерные рамановские спектры ряда ВВ, полученные с помощью портативного рамановского спектрометра, расположенного на расстоянии ~30 м от объекта [45].

По всей видимости, отсутствие недорогих и компактных лазерных источников излучения достаточной мощности в области глубокого УФ ( $\lambda < 250$  нм) является основным фактором, сдерживающим создание портативных рамановских спектрометров, работающих в оптимальном для них спектральном диапазоне.

## 5. Спектроскопия когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света

Метод когерентного антистоксова рассеяния света (CARS) представляет собой современный аналитический метод изучения структуры и строения вещества по спектру рассеянного света и имеет ряд существенных преимуществ по сравнению со спонтанным комбинационным (рамановским) рассеянием [44]. Можно сказать, что CARS является нелинейно-оптическим аналогом рамановской спектроскопии. Идея метода основана на представлении о фазировании молекулярных колебаний в поле резонансной бигармонической накачки и о последующем когерентном рассеянии на них пробной волны [60]. Эффективность обмена энергией между взаимодействующими волнами, как при всяком резонансе, зависит от фазовых соотношений между ними. Поэтому интенсивность рассеянной волны будет максимальной только в определенных направлениях, вдоль которых выполняются условия синхронизма. Однако требования к «выставлению» лазерных пучков в ряде случаев оказываются не столь жесткими. Используя острую фокусировку излучения в фокальный объем длиной  $l_{\text{foc}} \ll l_{\text{cog}} = 2\pi/\Delta k$ , можно скомпенсировать фазовую расстройку  $\Delta k$ , т. е. получить столь же интенсивный сигнал CARS, как и в случае точного фазового синхронизма [60].

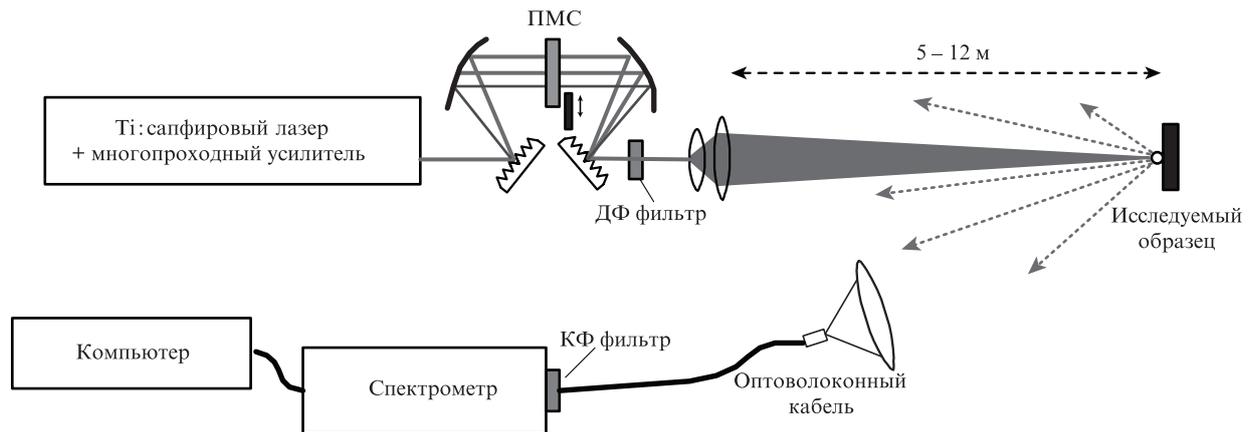


Рис.6. Схема однолучевой экспериментальной установки CARS (30 фс, 1 кГц): ПМС – пространственный модулятор света; ДФ и КФ – длинноволновый и коротковолновый отсекающие фильтры) [62].

Остатки ВВ на поверхностях тел имеют вид образований, толщина которых  $h$  обычно не превышает 1 мм. Поэтому для них практически всегда выполняется условие  $h \ll l_{\text{coh}} = 2\pi/\Delta k$ . Это делает возможным применение CARS для standoff обнаружения остатков ВВ на поверхностях тел при реализации коллинеарной схемы взаимодействия волн. Регистрируемый в этом случае обратный сигнал рассеяния обусловлен отражением от поверхности подложки антистоксовой волны и поэтому находится в спектральном диапазоне, свободном от засветок возбуждающего излучения и паразитных некогерентных эффектов типа люминесценции [61]. Высокая степень коллимированности пучка когерентно-рассеянного излучения также способствует эффективному выделению полезного сигнала на фоне некогерентных засветок и помех. При этом применение лазеров с узкой полосой генерации позволяет достичь высокого спектрального разрешения полос КР. Рассеяние на согласованных по фазе когерентно-возбужденных колебаниях приводит к значительному росту сигнала, который существенно превышает интенсивность рамановского рассеяния – от 25 раз для НМХ (циклотетраметилтетранитрамин, или октоген) до 250 раз для РЕТН [61]. В свою очередь устранение влияния нерезонансной компоненты позволяет получить спектры CARS, содержащие все характерные особенности, наблюдаемые в спонтанном КР. Аппроксимируя полученные результаты, авторы [61] оценили дальность обнаружения следов ВВ, которая при энергии лазерных импульсов  $\sim 10$  мДж для разных веществ составила от 8 м (НМХ) до 20 м (РЕТН).

В работах [62 – 64] предпринята попытка расширить возможности метода за счет применения лазерного излучения в фемтосекундном диапазоне длительностей импульсов. При этом использовалась так называемая однолучевая техника CARS [65], когда широкополосный ультракороткий лазерный импульс одновременно является широкополосной накачкой и стоксовой компонентой, а узкополосная часть этого же импульса, находящаяся по отношению к первым двум в противофазе, служит пробным импульсом и определяет спектральное разрешение метода, составляющее менее  $1 \text{ см}^{-1}$  (рис.6). Такая техника автоматически обеспечивает пространственное перекрытие пучков излучения накачки, пробной волны и стоксовой компоненты и применима для исследования тонких слоев вещества ( $\sim 1$  мм) на подложках. В упомянутых работах продемонстрирована возможность standoff детек-

тирования следовых количеств ВВ в твердом состоянии ( $\text{KNO}_3$ , RDX) на расстоянии до 12 м при регистрации излучения, рассеянного в обратном направлении. По утверждению авторов [62–65], фемтосекундная CARS обладает большей эффективностью по сравнению с традиционной, что позволяет уменьшить интенсивность лазерного излучения на мишени и способствует проведению неразрушающего зондирования образцов. В этих же работах рассматриваются возможные пути развития фемтосекундной CARS. Так, в [64] прогнозируется возможность обнаружения остатков ВВ ( $\sim \text{мкг}$ ) на расстоянии 50 – 100 м при увеличении энергии в лазерном импульсе до 100 мкДж (в 10 раз по сравнению с достигнутым в работе значением), использовании более эффективной собирающей рассеянное излучение оптики, а также применении охлаждаемого фотоэлектронного умножителя, работающего в режиме счета фотонов. Предлагается и совместное использование LIBS и CARS методов, позволяющих измерять независимые характеристики ВВ (так называемые ортогональные технологии), что, по мнению авторов, приводит к существенному снижению вероятности ложной тревоги [6].

Из сказанного следует, что технология CARS имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению со спонтанным рамановским рассеянием. Однако пока она является сложной в плане технической реализации, а следовательно, дорогостоящей, что делает проблематичным ее использование в портативных устройствах массового применения, предназначенных, например, для standoff детектирования следовых остатков ВВ при досмотре физических лиц и транспортных средств.

## 6. Лазерно-индуцированная флуоресценция продуктов фотофрагментации

Крупные структурные образования, к которым относятся молекулы большинства ВВ, имеют, как правило, слабые и плохо разрешаемые переходы в УФ и видимой областях спектра, что препятствует их обнаружению спектроскопическими методами. В то же время небольшие молекулы, например состоящие из двух или трех атомов, в своем большинстве характеризуются сильными и хорошо разрешаемыми переходами. Это наводит на мысль о возможности косвенного детектирования ВВ, когда их крупные молекулы сначала подвергаются разложению на

характерные мелкие фрагменты, наличие которых определяется спектроскопическими методами.

Лазерно-индуцированная флуоресценция продуктов фотофрагментации (фотодиссоциации) PF-LIF (PD-LIF) представляет собой относительно новую технику, в которой используется разложение (диссоциация) многоатомных молекул на характерные фрагменты [66 – 71]. В отличие от метода LIBS, когда в процессе диссоциации сложных молекул образуются атомы и ионы, продуктами диссоциации в методе PF-LIF являются фрагменты двух- и трехатомных молекул. В связи с этим мощность лазерного излучения в PF-LIF существенно меньше, чем в LIBS.

Суть рассматриваемого метода состоит в следующем [66, 68]. Как известно, молекулы большинства взрывчатых веществ содержат характерные функциональные группы, одной из которых является  $\text{NO}_2$ . При воздействии лазерного излучения УФ диапазона на такие ВВ происходит их фотофрагментация, в результате чего появляются свободные группы  $\text{NO}_2$ , т.к. они имеют наименьшую энергию связи. Затем молекулы  $\text{NO}_2$  быстро диссоциируют на атомарный кислород и группы  $\text{NO}$ , которые переходят в возбужденное состояние под действием УФ излучения. Поскольку молекулы ВВ имеют широкую полосу поглощения в УФ области спектра, это позволяет использовать один и тот же источник излучения для их фрагментации и возбуждения молекул  $\text{NO}$ . В свою очередь детектирование молекул  $\text{NO}$  осуществляется путем регистрации лазерно-индуцированной флуоресценции (рис.7).

Оксид азота  $\text{NO}$  может содержаться и в загрязненном воздухе. Однако имеет место существенное различие между молекулами  $\text{NO}$ , содержащимися в воздухе в виде загрязнений, и молекулами, полученными в результате диссоциации фрагментов  $\text{NO}_2$ . Если практически все содержащиеся в атмосфере молекулы окиси азота находятся в основном энергетическом состоянии, заметная часть этих же молекул, представляющих собой продукт фотодиссоциации ВВ, вначале пребывает в колебательно-возбужденном состоянии ( $\sim 30\%$  в случае молекул TNT). Это различие является чрезвычайно важным, т.к. позволяет отличить загрязненный воздух от воздуха, содержащего следы ВВ. Поскольку начальное состояние части этих молекул было колебательно-возбужденным, их флуоресценция наблюдается на меньшей длине волны, чем длина волны возбуждающего лазерного излучения. Все это свидетельствует о том, что рассматриваемый процесс отличается от рассеяния или традиционной флуоресценции, пред-

ставляющих собой однофотонные процессы, в результате которых появляются кванты света с энергией, равной энергии вызывающего их фотона или меньшей.

Таким образом, высокая избирательность (специфичность) рассматриваемой техники детектирования обусловлена наличием в спектре флуоресценции характерных длин волн, которые определяются с высокой точностью. Тот факт, что сигнал регистрируется на более короткой длине волны, чем длина волны лазерного излучения, имеет решающее значение для минимизации возможных оптических помех. Другим достоинством метода является относительно сильный сигнал флуоресценции, который может быть получен путем использования лазерного УФ излучения с мощностью, находящейся в безопасном для глаз диапазоне значений. Так, согласно оценке, эффективное сечение всего процесса PF-LIF для одной молекулы в случае TNT составляет  $\sim 4 \times 10^{-23} \text{ см}^2$ , что в  $\sim 4 \times 10^4$  раз больше сечения рамановского рассеяния в УФ диапазоне спектра (для  $\lambda = 248 \text{ нм}$ ) [68].

В качестве примера на рис.8 представлены результаты измерения сигнала флуоресценции на длине волны 226 нм от DNT, TNT, C4 (известен как пластид с активным компонентом RDX) и PETN в зависимости от длины волны излучения накачки с плотностью энергии  $10 \text{ мДж/см}^2$  [68]. Каждая точка на кривых получена путем усреднения по шести измерениям (импульсам). Видно, что все образцы ВВ демонстрируют структуру, состоящую из многих пиков с максимальным сигналом при длине волны возбуждающего излучения 236.2 нм и соответствующую переходу  $X^2\Pi (v'' = 1) \rightarrow A^2\Sigma^+ (v' = 0)$ . По мнению авторов [68], в этом случае достигается большее отношение сигнал/шум, чем при возбуждении молекул  $\text{NO}$  со второго колебательного уровня основного электронного состояния ( $\lambda \sim 248 \text{ нм}$ ), что имело место в работах [66, 67].

В то же время метод PF-LIF обладает и принципиальным недостатком, т.к. он применим для детектирования только азотсодержащих ВВ, не делая при этом различия между ними. Другим недостатком метода является необходимость использования перестраиваемых в УФ диапазоне спектра источников лазерного излучения с достаточно высокими энергетическими параметрами. Как правило, такими источниками служат перестраиваемые параметрические генераторы света [68 – 70] или эксимерные  $\text{Krf}$ -лазеры [66, 67], которые являются достаточно сложными, громоздкими и дорогостоящими для того, чтобы использовать их в портативных сенсорных устройствах массового применения.

## 7. ИК спектроскопия продуктов лазерной фотофрагментации ВВ

Процесс обнаружения ВВ с помощью этого метода (MIR-PF) состоит в следующем [72 – 75, 77]. При воздействии на объект импульсного лазерного излучения происходит нагрев остатков ВВ и их разложение на характерные фрагменты, которые десорбируются с поверхности и переходят в газовую фазу. При этом, как показали исследования, проведенные с разными ВВ, для получения их фрагментов лучше подходит безопасное для глаз излучение с длиной волны около 1.5 мкм [73]. В процессе лазерной фрагментации ВВ в непосредственной близости от поверхности образца образуется «облако» из молекул  $\text{NO}_x$ , детектирование которых осуществляется с помощью методов ИК спектроскопии. С этой целью продукты раз-

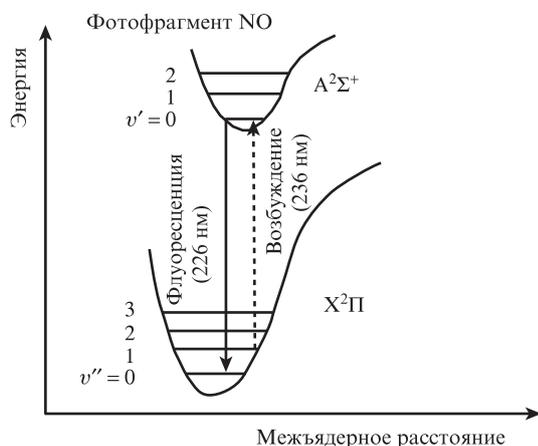


Рис.7. Схема получения сигнала PF-LIF [68].

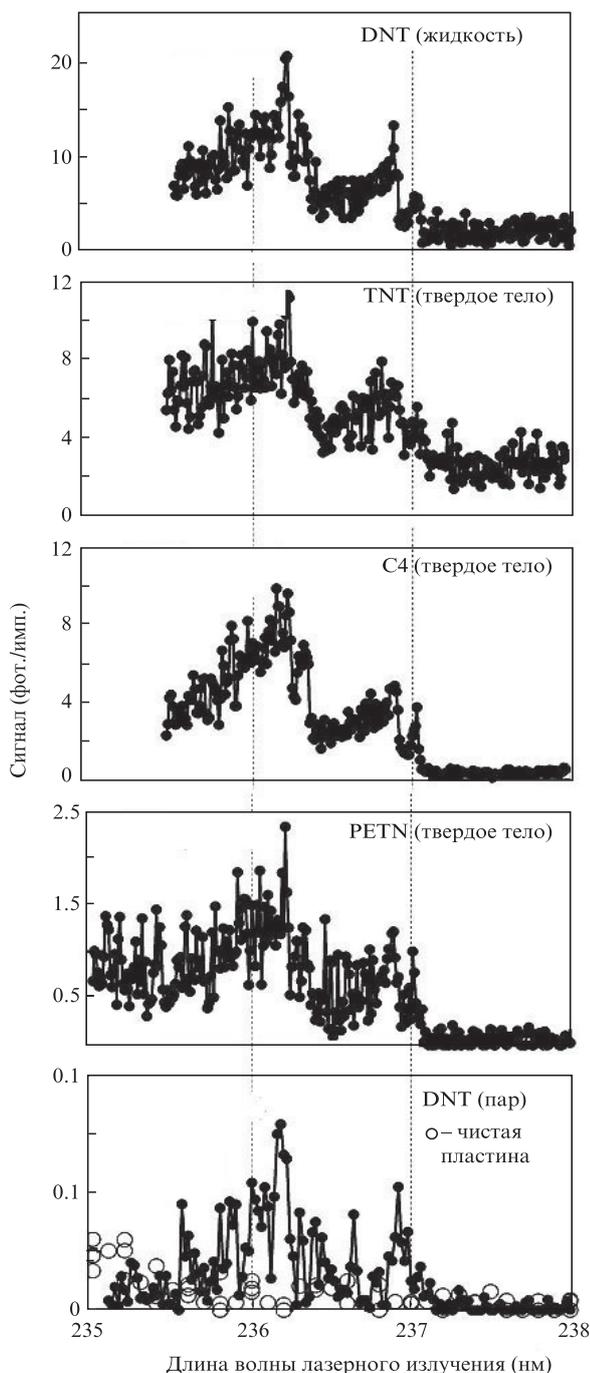


Рис.8. Сигналы PF-LIF на длине волны 226 нм для различных ВВ [69].

ложения ВВ подвергаются синхронному воздействию излучения другого лазера, например перестраиваемого ККЛ. Область перестройки ККЛ включает в себя характерные полосы поглощения молекул  $\text{NO}_x$  в среднем ИК диапазоне. Сигнал в виде отраженного (рассеянного) излучения регистрируется с помощью ИК камеры (рис.9). Для идентификации ВВ, как правило, используют базу данных HITRAN [76], содержащую наиболее полную информацию о молекулярных спектрах, с которыми проводится сравнение.

Важно отметить, что при исследовании чистой алюминиевой поверхности никакого излучения от групп  $\text{NO}_x$  из окружающего воздуха не наблюдалось [72]. Поэтому был сделан вывод о том, что отношение концентраций  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  может служить критерием, свидетельствующим

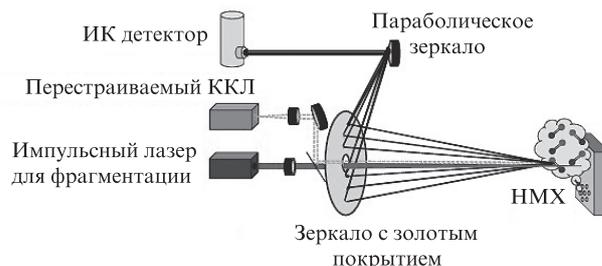


Рис.9. Схема детектирования ВВ с помощью standoff MIR-PF системы [72].

о принадлежности исследуемых веществ к взрывоопасным. В этой же работе была продемонстрирована возможность применения обсуждаемого метода для standoff обнаружения остатков НМХ на металлической поверхности с расстояния 5 м. При этом авторы [72] прогнозируют возможность их детектирования на расстоянии 20 м при условии улучшения параметров оптической системы, принимающей рассеянное объектом исследования излучение.

Однако необходимо отметить, что техника MIR-PF (так же как и PF-LIF) может детектировать только азотсодержащие ВВ. В то же время, как показано в [77], детектирование ВВ, принадлежащих к классу пероксидов, таких, например, как всем известный ТАТР, возможно за счет прямого применения ИК спектроскопии при использовании перестраиваемых ККЛ, т. к. этот класс ВВ характеризуется высоким давлением паров ( $\sim 7$  Па при  $25^\circ\text{C}$ ; для сравнения:  $\text{TNT} - 4.2 \times 10^{-4}$  Па [14]). Техника MIR-PF, в отличие от PF-LIF, не требует применения перестраиваемых в УФ диапазоне лазеров, что достигается ценой включения в схему двух лазеров. Тем не менее современные лазерные технологии позволяют реализовать компактный вариант системы MIR-PF с диапазоном действия 10 м и более. При этом устранение влияния интерференентов для MIR-PF является приоритетной задачей, еще требующей решения [77].

## 8. Обсуждение

В настоящем обзоре кратко рассмотрены основные методы лазерной спектроскопии, которые разрабатываются для standoff обнаружения и идентификации твердых остатков ВВ на поверхностях тел. Некоторые из них (LIBS, Raman Spectroscopy) воплощены в экспериментальных приборных разработках и испытаны в реальных полевых условиях. В этом смысле их можно рассматривать в качестве наиболее продвинутых технологий. В то же время нельзя не отметить ряд новых методов, например Active Spectral Imaging (активное формирование спектральных изображений), которые представляют собой перспективное направление дистанционного зондирования поверхностей тел на предмет обнаружения остатков ВВ [17, 18, 78 – 81].

В табл.1 приведены сравнительные характеристики лазерных методов standoff детектирования следовых остатков ВВ на поверхностях тел, которые, на наш взгляд, имеют наибольшие шансы появиться в виде приборных разработок уже в ближайшем будущем. Представленные данные суммируют результаты анализа, проведенного в настоящей работе, а также в [17, 18], и позволяют сделать некоторые обобщения. Составляя таблицу, мы исходили

Табл. 1. Сравнение лазерных методов standoff детектирования следов ВВ (~10 мкг/см<sup>2</sup>) в виде частиц на поверхностях тел.

Метод детектирования	Достигнутая дистанция обнаружения (м)	Прогнозируемая дистанция обнаружения (м)	Селективность метода	Безопасность для глаз	Литература
LIBS	45	> 100	средняя	нет	[42, 43]
PF-LIF	2.5	25	высокая (азотсодержащие ВВ)	да	[67, 69]
MIR-PF	5	20	высокая (азотсодержащие ВВ)	да	[72, 76]
CARS	12	50 – 100	высокая	нет	[64]
Active Spectral Imaging	~1	10 – 20	высокая	да	[79]

из критерия обнаружения ВВ, равного ~10 мкг/см<sup>2</sup>, что примерно соответствует количеству ВВ, оставляемых на поверхности отпечатком пальца [9].

В табл. 1 отсутствует метод рамановской спектроскопии, т. к. даже в перспективе не видно реальных путей, позволяющих приблизить эту технику к требованиям, предъявляемым к standoff технологиям для обнаружения следовых остатков ВВ на поверхностях тел [6]. Возможности standoff рамановских спектрометров напрямую связаны с созданием лазеров, излучающих в глубоком УФ диапазоне спектра, и с увеличением их мощности (энергии) при одновременном уменьшении габаритов. Однако и в этом случае трудно ожидать создания полноценных standoff устройств, работающих в режиме реального времени и предназначенных для обнаружения следовых остатков ВВ на поверхностях тел [14]. В то же время компактные рамановские системы могут представлять интерес и с точки зрения специальных задач дистанционного обнаружения следовых остатков ВВ, для которых время анализа не имеет существенного значения. По всей видимости, спектроскопия рамановского рассеяния, обладая высокой селективностью, наилучшим образом подходит для standoff детектирования массивных образцов ВВ, которое возможно на значительных (более 50 м) расстояниях в режиме, близком к режиму реального времени, а также для дистанционного анализа жидкостей, находящихся в пластиковых или стеклянных емкостях [51, 55]. Определенный интерес представляет и создание комбинированных систем для standoff анализа, основанных на различных физических принципах. Например, следует ожидать, что совмещение технологии LIBS с рамановской спектроскопией повысит селективность анализа в многокомпонентной среде [82 – 84]. Однако в любом случае это усложнит всю систему, а выигрыш в селективности неизбежно приведет к уменьшению дистанции обнаружения.

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что для standoff обнаружения ВВ на больших расстояниях (100 м и более) необходимо использовать LIBS технологию, как наиболее чувствительную из всех известных. Именно на больших расстояниях в полной мере реализуется потенциал standoff LIBS технологии. Ни одна другая из существующих на сегодняшний день лазерных технологий не может составить ей в этом достойную конкуренцию. Наверное поэтому усилия разработчиков LIBS систем в первую очередь направлены на создание дальнедействующих мобильных комплексов и решение связанных с этим вопросов (создание эффективного алгоритма распознавания ВВ в многокомпонентной среде на различных подложках, исследование влияния условий окружающей среды и т.д.) [31, 42]. В то же время на меньших расстояниях у LIBS появляются конкуренты в виде других лазерных технологий.

Спектроскопия CARS, обладая высокой селективностью, существенно превосходит технику спонтанного рамановского рассеяния в чувствительности, что делает ее одной из перспективных технологий обнаружения следов ВВ на средних расстояниях (20 – 50 м). В то же время с большой долей уверенности можно утверждать, что в ближайшем будущем CARS не сможет стать массовой технологией ввиду сложности и дороговизны всей системы.

Для детектирования следов ВВ на средних расстояниях несомненный интерес представляет технология PF-LIF. Ее отличает простота и высокая избирательность при работе с многокомпонентными средами. Однако у этой технологии есть один принципиальный недостаток. С помощью метода PF-LIF можно детектировать следы только тех ВВ, в состав которых входят функциональные группы NO<sub>2</sub>. В то же время ВВ, относящиеся к пероксидам, например хорошо известный ТАТР, методом PF-LIF обнаружить нельзя. Естественно, что это ограничивает круг задач, которые могла бы решать эта технология. Кроме того, нельзя не отметить еще одну из проблем, касающуюся этого метода. Она носит скорее технический характер и связана с применением достаточно мощных перестраиваемых лазеров УФ диапазона спектра в PF-LIF сенсорных устройствах. Согласно оценкам [69], для достижения с помощью метода PF-LIF дистанции обнаружения ~25 м необходим импульсный лазер со средней мощностью излучения 10 Вт. Однако в настоящее время такие лазеры отсутствуют, а перспективы их появления в ближайшем будущем не вполне ясны. Вероятно, это является основной причиной того, что, несмотря на значительное количество экспериментальных исследований, до сих пор отсутствуют действующие опытные образцы портативных standoff PF-LIF устройств.

Техника MIR-PF, так же как и PF-LIF, имеет принципиальное ограничение в части применения, т. к. может детектировать только азотсодержащие ВВ. В то же время MIR-PF позволяет устранить проблему, связанную с необходимостью применения перестраиваемых в УФ диапазоне лазеров. Однако это достигается ценой включения в схему уже двух источников лазерного излучения. Тем не менее современные лазерные технологии дают возможность реализовать standoff систему на базе MIR-PF в компактном варианте с диапазоном действия 10 м и более. При этом прямое применения ИК спектроскопии позволяет использовать эту технологию и для обнаружения таких ВВ, как всем известный ТАТР, принадлежащий к классу пероксидов и характеризующийся высоким давлением паров. В то же время для ряда задач лучший вариант применения этой технологии, как и технологии PF-LIF, состоит, возможно, в интегрировании ее в компактную комбинированную сенсорную систему совместно с техникой рамановского рассеяния [85].

Хотя в настоящей работе ряд перспективных лазерных технологий не рассматривался, обсуждение было бы не полным без упоминания о них. В первую очередь имеется в виду интенсивно развивающееся направление, получившее название Active Spectral Imaging (активное формирование спектральных изображений) [18]. Многое в этом методе заимствовано из хорошо известной пассивной технологии Spectral Imaging (SI), которая получила мощное развитие в связи с мониторингом земной поверхности из космоса. Соединение SI с перестраиваемыми ККЛ вселяет надежду, что компактные переносные устройства будут созданы уже в ближайшем будущем. Следует ожидать, что диапазон действия таких устройств, работающих в режиме реального времени или близком к нему, составит 10 – 20 м с возможностью обнаружения следов ВВ в многокомпонентной среде. Оценка прогнозируемой дистанции обнаружения, приведенная в табл.1, получена нами с учетом реальных возможностей увеличения средней мощности квантово-каскадного лазера по крайней мере в 5 – 10 раз (до 80 – 150 мВт) и применения ИК камеры с NETD (Noise Equivalent Temperature Difference – эквивалентная шуму разность температур) в диапазоне 50 – 80 мК. Кроме того, необходимо в несколько раз увеличить коэффициент сбора рассеянного ИК излучения.

В качестве одного из недостатков этого метода можно отметить необходимость применения мощного программного обеспечения, способного в режиме реального времени обрабатывать большие массивы данных. Решение этого технического вопроса, а также повышение мощности излучения перестраиваемых ККЛ до средней мощности 0.1–1 Вт при одновременном снижении их стоимости позволит этой технологии стать основой компактных переносных устройств с дальностью действия в несколько десятков метров, приоритетной задачей которых может стать досмотр персонала, багажа и транспортных средств [18].

## 9. Выводы

Проведенный анализ литературных данных не оставляет сомнений в том, что методы лазерной спектроскопии являются наиболее перспективными для решения задач, связанных с дистанционным обнаружением следовых остатков ВВ на поверхностях тел. В то же время ни один из рассмотренных методов на сегодняшний день не удовлетворяет в полной мере требованиям, предъявляемым к standoff сенсорным устройствам [6]. Анализ показывает, что предназначенные для детектирования следовых остатков ВВ на поверхностях тел standoff сенсорные устройства, работающие в режиме реального времени или близком к нему, можно разделить на три класса.

1. Устройства ближнего действия с расстоянием обнаружения 10 – 20 м. К ним можно отнести универсальные системы Active SI, а также компактные системы ограниченного применения PF-LIF и MIR-PF. Этот тип устройств может стать самым массовым, т.к. их приоритетной задачей будет досмотр персонала, багажа и транспортных средств.

2. Устройства среднего радиуса действия с расстоянием обнаружения 20 – 50 м, к которым можно отнести системы на основе технологии CARS. Системы могут быть использованы для решения специальных поисково-досмотровых задач, связанных, например, с контролем транспортных средств и выявлением террористов-смертников.

3. Дальнейшие устройства с расстоянием обнаружения, превышающим 50 м. Представителями этого класса являются мобильные LIBS системы. Областью приоритетного применения LIBS систем может стать, например, поиск и обнаружение транспортных средств, перевозящих взрывчатые вещества.

Дальнейшее развитие всех систем standoff детектирования следовых остатков ВВ на поверхностях тел непосредственно связано с созданием компактных лазеров, обладающих повышенными эксплуатационными параметрами при комнатной температуре, а также с расширением диапазона длин волн генерации и области перестройки. По-прежнему актуален вопрос создания недорогих и высокочувствительных фотоприемных устройств, а также эффективных оптических систем для сбора излучения. Наконец, предстоит еще большая работа по созданию надежных алгоритмов распознавания ВВ в многокомпонентных средах при наличии интерферентов и связанная с этим деятельность, направленная на расширение библиотеки спектров как ВВ, так и возможных веществ (интерферентов), затрудняющих их обнаружение. Развитие перечисленных направлений позволит более эффективно искать и новые подходы к созданию комбинированных систем, основанных на применении «ортогональных» технологий. По всей видимости, в будущем именно такие системы будут играть определяющую роль [6].

Автор выражает глубокую благодарность Е.М.Максимову за интерес к работе, ее обсуждение и ценные замечания.

## 10. Литература

- Barry E.F., Lee G.R. *Modern Practice of Gas Chromatography* (New York: Wiley-Interscience, 2004).
- Buryakov I.A. *J. Chromatography B*, **80**, 75 (2004).
- Clowers B.H., Siems W.F., Hill H.H., Massis S.M. *Anal. Chem.*, **78**, 44 (2006).
- Kaur-Atwal G., O'Connor G., Aksenov A.A., Bosoc-Bintintan V., Thomas C., Creaser C. *Int. J. Ion Mobility Spectrom.*, **12**, 1 (2009).
- Moore D.S. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2499 (2004).
- Committee on the Review of Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques. *Existing and Potential Standoff Explosives Techniques* (Washington, DC: Nat. Acad. Press, 2004).
- Dionne B.C., Rounbehler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H. *J. Energ. Mater.*, **4**, 447 (1986).
- Kolla P. *Int. Ed. Engl.*, **36**, 800 (1997).
- Phares D.J., Holt J.K., Smedley G.T., Flagan R.C. *J. Forensic Sci.*, **45**, 774 (2000).
- Gresham G.L., Davies J.P., Goodrich L.D., Blackwood L.G., Liu B.Y.H., Thimsen D., Yoo S.H., Hollowell S.F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2276**, 34 (1994).
- Parmeter J.E. *Proc. 38th Annual 2004 Intern. Carnahan Conf. Security Technol.* (New York: IEEE, 2004, p. 355).
- Munson C., Gottfried J., De Lucia F., McNesby K., Miziolek A. *Laser-based Detection Methods of Explosives* (Amsterdam: Elsevier, 2007).
- Petterson A., Wallin S., Brander B., Eldsater C., Holmgren E. *Explosives Detection – A Technology Inventory* (Stockholm: Sweden Defense Research Agency, FOI-R-2030-SE, User Report, 2006).
- Moore D.S. *Sens Imaging*, **8**, 9 (2007)
- Willer U., Schade W. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 275 (2009)
- Wallin S., Petterson A., Ostmark H., Hobro A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 259 (2009).
- Скворцов Л.А., Максимов Е.М. *Квантовая электроника*, **40** (7), 565 (2010).
- Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **41** (12), 1051 (2011).
- Patel C.K.N. *Eur. Phys. J. Special Topics*, **153**, 1 (2008).
- Cremers D.A., Radziemski L.J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (New York: John Wiley & Sons, 2006).

21. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. Ed. by A.W.Miziolek, V.Palleschi, I.Schechter (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006).
22. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Ed. by J.P.Singh, S.N.Thakur (Amsterdam: Elsevier Science, 2007).
23. Кремерс Д., Радziemски Л. *Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия* (М: Техносфера, 2009).
24. Попов А., Лабутин Т., Зоров Н. *Вестник моск. ун-та. Сер. Химия*, **50** (6), 453 (2009).
25. De Lucia F., Samuels A., Harmon R., Walters R., McNesby K., LaPointe A., Winkel R., Miziolek A. *IEEE Sens. J.*, **5**, 681 (2005).
26. Gottfried J., De Lucia F., Jr., Munson C., Miziolek A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 205 (2008).
27. Gottfried J., De Lucia F., Jr. Munson C., Miziolek A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 283 (2009).
28. Yinon J. *Forensic and Environmental Detection of Explosives* (Chichester, UK: Wiley and Sons, 1999).
29. Sneddon J., Lee Y. *Anal. Lett.*, **32**, 2143 (1999).
30. De Lucia F., Jr., Gottfried J., Munson C., Miziolek A. *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1399 (2007).
31. Gottfried J., De Lucia F., Jr., Munson C., Miziolek A. *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1405 (2007).
32. Wang Q., Jander P., Fricke-Begemann C., Noll R. *Spectrochim. Acta B*, **63**, 1011 (2008).
33. Dikmelik Y., McEnnis C., Spicer J. *Opt. Express*, **16**, 5332 (2008).
34. De Lucia F. Jr., Gottfried J., Miziolek A. *Opt. Express*, **17**, 419 (2009).
35. Sreedhar S., Ashwin Kumar M., Manoj Kumar G., Prem Kiran P., Tewari Surya P., Venugopal Rao S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7665**, 76650T (2010).
36. Stelmaszczyk K., Rohwetter P., Mejean G., Yu J., Salmon E., Kasparian J., Ackermann R., Wolf J-P., Woste L. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3977 (2004).
37. Rohwetter P., Yu J., Mejean G., Stelmaszczyk K., Salmon E., Kasparian J., Wolf J-P., Woeste L. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 437 (2004).
38. Rohwetter P., Stelmaszczyk K., Woste L., Ackermann R., Mejean G., Salmon E., Kasparian J., Yu J., Wolf J. *Spectrochim. Acta B*, **60**, 1025 (2005).
39. Mirell D., Chalus O., Peterson K., Diels J. *J. Opt. Soc. Am. B*, **25**, B108 (2008).
40. Weidman M., Baudelet M., Fisher M., Bridge C., Brown C., Sigman M., Dagdigian P., Richardson M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7304**, 73041G-1 (2009).
41. Xu H., Chin S. *Sensors*, **11**, 33 (2011).
42. Lopez-Moreno C., Palanco S., Javier Laserna J., De Lucia F., Miziolek A., Rose J., Walters R., Whitehouse A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 55 (2006).
43. Gottfried J., De Lucia F. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Capabilities and Applications* (USA, MD: Aberdeen Proving Ground, ARL-TR-5238, 2010).
44. Демтредер В. *Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента* (М.: Наука, 1985).
45. Gaft M., Nagli L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6739**, 673903 (2007).
46. Sharma S., Lucey P., Ghosh M., Hubble H., Horton K. *Spectrochim. Acta A*, **59**, 2391 (2003).
47. Carter J., Scaffidi J., Burnett S., Vasser B., Sharma S., Angel S. *Spectrochim. Acta A*, **61**, 2288 (2005).
48. Wu M., Ray M., Fung K., Ruckman M., Harder D., Sedlacek A. *Appl. Spectrosc.*, **54**, 800 (2000).
49. Carter J., Angel S., Lawrence-Snyder M., Scaffidi J., Whipple R., Reynolds J. *Appl. Spectrosc.*, **59**, 769 (2005).
50. Hobro A., Lendl B. *Trends Analyt. Chem.*, **28** (11), 1235 (2009).
51. Ramirez-Cedeno M., Ortiz-Rivera W., Pacheco-Londono L., Hernandez-Rivera S.P. *Sensors J., IEEE*, **10** (3), 693 (2010).
52. Gaft M., Nagli L. *Opt. Mater.*, **30** (11), 1739 (2008).
53. Nagli L., Gaft M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6552**, 65520Z (2007).
54. Sharma S. *Spectrochim. Acta A*, **68**, 1008 (2007).
55. Petterson A., Johansson I., Wallin S., Nordberg M., Östmark H. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **34**, 297 (2009).
56. Tuschel D., Mikholin A., Lemoff B., Asher S. *Appl. Spectrosc.*, **64** (4), 425 (2010).
57. Raman Spectroscopy for Security. *Spectroscopy*, Apr 1 (2011).
58. Butt N.R., Nilsson M., Jakobsson A., Nordberg M., Pettersson A., Wallin S., Östmark H. *Geosci. Remote Sens. Lett., IEEE*, **8** (3), 517 (2011).
59. Tarcea N., Frosch T., Rösch P., Hilchenbach M., Stuffer T., Hofer S., Thiele H., Hochleitner R., Popp J. *Space. Sci. Rev.*, **135**, 281 (2008).
60. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *УФН*, **123**, 405 (1977).
61. Portnov A., Bar I., Rosenwaks S. *Appl. Phys. B*, **98**, 529 (2010).
62. Katz O., Natan A., Silberberg Y., Rosenwaks S. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 171116 (2008).
63. Li H., Harris D., Xu B., Wrzesinski P., Lozovoy V., Dantus M. *Opt. Express*, **16**, 5499 (2009).
64. Li H., Harris D., Xu B., Wrzesinski P., Lozovoy V., Dantus M. *Appl. Opt.*, **48** (4), B17 (2009).
65. Dudovich N., Oron D., Silberberg Y. *Nature*, **418**, 512 (2002).
66. Arusi-Parpar T., Heflinger D., Lavi R. *Appl. Opt.*, **40**, 6677 (2001).
67. Arusi-Parpar T., Lavi R. *Remote Detection of Explosives by Enhanced Pulsed Laser Photodissociation/laser-induced Fluorescence Method. Paper Presented at the NATO Advanced Research Workshop on Stand-off Detection of Suicide Bombers and Mobile Subjects* (Pfnitzal, 13–14 December, 2006).
68. Wynn C., Palmacci S., Kunz R., Rothshild M. *Lincoln Lab. J.*, **17** (2), 27 (2008).
69. Wynn C., Palmacci R., Kunz K., Clow K., Rothshild M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6954**, 695407 (2008).
70. Wynn C., Palmacci R., Kunz K., Clow K., Rothshild M. *Appl. Opt.*, **37** (31), 5767 (2008).
71. White J., Akin F., Oser H., Crosley R. *Appl. Opt.*, **50** (1), 74 (2011).
72. Bauer C., Geiser P., Burgmeier J., Holl J., Schade W. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, **85**, 251 (2006).
73. Bauer C., Burgmeier J., Bohling C., Schade W., Holl J.C. *Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Stand-off Detection of Suicide-Bombers and Mobile Subjects* (the Netherlands: Springer, p. 27, 2006).
74. Willer U., Saraji M., Khorsandi A., Geisher P., Schade W. *Opt. Lasers Eng.*, **44**, 699 (2006).
75. Bauer C., Sharma A., Willer U., Burgmeier J., Braunschweig B., Schade W., Blaser S., Hvozدارa L., Müller A., Holl G. *Appl. Phys. B*, **92** (3), 327 (2008).
76. Rothman L., Gordon I., Barbe A., Benner D, Bernath P., Birk M., Boudon V., Brown L., Campargue A., Champion J., Chance K., Coudert L., Dana V., Devi V., Fally S., Flaud J., Gamache R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W., Mandin J.-Y., Massie S., Mikhailenko S., Miller C., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O., Nikitin A., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C., Rotger M., Šimečková M., Smith M., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toth R., Vandaele A., Auwera J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **110**, 533 (2009).
77. Bauer C., Willer U., Schade W. *Opt. Eng.*, **49**, 111126 (2010);
78. Degreif K., Rademacher S., Dasheva P., Fuchs F., Hugger S., Schnürer F., Schweikert W. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7945**, 79450P-1 (2011).
79. Morales-Rodriguez M.E., Senesac L.R., Thundat T., Rafailov M.K., Datskos P.G. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **8031**, 80312D (2011).
80. Bernacki B., Phillips M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7665**, 76650I (2010).
81. 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).
82. Miziolek A., Gottfried J., De Lucia F., Munson C., Russo R., Nelson M., Treado P. *Proc. Chemical and Biological Defence Conf.* (New Orleans, LA, 2008).
83. Moros J., Lorenzo J., Lucena P., Tobaria L., Laserna J. *Anal. Chem.*, **82**, 1389 (2010).
84. Moros J., Lorenzo J., Laserna J. *Anal. Bioanal. Chem.*, **400** (10), 3353 (2011).
85. Li E. US Patent 7933013 B2 (2011).