

THz 光谱技术在炸药及其相关材料检测中的应用进展*

胡颖 张存林 郭澜涛[†] 王晓红

(首都师范大学物理系 北京 100037)

摘要 太赫兹 (THz) 光谱技术近年来在航空航天、生命科学、安全检测等领域的应用进展迅速. 由于许多炸药及其相关材料在 THz 波段具有特征吸收, 许多非金属、非极性材料对 THz 波是透明的, 且 THz 波具有低能性, THz 光谱技术在安检中具有巨大的应用潜力. 文章介绍了国际上 THz 光谱技术在炸药及其相关材料研究中的现状和进展及文章作者在炸药及其相关材料 THz 光谱研究方面的成果, 讨论了 THz 技术应用于安全检测领域面临的挑战.

关键词 THz 光谱, 炸药及其相关材料, 综述, 吸收峰, 模拟

Recent progress of THz spectroscopy in the detection of explosives

HU Ying ZHANG Cun-Lin GUO Lan-Tao[†] WANG Xiao-Hong

(Department of physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract The newly developed technique of THz spectroscopy has made much progress in aviation, life science and safety inspection. Many explosives have characteristic absorptions in the THz region, and non-metallic and non-polar materials are transparent to THz waves. In addition, THz radiation has low photon energies and does not cause photon ionization so it has great potential in safety inspection. This paper reviews the status quo of THz spectroscopy of explosives, including our investigations. The hurdles and challenges of THz technology in safety inspection are discussed.

Keywords THz spectroscopy, explosive, overview, absorption peaks, simulation

1 引言

太赫兹 (THz, $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) 频段是指频率从 0.1 THz 到 10 THz, 介于毫米波与红外光之间的电磁辐射区域, 属于远红外波段, 其成像和光谱技术可以提供传统的微波和 X 射线技术所不能提供的信息. 近十几年来, 超快激光技术和半导体材料科学与技术迅速发展, 为 THz 脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源, THz 辐射的应用得到了蓬勃发展^[1-6]. 在 THz 源方面, 包括量子级联激光器^[7]、自由电子高功率 THz 辐射器等^[8]的相继研制成功, 为 THz 科学与技术的发展奠定了基础. 在 THz 应用方面, 在天文学研究上, 科学家在南极移动天文站利用 THz 望远镜已经观察到很多重要的新星体, 对于研究宇宙的起源和星体的形成有重要的意义^[9], 在生命科学领域, M. Nagel 等人^[10, 11]发展了基于 THz 时域光谱的无标记基因诊断技术, 该技术在利用 THz 技术进行生命科学研究方面具有重要的意义. 在航

空航天方面, 哥伦比亚号航天飞机失事后, 美国一个实验室已经成功应用 THz 技术对航天飞机的绝缘泡沫层进行了检测^[1]. THz 技术已经被 NASA (美国航空航天局) 确定为航天安全检测工具之一.

THz 波技术应用于安全检测方面, 特别是对炸药及其相关材料检测研究方面已经成为一个热点, THz 波在炸药及其相关材料检测研究中的优势主要有以下三点^[12] (1) 不同炸药材料在 THz 波段具有不同的特征吸收, 可以用 THz 技术来进行炸药的鉴别 (2) THz 波可以穿透非金属和非极性材料, 可以利用 THz 波来探测隐藏在这些包装材料中的炸药; (3) THz 波的能量比较低, 不会导致生物组织电离, 可以对人体和生物材料等进行无损检测.

目前国际上已经有很多研究小组开展了应用 THz 光谱技术进行炸药及其相关材料检测方面的研究, 国际上的研究机构主要集中在美国、英国和日

* 国家自然科学基金 (批准号 10390160) 资助项目

[†] 通讯联系人. Email: Lantao7880@163.com

1) 本刊 2003 年 32 卷第 9 期 583 页的文章对此有介绍——编者著

本.代表性的大学和研究机构有:美国的新泽西理工学院,伦斯勒理工学院,约翰霍普金斯大学,美国洛杉矶阿拉莫斯国家实验室, Picometrix Inc., Physical Sciences Inc., 英国的剑桥大学, TeraView 公司, 日本的大阪大学等. 国内首都师范大学也在进行相关的研究.

2 炸药及其相关材料的 THz 光谱研究现状

2.1 THz 光谱技术

近年来,很多研究小组采用不同技术对炸药及其相关材料进行了 THz 光谱研究,主要技术包括傅里叶变换红外光谱技术(FTIR)和 THz 时域光谱技术(THz-TDS). FTIR 技术是传统的红外测量技术,在中红外光谱测量中有着广泛的应用,THz-TDS 技术于 20 世纪 80 年代由 AT&T, Bell 实验室和 IBM 公司的 T. J. Watson 研究中心发展起来^[1,2]. THz-TDS 是一种非常有效的检测手段.典型的 THz 时域光谱实验系统主要是由飞秒脉冲激光器、THz 发射元件、THz 探测系统和时间延迟控制系统组成.对 THz 时间波形进行傅里叶变换,就可以得到 THz 脉冲的频谱,对其频谱进行分析和处理,即可获得被测样品的吸收系数、折射率等物理信息. THz-TDS 技术有着很多优点和独特的性质,促成了近年来很多新的应用. FTIR 技术在频率大于 3 THz 范围有明显的测量优势,THz-TDS 则在 3 THz 以下具有优势. THz-TDS 是同步相干探测,可以在获得脉冲电场振幅的同时,直接测量各频率分量的位相,而不需要求助于 Kramers-Kronig 关系得出,这一特性使 THz 技术尤其适用于材料复折射率的检测;THz-TDS 对热背景噪声不敏感,具有很高的信噪比,可以对炸药进行无损、非电离和高灵敏度的光谱测量.目前对样品的光谱测量主要有透射式和反射式 THz-TDS 技术测量等方法.

2.1.1 透射式光谱测量技术

对炸药及其相关材料 THz 光谱的初期研究,就样品而言,主要采用透射光谱测量方法,即 THz 波从样品透射过去.研究表明大多数炸药及其相关材料在 THz 波段都具有特征吸收.如 2003 年 M. B. Campbell 等^[13]利用 FTIR 和 THz 光谱仪对 Semtex (塞姆汀塑胶炸药)、PE4(PE4 可塑炸药)、RDX(环三次甲基三硝胺[钝感的]), pentaerythritoltetrani-

trite (PETN,太安)、HMX(环四次甲基四硝胺[钝感的]), TNT(2,4,6-三硝基甲苯)进行了 THz 光谱研究,如图 1 所示.

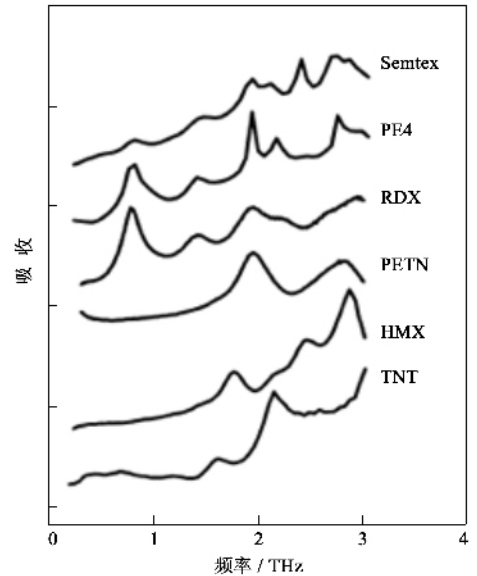


图 1 部分炸药的 THz 吸收光谱

美国信件中出现炭疽菌事件后,如何快速无损地对邮件中是否藏有病毒、炸药进行探测成为研究热点. M. B. Campbell 等研究了利用 THz 技术进行邮件病毒检测的可行性. K. Yamamoto 等^[14]利用 THz-TDS 系统进行了信件中 C-4 (Composition-4, C-4 塑性炸药)炸药的光谱检测研究.此研究为利用 THz 技术进行邮件中炸药及其相关材料检测奠定了基础.

2.1.2 反射式光谱测量技术

由于透射式光谱测量受不同材料的穿透性影响较大,在实际应用方面有一定的局限性.2004 年, Y. C. Shen 等^[15]首次采用反射式技术对 RDX 炸药进行了光谱测量.对炸药及其相关材料采用反射式测量,使得 THz 技术应用于安全检测向实用方面迈进一大步,基于此基础的一些样机或者模型也被提出.2004 年, C. Baker^[16]等人开发了两种可用于安全检测的样机模型,该装置采用 THz 时域光谱系统,利用反射式光谱对炸药及其相关材料进行鉴别,其中一种为近距离探测系统,工作范围在 0.5m 以内.其探测系统原理见图 2.另一种为手持式测量系统,可以利用手持式探测头对被检物进行检查,该技术的发展为 THz 应用于安全检测的研究最终能走出实验室奠定了基础.但是两种系统的信噪比还比较低,而且还需要进一步增大探测距离.

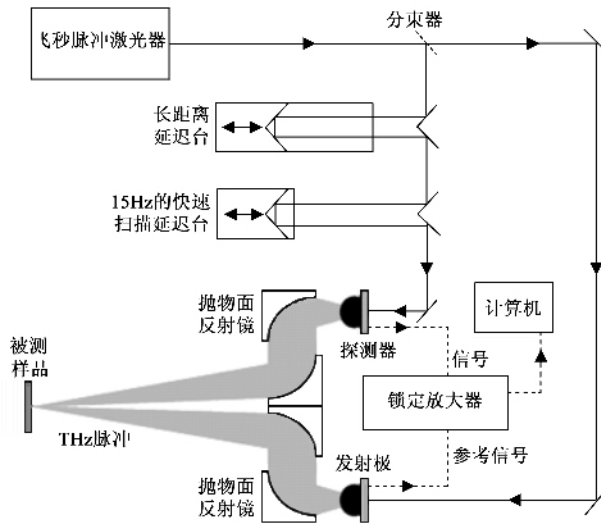


图2 近距离探测系统原理图

2.1.3 漫反射光谱测量技术

基于反射式光谱测量的基础,2005年,Y. Q. Chen等^[17]采用漫反射远红外光谱技术研究了炸药材料的THz光谱,研究了炸药样品在1.5—20 THz范围内的光谱,同时和透射光谱数据做了对比,取得了很好的一致性。相比透射式测量方法,漫反射技术具有更高的灵敏度,更具实用性。2006年,H. B. Liu等^[18]在反射式THz-TDS系统基础上,利用THz漫反射光谱技术对RDX进行了光谱研究,提出了一种基于THz-TDS基础上的新的光谱测量技术,并利用该技术对炸药RDX实现了很好的鉴别。该技术对于炸药及其相关材料的近距离探测应用具有很重要的意义。

2.2 炸药及其相关材料的THz光谱测量

2.2.1 炸药包装材料的测量

在炸药安全检测的应用研究方面,不仅要得到炸药在THz波段的特征光谱,而且还要研究炸药包装材料在该波段的吸收特性,从而实现对照药的准确识别。W. R. Tribe等^[19]测量了衣物、行李箱和包裹等的THz光谱。2005年,F. Huang等^[20]研究了包装材料、皮革等在THz波段的衰减参数。包装材料的THz光谱研究表明,THz波对许多包装材料具有很好的穿透性。

2.2.2 炸药精细晶体结构的探测

THz光谱对材料所处的状态非常敏感,温度的不同和晶型的不同都会在THz光谱中有所反映。J. Barber等^[21]研究了HMX、PETN和RDX单晶的THz光谱,讨论了不同晶向和不同温度下的吸收峰特

征,结果表明,不同晶向的炸药样品吸收特征也有所差别,其中对RDX炸药(111)晶向随温度变化的研究结果如图3所示。

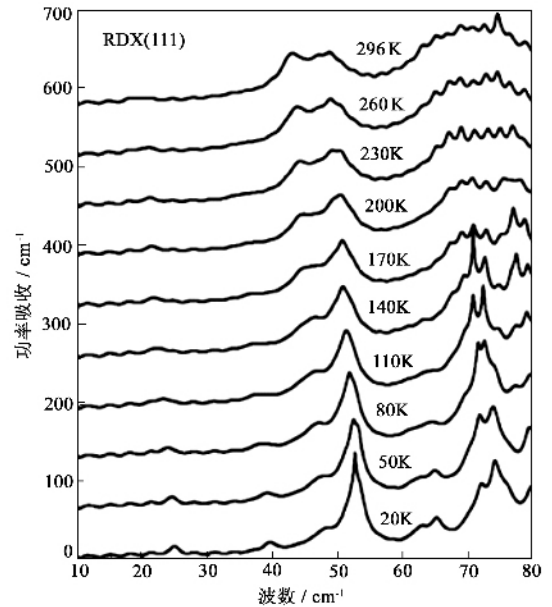


图3 不同温度下RDX炸药(111)晶向的THz光谱

本文作者利用首都师范大学THz实验室现有条件,在国内率先进行了THz技术应用于炸药及其相关材料检测的研究。在炸药及其相关材料种类鉴别方面,本文作者系统地研究了TNT、RDX、HMX等炸药及TNT的二级产物2,4-DNT(2,4-二硝基甲苯)等的THz光谱。在炸药及其相关材料精细结构探测方面,对不同晶型HNIW(六硝基六氮杂异伍兹烷)炸药的THz光谱进行了研究^[22],研究结果如图4所示。从图中可以看出, γ -HNIW的吸收峰位于1.05, 1.52, 1.67, 1.90 THz处,而 ϵ -HNIW在0.99, 1.32, 1.43, 2.08, 2.51 THz处具有明显吸收。结果表明,THz光谱技术可以鉴别不同晶型的炸药。

2.3 THz光谱的理论解析

THz光谱测量表明,许多炸药及其相关材料在THz波段具有明显不同的特征吸收峰,THz光谱具有指纹特性,如何理解THz光谱的吸收机理,是THz波谱学研究的一个方向。理论上认为,分子之间的弱相互作用以及大分子的骨架振动,偶极子的转动和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动所对应的吸收频率都位于THz波段,这些复杂的因素给THz光谱的理论模拟带来了一些困难。目前对THz光谱的理论解析研究还处于一个初级阶段。在计算理论选取上,由于采用密度泛函理论(DFT),相比Hartree-

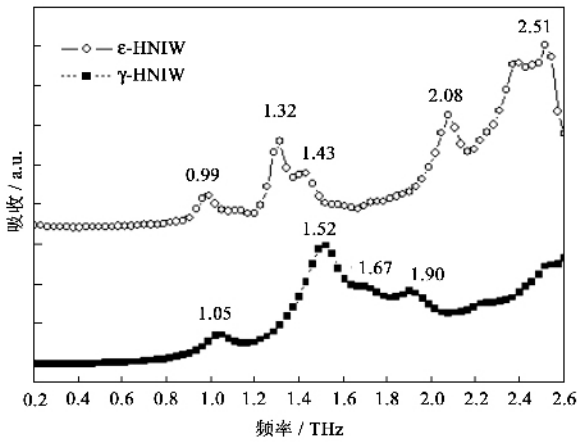


图4 HNIW 炸药两种晶型下的 THz 吸收光谱

Fock 等从头算方法考虑了电子相关,而且在同等计算精度水平上计算速度快,目前在 THz 光谱的理论解析中得到了广泛的应用^[23-26]。

2.3.1 单分子理论模型

目前对炸药及其相关材料的 THz 光谱理论模拟研究采用的大多是单分子简正模型对分子内振动模式引起的 THz 光谱进行模拟计算。2004 年, F. Huang 等^[24]研究了 RDX 的 THz 光谱,并采用 DFT 理论借助 SPARTAN 软件进行了计算尝试,实验与理论部分相符,他们对 RDX 吸收峰的成因进行了分析和讨论。其中位于 0.8 THz 处的强吸收峰,他们分析归结为 RDX 分子之间的相互作用所致。

Y. Q. Chen 等^[27]研究了 2,4-DNT 的 THz 光谱,并利用 DFT 理论中的 B3LYP/6-311+G** 设置对所得实验结果进行了理论解释,理论模拟结果表明,在 3 THz 以上 2,4-DNT 单分子模拟结果与实验结果符合很好,如图 5 所示。其中在 5.01, 8.88, 10.56, 11.58, 12.81, 14.34, 15.81, 19.05 THz 处的吸收峰都由分子内的不同振动模式所致。而在 3 THz 以下位于 1.08 和 2.52 THz 处的吸收峰,他们分析归结为分子间的相互作用模式所致。

本文作者对炸药 γ -HNIW 的 THz 光谱进行了理论解析^[28],理论计算采用密度泛函理论 B3LYP 方法和 6-311G** 设置以及 Gaussian 03 软件进行,理论和实验符合较好。研究表明,在 0.2—2.6 THz 范围内, γ -HNIW 实验中的 1.05, 1.67 和 1.90 THz 处的吸收峰主要由分子内的振动模式所造成。

2.3.2 晶体理论模型

通常认为 THz 波段尤其在低频部分 (<3 THz) 主要是由分子间的相互作用如氢键、范德瓦耳斯力等弱相互作用引起。而由于单分子模型没有考虑到

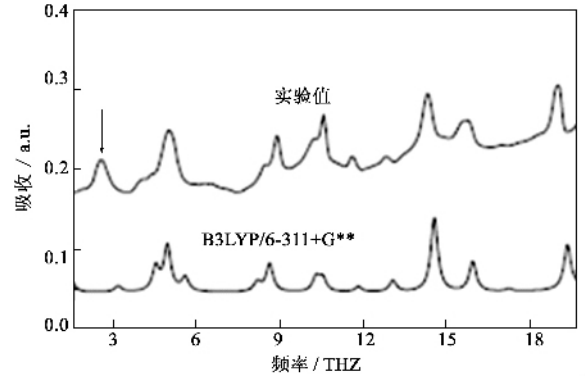


图5 2,4-DNT THz 光谱的理论和实验对比

分子之间的相互作用,所以具有很大的局限性。理想的理论模拟需要考虑到分子间的相互作用、晶格的影响等。2006 年 D. G. Allis 等^[29]考虑了晶格的影响,利用 DFT 理论借助 DMol³ 软件对固态 HMX 材料的 THz 光谱进行了解析,同时做了单分子模拟计算的对比。在计算方法上采用各种密度函数进行计算,并做了对比分析,其中以 VWN-BP/DNP 方法得到的结果与实验符合最好。单分子理论模拟结果和晶体理论模拟结果分别同实验结果进行了对比,如图 6 所示。其中谱线 a 为实验光谱,谱线 b 和 c 下面的柱状图分别为电荷的 Hirshfeld 分析和 Mulliken 分析。上部图中带有数字的柱状图为单分子模拟结果,对应表示中心频率,谱线 b 为 Hirshfeld 分析的结果,谱线 c 为 Mulliken 分析的结果。结果表明,与单分子计算相比,固态理论计算结果与实验符合较好,说明单分子计算在研究固体材料的 THz 频率运动模式的分布上存在明显的局限性。计算需要考虑晶体结构的影响等因素,该结果在理解 THz 光谱机理方面向前迈进了一步。

3 挑战与展望

炸药及其相关材料的 THz 光谱研究,国际上处于起步的水平,还有大量的工作要做。作者认为,目前在炸药及其相关材料研究方面存在的困难,作者认为主要有以下四点:

(1) 空气中水蒸汽对 THz 波的吸收,是 THz 应用方面面临的主要问题,水分子的强烈吸收会限制 THz 波的有效传输距离。对于远距离探测还要考虑到空气中浮尘、烟雾等的影响。

(2) 目前的技术要走出实验室,进入实用阶段,在测量技术上还需要提高,同时还需要考虑一些现

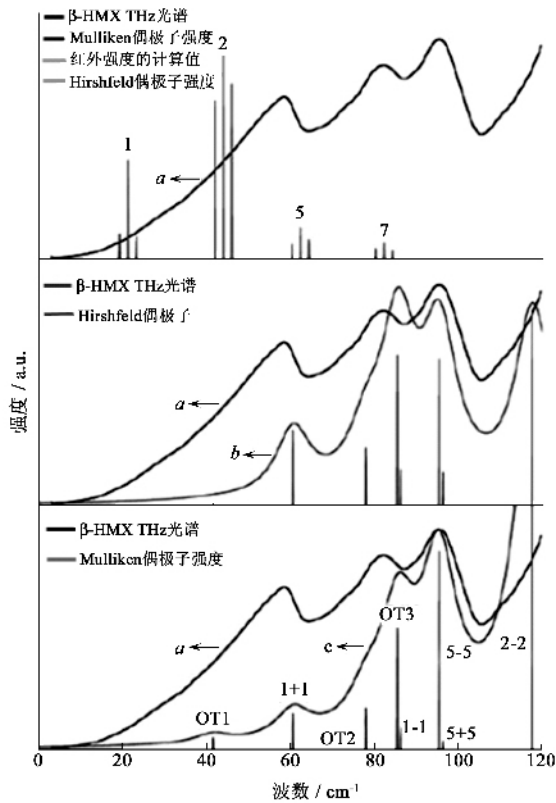


图6 β -HMX 单分子、晶体理论模拟与实验的 THz 光谱实的因素,比如,仪器要小型化、低成本、高功率等。

(3)已有报道表明,在 3 THz 范围以内,有的炸药没有特征吸收峰^[30],目前大多数的 THz 光谱、成像系统的带宽在 3 THz 以下,如何利用其他光学参数或者拓宽带宽,实现无特征吸收峰炸药及其相关材料的检测,也是炸药检测研究中要面对的问题。

(4)在炸药及其相关材料理论解析方面,由于 THz 波段包含了分子的振动和转动信息,而目前大多数研究小组都是采用简正模型对分子的低频振动模式进行模拟,理想的模型应该是既要考虑到分子内和分子间的振转模型,还要考虑到温度的影响。最新的进展是报道了对固态 HMX 炸药理论模拟的结果。但是考虑到温度影响的理论研究还未见报道。

由于许多炸药及其相关材料在 THz 波段具有特征吸收,许多非金属、非极性材料对 THz 波是透明的,且 THz 波段具有特征吸收,且由于 THz 波具有低能性,THz 光谱技术在炸药及其相关材料检测中具有巨大的应用前景。在 THz 光谱技术应用于安全检测方面,由于近距离识别可以避开空气中水分吸收的干扰,所以利用 THz 技术对炸药及其相关材料进行近距离的光谱识别方面有望能取得突破。从而可以在机场、车站等地对行李、物品、旅客进行安全检测。

虽然目前 THz 光谱技术应用于安全检测的研究还处于初级阶段,但是随着研究的深入和研究水平的提高,相信在不久的将来,THz 技术将会大显身手,给安全检测领域带来新的进展。

参考文献

- [1] Auston D H, Smith P R. Appl. Phys. Lett. ,1983 ,43 :631
- [2] Fattinger C, Grischkowsky D. Appl. Phys. ,Lett. ,1989 ,54 :490
- [3] 刘锐、顾春明、贺莉蓉等. 物理学报,2004 ,53 :1217[Liu R ,Gu C M ,He L R *et al.* Acta. Phys. Sin. ,2004 ,53 :1217 (in Chinese)]
- [4] 王秀敏、徐新龙、杨玉萍等. 物理学报,2004 ,53 :1003[Wang X M ,X u X L ,Yang Y P *et al.* Acta Phys. Sin. ,2004 ,53 :1003 (in Chinese)]
- [5] Wu L ,Zhang X. -C ,Auston D H. Appl. Phys. Lett. ,1992 ,61 :1784
- [6] Hu B B ,Zhang X -C ,Auston D H *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1990 ,56 :506
- [7] Köhler R ,Tredicucci A ,Beltram F. Nature ,2002 ,417 :156
- [8] Carr G L ,Martin M C ,Mckinney W R. Nature ,2002 ,420 :153
- [9] 刘盛纲. 中国基础科学,2006 1 :7[Liu S G. Chinese Basic Science ,2006 ,1 :7 (in Chinese)]
- [10] Nagel M ,Bolivar P H and Brucherseifer M *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2002 ,80 :154
- [11] Bolivar P H ,Brucherseifer M ,Nagel M *et al.* Phys. Med. Biol. ,2002 ,47 :3815
- [12] Federici J F ,Schulkin B ,Huang F *et al.* Semicond. Sci. Technol. ,2005 ,20 :S266
- [13] Campbell M B ,Heilweil E J. Proc. SPIE. ,2003 ,5070 :38
- [14] Yamamoto K ,Yamaguchi M ,Miyamaru F *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. ,2004 ,43 :L414
- [15] Shen Y C ,Taday P F ,Kemp M C. Proc. SPIE. ,2004 ,5619 :82
- [16] Baker C ,Tribe W R ,Cole B E *et al.* Proc. SPIE. ,2004 ,5354 :61
- [17] Chen Y Q ,Liu H B ,Fitch M J *et al.* Proc. SPIE. ,2005 ,5790 :19
- [18] Liu H B ,Chen Y Q ,Bastiaans G J. Opt. Express ,2006 ,14 :415
- [19] Tribe W R ,Newnham D A ,Taday P F *et al.* Proc. SPIE. ,2004 ,5354 :168
- [20] Huang F ,Federici J ,Gary D *et al.* AIP conference ,2005 ,CP760 (24) :578
- [21] Barber J ,Hooks D E ,Funk D J *et al.* J. Phys. Chem. A ,2005 ,109 :3501
- [22] Guo L T ,Zhang L L ,Wang X H *et al.* Chin. Opt. Lett. ,2005 ,3 :S117
- [23] Fischer B M ,Walther M ,Jepsen P U. Phys. Med. Biol. ,2002 ,47 :3807
- [24] Yamamoto K ,Kabir Md H ,Hayashi M *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. ,2005 ,7 :1945
- [25] Huang F ,Schulkin B ,Altan H *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2004 ,85 :5535
- [26] Li N ,Shen J L ,Sun J H *et al.* Opt. Express ,2005 ,13 :6750
- [27] Chen Y Q ,Liu H B ,Deng Y Q *et al.* Chem. Phys. Lett. ,2004 ,400 :357
- [28] Guo L T ,Hu Y ,Zhang Y *et al.* Opt. Express ,2006 ,14 :3654
- [29] Allis D G ,Prokhorova D A ,Kortner T M. J. Phys. Chem. A ,2006 ,110 :1951
- [30] Cook D J ,Decker B K ,Maislin G *et al.* Proc. SPIE. ,2004 ,5354 :55