

太赫兹时域光谱技术在危险品检测方面的应用

刘桂锋^{1,2}, 赵红卫¹, 葛敏^{1,2}, 王文锋^{1*}

1. 中国科学院上海应用物理所, 上海 201800

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 太赫兹波 (terahertz, THz, T-ray) 是指频率介于 0.1~10 THz 之间的电磁辐射, 在电磁波谱上位于微波和远红外线之间。大多数爆炸物、毒品在此波段有特征吸收。与在公共安全领域检测武器、爆炸物、毒品等危险品的传统方法相比, 太赫兹辐射能量低, 不会产生电离辐射, 也不会引起安全担忧。而且, 太赫兹波对于衣物等大多数包装材料有很强的穿透力, 对物质的检测可以做到高灵敏、无损伤和远距离, 因此在反恐、毒品、安全检测等方面具有显著潜在优势。文章介绍了国内外太赫兹时域光谱技术 (terahertz time domain spectroscopy, THz-TDS) 在爆炸物及毒品检测方面的研究最新进展; 详细讨论了黑索金 (RDX) 的研究现状, 并初步探讨了影响实验结果的几种因素。

关键词 太赫兹时域光谱; 爆炸物; 毒品; 检测

中图分类号: O434 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)05-0966-04

引言

恐怖袭击事件如汽车炸弹、机场等公众聚集场所的恶性爆炸及毒品问题, 严重困扰着当今社会安全和人类文明进步。人们为寻找准确、便捷、安全且经济实用的危险品探测技术而努力, 试图找到一种简单, 经济, 实用的检测手段, 把损失降到最低限度。X 射线成像技术是目前探测包裹和行李中爆炸物和毒品的最常规方法, 但是对一些片状和液体状等特殊爆炸物易出现漏检, 对危险品的种类也难以确认, 且由于对人体存在一定的辐射损伤而无法用于对人员的检查。其他如警犬和示踪法对于严密包装的危险品则效力有限。T-ray 为一种电磁波, 对于塑料纸箱等包装材料有很强的穿透力, 可以对已包装的物品进行功能性成像和检验, 因此能够用于快速检测包藏起来的如毒品、爆炸物等特殊物质^[1]。此外, 由于其单光子能量很低不会对人体造成辐射损伤, 因此有望利用该技术实现在车站、机场对行李或旅客进行远距离检测。近十几年来随着相关技术的迅速发展, 为 T-ray 的产生提供了稳定可靠的基础, 使 THz 电磁波在很多基础研究及实用领域得以应用^[2]。如在军事安全、医学成像、无标记检测、材料的无损探测以及通讯等方面均显示出相当重要的研究价值和前景。THz-TDS 是基于飞秒超快激光技术

的远红外波段光谱测量新技术, 它利用物质对 THz 波的吸收所引起的低频运动来获得材料的特征谱线。物质的 THz 谱(包括发射、反射和透射)包含有丰富的物理和化学信息, 有类似指纹光谱(在 THz 波段)特点。分子的弱相互作用(如氢键、范德瓦耳斯力)及大分子的骨架振动、偶极子的旋转和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动的吸收频率对应于 THz 波段, 因此利用 THz-TDS 技术能够提供有关化合物结构、构型及环境等重要信息^[3,4]。目前, 对多种爆炸物以及毒品的探测研究发现, 它们在 THz 范围内都有一定的指纹光谱特性和图像特征。这些研究显示: THz-TDS 技术作为一种新的危险品识别和检测手段对现有方法是一种有效的补充并能够弥补某些不足。本文就近年来 THz-TDS 技术在爆炸物及毒品光谱测量方面的研究结果和最新进展进行了综述。

1 THz-TDS 在爆炸物检测中的应用

许多爆炸物都是含有硝基的芳环化合物, 且多种爆炸物分子的转动和振动谱位于 THz 频段, 运用 THz-TDS 技术能够得到这些物质的折光率、吸收系数等丰富的光谱和结构信息。与傅里叶变换红外光谱(FTIR)相比, THz-TDS 具有高信噪比和无需低温测辐射热仪等优点, 可以对炸药进行无损非电离和高灵敏度的光谱测量。国内外已经开展的对爆炸物

收稿日期: 2006-12-05, 修订日期: 2007-03-18

基金项目: 上海市基础重大项目(06dj14008)和国家自然科学基金项目(10675158)资助

作者简介: 刘桂锋, 1980 年生, 中国科学院上海应用物理所在读硕士研究生 e-mail: liuguifeng29@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wfwang@sinap.ac.cn

的研究有:黑索今(RDX),2,4,6-三硝基甲苯(TNT),奥克托金(HMX),太恩(PETN),2,4-二硝基甲苯(DNT)等。2003年,Kemp^[5]等利用 THz 技术获得了 RDX, TNT, HMX, PETN 等普通炸药和 PE-4、塞姆汀塑胶炸药的特征指纹谱。Yamamoto^[6]和 Cook^[7]都对 RDX 的折射率和吸收系数做过报道, Yamamoto 还测得了可塑炸药(C-4)的折射率,消光系数和吸收系数,研究发现,在 $5\sim 90\text{ cm}^{-1}$ ($150\text{ GTz}\sim 2.7\text{ THz}$)有 6 个吸收峰,其中 26.9 cm^{-1} 最强可用作指纹谱,证实了可用 THz-TDS 来鉴别 C-4。最近,Guo^[8]等利用反射式 THz 系统研究了迄今为止密度和能量水平最高的高能量密度化合物之一的六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, 2,4,6,8,10,12-六硝-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环[5.5.0.0.5,903,11]十二烷)五种晶型之一的 γ -HNIW 在 $0.2\sim 2.5\text{ THz}$ 范围的光谱,如图 1。其中室温下所测吸收峰 1.05, 1.67, 1.90 THz, 与理论计算基本相符,其吸收被认为是 γ -HNIW 分子内振动模式,而 1.52 THz 的吸收则认为是由声子或分子间振动模式所引起。在计算中得到 2.33 THz 处的吸收,是因为他们模拟的是 0 K 气相中单个分子简正振动模式,而实验是在室温下进行,在此处没有发现吸收。结果说明可利用这些指纹谱来鉴别该物质。

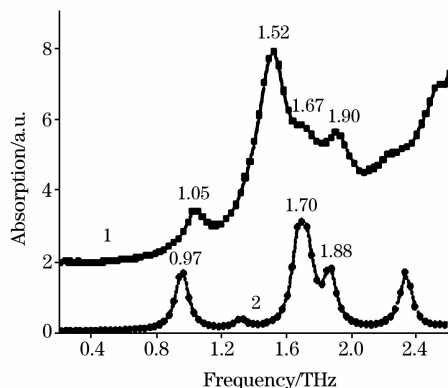


Fig. 1 Comparison of absorption spectra between the experiment and the simulation

1: Experiment; 2: Calculation

爆炸物中研究较为全面的是 DNT 和 RDX。Chen^[9]等分别测得了 DNT 在 $0.2\sim 19.5\text{ THz}$ 的 FTIR 光谱和在 $0.2\sim 1.8\text{ THz}$ 的 THz 光谱,发现两种方法得到的吸收峰在低频波段吻合较好。其中利用 THz-TDS 得到折射率是 1.67 和在 1.08 THz 的吸收系数约为 110 cm^{-1} , 把明显的特征吸收峰归于由分子间振动模式所引起。他们还结合密度泛函理论(DFT)计算,获得了与实验结果基本一致的低频吸收,但是实验值在 2.52 THz 有强吸收,而理论值没有,这是由于 DNT 分子间的相互作用所致。TNT 等爆炸物在中红外波段的气相光谱测量已有报道^[10],但由于受到气相爆炸物蒸汽压低,苛刻的加热设备,未知的 THz 吸收谱等诸多条件限制,直到最近,Foltynowicz^[11]利用 THz-TDS 测量了 $0.05\sim 2.7\text{ THz}$ 波段气态 DNT 光谱。发现在 $0.05\sim 0.6\text{ THz}$ 波段内出现宽带吸收(最大峰值在 0.24 THz)及其精细结构,理论计算证明宽带吸收对应于 DNT 的转动光谱,而精细结构

可能是 DNT 的 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 分子内转动,尚需进一步证实。

炸药 RDX 由于能量高,热稳定性好,用途广泛等优点引起了诸多研究者的兴趣。有些小组^[5-7]利用透射式 THz-TDS 技术研究 RDX,但由于 RDX 具有较强的吸收系数,因此在实际应用中适宜采用反射式。Huang^[12]等用透射式 THz-TDS($0.1\sim 1.6\text{ THz}$)和 FTIR 测得可用来鉴别 RDX 的多个特征吸收峰($0.79, 1.05, 1.34, 1.44, 1.56, 1.77, 1.92\text{ THz}$),其中 0.8 THz 吸收被认为是 RDX 分子间的相互作用引起的。他们同时还利用 DFT/6-311+G* 对 RDX 结构进行优化并获得其单分子低频振动光谱,计算发现低于 1 THz 的许多光谱特征不存在,把 $1.34\sim 1.92\text{ THz}$ 这 5 个光谱特征归于分子内振动模式,其中波数大于 600 cm^{-1} 的计算值与 FTIR 实验数据符合很好^[13]。2005 年,Shen^[14]等分别用传统的 FTIR 和反射式太赫兹脉冲光谱(TPS)测量了 RDX 在 $5\sim 120\text{ cm}^{-1}$ 范围内光谱的吸收谱,发现多个吸收特征($27.2, 34.9, 46.0, 51.8, 65.5, 74.2$ 和 105.5 cm^{-1})可作为其指纹谱。他们运用空间组成模式分析方法^[15]绘制了包含 RDX 的化学分布,并从混合物中将 RDX 准确分辨出来。Liu^[16]等发现利用漫反射 THz-TDS 装置测定的 RDX 的吸收谱与透射谱一致且有很好的重复性,并指出 THz 反射谱具有远场检测和鉴别隐藏在包装品或衣物下的优势。以上实验结果表明各种爆炸物在 THz 波段都具有相应的特征谱,利用这些特征光谱不仅能够分析物质的低频运动,进而理解分子集体振动模式和结构方面的性质,而且可以用于鉴别和检测爆炸物。

2 THz-TDS 在毒品检测中的应用

毒品的种类繁多,近几年利用 THz-TDS 研究较多的是苯丙胺类,包括甲基苯丙胺(MA, 又名去麻黄碱或安非他命,俗称“冰毒”),替苯丙胺(MDA),替甲基苯丙胺(MDMA)。而俗称的“摇头丸”是多种致幻性苯丙胺类兴奋剂的混合物,常见的为 MDMA 和 MDA 等掺杂一定量的其他物质。对其他毒品如吗啡、可卡因^[17]等的 THz 光谱也有一定的报道。Kawase^[18,19]等利用 THz 光参量振荡器对 MDMA, MA 成像研究,他们利用可调频率 THz 源以阿斯匹林(Aspirin, $1.4, 2.24\text{ THz}$)作为参照,分别测了 MA($1.2, 1.7\sim 1.8\text{ THz}$), MDMA($1.4, 1.8\text{ THz}$)的特征谱,如图 2 所示。他们^[19]用成像技术与指纹光谱相结合的方法研究了信封内包在聚乙烯袋里的这三种样品,不仅获得了包装袋的形状和样品的位置,而且还得到了样品浓度(用质量浓度表示)等相关信息,如图 3。以上结果说明:利用 THz 成像技术,能够在得到毒品特征光谱数据的同时,还可以从多种物质的混合物中分离并获得各组分空间分辨。

Sun 等^[20]等用反射式 THz-TDS 测得 $0.2\sim 2.5\text{ THz}$ 范围内 MA, MDA, MDMA 的特征光谱,如图 4。这些指纹谱的存在正是利用 THz-TDS 对毒品进行无损检测的基础。2005 年, Li^[21]等利用 THz-TDS 对 MA 进行了详细的研究,测得了 MA 在 $0.2\sim 2.6\text{ THz}$ 的 THz 特征吸收谱($1.23,$

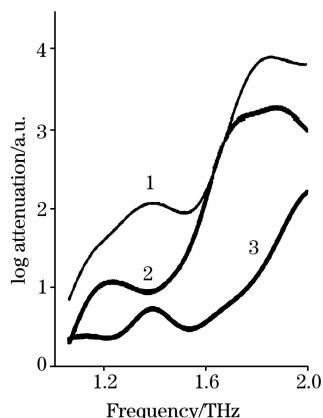


Fig. 2 Absorption spectra of MDMA, methamphetamine and aspirin

1: MDMA; 2: Methamphetamine; 3: Aspirin

1.67, 1.84, 2.43 THz)并运用 DFT 计算了该物质的振动频率,其结果与实验值基本相符,计算还进一步说明了 THz 特征频率来自于集体振动模式。然而 1.84 THz 在计算时没有得到,作者从手性原子角度给出分析:计算采用的结构优化是能量较低的 L-MA,而实验中的 1.84 THz 可能是由另外一种异构体 D-MA 引起的。这些研究表明:利用 THz 技术研究毒品,能够获得该物质的低频振动模式及 THz 波段的“指纹谱”,由此来检测和鉴别不同种类的毒品。

3 问题与展望

近几年来,THz 技术在危险品安全检测的实验室阶段取得了一定进展,但离实际应用尚存在一定的距离,还有很多问题亟待解决。现有的 THz-TDS 系统及成像系统的设备比较昂贵,信息处理过程也很复杂,有待进一步微型化和实用化。除了缺少高功率、低造价、小体积的 THz 源等硬件要求外,其他诸如:在光谱解析方面,缺少 THz 图谱分析的经验,尽管 Fitch^[22]已经建立了几种常见爆炸物及相关化合物的数据库,包括:TNT,特屈儿(Tetryl),苯甲硝胺,RDX,HMX 及 TNT 的多种降解产物,但是国际上还没有一个完整的化合物 THz 光谱数据库可以参考对照。数据处理方法需进一步改善,目前各个实验室由于实验设备不同,采用的数据处理方法也不尽相同,所得结果有时存在一定误差;在理论计算方面也有许多问题需要解决,如不同的计算方法和理论模型,即使相同计算方法处理不同状态样品也有差异,如 β -HMX^[23]的 DFT 计算中,单独孤立分子就不如其晶体的多分子体系与实验结果符合的程度好。还有如样品准备的问题^[24],在样品制备过程中,如果样品或基体分子结构改变,

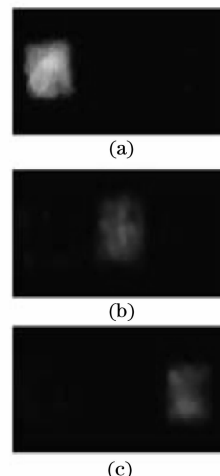


Fig. 3 Spatial patterns of MDMA (a), aspirin (b) and methamphetamine (c) extracted from the multispectral image by use of fingerprint spectra

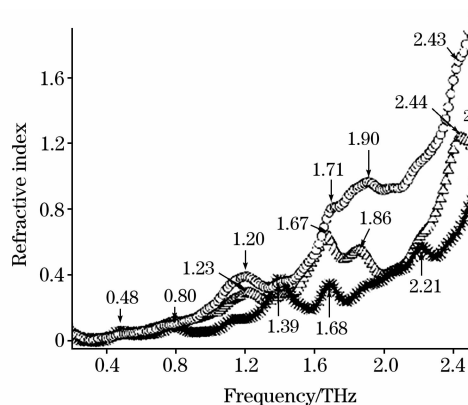


Fig. 4 Characteristic absorption of three samples

1: MDMA; 2: MA; 3: MDA

就会对 THz 谱产生影响,如已报道的 RDX^[5, 12, 25]的 THz 谱就有缺陷。因此要注意制样时使用的压力、样品厚度及样品本身的粒径及结晶状态以及基体的选择^[24]等。一般采用红外样品压片的方法,使两表面保持平行且无裂缝以减少多重散射。另外,Barber^[26]用 THz-TDS 分别得到了 10~80 cm^{-1} 范围内 HMX, RDX, PETN 不同晶面在 10~300 K 的吸收谱,说明温度对不同单晶态爆炸物影响很大。目前用 THz 对爆炸物及毒品的实验研究主要是对单种物质进行测量,而实际情况远非如此,研究多种物质的混合物光谱并进行定性、定量分析是该技术用于实际的前提。相信随着 THz 技术的不断进步和科研工作者的共同努力,可以预见不久的将来,它必将在反恐及安全检测领域发挥巨大的作用。

参 考 文 献

- [1] Choi M K, Taylor K, Bettermann A, et al. Phys. Med. Biol., 2002, 47: 3777.
 [2] LI Kun, LI Chun, HU Zhang-gui, et al(李 昆, 李 春, 胡章贵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1777.

- [3] GE Min, ZHAO Hong-wei, ZHANG Zeng-yan, et al(葛 敏, 赵红卫, 张增艳, 等). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2005, 21 (9): 1063.
- [4] HU Ying, WANG Xiao-hong, GUO Lan-tao, et al(胡 颖, 王晓红, 郭澜滔, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1008.
- [5] Kemp M C, Taday P F, Cole B E, et al. *Proc. SPIE*, 2003, 5070: 44.
- [6] Yamamoto K, Yamaguchi M, Miyamaru F, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43: L414.
- [7] Cook D J, Decker B K, Maislin G, et al. *Proc. SPIE*, 2004, 5354: 55.
- [8] Guo L T, Hu Y, Zhang Y, et al. *Opt. Express*, 2006, 14: 3654.
- [9] Chen Y Q, Liu H B, Deng Y Q, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 400: 357.
- [10] Todd M W, Provençal R A, Owano T G, et al. *Appl. Phys. B*, 2002, 75: 367.
- [11] Foltynowicz R J, Allman R E, Zuckerman E. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 431(1-3): 34.
- [12] Huang F, Schulkin B, Altan H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 5535.
- [13] Rice B M, Chabalowski C F. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101: 8720.
- [14] Shen Y C, Lo T, Taday P F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 241116-1.
- [15] Watanabe Y, Kawase K, Ikari T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 800.
- [16] Liu H B, Chen Y Q, Bastiaans G J, et al. *Opt. Express*, 2006, 14(1): 415.
- [17] Fischer B, Hoffmann M, Helm H, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20: S246.
- [18] Kawase K, Ogawa Y, Watanabe Y, et al. *Opt. Express*, 2003, 11(20): 2549.
- [19] Kawase K. *Opt. Photo. News*, 2004, 15: 34.
- [20] Sun J H, Shen J L, Liang L S, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, 22(12): 3176.
- [21] Li N, Shen J L, Sun J H, et al. *Opt. Express*, 2005, 13(18): 6750.
- [22] Fitch M J, Schauki D, Dodson C, et al. *Proc. SPIE*, 2004, 5411: 84.
- [23] Allis D G, Prokhorova D A, Korter T M. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 1951.
- [24] Federici J F, Schulkin B, Huang F, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20: S266.
- [25] Tribe W R, Newnham D A, Taday P F, et al. *Proc. SPIE*, 2004, 5354: 168.
- [26] Barber J, Hooks D E, Funk D J, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109: 3501.

Application of Terahertz Time Domain Spectroscopy to Explosive and Illegal Drug

LIU Gui-feng^{1,2}, ZHAO Hong-wei¹, GE Min^{1,2}, WANG Wen-feng^{1*}

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Terahertz waves (THz, T-ray) lie between far-infrared and microwave in electromagnetic spectrum with frequency from 0.1 to 10 THz. Many explosives and illicit drugs show characteristic spectral features in the terahertz. Compared with conventional methods of detecting a variety of threats, such as weapons, explosives and illegal drugs, THz radiation is low frequency and non-ionizing, and does not give rise to safety concerns. Moreover, THz can penetrate many barrier materials, such as clothing and common packaging materials. THz technique has a great potential and advantage in antiterrorism and security inspection of explosives and illegal drugs due to the ability of high-sensitivity, nondestructive and stand-off inspection of many substances. The present paper summarizes the latest progress in the application of terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) to explosives and illegal drugs. Studies on RDX are discussed in details and many factors affecting experiments are also introduced.

Keywords THz-TDS; Explosive; Illegal drug; Detection and identification

* Corresponding author

(Received Dec. 5, 2006; accepted Mar. 18, 2007)