

# Terahertz-Strahlung – Möglichkeiten für die Zerstörungsfreie Prüfung von Flüssigkeiten

Lars S. VON CHRZANOWSKI\*, Jörg BECKMANN\*, Barbara MARCHETTI\*, Uwe EWERT\*, Ulrich SCHADE\*\*

\* BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, VIII.3 Radiologische Verfahren, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, E-Mail: lars.von-chrzanowski@bam.de

\*\* Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Straße 15  
12489 Berlin

**Kurzfassung.** Elektromagnetische Wellen von 0.3 bis 6 Terahertz (THz) werden als THz-Strahlung bezeichnet. Im elektromagnetischen Spektrum sind sie zwischen Mikro-/Millimeterwellen und Infrarot angesiedelt. Der nicht ionisierende Charakter und die Möglichkeit, Verpackungsmaterialien sowie Kleidung zu durchstrahlen, machen die THz-Strahlung für bildgebende- und spektroskopische Anwendungen sehr interessant. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Zeitaufgelösten Terahertz-Spektroskopie (THz-TDS) im Sicherheitssektor. Feste Spreng- und Gefahrenstoffe sind vielfach bezüglich ihrer Transmissions- und Reflexionseigenschaften untersucht worden, um sie anhand ihrer ‚Fingerprints‘ zu identifizieren. Moderne mit Glasfaser ausgerüstete THz-TD-Spektrometer zeichnen sich im Vergleich zu konventionellen Freistrahlergeräten durch höhere Flexibilität aus. In Zukunft werden diese auch als ‚Handheld‘-Geräte entwickelt, um eine Nutzung außerhalb des Laboratoriums zu ermöglichen. Das glasfasergekoppelte Picometrix T-ray 2000 System der BAM wurde in ein Zwei-Kreis Goniometer integriert. Probe und Detektor können unabhängig voneinander bewegt werden. Eine schnelle Überführung der Transmissions- in die Reflexionsanordnung und umgekehrt, ist möglich. Seit der Verwendung flüssiger Brand- und Gefahrstoffe bei terroristischen Anschlägen ist das Interesse an der Identifizierung im Sicherheitsbereich zunehmend gewachsen. Um zu überprüfen, ob die THz-TDS für die spektrale Charakterisierung von Flüssigkeiten eingesetzt werden kann, wurden Transmissions- und Reflexionseigenschaften repräsentativer Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische bestimmt. Polare Flüssigkeiten sind starke Absorber im THz-Bereich. Ab einer Flüssigkeitsschichtdicke von ca. 1mm ist mit dem THz-Spektrometer T-ray 2000 kein Signal stark polarer Flüssigkeiten mehr detektierbar. Der Einsatz einer Messzelle mit variabler Schichtdicke (50 - 1000  $\mu\text{m}$ ) war für die Bestimmung der Transmissionseigenschaften polarer Flüssigkeiten notwendig. Anhand von Transmissions- und Reflexionsuntersuchungen an polaren sowie unpolaren Flüssigkeiten werden die Möglichkeiten der THz-TDS zur berührungslosen Identifizierung von Flüssigkeiten aufgezeigt.

## 1. Einführung

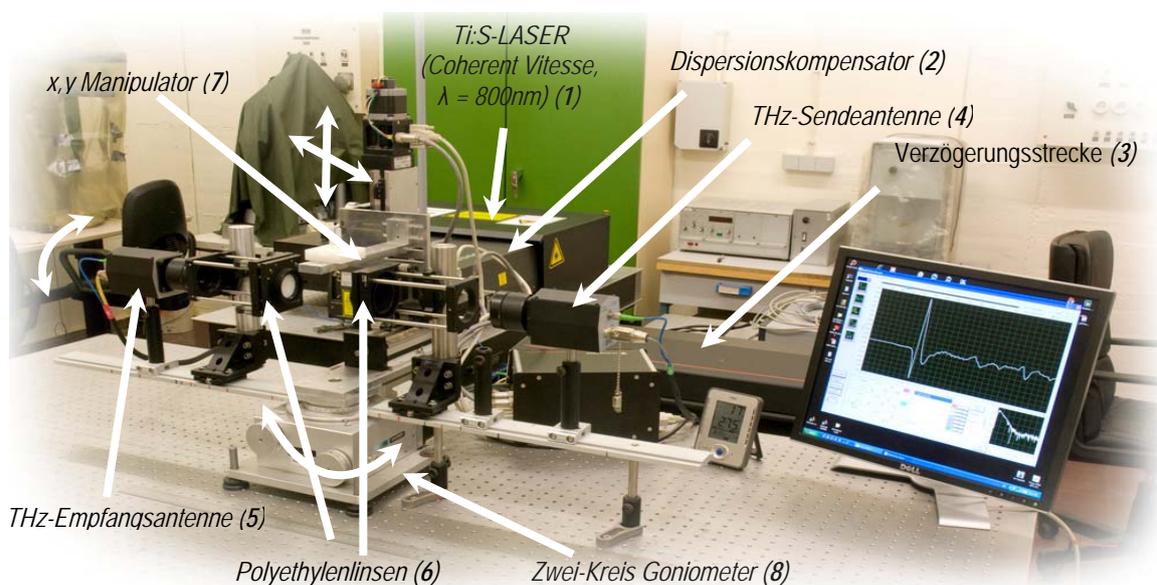
Als Terahertz-Strahlung (THz) bezeichnet man Strahlung im Frequenzbereich von 0,3 bis 6 THz [1], der zwischen Mikrowellen und Infrarot liegt. 1 THz (=  $10^{12}$  Hz) entspricht einer Wellenlänge von 300  $\mu\text{m}$  oder einer Wellenzahl von  $33,3 \text{ cm}^{-1}$ . THz-Strahlen eignen sich sowohl für bildgebende Verfahren (THz-Imaging) als auch für die spektroskopische Materialanalyse. Mit Hilfe der spektroskopischen Verfahren können spezifische Molekülvibrationen in Gasen, tieffrequente Kristall-Phononen und Intermolekulare Molekülschwingungen in Festkörper detektiert werden [2], die Rückschlüsse auf die chemische bezie-

hungsweise morphologische Zusammensetzung der untersuchten Proben ermöglichen. Im Vergleich zur Röntgen- und Gammastrahlung sind THz-Strahlen nicht ionisierend. Wegen der in THz-TDS-Systemen vorliegenden geringen Strahlleistung kann eine Strahlengefährdung für den menschlichen Körper ausgeschlossen werden. Gebräuchliche optisch opake Verpackungsmaterialien (z. B. Papier und Kunststoffe) und Kleidung (z. B. Baumwolle) sind für THz-Strahlen ‚durchsichtig‘. Metalle können wegen ihrer hohen Reflektivität von THz-Strahlung nicht durchdrungen werden. Aufgrund der genannten Eigenschaften und der Möglichkeit der berührungsfreien Analyse, eröffnen sich im Sicherheitsbereich neue potentielle Anwendungen. Um eine Nutzung auch außerhalb von Laboratorien zu realisieren, werden in naher Zukunft mobile, sogenannte ‚HANDHELD‘-Geräte entwickelt werden [3]. Für feste Sprengstoffen, wie z.B. HMX und RDX sowie Sprengstoffgemische, wie das C4, konnten charakteristische ‚Fingerprint‘-Spektren nachgewiesen werden [4]. Im Gegensatz dazu wurden flüssige Gefahrenstoffe nur wenig im THz-Bereich untersucht. Berichtet wird in der Literatur über die spektralen Transmissionseigenschaften leicht entzündlicher petrochemischer Erzeugnisse und einiger unpolarer organischer Lösemittel im Frequenzbereich von 0,3 bis 2 THz [5]. Die Möglichkeiten der Zerstörungsfreien Prüfung von Flüssigkeiten werden nachfolgend am Beispiel von flüssigen Gefahrstoffen demonstriert.

## 2. Experimentelles

### *Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS) System*

Das THz-TDS System der BAM besteht aus einem **Femtosekunden-Puls-Laser (1)** (Vitesse 800-2, Coherent Inc.), einem **Dispersionskompensator (2)**, **Glasfaserkabel**, einer **Verzögerungsstrecke (3)** mit einem integrierten **Stahlteiler (3)** sowie einer **THz-Sendeantenne (4)** und **THz-Empfangsantenne (5)** (Komponenten 2–5 T-Ray 2000, Picometrix). Die zusätzlich in dem Strahlengang des THz-Pulses eingebauten **Polyethylenlinsen (6)** dienen der Kollimierung und Fokussierung der THz-Strahlung. Des Weiteren ist das Spektrometer für Imaging Anwendungen mit einem **x,y-Manipulator (7)** ausgestattet. Um winkelabhängige Reflexionsmessungen zu realisieren, wurden die fasergekoppelten THz-Antennen und das Linsensystem in das **Zwei-Kreis Goniometer (8)** (Huber, Serie 402) integriert.



**Abbildung 1.** THz-TDS System der BAM.

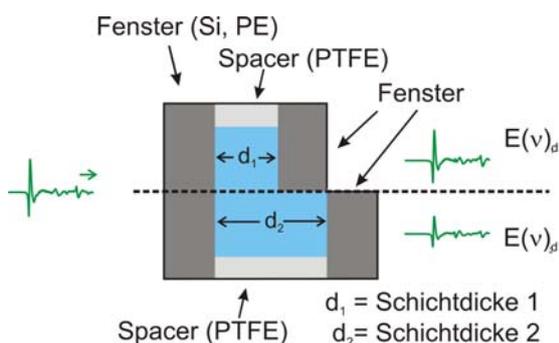
Wie in der Abb. 1 bildlich dokumentiert, ermöglichen das Zwei-Kreis Goniometer und die bestehende Faserkopplung im Gegensatz zu Freistrah-Systemen die schnelle Überführung der Transmissions- in die Reflexionsgeometrie.

### Datenauswertung

In der THz-TDS wird THz-Strahlung nach dem Prinzip des Auston-Schalters [6] über das Auftreffen eines gepulsten Femtosekunden-Lasers auf die Sendeantenne erzeugt. Das von der Sendeantenne abgestrahlte elektrische Feld besitzt die Form eines THz-Pulses. Dieser wird nach der Transmission bzw. Reflexion der Probe als Funktion der Verzögerungszeit in der Zeitdomäne detektiert. Änderungen der Kenngrößen, wie Pulsmaximum und -minimum, Integral über ein bestimmtes Intervall des Verzögerungszeitbereichs bzw. die relative Verzögerungszeit in Bezug auf eine Referenzgröße stellen probenspezifische Informationen dar, die zur Flüssigkeitscharakterisierung in der Zeitdomäne verwendet werden können. Durch die Fast Fourier Transformation (FFT) des in der Zeitdomäne ermittelten THz-Pulses erhält man zusätzlich ein frequenzabhängiges Amplituden- und Phasenspektrum im THz-Bereich.

Die Bestimmung der materialspezifischen Parameter, wie der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und Brechungsindex  $n$  für Flüssigkeiten erfolgte hier nach dem Prinzip der Messungen von zwei Schichten mit den Dicken  $d_1$  und  $d_2$  (Abb. 2). Die Berechnung von  $\alpha$  und  $n$  erfolgt entsprechend der Gleichungen (1) und (2) aus den experimentell ermittelten Amplituden- bzw. Phasenspektren. Aus den Gleichungen (1) und (2) wird ersichtlich, dass bei diesem Messverfahren die optischen Kenngrößen der Flüssigkeitszellenfenster im THz-Bereich für die Berechnungen der optische Kenngrößen  $\alpha$  und  $n$  nicht mit berücksichtigt werden müssen. Die Gleichungen (1) und (2) besitzen ihre Gültigkeit, solange für die zu untersuchenden Flüssigkeiten folgende Eigenschaften vorliegen:

1. Das Material ist in seiner gesamten Ausdehnung homogen.
2. Das Material ist elektrisch und magnetisch isotrop und besitzt keine Oberflächenladungen.



$$\alpha(\nu) = -\frac{2}{(d_2 - d_1)} \cdot \ln \left| \frac{E_2(\nu)}{E_1(\nu)} \right| \quad (1)$$

$$n(\nu) = -\frac{1}{(d_2 - d_1)} \cdot \frac{c}{\nu} (\Delta\phi_2(\nu) - \Delta\phi_1(\nu)) + 1 \quad (2)$$

$\alpha$  = Absorption,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  
 $d$  = Schichtdicke, 1 = dünn, 2 = dick,  
 $E$  = Elektrisches Feld,  $n$  = Brechungsindex,  
 $\phi$  = Phasenwinkel,  $\nu$  = Frequenz

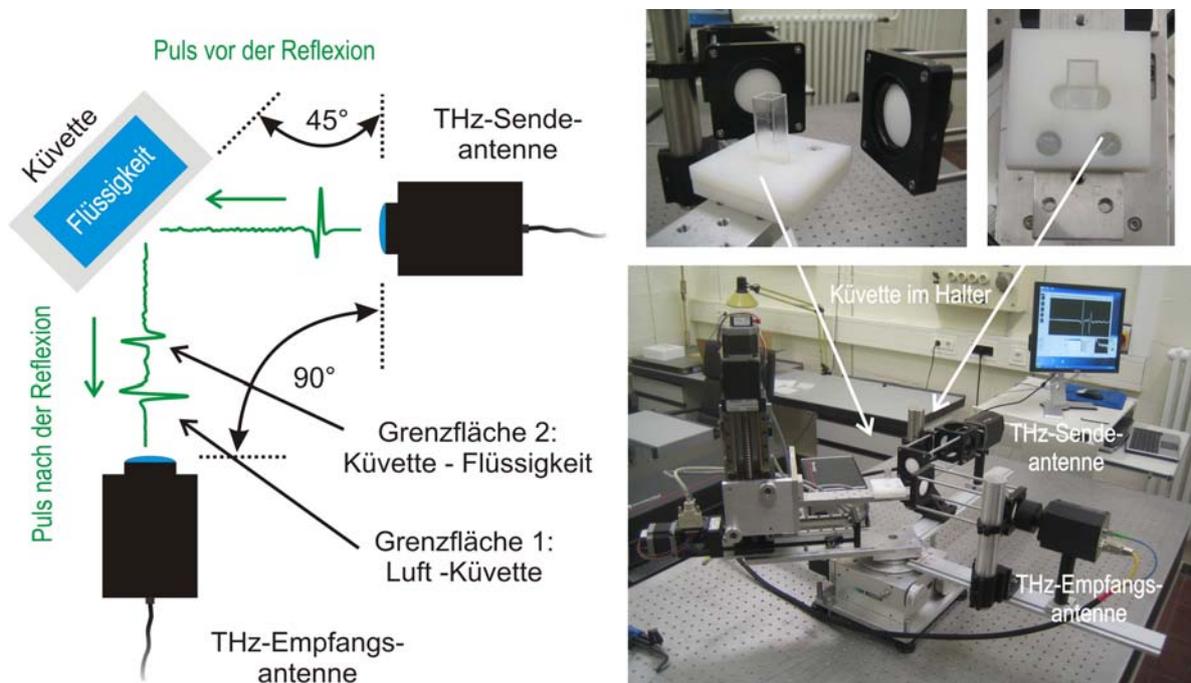
**Abbildung 2.** Prinzip der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und der Brechungsindex  $n$  aus zwei Materialstärken.

### Reflexionsgeometrie

Das Konzept der Reflexionsanordnung zur Charakterisierung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen orientiert sich am einseitigen Zugang zum unbekanntem Messobjekt. Dieses Verfahren wird als Vorteil gegenüber der zweiseitigen Durchstrahlungsprüfung angesehen. Für die Reflexionsuntersuchungen wurden konventionell erhältliche Küvetten aus Kunststoff (Polystyrol, **PS**) und aus Glas (optischem Spezialglas, **OG** bzw. Quarzglas,

QS) verwendet. Die Küvetten ermöglichen die Durchstrahlung einer 10 mm dicken Flüssigkeitsschicht und weisen eine Fensterdicke von jeweils 1,2 mm auf. Der THz-Puls wurde mit einem Einstrahlwinkel von  $45^\circ$  in Bezug zur Flächennormalen eingestrahlt. Alle Experimente sind im THz-Labor der BAM unter Laborbedingungen mit einer Luftfeuchte von 20 bis 30% durchgeführt worden. Der Versuchsaufbau der Reflexionsmessungen ist in der Abb. 3 dargestellt.

In Reflexionsgeometrie wird beim Vermessen der befüllten bzw. der leeren Küvetten in der Zeitdomäne eine charakteristische Pulsfolge (Abb. 3) gemessen. Es werden zwei aufeinanderfolgende Pulse detektiert, die auf die Grenzflächenübergänge Luft/Fenstermaterial (erster Puls) und Fenstermaterial/Flüssigkeit bzw. Fenstermaterial/Luft bei einer leeren Küvette (zweiter Puls) zurückzuführen sind. Die Amplitudenänderung der Pulse resultiert unter anderem aus den Brechzahlunterschieden beim jeweils stattfindenden Grenzschichtübergang, was mit Hilfe des Fresnelschen komplexen Amplitudenreflexions- und transmissionskoeffizienten  $r_{ij}^k$  und  $t_{ij}^k$  beschrieben werden kann ( $i = \text{Material } i, j = \text{Material } j$  und  $k = \text{Polarisation}$ ). Im Gegensatz zum ersten Puls erfährt der zweite bei der gewählten Messanordnung eine zusätzliche Amplitudenabnahme infolge der vom Einstrahlwinkel bestimmten doppelten Durchdringung des vorderen Küvettenfensters. Die relativen Abstände der Pulse auf der Zeitachse werden vom Einstrahlwinkel, dem komplexen Brechungsindex des Fensters und der Fensterdicke bestimmt. Problematisch bei der Auswertung im Frequenzraum ist die Tatsache, dass sich Teile der ersten und zweiten Pulsantwort überlagern können. Die Pulsantwort wird im Weiteren als Puls bezeichnet. Messungen in der Reflexionsgeometrie werden aus diesem Grund hier nur in der Zeitdomäne ausgewertet und diskutiert.



1. Puls => Materialeigenschaft der Zelle, 2. Puls => Materialeigenschaft der Flüssigkeit

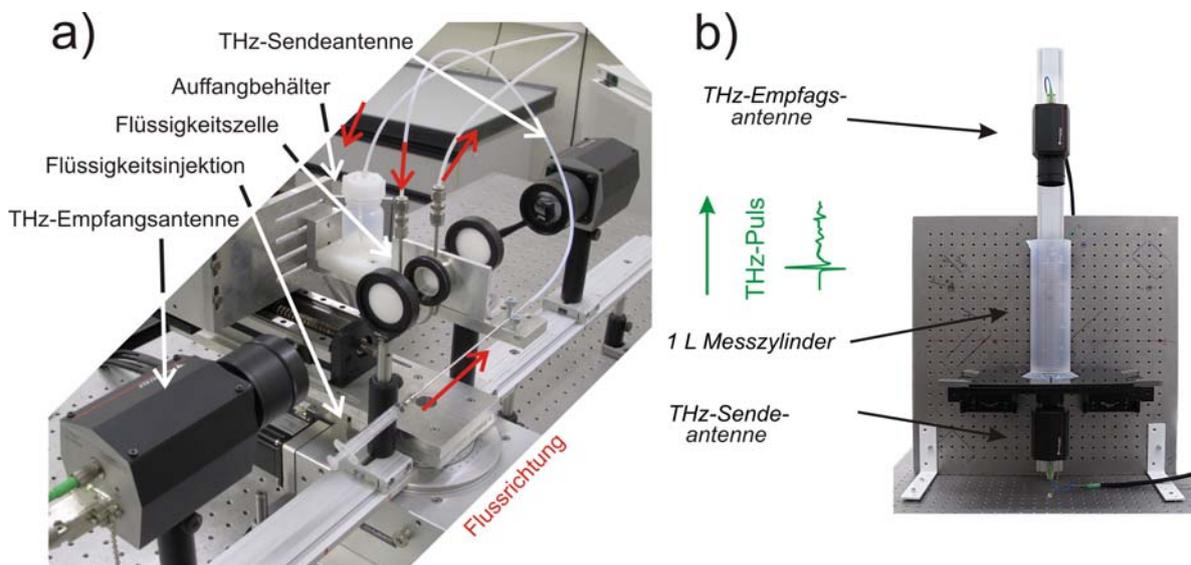
**Abbildung 3.** Versuchsaufbau zur Charakterisierung von Flüssigkeiten in Reflexion.

### Transmissionsgeometrie

Zur Charakterisierung der Flüssigkeiten in der Transmissionsgeometrie sind zwei verschiedene Messaufbauten nötig. Voruntersuchungen hatten gezeigt, dass einige polare Flüss-

sigkeiten den THz-Strahl im THz-Spektrometer schon bei einer Flüssigkeitsschichtdicke von ca. einem Millimeter vollständig absorbieren. Um Transmissionsmessungen für polare Flüssigkeiten zu ermöglichen, wurde auf eine Flüssigkeitszelle mit variabel einstellbarer Schichtdicke zurückgegriffen. Die Zelle kann mit Hilfe von Teflon (PTFE) ‚Spacern‘ auf verschiedene Flüssigkeitsschichtdicken zwischen 50 und 1000  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Als Fenstermaterialien können Polyethylen (PE) und Silizium (Si), aber auch andere für THz-Strahlung „durchsichtige“ Materialien, verwendet werden. Der Versuchsaufbau für die Transmissionsmessung polarer Flüssigkeiten findet sich in Abb. 4 a wieder.

Im Gegensatz zu den polaren Flüssigkeiten lassen unpolare Flüssigkeiten die THz-Strahlung des Spektrometers nahezu „ungedämpft“ passieren. Ihr Verhalten ist ähnlich dem der Kunststoffe, sie absorbieren die THz-Strahlung nur in sehr geringem Maße. Um die Materialparameter der Absorption und des komplexen Brechungsindex mit der gewünschten Genauigkeit detektieren zu können, müssen bei den unpolaren Flüssigkeiten Schichtdicken von mehreren Zentimetern durchstrahlt werden. Zu diesem Zweck wurde der in Abb. 4 b gezeigte Versuchsaufbau realisiert. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Messzylinder aus Polypropylen gefüllt. Die THz-Sendeantenne ist unter dem Fuß des Messzylinders montiert. Die THz-Empfangsantenne befindet sich oberhalb des Messzylinders. Durch wiederholtes Nachfüllen von Flüssigkeit in den Messzylinder kann die Flüssigkeitsschichtdicke variiert und somit die Signalamplitude und Verzögerungszeit des transmittierten THz-Pulses für die weitere Bestimmung der optischen Parameter optimal eingestellt werden. Alle Transmissionsmessungen wurden unter trockener Luftatmosphäre durchgeführt, um Störungen durch Rotationslinien, die durch das in der Luft befindliche Wasser (Luftfeuchtigkeit) entstehen, auszuschließen.

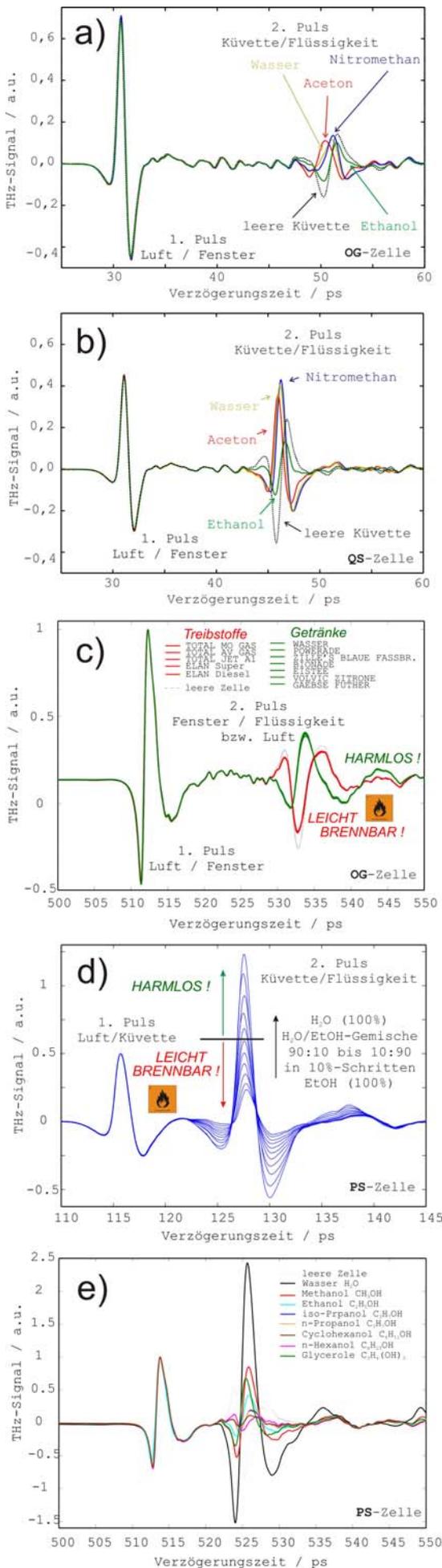


**Abbildung 4.** Versuchsaufbau zur Charakterisierung von Flüssigkeiten in Transmission; a) stark absorbierende Flüssigkeiten und b) schwach absorbierende Flüssigkeiten.

### 3. Ergebnisse

#### *Untersuchung flüssiger Gefahrenstoffe und Gefahrstoffgemische in Reflexion*

Aceton, Nitromethan, Ethanol und Wasser wurden in Küvetten aus optischem Spezialglas **OG** (Abb. 5 a) und Quarzglas **QS** (Abb. 5 b) in der Reflexionsgeometrie vermessen. Signifikante Unterschiede im Zeitverlauf und bei den Pulsmaxima sind bereits bei der Bestimmung der Reflexionseigenschaften der leeren Küvetten (schwarz gepunktete Kurven)



zu beobachten. Die Pulsmaxima der ersten und zweiten Pulse sind unterschiedlich. Bezogen auf die Kuvette **QS** zeigen die Pulsmaxima relative Amplitudenverhältnisse von 1 : 0,64 für den ersten und 1 : 1,69 für den zweiten Puls. Diese Verhältnisunterschiede resultieren aus den unterschiedlichen komplexen Brechungsindizes der Gläser, denn der Einstrahlwinkel war gleich und die Fensterdicke beider Kuvetten betrug in allen Fällen 1,2 mm. Die Laufzeitdifferenzen der Amplituden-maxima zwischen dem ersten und zweiten Puls einer Kuvette unterscheiden sich ebenfalls und sind materialspezifisch. Unabhängig vom Befüllungsgrad beträgt für die Kuvette **OG** die Laufzeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen dem Maximum des zweiten und dem Maximum des ersten Pulses 20,98 ps. Bei der Kuvette **QS** wurde ein  $\Delta t$  von 15,76 ps bestimmt. Dies entspricht einem Unterschied zwischen den Gläsern von ca. 5 ps. Durch die Befüllung der Kuvetten änderten sich die Amplituden der zweiten Pulse (Grenzfläche: Glas/Flüssigkeiten). Das Maximum des reflektierten zweiten Pulses nimmt von der Glaswahl unbeeinflusst in der Reihenfolge Aceton (rot), Wasser (gelb) und Nitromethan (blau) zu. Mit Ausnahme des Ethanols (grün) weisen Aceton (rot), Wasser (gelb) und Nitromethan (blau) im Vergleich zur leeren Kuvette in beiden Fällen einen Phasensprung auf.

Verschiedene Kraftstoffe für Flugzeuge (AV- und MO-GAS, JetA1) und PKW-Kraftstoffe (Diesel, Super Benzin) wurden im Vergleich zu Erfrischungsgetränken in einer **OG**-Zelle untersucht. Die Kraftstoffhersteller mischen Treibstoffen Farben bei, damit diese besser von einander zu unterscheiden sind. Daraus resultieren blaue, gelbe und farblose Flüssigkeiten. Erfrischungsgetränke sind ebenfalls in diesen Farben erhältlich. Beim Austausch der harmlosen Getränke durch gefährliche brennbare Flüssigkeiten sind diese in geschlossenen Behältern mit dem Auge nicht mehr zu unterscheiden. Wie in Abb. 5 c deutlich zu sehen, unterscheiden sich aber beide Flüssigkeitsgruppen sehr deutlich im Zeitsignal des zweiten THz-Pulses von einander. Die rote Kurve vereint alle Kraftstoffe, die aus unpolaren Kohlenwasserstoffen (Alkanen, Alkenen, Cyclo-

**Abbildung 5.** Detektiertes Signal des reflektierten THz-Pulses in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit: a) Verschiedene Gefahrstoffe / **OG**-Zelle, b) verschiedene Gefahrstoffe / **QS**-Zelle, c) Erfrischungsgetränke und Treibstoffe / **PS**-Zelle, d) Ethanol/Wasser-Gemische / **PS**-Zelle und e) verschiedene Alkohole / **PS**-Zelle.

alkanen und -alkenen, sowie Aromaten) unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlängen bestehen. Im Gegensatz dazu zeigt die grüne Kurve einen Phasensprung. Die grüne Kurve vereint Erfrischungsgetränke, deren Hauptbestandteil Wasser ist. Wie Abb. 5 c deutlich zeigt, können beide Flüssigkeitsgruppen voneinander getrennt werden.

Ethanol, Wasser und neun Ethanol-Wasser-Gemische, bei denen die Ethanol Konzentration beginnend bei 90% in jeweils 10%-Schritten verringert wurde, sind in **PS**-Zellen vermessen worden. Die ersten Pulse (Grenzfläche: Luft/PS-Fenster) liegen wie bei den vorhergehenden Messungen exakt übereinander. Die Amplituden der zweiten Pulse (Grenzfläche: PS-Fenster/Flüssigkeit) unterscheiden sich signifikant innerhalb der Mischungsreihe. Der kleinste Amplitudenwert ist dem reinen Ethanol, der größte dem Wasser zuzuordnen. Durch Erstellen einer Kalibrierreihe kann die Konzentration einer unbekanntes wässrigen Ethanol-Lösung aus den Pulsmaxima bestimmt werden. Die Abstände der Verzögerungszeiten der Pulsmaxima zwischen erstem und zweitem Puls bleiben unabhängig vom Gemischanteil gleich (Abb. 5 d). Ähnliche Versuche wurden bereits in Flaschen durchgeführt [7]. Die Ergebnisse zeigten aber wegen der von den Autoren gewählten Flaschen ein weitaus geringeres Auflösungsvermögen der Mischungsreihe.

Verschiedene Alkohole mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen und damit unterschiedlichem Hydroxylgruppen zu Kohlenwasserstoff Verhältnis wurden in **PS**-Zellen untersucht. Wie bei allen vorausgehenden Messungen liegen die Pulse der ersten Grenzfläche sowohl für die leere Küvette, als auch für die beiden befüllten Küvetten übereinander. Die an der zweiten Grenzfläche reflektierten Pulse zeigen für unterschiedliche Alkohole signifikante Unterschiede (Abb. 5 e). Wasser, hier als harmlose Vergleichsflüssigkeit verwendet, zeigt den höchsten Amplitudenwert des zweiten Pulses, gefolgt von Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) und Ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Die beiden Isomere n- bzw. iso-Propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) zeigen untereinander keine Unterschiede, jedoch einen geringeren Amplitudenwert als Methanol und Ethanol. Noch geringere Amplitudenwerte besitzen Cyclo- und n-Hexanol ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ), die sich beide im Gegensatz zu den Propanol-Isomeren unterscheiden lassen. Die Zunahme des Kohlenstoffanteil im Verhältnis zum Hydroxylgruppenanteil verringert die Amplitude der Pulse. Die Amplitude von Glycerin ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ) befindet sich zwischen Methanol und Ethanol. Obwohl Glycerin zwar mit drei Kohlenstoffatomen mehr eine längere Kohlenwasserstoffkette besitzt, ist der Amplitudenwert größer als vom Ethanol. Dieser Befund resultiert aus den drei im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen.

#### *Untersuchung flüssiger Gefahrenstoffe und Gefahrstoffgemische in Reflexion*

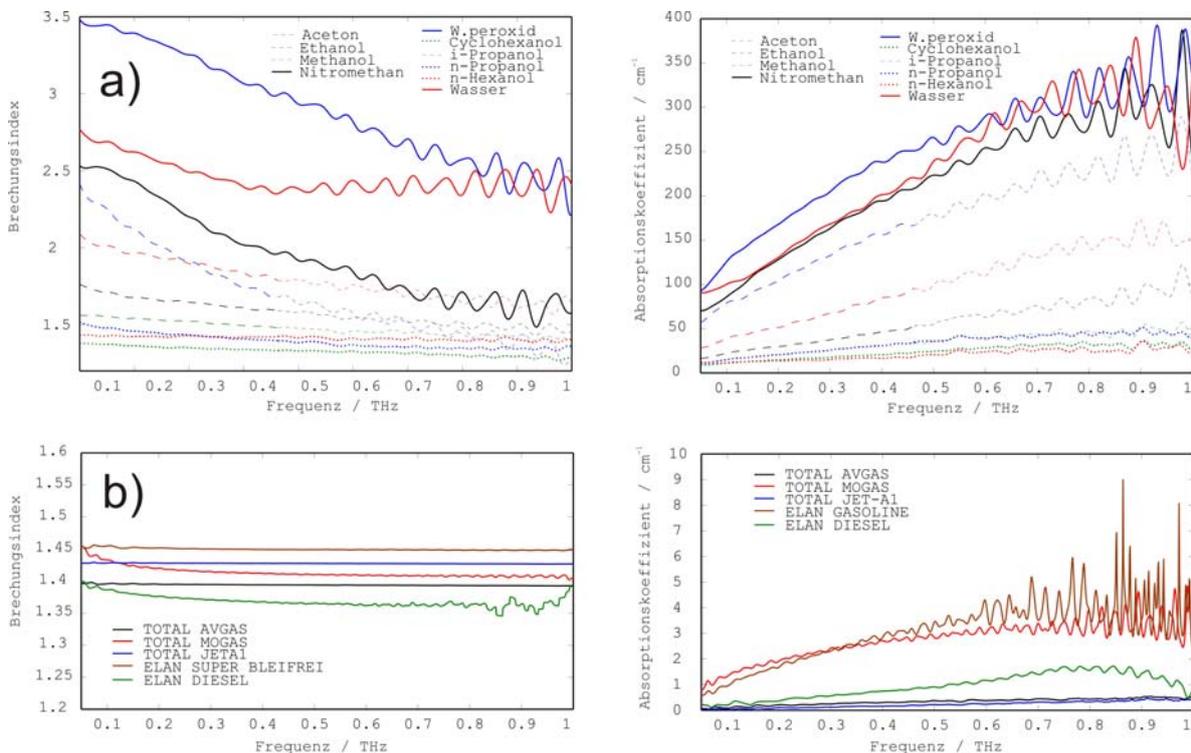
Die Frequenzabhängigkeit der Absorption und des Brechungsindex für verschiedene stark und schwach absorbierende flüssige Gefahrenstoffe und Gefahrstoffgemische werden in der Abb. 6 dargestellt. Beide Größen wurden aus den fouriertransformierten Kennwerten des Pulses, dem Phasen- und Amplitudenunterschied entsprechend der Gleichungen (1) und (2) (s. o. Abschnitt Datenauswertung) für den gewählten Frequenzraum berechnet. Polare flüssige Gefahrstoffe (Abb. 6 a) wurden im Versuchsaufbau für stark absorbierende, unpolare (Abb. 6 b) nach Experimenten für schwach absorbierende Flüssigkeiten vermessen. Wasser dient hier wieder als ungefährliche Vergleichsflüssigkeit.

Über die spektralen Eigenschaften des Brechungsindex und der Absorption von Wasser wurde bereits in der Literatur berichtet [8], wobei die dort dargestellten optischen Eigenschaften im THz-Bereich im Gegensatz zu den oben beschriebenen Experimenten mit Hilfe von Reflexionsmessungen ermittelt wurden. Für den Brechungsindex konnte eine Übereinstimmung zwischen den beiden Experimenten gefunden werden. Im GHz Bereich liegt der Wert des Brechungsindex bei  $n = 3,5$ . Er fällt asymptotisch und erreicht bei hö-

heren Frequenzen den Wert von  $n = 2$ . Der in der Literatur beschriebene Verlauf der frequenzabhängigen Absorption konnte nicht vollständig bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Messungen von Thrane et al. [8] wurde für das Wasser im Frequenzbereich zwischen 0,3 und 0,9 THz für die Absorption des Wassers die Existenz eines Plateaus bei  $\alpha = 300 \text{ cm}^{-1}$  für 1 THz beobachtet.

Die Brechungsindizes für die unterschiedlichen polaren Flüssigkeiten liegen zwischen 1,5 und 3,5 (Abb. 6 a links). Wasserstoffperoxid, Nitromethan und Aceton zeigen dabei die höchsten Brechungsindexwerte im Spektrum. Alle drei Kurven zeigen wie Wasser einen asymptotischen Verlauf hin zu höheren Frequenzen. Mit Ausnahme von Diesel und dem Flugzeugtreibstoff MO-GAS bei denen Methanol als Additiv zugemischt wurde, zeigen die untersuchten unpolaren Flugzeug und PKW Treibstoffe im gewählten Frequenzraum einen konstanten Brechungsindex zwischen 1,35 bis 1,45 (Abb. 6 b links). Ihr Verhalten ähnelt dem von Kunststoffen [9].

Wasserstoffperoxid, Nitromethan und Aceton zeigen die höchsten Werte für den Absorptionskoeffizienten. Wie schon bei den Reflexionsuntersuchungen beobachtet, nimmt hier die Absorption der Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol und Hexanol mit steigendem Kohlenwasserstoffgehalt ab. Ähnliches Verhalten wurde auch von Kindt und Schmuttenmaer [10] für Methanol, Ethanol und Propanol beobachtet. Die Werte für den Absorptionskoeffizienten liegen für die polaren Flüssigkeiten bei einer Frequenz von 1 THz zwischen 25 und  $300 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6 a rechts). Diese sind im Vergleich zwei Größenordnungen höher als die der unpolaren Kraftstoffe in Abb. 6 b rechts ( $\alpha = 0,5$  bis  $4 \text{ cm}^{-1}$  bei 1 THz).



**Abbildung 6.** Brechungsindex  $n$  (links) und Absorptionskoeffizient  $\alpha$  (rechts) von stark (a) und schwach (b) absorbierenden Gefahrenstoffen in Abhängigkeit von der Frequenz.

## 4. Zusammenfassung

Die THz-TDS eignet sich für die Charakterisierung von Flüssigkeiten. Reflexionsuntersuchungen lassen sich zur berührungslosen Prüfung von Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemischen in „THz-transparenten“ dielektrischen Behältern, wie z.B. Kunststoff- oder Glasflaschen durchführen. Die Messgeometrie orientiert sich am praxisnahen, einseitigen Zugang zu unbekanntem Messobjekten. Die Klassifizierung in „harmlos“ und „gefährlich“ erfolgt in diesem Fall bereits über die Pulsform-Analyse in der Zeitdomäne. Mit Hilfe der THz-TDS können gefährliche Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische von ungefährlichen im Zeitbereich (Puls) und Frequenzbereich (Spektrum,  $\alpha$  und  $n$ ) unterschieden werden. Besonders gut gelingt dies, wenn es sich bei den Gefahrstoffen um unpolare Lösemittel oder Kraftstoffe handelt.

Die spektralen Materialparameter (Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und Brechungsindex  $n$ ) von schwach und stark absorbierenden Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen konnten durch Transmissionsmessungen mit der erwünschten Genauigkeit mit Hilfe verschiedener Flüssigkeitsschichtdicken bestimmt werden. Dazu muss die Messanordnung an das jeweilige Absorptionsverhalten angepasst werden, so dass stark absorbierende Flüssigkeiten geringe (50 – 1000  $\mu\text{m}$ ) und schwach absorbierende Flüssigkeiten große Schichtdicken (1 – 30 cm) bei den Messungen aufweisen.

## 5. Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung danken die Autoren dem Bundesministerium für Bildung und Forschung. Die Arbeiten sind im Rahmen des Förderprogramms "Forschung für die zivile Sicherheit" (Projekt: HANDHELD, Förderkennzeichen: 13N9514) entstanden.

## 6. Referenzen

- [1] Norm DIN 5031 Teil 7 Januar (1984), „Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik: Benennung der Wellenlängenbereiche“.
- [2] a) Y. Ueno & K. Ajito, „Analytical Terahertz Spectroscopy“, *Anal. Science* **11** (2008) 185 – 192; b) B. Fischer, M. Hoffmann, H. Helm, G. Modjesch & P.U. Jepsen, „Chemical Recognition in Terahertz Timedomain Spectroscopy and Imaging“, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S246 – S253.
- [3] N. Krumbholz, C. Jansen, M. Scheller, T. Müller-Wirts, S. Lübbecke, R. Holzwarth, R. Scheunemann, B. Sartorius, H. Roehle, D. Stanze, J. Beckmann, L.S. von Chrzanowski, U. Ewert & M. Koch, „Handheld Terahertz Spectrometer for the Detection of Liquid Explosives“, *Proc. SPIE* **7485** (2009) 748504.
- [4] a) M.R. Leahy-Hoppa, M.J. Fitch & R. Osiander, „Terahertz Spectroscopy Techniques for Explosives Detection“, *Anal. Bioanal. Chem.* **395** (2009) 247 – 257; b) A.G. Davies, A.D. Burnett, W. Fan, E.H. Linfield & J.E. Cunningham, „Terahertz Spectroscopy of Explosives and Drugs“, *Materials Today* **11** (2008) 18 – 26; c) J.F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira & D. Zimdars, „THz Imaging and Sensing for Security Applications – Explosives, Weapons and Drugs“, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S266 – S280.
- [5] a) T. Ikeda, A. Matsushita, M. Tatsuno, Y. Minami, M. Yamaguchi, K. Yamamoto, M. Tani & M. Hanygoa, „Investigation of Inflammable Liquids by Terahertz Spectroscopy“, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 034105; b) F.M. Al-Douseri, Y. Chen & X.-C. Zhang, „THz Wave Sensing for Petroleum Industrial Applications“ *Int. J. Infrared and Millimetre Waves* **27** (2006) 481 – 503; c) Y.-S. Jin, G.-J. Kim, C.-H. Shon, S.-G. Jeon & J.-I. Kim, „Analysis of Petroleum Products and their Mixtures by using Terahertz Time Domain Spectroscopy“, *J. Korean Phys. Soc.* **53** (2008) 1879 – 1885.
- [6] D.H. Auston, K.P. Cheung & P.R. Smith, „Picosecond Photoconducting Hertzian Dipoles“, *App. Phys. Lett.* **45** (1984) 284 – 286.
- [7] P.U. Jepsen, J.K. Jensen & U. Møller, „Characterization of Aqueous Alcohol Solutions in Bottles with THz Reflection Spectroscopy“, *Opt. Express* **16** (2008) 9318 – 9331.
- [8] L. Thrane, R.H. Jacobsen, P.U. Jepsen & S.R. Keiding, „THz Reflection Spectroscopy of Liquid Water“, *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995) 330 – 333.

- [9] F. Rutz, „Terahertz Zeitbereichsspektroskopie: Zerstörungsfreie Prüfung von Polymeren und Verbundwerkstoffen“, Dissertation (2007) TU Braunschweig.
- [10] J.T. Kindt & C.A. Schmuttenmaer, „Far-Infrared Dielectric Properties of Polar Liquids Probed by Femtosecond Terahertz Pulse Spectroscopy“, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10373 – 10379.