

Unsichtbares sichtbar machen – Versteckte Substanzen mittels Terahertz-Spektroskopie identifizieren

Joachim Jonuscheit, Daniel Molter, Frank Ellrich, René Beigang, Fraunhofer IPM, Kaiserslautern
Frank Platte, Konstantinos Nalpantidis, IANUS Simulation GmbH, Dortmund

Ist das Pulver im Brief gefährlich? Fließt durch die Leitung das richtige Gemisch? Besitzt der Halbleiter die korrekte Dotierung? Die Terahertz-Spektroskopie kann diese Fragen und viele mehr beantworten. Dieser Artikel beschreibt hierzu die Besonderheiten der Terahertz-Spektroskopie an Substanzen in den unterschiedlichen Aggregatzuständen und diskutiert die automatisierte Auswertung der Messungen mittels Chemometrie.

Einleitung

Dezember 2011: Sicherheitskräfte fangen eine Briefbombe ab, die an Josef Ackermann adressiert ist, den Chef der Deutschen Bank. Fast zeitgleich explodiert in einem Büro in Rom ein solcher Sprengsatz. Dieser heutzutage realen Bedrohung stehen nur unzureichende Sicherheitsvorkehrungen gegenüber: Bisher prüfen Sicherheitskräfte verdächtige Sendungen aufwendig per Hand – ein fehleranfälliges Vorgehen – oder vereinzelt mit Röntgenscannern. In beiden Fällen erfolgt keine chemische Analyse verdächtiger Substanzen. Hier können neuartige Terahertz (THz)-Systeme Abhilfe schaffen: THz-Wellen durchdringen problemlos viele nichtmetallische Materialien wie beispielsweise Karton und Papier, verschiedene Kunststoffe, Holz oder Textilien und ermöglichen gleichzeitig die Aufnahme eines substanzspezifischen chemischen Fingerabdrucks, der eine eindeutige Identifikation erlaubt. Auf diese Weise können Sicherheitskräfte vor Ort unmittelbar einschätzen, wie gefährlich der Inhalt einer Sendung tatsächlich ist.

1 Eigenschaften von Terahertz-Wellen

THz-Wellen liegen im elektromagnetischen Spektrum an der Schnittstelle zwischen Elektronik und Optik. Üblicherweise bezeichnet man das Frequenzintervall zwischen 100 GHz und 10 THz als THz-Bereich. Mit Wellenlängen von 3 mm bis 30 μm decken sie somit mehr als sechs Oktaven ab.

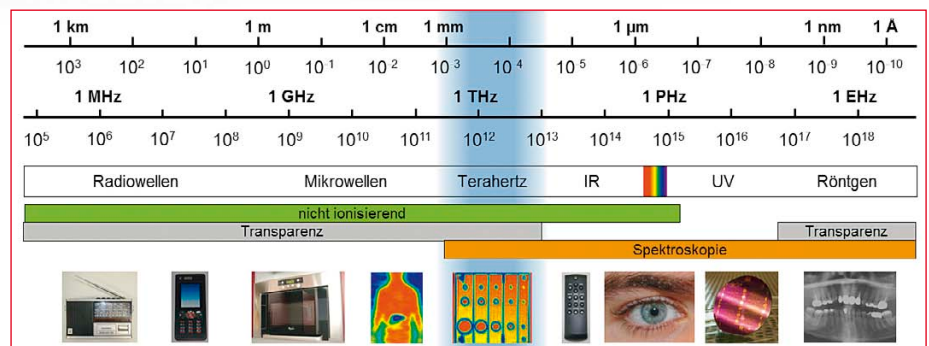


Bild 1: Einordnung des THz-Spektralbereiches in das elektromagnetische Spektrum

Die Eigenschaften von Materie im THz-Spektralbereich lassen sich anhand der Merkmale der angrenzenden Spektralbereiche veranschaulichen (**Bild 1**). Für die langwelligeren Mikrowellen sind die meisten Dielektrika wie etwa Kunststoffe, Kleidung oder Papier transparent. Auch THz-Strahlung kann diese Materialien mit vergleichsweise geringer Abschwächung durchdringen. Verluste treten vorwiegend durch Grenzflächenreflexionen oder Streuung an Partikeln auf. Damit sind THz-Wellen für eine zerstörungsfreie Materialprüfung mit Hilfe bildgebender Durchleuchtung hoch interessant.

Hinzu kommen ihre spektroskopischen Möglichkeiten. Ebenso wie das höherfrequente Infrarot können sie einen spektralen Fingerabdruck des durchleuchteten Materials liefern. Nahezu alle polaren Gase sowie die meisten Makromoleküle, etwa Biomoleküle, Proteine, Drogen, Sprengstoffe oder Pharmazeutika, zeigen spektrale Signaturen im THz-Bereich. Bei Festkörpern

und polaren Flüssigkeiten sind diese Linien verbreitert. Problematisch sind Messungen von polaren Stoffen in der flüssigen Phase. Für das stark polare Wassermolekül etwa bedeutet dies, dass Wasserdampf diskrete Absorptionslinien im THz-Spektrum zeigt, während flüssiges Wasser dagegen durch starke Stoßverbreiterung breitbandig absorbiert. Metalle und andere leitende Materialien sind für THz-Wellen nicht transparent, sondern reflektierend und können somit weder durchleuchtet noch spektroskopisch analysiert werden. (Einen ausführlichen Überblick und weiterführende Literaturhinweise finden Sie im Übersichtsartikel von M. Theuer et al. [1].)

THz-Wellen vereinigen die charakteristischen Vorteile sowohl von Mikrowellen, nämlich die hohe Durchdringung dielektrischer Materialien, als auch von Infrarot-Strahlung, die eine hervorragende spektrale Selektivität bietet. Diese Kombination ist der Grund für das große Interesse an der technischen Nutzung dieses Fre-

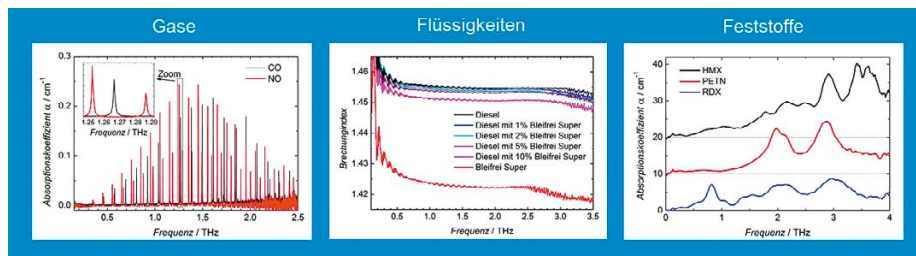


Bild 2: Ausgewählte THz-Transmissionsspektren verschiedener Substanzen in unterschiedlichen Aggregatzuständen

quenzbereiches, z. B. in der Prozess- und Qualitätskontrolle sowie in der Gefahrenabwehr und Überwachung. Ein weiterer wichtiger Aspekt für den Einsatz von THz-Wellen ist die Tatsache, dass THz-Wellen aufgrund der geringen Photonenenergie nicht ionisierend sind, im Gegensatz zur Röntgenstrahlung, die in der industriellen Qualitätssicherung häufig eingesetzt wird. THz-Systeme machen keine aufwendigen Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich und lassen sich somit einfacher in industrielle Anwendungen integrieren.

2 Wechselwirkung zwischen Terahertz-Wellen und Materie

Die Energie eines Photons bei 1 THz beträgt etwa 4 meV (im Vergleich: thermische Energie bei 300 K hat etwa 26 meV) und reicht somit nicht aus, um kovalente Bindungen (etwa 1–10 eV), Wasserstoffbrückenbindungen (im Bereich von 0,5 eV), van-der-Waals-Bindungen (10–100 meV) oder Dipol-Dipol-Bindungen (10–30 meV) aufzubrechen. Die Wechselwirkung der THz-Welle mit Materie beschränkt sich somit auf die Anregung von Rotations- und Schwingungsbewegungen des einzelnen Moleküls oder eines Molekülverbandes.

Die verschiedenen Wechselwirkungen führen in den drei Aggregatzuständen – gasförmig, flüssig, fest – zu unterschiedlichen spektralen Merkmalen. Während Gase schmale charakteristische Absorptionslinien zeigen, treten spektral definierte Absorptionen bei Festkörpern nur für kristalline Stoffe auf, deren Absorptionslinien zudem noch stark spektral verbreitert sind. Bei amorphen Festkörpern und insbesondere Flüssigkeiten sind keine charakteristischen spektralen Fingerabdrücke zu beobachten. Typische Erscheinungsbilder der unterschiedlichen Phasen werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

2.1 Terahertz-Spektroskopie an Gasen

Aufgrund von Rotationsübergängen zeigen polare Moleküle wie z. B. CO (Kohlenstoffmonoxid), NO (Stickstoffmono-

oxid), NH₃ (Ammoniak) oder H₂O (Wasser) charakteristische schmalbandige Absorptionen, die für eine Identifizierung oder Quantifizierung herangezogen werden können. In **Bild 2 links** ist beispielhaft das Absorptionsspektrum eines Gemisches aus CO und NO gezeigt, welches die Rotationslinien beider Moleküle klar erkennen lässt. Die Nachweisempfindlichkeit wird angegeben in Konzentration (z.B. ppm = parts per million) multipliziert mit der Länge der Absorptionsstrecke in Metern (m). Demnach bedeutet für CO die Angabe von 300 ppm × m, dass bei einer Absorptionslänge von einem Meter 300 ppm an CO nachgewiesen werden kann. Die Nachweisempfindlichkeit von NO beträgt 200 ppm × m und von NH₃ 20 ppm × m. Die gemessene Linienbreite wird durch die Auflösung des THz-Spektrometers (bis zu 500 MHz) und durch die von Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen hervorgerufene Druckverbreiterung der Molekülspektren (ca. 2 GHz bei 500 mbar)



Bild 3: Der kompakte fasergekoppelte THz-ATR-Sensor nutzt das Nahfeld zur spektroskopischen Analyse

bestimmt. Die Dopplerbreite (verursacht durch die Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle) liegt in diesem Spektralbereich bei wenigen MHz und ist somit vernachlässigbar klein.

2.2 Terahertz-Spektroskopie an Flüssigkeiten

Flüssigkeiten haben im Gegensatz zu Gasen keine schmalen Absorptionslinien. Nicht-polare Flüssigkeiten zeigen schwache breitbandige Absorptionen, während polare Flüssigkeiten im gesamten THz-Bereich stark absorbieren. In **Bild 2 mitte** sind die Transmissionsspektren verschiedener unpolarer Benzin-Gemische beispielhaft gezeigt. Absorptionslinien sind praktisch nicht vorhanden. Während Wasserdampf diskrete Absorptionslinien im THz-Spektrum zeigt, absorbiert flüssiges Wasser durch starke Stoßverbreiterung breitbandig (gleicher Mechanismus wie bei der Druckverbreiterung). Dies schränkt die Anwendbarkeit von THz-Strahlung im biologischen oder medizinischen Bereich stark ein. Andererseits kann dieser Effekt aber auch dazu genutzt werden, den Feuchtigkeitsgehalt von Stoffen zu bestimmen.

Eine elegante Methode, THz-Spektroskopie zur Untersuchung von Flüssigkeiten zu nutzen, ist die Verwendung von Sensoren, die auf dem Effekt der Totalreflexion beruhen. Die bei der Totalreflexion austretende evaneszente Welle wechselwirkt mit dem umgebenden Medium, ohne dass die THz-Welle das zu untersuchende Medium direkt durchdringen muss. Auf diese Art sind insbesondere Messungen an Flüssigkeiten ohne den aufwendigen Einsatz von Absorptionszellen möglich.

Einen kompakten fasergekoppelten THz-ATR (attenuated total reflection)-Sensor zeigt **Bild 3**. Der Sensor wird in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und das durch den Sensor transmittierte THz-Signal gemessen. Durch einen Vergleich mit dem transmittierten Signal ohne Flüssigkeit oder mit den einzelnen Reinstoffen (bei Gemischen) können Konzentrationen und Mischungsverhältnisse bestimmt werden.

2.3 Terahertz-Spektroskopie an Festkörpern

Kristalline Festkörper zeigen charakteristische Schwingungsmoden im THz-Spektralbereich. Diese Schwingungsmoden sind durch Gitter-Wechselwirkungen stark verbreitert. Dennoch reicht die Linienbreite zu einer Identifizierung der untersuchten Substanz im Allgemeinen aus. Typische Beispiele sind in **Bild 2 rechts** für unterschiedliche Sprengstoffe gezeigt, die sich eindeutig in ihren THz-Absorptionsspekt-

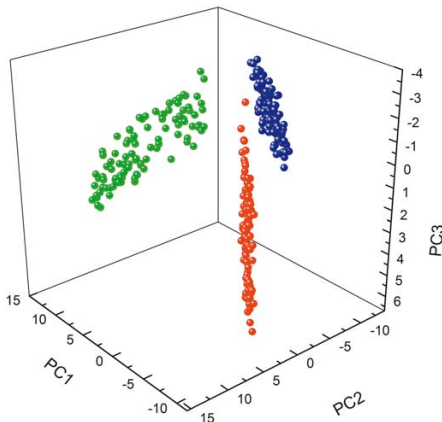


Bild 4: In diesem Cluster zeigt sich eine klare Auftrennung in drei verschiedene Substanzklassen

ren unterscheiden. Aufgrund der großen Wellenlänge und der damit verbundenen geringeren Streuung können kristalline Festkörpersubstanzen sowohl als Pulver als auch als Tablettenpressling untersucht werden, sodass eine Probenaufbereitung nicht immer erforderlich ist.

Halbleiter nehmen eine Sonderstellung ein, da die Energieniveaus durch gezieltes Wachstum eingestellt werden können. Auf diese Weise kann man erreichen, dass viele Elementaranregungen Eigenfrequenzen aufweisen, welche im THz-Band liegen. Beispiele sind kollektive Schwingungen der Atome in Festkörpern, Dichteoszillationen von Ladungsträger-Plasmen in Halbleitern [2], supraleitende Bandlücken [3], interne Übergänge von Exzitonen in Halbleitern und Spinwellen [4]. THz-Wellen lassen sich somit ebenfalls zur Untersuchung grundlagenphysikalischer Effekte und zur Charakterisierung von Halbleiterstrukturen einsetzen.

3 Automatisierte Auswertung

Für viele Anwendungsszenarien – z. B. in der Prozesskontrolle und Sicherheitstechnik – ist eine robuste, zuverlässige und insbesondere automatisierte Auswertung der THz-Messungen wünschenswert. Manchmal ist die Automatisierung sogar unumgänglich; nämlich dann, wenn viele Klassifizierungen in kürzester Zeit getroffen werden müssen. Zur Auswertung von Raman- und Infrarot-Spektren werden hierzu sehr erfolgreich chemometrische Methoden eingesetzt. Unter Chemometrie versteht man die Anwendung mathematischer und statistischer Methoden, um Informationen zuverlässig aus experimentellen Messdaten zu extrahieren [5]. Nun gilt es, diese Kenntnisse und Erfahrungen auf die Auswertung von THz-Spektren zu übertragen.

3.1 Chemometrie-Methode

Bei der Chemometrie werden als Grundlage für eine Automatisierung in einer ersten Phase, der Trainings oder Lernphase, bekannte Stoffe unter vielen verschiedenen Bedingungen wiederholt gemessen. Auf Basis dieser Daten werden anschließend Expertensysteme oder Datenbanken aufgebaut. In der zweiten Phase, der Testphase, werden dann weitere Messungen durchgeführt und gegen die Datenbanken getestet. Die Messungen in der Testphase können entweder mit bekannten Substanzen durchgeführt werden, um die Trefferquote bzw. die Zuordnungsgüte des Klassifikators zu bestimmen, oder es werden gänzlich unbekannte Substanzen gemessen.

Da es unmöglich ist, Messungen unter allen denkbaren Bedingungen durchzuführen, sollte es das Ziel beim Aufbau der Datenbank sein, weitestgehend nur substanzspezifische Informationen aufzunehmen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der nicht-substanzspezifische Informationsanteil aus den gemessenen Spektren entfernt werden muss. Hierzu gehören unter anderem die Einflüsse von Wasserdampflinien und Partikelstreuung. Der Einfluss dieser nicht substanzspezifischen Informationsanteile kann durch eine geschickte Abfolge von spektralen Filtern minimiert werden [6,7].

3.2 Zuordnung der Substanzen

Nachdem alle Messdaten diese (informationsschärfende) Filterfolge durchlaufen haben, wird eine sogenannte Eigenschaftsreduktion durchgeführt. Als exploratives Werkzeug kann zum Beispiel die Hauptachsentransformation (principal component analysis, PCA) verwendet werden. Die PCA beschreibt die hochdimensionalen Merkmale in einem alternativen, orthogonalen Raum. Die erste Hauptachse liegt in Richtung der höchsten Varianz, die zweite Hauptachse liegt rechtwinklig dazu in Richtung der zweithöchsten Varianz und so weiter.

Oft genügen schon wenige Hauptachsen, um einen Großteil der Informationen zu charakterisieren. Die Anteile der höheren Hauptkomponenten bleiben anschließend unberücksichtigt. Wendet man die PCA auf Rohdaten ohne vorhergehende Aufbereitung an, so stellt man fest, dass wesentlich mehr Hauptachsen verwendet werden müssen. Weiterhin gehen auch alle unerwünschten Informationen in die Datenbank mit ein. Die Darstellung der ursprünglichen Messungen in dem PCA-transformierten Raum zeigt oft schon eine sichtbare Trennung der Daten: Im Idealfall bilden sich für jede Substanz einzelne Cluster.

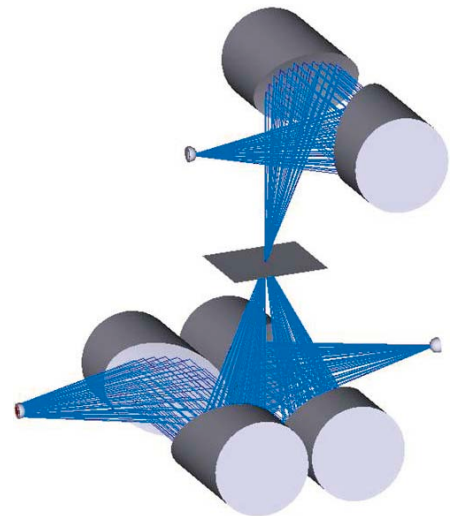


Bild 5: Simulation des THz-Strahlengangs im Spektrometer. Im Brennpunkt der Strahlen ist die Probe angedeutet

Bild 4 zeigt beispielhaft die Cluster ausgewählter Substanzen bei der Verwendung von drei Hauptkomponenten. Der eigentliche Klassifikator definiert geometrische Bereiche in diesem Raum, denen Substanzen verschiedener Klassen zuzuordnen sind. Messungen aus der Testphase werden durch die gleiche, oben beschriebene Filterabfolge geführt und anschließend durch die gespeicherte Transformationsmatrix in den PCA-Raum transformiert. Anhand der Lage zu den einzelnen Clustern kann bei bekannten Proben die Zuordnungsgüte getestet werden. Dazu werden insbesondere die Raten der falsch positiven und falsch negativen Zuordnungen angegeben. Ist die Probe gänzlich unbekannt, erfolgt eine Zuordnung nach statistischen Informationen, aus der sich ergibt, ob und mit welcher Wahrscheinlichkeit die Messung einer bekannten Probe entspricht oder nicht.

4 Anwendungen

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde eine Vielzahl unterschiedlicher THz-Mess-techniken entwickelt. Ein kleiner Überblick der verfügbaren Sender und Empfänger ist in der August-Ausgabe 2012 dieser Zeitschrift zu finden [8]. Will man einen breiten Spektralbereich von 0,1 THz bis 4 THz mit einem einzigen System abdecken, ist die auf Ultrakurzpuls-laser-basierte Terahertz-Zeitbereichsspektroskopie (time domain spectroscopy, TDS) das System der Wahl [9]. Hier wird die Veränderung des Impulses im Zeitbereich (elektrisches Feld) nach Ausbreitung durch das Medium analysiert und über eine Fourier-Transformation die spektrale Information (Amplitude und Phase) ermittelt.

Das vom Fraunhofer IPM realisierte THz-Spektrometer ermöglicht die gleichzeitige Messung von Transmissions- und Reflexionsspektren und erlaubt so eine umfassende Untersuchung des Messobjektes. **Bild 5** veranschaulicht den THz-Strahlengang im Spektrometer. Der Messort ist durch den Einsatz eines XY-Scanners auf der Probe frei wählbar.

Das Spektrometer ist ferner mit einer chemometrischen Auswertesoftware ausgestattet, die die automatisierte Auswertung der Transmissions- und Reflexionsspektren ermöglicht. Gegebenenfalls müssen die zu erkennenden Substanzen in die Datenbank eingepflegt werden, sofern diese noch nicht enthalten sind.

Somit können unter anderem durch die spektroskopische Identifikation entscheidende Hinweise auf Substanzen wie Schmuggelware oder explosive Stoffe geliefert werden [10]. Ebenso ist ein Einsatz in Prüflabors zur Materialcharakterisierung vorstellbar.

Viele technisch-orientierte Untersuchungen werden mit Hilfe der THz-Spektroskopie bereits durchgeführt [1,11-13]. Typische Aufgabestellungen liegen in den folgenden Bereichen:

- Materialcharakterisierung
- Substanzidentifikation und Analyse von Mischungen
- Bestimmung des Reinheitsgrades

- Erkennen von Polymorphie und Isomeren
- Hydratation
- Unterscheidung amorph/kristallin
- Feuchtebestimmung
- Bestimmung der Ladungsträgermobilität und -konzentration in Halbleitern

5 Fazit

THz-Wellen kombinieren die Vorteile der Mikrowellen- und Infrarotstrahlung bei der Verwendung als spektroskopisches Werkzeug. Von der Materialanalyse bis hin zur Identifizierung von Gefahrenstoffen kann die THz-Spektroskopie wertvolle Dienste leisten, da sich zahlreiche Stoffe eindeutig über den spektralen THz-Fingerabdruck identifizieren lassen. Der Einsatz der THz-Spektroskopie ist dann besonders vorteilhaft, wenn die zu untersuchende Substanz nicht frei zugänglich ist (und sich hinter für THz-Wellen transparenten dielektrischen Materialien verbirgt) oder eine aufwendige Probenpräparation vermieden werden kann (da Verluste durch Streuung infolge der großen Wellenlänge sehr gering sind).

Einschränkungen treten hauptsächlich aufgrund des Aggregatzustandes der zu untersuchenden Substanzen auf sowie bei nicht-kristallinen Feststoffen und leitfähigen Materialien. Fortschritte bei der Entwicklung von THz-Sendern und -Empfängern führen zu neuen Anwendungen der

THz-Wellen für optische Untersuchungsmethoden in Industrie und Wissenschaft.

Literaturhinweise:

- [1] M. Theuer et al., *ChemPhysChem* 12, 2695 (2011) und darin enthaltene Literaturhinweise
- [2] R. Huber et al., *Nature* 414, 286 (2001)
- [3] A. Pashkin et al., *Phys. Rev. Lett.* 105, 067001 (2010)
- [4] T. Kampfrath et al., *Nature Photon.* 5, 31 (2010)
- [5] K. Danzer et al., *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin (2001)
- [6] M. Herrmann et al., *Vib. Spec.* 60, 107 (2012)
- [7] PCT/EP 2011 / 005495
- [8] M. Lang, A. Deninger, *Photonik* 4, 42 (2012)
- [9] F. Ellrich et al., *Rev. Sci. Instrum.* 82, 053102 (2011)
- [10] www.hubner-germany.com/hubner_terahertz_briefscanner_t_cognition.html
- [11] N. Krumbholz et al., *Polymer Testing* 28, 30, 2009
- [12] M. Brucherseifer et al., *APL* 77, 4049 (2000)
- [13] P. F. Taday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 351 (2004)

Ansprechpartner:

Dr. Joachim Jonuscheit
Fraunhofer-Institut für Physikalische
Messtechnik IPM
Erwin-Schrödinger-Straße, Gebäude 56
D-67663 Kaiserslautern
Tel. 0631 – 205- 5100
Fax 0631 – 205- 5102
E-Mail: joachim.jonuscheit@ipm.fraunhofer.de
Internet: www.ipm.fraunhofer.de

www.photonik.de ▶ Webcode 6006