

УДК 537.86:538.9

Терагерцовые спектры пропускания конденсатов нитросоединений

© 2025 г. Е. Р. Живаго, А. А. Плеханов, Г. Е. Котковский, И. Л. Мартынов, С. В. Фадеев, А. А. Чистяков

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия

Работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию терагерцовых (ТГц) спектров пропускания пленки гексогена (RDX, циклотриметилентринитрамин) в частотной области интенсивной характеристической полосы поглощения RDX ~ 0.8 ТГц при различных углах падения ($0-60^\circ$) и поляризации зондирующего ТГц-излучения. Регистрация экспериментальных ТГц-спектров пропускания образца RDX проводилась с помощью установки ТГц радиовидения со спектральным разрешением. Для математического моделирования спектров использовался метод характеристических матриц среды (матриц переноса). Показано, что как в экспериментальных, так и в теоретических ТГц-спектрах пропускания пленки RDX для всех исследуемых углов падения и поляризации зондирующего ТГц-излучения отчетливо наблюдается проявление полосы поглощения гексогена в виде локального минимума в области частоты ~ 0.8 ТГц. Результаты работы могут быть использованы при разработке терагерцовых систем, предназначенных для спектральной идентификации веществ в конденсированном состоянии.

Ключевые слова: терагерцовый диапазон, спектроскопия, нитросоединения, RDX, идентификация веществ.

1. Введение

Терагерцовый (ТГц) диапазон в настоящее время представляет большой интерес с точки зрения развития методов спектроскопии и визуализации (радиовидения), поскольку в нем находятся характеристические полосы поглощения многих молекулярных сред в конденсированном состоянии, и в том числе нитросоединений [1]. К таким веществам относятся, например, циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX), циклотетраметилентетранитрамин (октоген, HMX), тетранитропентаэритрит (пентрит, PETN) и др. Особенности этих соединений в терагерцовом диапазоне, вызванные в основном модами межмолекулярных колебаний, отчетливо наблюдаются в экспериментальных ТГц-спектрах пропускания (поглощения) и отражения. Нередко при решении задач безопасности образцы веществ могут быть скрыты за различными преградами (например, полимерными пленками, одеждой, бумагой и т.д.), многие из которых практически прозрачны для ТГц-излучения [2–4], что открывает широкие возможности для разработки ТГц-методов обнаружения и идентификации нитросоединений вне лабораторных условий.

Обычно в ТГц-исследованиях различные соединения в твердом состоянии изучаются в форме таблеток, предварительно спрессованных с прозрачным в ТГц-диапазоне связывающим материалом. При этом, как правило, терагерцовое излучение падает нормально на поверхность образца. С точки зрения развития методик обнаружения и идентификации конденсатов органических веществ вне лабораторных условий вызывает интерес изучение их ТГц-спектров пропускания для различных углов падения и поляризации зондирующего ТГц-пучка, а также для образцов в виде порошка или пленки, соответствующих реальной поисковой задаче.

✉ Е.Р. Живаго: zer002@campus.mephi.ru

Поступила в редакцию: 19.02.2025

После доработки: 22.05.2025

Принята к публикации: 03.06.2025

EDN TSQODE

В настоящей работе исследовались ТГц-спектры пропускания пленки RDX при различных углах падения терагерцового излучения и его поляризации. Для этого ТГц-спектры образца RDX рассчитывались с помощью метода характеристических матриц среды [5] (матриц переноса), а затем измерялись с помощью установки терагерцового радиовидения со спектральным разрешением [6].

2. Эксперимент и методы математического моделирования

2.1. Установка терагерцового радиовидения со спектральным разрешением

Для изучения спектров пропускания нитросоединений в ТГц-диапазоне на примере образца гексогена в виде пленки использовалась установка терагерцового радиовидения со спектральным разрешением, оптическая схема которой представлена на рис. 1. Подробное описание установки приводится в работе [6].

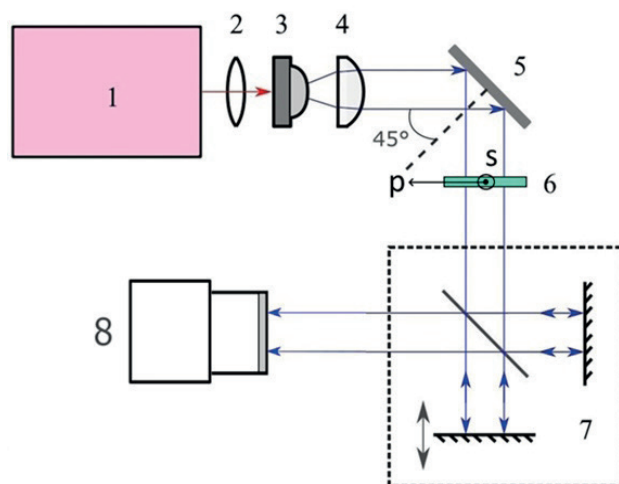


Рис. 1. Оптическая схема для регистрации ТГц-спектров пропускания образца RDX: 1 – фемтосекундный лазер; 2 – фокусирующая линза для лазерного излучения; 3 – фотопроводящая антенна; 4 – коллимирующая ТГц-линза; 5 – плоское металлическое зеркало; 6 – исследуемый образец; 7 – ТГц фурье-спектрометр на основе интерферометра Майкельсона; 8 – микроболметрическая ТГц-видеокамера с ИК-фильтром

Фотопроводящая антенна iPCA-21-05-1000-800-h использовалась в качестве источника широкополосного ТГц-излучения с практически линейной поляризацией [7]. При этом, исходя из направления фототока между электродами, возбуждаемого фемтосекундными лазерными импульсами, вектор напряженности электрического поля ТГц-излучения антенны был направлен вдоль оси s (рис. 1, позиция 6). Ось s проходила через ТГц-пучок и поверхность исследуемого образца RDX так, что при его вращении вокруг этой оси реализовывался случай s -поляризации. Ось p , перпендикулярная оси s (рис. 1, позиция 6), проходила через ТГц-пучок и поверхность исследуемого образца RDX так, что при его вращении вокруг этой оси реализовывался случай p -поляризации.

В ходе проведения эксперимента предварительно измерялся ТГц-спектр излучения фотопроводящей антенны при отсутствии образца в позиции 6 (см. рис. 1). Для изучения влияния угла падения в случае s - и p -поляризации ТГц-излучения на спектры пропускания образец RDX поворачивался на выбранный угол ($0-60^\circ$) вокруг осей s и p .

Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при температуре 22°C .

Обработка экспериментальных результатов заключалась в нормировке полученных спектров пропускания исследуемого образца RDX на спектр излучения фотопроводящей антенны (с учетом вычитания ТГц-спектра фонового сигнала [6]). При вычислении всех ТГц-спектров применялась треугольная аподизация [8].

2.2. Исследуемый образец пленки гексогена

Все нитросоединения, использованные в настоящей работе, были изготовлены в РХТУ им. Д.И. Менделеева и предназначались для сертификации аналитического оборудования согласно регламентам, действующим в Российской Федерации.

Для исследования был использован образец пленки RDX (толщиной ~ 60 мкм), высаженной из раствора в ацетоне. Исходя из заданной толщины пленки гексогена в этом образце, предварительно была вычислена требуемая концентрация RDX в растворе и размер круга, куда он наносился с помощью автоматической пипетки. При постоянном потоке воздуха происходило испарение растворителя с подложки. При изготовлении пленки соблюдались условия чистоты.

Подложка представляла собой натянутую пленку полиэтилена низкой плотности (LDPE), средняя толщина которой составляла 10 мкм. Этот материал не проявляет выраженных спектральных особенностей в ТГц-диапазоне и практически прозрачен в нем.

Поверхность изготовленной пленки RDX показана на рис. 2 (результат получен с помощью оптической микроскопии).

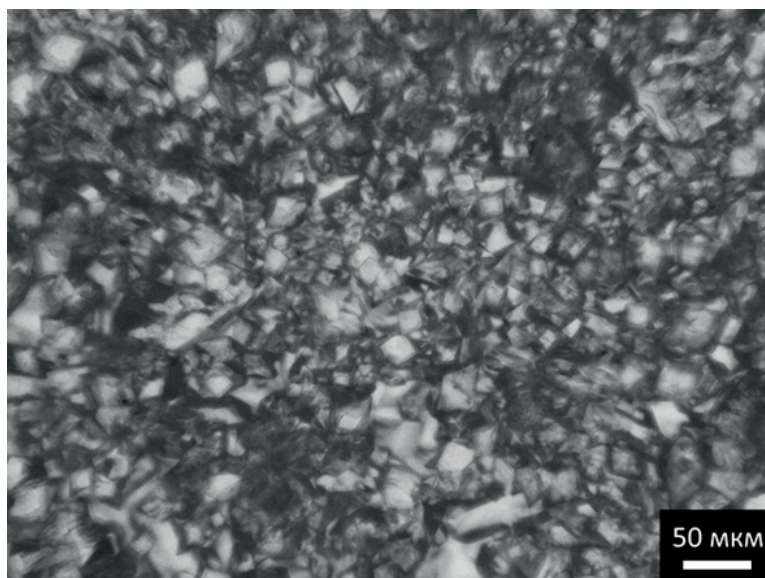


Рис. 2. Фотография поверхности пленки RDX (оптическая микроскопия)

Видно (см. рис. 2), что характерный размер неоднородностей пленки RDX составляет менее 50 мкм. При этом длина волны для исследуемого в работе диапазона 0.5–1 ТГц составляет не менее 300 мкм и многократно превышает характерный размер неоднородностей пленки RDX. Таким образом, рассеяние ТГц-излучения на пленке RDX в данном случае оказывается незначительным [6].

2.3. Математическая модель для расчета ТГц-спектров пропускания пленки гексогена

Для математического моделирования ТГц-спектров пропускания исследуемой пленки гексогена применялся метод характеристических матриц среды (матриц переноса) [5]. Общая схема образца RDX для используемой математической модели представлена на рис. 3.

Указанный метод основан на решении уравнений Максвелла для плоской монохроматической волны, падающей на слоистую среду. В результате определяются элементы характеристической матрицы, связывающие компоненты электрического (или магнитного) векторов до и после взаимодействия излучения с этой слоистой средой. Случаи *s*- и *p*-поляризованных волн подробно рассмотрены в работе Борна и Вольфа [5]. Соотношения рассматриваемого метода применимы как для прозрачных (используются вещественные показатели преломления), так и для поглощающих (проводящих) слоистых сред (используются комплексные показатели преломления) [5]. Необходимо отметить, что в случае

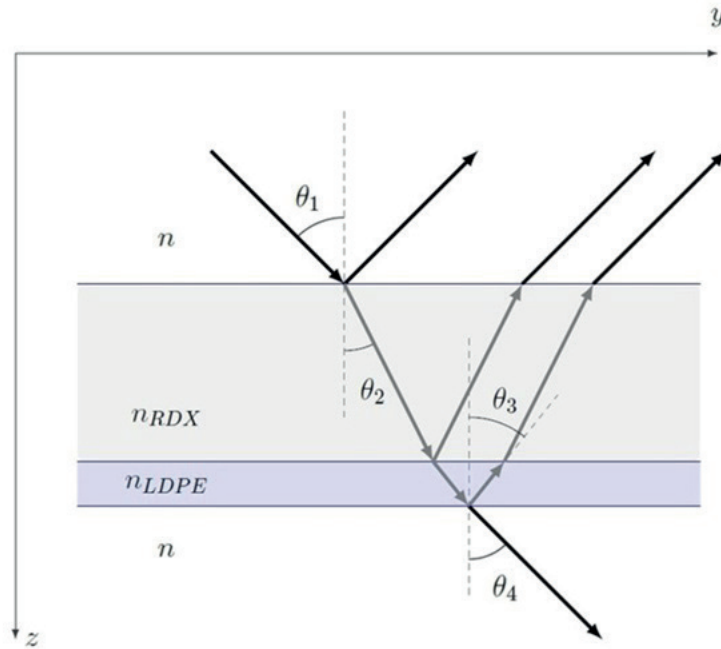


Рис. 3. Общая схема для математической модели пленки RDX на подложке

поглощающего слоя угол преломления оказывается комплексной величиной и в таком виде используется в рамках определения характеристических матриц среды, однако при этом уже теряет смысл, связанный с направлением распространения излучения, в отличие от случая преломления на границе двух прозрачных сред [9].

В итоге были получены характеристические матрицы пленки гексогена:

$$M_{RDX} = \begin{bmatrix} \cos(k_{0RDX} z n_{RDX} \cos \theta_2) & \frac{i}{p_{RDX}} \sin(k_{0RDX} z n_{RDX} \cos \theta_2) \\ i p_{RDX} \sin(k_{0RDX} z n_{RDX} \cos \theta_2) & \cos(k_{0RDX} z n_{RDX} \cos \theta_2) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

а также полиэтиленовой подложки:

$$M_{LDPE} = \begin{bmatrix} \cos(k_{0LDPE} z n_{LDPE} \cos \theta_3) & \frac{i}{p_{LDPE}} \sin(k_{0LDPE} z n_{LDPE} \cos \theta_3) \\ i p_{LDPE} \sin(k_{0LDPE} z n_{LDPE} \cos \theta_3) & \cos(k_{0LDPE} z n_{LDPE} \cos \theta_3) \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где n_i – комплексный показатель преломления вещества; $p_i = n_i \cos \theta_i$; θ_i – углы падения (преломления) для s -поляризованной волны. Итоговая матрица среды, состоящей из пленки RDX и подложки, вычисляется следующим образом:

$$M = M_{RDX} \cdot M_{LDPE}. \quad (3)$$

В случае p -поляризации матрицы выглядели аналогично с тем лишь отличием, что $p_i = \frac{1}{n_i} \cos \theta_i$.

Показатель преломления полиэтилена низкой плотности практически не изменяется в исследуемом диапазоне частот. Его подложки. Показатель преломления и коэффициент поглощения гексогена в исследуемом частотном диапазоне были измерены в работе [11]. Эти значения использовались для расчетов в теоретической модели в настоящей работе.

Коэффициент пропускания вычислялся по формуле

$$T = \frac{p_l}{p_1} |t|^2, \quad (4)$$

где $t = \frac{2p_1}{(m_{11} + m_{12}p_l)p_1 + (m_{21} + m_{22}p_l)}$; m_{ij} – элементы характеристической матрицы (3); $p_1 = n_{\text{возд}} \cos \theta_i$;

$p_l = n_{\text{возд}} \cos \theta_4$; для s -поляризации; $p_1 = \frac{1}{n_{\text{возд}}} \cos \theta_i$; $p_l = \frac{1}{n_{\text{возд}}} \cos \theta_4$ для p -поляризации; $n_{\text{возд}} = 1$ – показатель преломления воздуха. Коэффициент пропускания зависит от толщины пленки исследуемого вещества, показателя преломления гексогена и подложки, угла падения излучения, а также частоты падающего излучения.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 и 5 представлены теоретические и экспериментальные ТГц-спектры пропускания пленки RDX для s - и p -поляризации, соответственно.

На всех спектрах (рис. 4 и 5) присутствует проявление характеристической полосы поглощения RDX около 0.8 ТГц в виде локального минимума.

Как можно заметить из рис. 4, в случае теоретических ТГц-спектров пропускания пленки RDX для обеих поляризаций падающего излучения и для всех углов падения наблюдается выраженный локальный минимум на частоте около 0.8 ТГц. Интенсивное поглощение на этой частоте обусловлено межмолекулярным взаимодействием в кристаллической структуре гексогена. Тем не менее присутствует изменение формы спектра пропускания RDX с изменением угла падения ТГц-излучения для разных поляризаций.

Действительно, видно (см. рис. 4), что при увеличении угла падения в случае s -поляризации коэффициент пропускания образца RDX снижается во всем диапазоне частот (0.5–1.0 ТГц), поскольку по мере роста угла падения ТГц-излучение проходит больший оптический путь в пленке RDX, и возрастает отражение от границы воздух/гексоген.

В случае p -поляризации изменение теоретического ТГц-спектра пропускания в зависимости от угла падения ТГц-излучения более сложное. Действительно, в диапазоне ~ 0.5–0.8 ТГц коэффициент

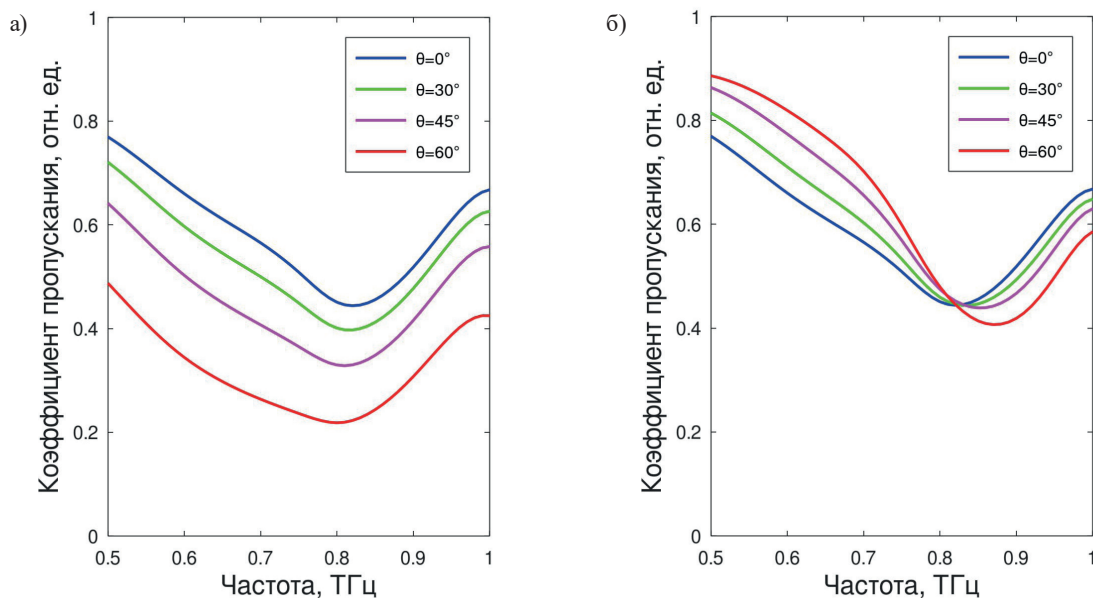


Рис. 4. Теоретические ТГц-спектры пропускания пленки RDX при различных углах падения ТГц-излучения θ : а) – для s -поляризации; б) – для p -поляризации

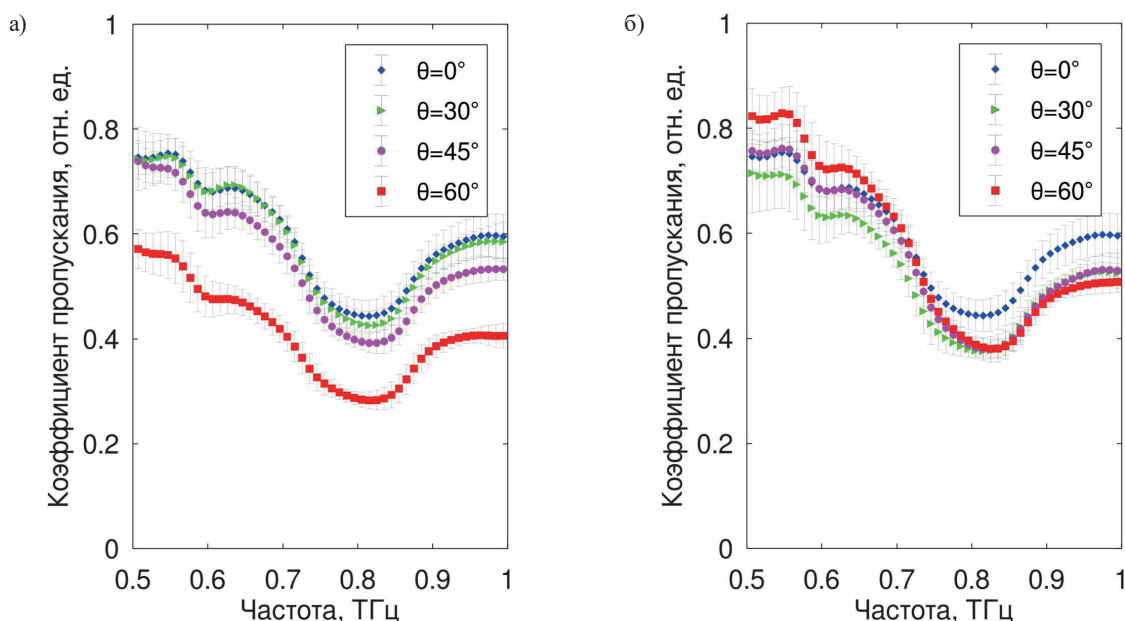


Рис. 5. Экспериментальные ТГц-спектры пропускания пленки RDX при различных углах падения ТГц-излучения θ (доверительная вероятность 0.99): а) – для s -поляризации; б) – для p -поляризации

пропускания возрастает по мере увеличения угла падения излучения, а в диапазоне $\sim 0.8–1.0$ ТГц, наоборот, снижается. С одной стороны, по мере увеличения угла падения ТГц-излучение проходит все больший оптический путь в веществе. Тогда доля поглощенного в пленке гексогена ТГц-излучения увеличивается, а коэффициент пропускания должен снизиться, как и в случае с s -поляризованным излучением. Однако видно (см. рис. 4,б), что для p -поляризации снижение коэффициента пропускания по мере увеличения угла падения проявляется гораздо слабее, чем для s -поляризации. Для объяснения этого различия необходимо учитывать, что в случае p -поляризации, чем ближе угол падения к углу Брюстера (для RDX он составляет около 60°), тем больше излучение проникает в пленку гексогена и тем меньше отражается. Таким образом, для p -поляризации снижение коэффициента пропускания образца RDX по мере увеличения угла падения проявляется в меньшей степени, чем для s -поляризации.

Сравнение экспериментальных (см. рис. 5) и теоретических (см. рис. 4) результатов показывает, что наличие характеристической полосы поглощения гексогена в области 0.8 ТГц явно проявляется не только на всех теоретических, но и на всех экспериментальных ТГц-спектрах в виде выраженного локального минимума. При этом форма экспериментальных спектров хорошо согласуется с теорией, что проявляется в похожих закономерностях при изменении угла падения зондирующего излучения. Экспериментальный ТГц-спектр пленки RDX (см. рис. 5,а) в случае s -поляризации показывает такую же закономерность снижения коэффициента пропускания по мере увеличения угла падения ТГц-излучения, что и теоретические спектры для s -поляризованного излучения. В случае p -поляризации также присутствует соответствие экспериментального (см. рис. 5,б) и теоретического спектров.

Заключение

В настоящей работе с помощью математического моделирования на основе характеристических матриц среды (матриц переноса) и экспериментального метода терагерцового радиовидения со спектральным разрешением были исследованы ТГц-спектры пропускания пленки RDX при s - и p -поляризации, а также при различных углах падения ТГц-излучения ($0–60^\circ$). Показано, что в диапазоне 0.5–1.0 ТГц спектры пропускания пленки RDX, полученные методом математического моделирования, хорошо совпали с соответствующими экспериментальными спектрами пропускания, демонстрируя схожие закономерности при изменении угла падения ТГц-излучения. На всех теоретических и экспериментальных спектрах наблюдался локальный минимум в области интенсивной полосы поглощения гексогена 0.8 ТГц.

Таким образом, особенность в виде локального минимума в исследованных ТГц-спектрах пропускания в области интенсивной полосы поглощения RDX ~ 0.8 ТГц оказалась выраженным идентифицирующим признаком для пленки RDX. Результаты работы могут быть использованы при разработке ТГц-систем безопасности.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (программа «Приоритет 2030»).

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Вклад авторов

Е.Р. Живаго – разработка математической модели, выполнение измерений, анализ экспериментальных и теоретических данных, подбор литературных источников, участие в обсуждении результатов, редактирование текста статьи;

А.А. Плеханов – формулировка идеи и целей исследования, постановка задачи, выбор методов исследования, постановка эксперимента, выполнение измерений, анализ экспериментальных и теоретических данных, участие в обсуждении результатов, редактирование текста статьи;

Г.Е. Котковский – анализ экспериментальных и теоретических данных, участие в обсуждении результатов, редактирование текста статьи;

И.Л. Мартынов – анализ экспериментальных и теоретических данных, участие в обсуждении результатов, редактирование текста статьи;

С.В. Фадеев – подбор литературных источников, участие в обсуждении результатов;

А.А. Чистяков – формулировка идеи и целей исследования, постановка задачи, участие в обсуждении результатов.

Список литературы

1. Konek C., Wilkinson J., Esenturk O., Heilweil E., Kemp M. Terahertz spectroscopy of explosives and simulants: RDX, PETN, sugar, and L-tartaric acid // *Terahertz Physics, Devices, and Systems III: Advanced Applications in Industry and Defense*. SPIE, 2009. V. 7311. P. 121–127. DOI: 10.1117/12.817913.
2. Chen J., Chen, Y., Zhao, H., Bastiaans, G. J., & Zhang, X. C. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1–2.8 THz // *Optics express*, 2007. V.15. № 19. P. 12060–12067. DOI: 10.1364/OE.15.012060.
3. Ornik J., Knoth D., Koch M., Keck C.M. Terahertz-spectroscopy for non-destructive determination of crystallinity of L-tartaric acid in smartFilms® and tablets made from paper // *International journal of pharmaceutics*, 2020. V.581. P.119253. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.119253.
4. Yoo B.H., Kang S.B., Kwak M.H., Kim S.I., Kim T.Y., Ryu H.C., Jun D.S., Paek M.C., Kang K.Y., Chung D.C. Guided Wave THz Spectroscopy of Explosive Materials // *Journal of the Korean Institute of Electromagnetic and Science*, 2011. V. 11. № 1. P. 42–50. DOI: 10.5515/JKIEES.2011.11.1.042.
5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. Т. 719.
6. Plekhanov A.A., Akmalov A.E., Kotkovskii G.E., Kozlovskii K.I., Kuzishchin Y.A., Martynov I.L., Maksimov E.M., Osipov E.V., Chistyakov A.A. Study of terahertz reflection spectra of optically thin RDX samples by terahertz imaging with spectral resolution // *Optical Engineering*, 2023. V. 62. № 3. P. 034109–034109. DOI: 10.1117/1.OE.62.3.034109.
7. Berry C.W., Jarrahi M. Broadband terahertz polarizing beam splitter on a polymer substrate // *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012. V. 33. P. 127–130. DOI: 10.1007/s10762-011-9858-6.
8. Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Каишаров П.К. Инфракрасная фурье-спектроскопия: Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2008. 133 с.
9. Zhang Q. The refractive angle of light propagation at absorbing media interface // *Optik*, 2015. V. 126. № 23. P. 4387–4391. DOI: 10.1016/j.ijleo.2015.08.148.
10. Smith D.R., Loewenstein E.V. Optical constants of far infrared materials. 3: plastics // *Applied Optics*, 1975. V. 14. № 6. P. 1335–1341. DOI: 10.1364/AO.14.001335.
11. Baker C., Lo T., Tribe W.R., Cole B.E., Hogbin M.R., Kemp M.C. Detection of concealed explosives at a distance using terahertz technology // *Proceedings of the IEEE*, 2007. V. 95. № 8. P. 1559–1565. DOI: 10.1109/JPROC.2007.900329.

Terahertz transmission spectra of condensates of nitro compounds

E. R. Zhivago[✉], A. A. Plekhanov, G. E. Kotkovskii, I. L. Martynov, S. V. Fadeev, A. A. Chistyakov

National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow, 115409, Russia

[✉] zer002@campus.mephi.ru

Received February 19, 2025; revised May 22, 2025; accepted June 03, 2025

The work studied terahertz (THz) transmission spectra of hexogen (RDX, cyclotrimethylenetrinitramine) film experimentally and theoretically in the frequency region of the intense characteristic absorption band of RDX ~ 0.8 THz at different incidence angles (0 – 60°) and polarization of the probing THz radiation. Registration of experimental THz transmission spectra of the RDX sample was carried out using a THz radio vision setup with spectral resolution. For mathematical modeling of the spectra, the method of characteristic matrices of the medium (transfer matrices) was used. It is shown that both in the experimental and in the theoretical THz transmission spectra of the RDX film for all studied incidence angles and polarizations of the probing THz radiation, the manifestation of the hexogen absorption band in the form of a local minimum in the frequency region of ~ 0.8 THz is clearly observed. The results of the work can be used in the development of terahertz systems designed for the spectral identification of substances in a condensed state.

Keywords: terahertz range, spectroscopy, nitro compounds, RDX, identification of substances.

References

1. Konek C., Wilkinson J., Esenturk O., Heilweil E., Kemp M. Terahertz spectroscopy of explosives and simulants: RDX, PETN, sugar, and L-tartaric acid. *Terahertz Physics, Devices, and Systems III: Advanced Applications in Industry and Defense*. SPIE, 2009. Vol. 7311. Pp. 121–127. DOI: 10.1117/12.817913.
2. Chen J., Chen, Y., Zhao, H., Bastiaans, G. J., & Zhang, X. C. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1–2.8 THz. *Optics express*, 2007. Vol. 15. No. 19. Pp. 12060–12067. DOI: 10.1364/OE.15.012060.
3. Ornik J., Knoth D., Koch M., Keck C.M. Terahertz-spectroscopy for non-destructive determination of crystallinity of L-tartaric acid in smartFilms® and tablets made from paper. *International journal of pharmaceutics*, 2020. Vol. 581. Pp. 119253. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.119253.
4. Yoo B.H., Kang S.B., Kwak M.H., Kim S.I., Kim T.Y., Ryu H.C., Jun D.S., Paek M.C., Kang K.Y., Chung D.C. Guided Wave THz Spectroscopy of Explosive Materials. *Journal of the Korean Institute of Electromagnetic and Science*, 2011. Vol. 11. No. 1. Pp. 42–50. DOI: 10.5515/JKIEES.2011.11.1.042.
5. Born M., Wolf E. *Osnovy optiki* [Fundamentals of Optics]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 719 p. (in Russian).
6. Plekhanov A.A., Akmalov A.E., Kotkovskii G.E., Kozlovskii K.I., Kuzishchin Y.A., Martynov I.L., Maksimov E.M., Osipov E.V., Chistyakov A.A. Study of terahertz reflection spectra of optically thin RDX samples by terahertz imaging with spectral resolution. *Optical Engineering*, 2023. Vol. 62. No. 3. Pp. 034109–034109. DOI: 10.1117/1.OE.62.3.034109.
7. Berry C.W., Jarrahi M. Broadband terahertz polarizing beam splitter on a polymer substrate. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012. Vol. 33, Pp. 127–130. DOI: 10.1007/s10762-011-9858-6.
8. Efimova A.I., Zaitsev V.B., Boldyrev N.Yu., Kashkarov P.K. *Infrakrasnaya furye-spektrometriya* [Infrared Fourier spectrometry] Moscow, Phys. Department of Moscow State Univ. Publ., 2008. 133 p. (in Russian).
9. Zhang Q. The refractive angle of light propagation at absorbing media interface. *Optik*, 2015, Vol. 126. No. 23. Pp. 4387–4391. DOI: 10.1016/j.ijleo.2015.08.148.
10. Smith D.R., Loewenstein E.V. Optical constants of far infrared materials. 3: plastics. *Applied Optics*, 1975. Vol. 14. No. 6. Pp. 1335–1341. DOI: 10.1364/AO.14.001335.
11. Baker C., Lo T., Tribe W.R., Cole B.E., Hogbin M.R., Kemp M.C. Detection of concealed explosives at a distance using terahertz technology. *Proceedings of the IEEE*, 2007. Vol. 95. No. 8. Pp. 1559–1565. DOI: 10.1109/JPROC.2007.900329.