# Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta aplikované informatikγ

Ing. Tomáš Gavenda

### Spektroskopie látek v oblasti mm a submilimetrových vln

Spectroscopy of materials in the range of mm and sub-millimeter waves

Disertační práce

Studijní program: Studijní obor:

Inženýrská informatika Inženýrská informatika

Školitel:

doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

Zlín, březen 2017

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval všem, kteří mě podporovali a motivovali mě během doktorského studia, zejména pak mé milované ženě Evičce, která mi byla vždy oporou a dokázala mi dodat potřebnou motivaci k dokončení této disertační práce.

Dále bych chtěl poděkovat mému školiteli, panu doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc., za přísun nápadů, za inspiraci, za podporu a za pomoc s úkoly, které bych sám řešil s obtížemi.

Také děkuji svým spolužákům, kolegům a zaměstnancům univerzity za vytvoření příjemného kolektivu a atmosféry během studia i mimo něj.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé mé nejbližší rodině a přátelům, jelikož mi poskytli základ pro život a studium a umožnili mi být tím, kým jsem.

### ABSTRAKT

Využití terahertzového záření je jedním z moderních trendů současné vědy zabývající se elektromagnetickým spektrem. Významnými oblastmi zájmu jsou interakce záření s látkami (ať už pevnými, kapalnými nebo plynnými) z čehož vyplývají dvě popsané aplikace - terahertzová spektroskopie a terahertzové zobrazování.

Tato disertační práce se zabývá výzkumem polymerních materiálů a výzkumem v oblasti bezpečnostního průmyslu. Polymerní materiály jsou materiály, které jsou ve velké míře využívány ve všech oblastech lidské činnosti, proto je žádoucí, aby existovalo co největší množství metod pro popis jejich vlastností a hledání jejich možností použití. Značný zájem je v dnešní době také věnován bezpečnostnímu průmyslu. Terahertzová spektroskopie a především terahertzové zobrazování jsou pro využití v bezpečnostních aplikacích více než vhodné, protože terahertzové záření má řadu zajímavých vlastností (např. schopnost pronikat obalovými materiály, neškodnost pro lidský organismus), proto jim byla v této disertační práci věnována patřičná pozornost.

**Klíčová slova:** terahertzové záření, terahertzová spektroskopie, terahertzové zobrazování, ATR spektroskopie, polymery, polybuten-1, HDPE, LDPE, bezpečnost, nebezpečné látky, střelné prachy, bezpečnostní kontrola

### ABSTRACT

Use of terahertz radiation is one of the modern trends in today's science focused on electromagnetic spectrum. Areas of interest contain interactions of the radiation with matter (solid, liquid and/or gas). This concludes to two described applications – terahertz spectroscopy and terahertz imaging.

This doctoral thesis deals with research of polymer material and research of security industry. Polymer material is material, which is currently used in the most of human doing; thus it is desirable to have multiple methods for describing properties of polymers and for finding ways how to utilize them. Security industry draws considerable amount of attention nowadays. Terahertz spectroscopy and terahertz imaging are more than suitable for using in security applications due to advantages of terahertz radiation (such as penetration through packaging materials and non-harmful character). This is the reason why the thesis has also been focused on this topic.

**Key words:** terahertz radiation, terahertz spectroscopy, terahertz imaging, ATR spectroscopy, polymers, polybutene-1, HDPE, LDPE, security, dangerous materials, gunpowder, security screening

## OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	
SEZNAM TABULEK	14
SEZNAM ZKRATEK	15
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	16
1 ÚVOD	
2 PŘEHLED A ZHODNOCENÍ SOUČASNÉHO STAVU	19
2.1 Terahertzové záření	
2.1.1 Zdroje terahertzového záření	20
2.1.2 Detektory terahertzového záření	22
2.2 Aplikace terahertzového záření v bezpečnostním průmyslu	24
2.2.1 Terahertzová spektroskopie	24
2.2.2 Spektroskopie návykových látek a výbušnin	25
2.2.3 Další možnosti využití spektroskopie v bezpečnostním průmyslu	27
2.2.4 Terahertzové zobrazování	27
2.2.5 Pasivní zobrazovací metoda	27
2.2.6 Aktivní zobrazovací metody	
2.3 Současní výrobci terahertzových zařízení pro komerční účely	31
2.3.1 Picometrix	
2.3.2 TeraView	
2.3.3 ThruVision	
2.3.4 Menlo Systems	
2.3.5 Terasense Group	
2.4 Odborné časopisy zaměřené na terahertzovou vědu	35
2.4.1 IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology	35

2.4.2 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves	
3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	
4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	
4.1 Použité přístroje	
4.1.1 TPS Spectra 3000	
4.1.2 Tera OSCAT	
4.2 Transmisní terahertzová spektroskopie	
4.3 Terahertzové zobrazování	41
4.3.1 Obecný postup zobrazovacího měření na UTB	42
4.4 ATR spektroskopie	
4.3.1 Měření s modulem pro ATR spektroskopii	43
5 VÝSLEDKY PRÁCE	44
6 VÝZKUM POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	45
6.1 Polybuten-1	45
<ul><li>6.1 Polybuten-1</li><li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li></ul>	45
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> </ul>	45 46 47
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> </ul>	45 46 47 51
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> </ul>	45 46 47 51 52
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> </ul>	45 46 47 51 52 52
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> <li>6.2.2 Výsledky měření</li> </ul>	45 46 47 51 52 52 53
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> <li>6.2.2 Výsledky měření</li> <li>6.2.3 Závěr experimentu</li> </ul>	45 46 47 51 52 52 53 55
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> <li>6.2.2 Výsledky měření</li> <li>6.2.3 Závěr experimentu</li> <li>6.3 Srovnání měřicích přístrojů pomocí měření indexu lomu polymerů</li> </ul>	45 46 47 51 52 52 53 55
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> <li>6.2.2 Výsledky měření</li> <li>6.2.3 Závěr experimentu</li> <li>6.3 Srovnání měřicích přístrojů pomocí měření indexu lomu polymerů</li> <li>6.3.1 Popis experimentu</li> </ul>	45 46 47 51 52 52 53 55 56
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> <li>6.2.2 Výsledky měření</li> <li>6.2.3 Závěr experimentu</li> <li>6.3 Srovnání měřicích přístrojů pomocí měření indexu lomu polymerů</li> <li>6.3.1 Popis experimentu</li> <li>6.3.2 Výsledky experimentu</li> </ul>	45 46 47 51 52 52 52 53 55 56 56 57
<ul> <li>6.1 Polybuten-1</li> <li>6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu</li> <li>6.1.2 Výsledky měření</li> <li>6.1.3 Závěr experimentu</li> <li>6.2 Ozařované polyethyleny</li> <li>6.2.1 Popis experimentu</li> <li>6.2.2 Výsledky měření</li> <li>6.2.3 Závěr experimentu</li> <li>6.3 Srovnání měřicích přístrojů pomocí měření indexu lomu polymerů</li> <li>6.3.1 Popis experimentu</li> <li>6.3.2 Výsledky experimentu</li> <li>6.3.2 Výsledky experimentu</li> </ul>	45 46 47 51 52 52 53 55 56 56 56 56 56

6.4.1 Popis experimentu65
6.4.2 Výsledky měření66
6.4.3 Závěr experimentu
7 VÝZKUM V OBLASTI BEZPEČNOSTNÍCH APLIKACÍ70
7.1 Výzkum střelných prachů70
7.1.1 Popis experimentu70
7.1.2 Výsledky měření72
7.1.3 Závěr experimentu74
7.2 Rozlišování střelných prachů74
7.2.1 Popis experimentu a použité metody74
7.2.2 Výsledky transmisní spektroskopie (TPS Spectra 3000)76
7.2.3 Výsledky transmisní spektroskopie (Tera OSCAT)78
7.2.4 ATR spektroskopie78
7.2.5 Terahertzové zobrazování
7.2.6 Závěr experimentu
7.3 Výzkum využití terahertzového zobrazování v bezpečnostním průmyslu83
7.3.1 Zobrazování ukrytých předmětů84
7.3.2 Rozlišování nebezpečných látek
7.3.3 Porovnání podkladů pro zhotovení písemností
8 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI
9 ZÁVĚR
POUŽITÁ LITERATURA91
PUBLIKAČNÍ AKTIVITA AUTORA95
ŽIVOTOPIS AUTORA

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Terahertzová oblast spektra. [2]19
Obrázek 2: Využití terahertzového záření pro zobrazení skrytého obsahu. [2]20
Obrázek 3: Terahertzové zdroje využívající nelineární média. [3]20
Obrázek 4: Terahertzové zdroje využívající urychlování částic. [3]21
Obrázek 5: Koherentní metody detekce terahertzového záření. [3]23
Obrázek 6: Schéma bolometru. [3]24
Obrázek 7: Schéma Golayovy cely. [3]24
Obrázek 8: Schéma pyroelektrického detektoru. [3]24
Obrázek 9: Absorpční spektrum vody. [3]25
Obrázek 10: Transmisní spektra některých drog. [2]26
Obrázek 11: Rozlišení kodeinu, kokainu a sacharózy pomocí spektrálních otisků. [2]26
Obrázek 12: Absorpční a transmisní spektra některých výbušnin. [4]27
Obrázek 13: Obraz člověka zachycený terahertzovou kamerou TS5. [5]28
Obrázek 14: Snímek plastové čipové karty pomocí transmisní metody zobrazování. [2]
Obrázek 15: Schéma systému pro terahertzové zobrazování v reálném čase. [3]30
Obrázek 16: Snímek zachycující masožravou rostlinu (začátek a konec pohybu). [3].30
Obrázek 17: Snímek hvězdy vyřezané v kovové fólii. [3]31
Obrázek 18: Přístroj T-Ray® 5000 společnosti Picometrix. [6]32
Obrázek 19: Přístroje TeraPulse 4000 a CW Spectra 400 společnosti TeraView. [7]32
Obrázek 20: Systém ThruVis TS4C společnosti Digital Barriers. [5]33
Obrázek 21: TeraSmart od společnosti Menlo Systems. [8]34
Obrázek 22: Terahertzový skener společnosti TeraSense. [9]34
Obrázek 23: TPS Spectra 3000 v prostorách laboratoře
Obrázek 24: Tera OSCAT v prostorách laboratoře

Obrázek 25: Schéma terahertzového spektroskopu	39
Obrázek 26: Uzavíratelný pracovní prostor přístroje TPS Spectra 3000	40
Obrázek 27: Reflekční modul systému TPS Spectra 3000	41
Obrázek 28: ATR modul. [7]	43
Obrázek 29: Závislost tloušťky na čase	47
Obrázek 30: Frekvenční závislost indexu lomu	48
Obrázek 31: Časová závislost indexu lomu při frekvenci 2 THz	48
Obrázek 32: Časová závislost absorpčního koeficientu pro PB 0300M	50
Obrázek 33: Časová závislost absorpčního koeficientu pro PB 8640M	50
Obrázek 34: Frekvenční závislost absorpčních koeficientů polybutenu-1	51
Obrázek 35: Tvar a rozměry měřených vzorků (v mm)	52
Obrázek 36: Indexy lomu vzorku ze směsi prášek/prášek	53
Obrázek 37: Indexy lomu vzorku ze směsi granulát/prášek	54
Obrázek 38: Indexy lomu vzorku ze směsi granulát/jemné granule	55
Obrázek 39: Frekvenční závislost indexu lomu - systém Tera OSCAT	57
Obrázek 40: Frekvenční závislost indexu lomu - systém TPS Spectra 3000	58
Obrázek 41: Histogramy - systém Tera OSCAT	59
Obrázek 42: Histogramy - systém TPS Spectra 3000	60
Obrázek 43: Korelační analýza	61
Obrázek 44: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 0,5 THz	62
Obrázek 45: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 1,0 THz	62
Obrázek 46: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 1,5 THz	63
Obrázek 47: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 2,0 THz	63
Obrázek 48: Měřicí soustava pro rozptyl terahertzového záření	65
Obrázek 49: Absolutní hodnoty amplitud signálu detekovaného záření	66
Obrázek 50: Porovnání relativních velikostí signálů detekovaného záření	67

Obrázek 51: Detail porovnání relativních velikostí signálů detekovaného záření67
Obrázek 52: Absolutní hodnoty amplitud signálu detekovaného záření
Obrázek 53: Detail relativních velikostí signálů detekovaného záření
Obrázek 54: Absorbance listu papíru s inertním lepidlem71
Obrázek 55: Frekvenční spektra vzorků střelného prachu72
Obrázek 56: Transmitance vzorků střelného prachu73
Obrázek 57: Absorbance vzorků střelného prachu73
Obrázek 58: Aršíky se vzorky pro terahertzové zobrazování (papír jako podklad)75
Obrázek 59: Absorbance vzorků střelného prachu Vectan a Accurate77
Obrázek 60: Absorbance dalších vzorků střelného prachu77
Obrázek 61: Absorbance střelných prachů měřená pomocí přístroje Tera OSCAT78
Obrázek 62: ATR spektroskopie – absorbance střelných prachů
Obrázek 63: Terahertzový obraz prvního aršíku vzorků80
Obrázek 64: Terahertzový obraz druhého aršíku vzorků80
Obrázek 65: Terahertzový obraz třetího aršíku vzorků
Obrázek 66: Terahertzový obraz prvního aršíku – 0,65 THz81
Obrázek 67: Terahertzový obraz prvního aršíku – 1,95 THz81
Obrázek 68: Terahertzový obraz druhého aršíku – 0,55 THz82
Obrázek 69: Terahertzový obraz druhého aršíku – 0,80 THz82
Obrázek 70: Terahertzový obraz druhého aršíku – 1,45 THz82
Obrázek 71: Terahertzový snímek plastové RFID karty
Obrázek 72: Terahertzový snímek ukryté čepele nože
Obrázek 73: Snímky ukrytého písma v obálce85
Obrázek 74: Rozlišení různých látek pomocí terahertzového záření
Obrázek 75: Terahertzové snímky papírů
Obrázek 76: Terahertzové snímky pergamenů

01' 1	<b>77</b> T	1 / /	/ 1	~		,	00
Obrazek	//: le	rahertzovy	snimek	rezu 1	pergament	s pismem	 
0 01 al en	//	14110102019		10200	p • · Samena	° promen	 .00

### **SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Prů	měrné hodnoty	tloušťky vzork	ů	
	2	2		

### SEZNAM ZKRATEK

Akrylonitrilbutadienstyren	Polybuten
ABS	PB
Atomic force microscopy	Polyethylentereftalát
AFM	PET
Attenuated total reflectance	Polykarbonát
ATR	PC
Differential scanning calorimetry	Polymethylmethakrylát
DSC	PMMA
European Optical Society	Polymethylpenten
EOS	PMP
Fakulta aplikované informatiky	Polypropylen
FAI	PP
High Density Polyethylene	Radio frequency identification
HDPE	RFID
Charge-coupled device	Reflectance imaging module
CCD	RIM
Informační a komunikační technologie	Teflon
ICT	PFTE
Low Density Polyethylene	Time domain spectroscopy
LDPE	TDS
Optical Sampling by Cavity Tuning	Transmission electron microscopy
OSCAT	TEM
Ozářený High Density Polyethylene	Univerzita Tomáše Bati
HDPEx	UTB
Polyamid – silon	
PA6	

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

THz	terahertz, jednotka frekvence
$\omega, \omega_T, \omega_I, \omega_2$	frekvence
2D	dvou rozměrný prostor
ZnTe	tellurid zinečnatý
mJ	milijoule, jednotka energie
m/s	metry za sekundu, jednotka rychlosti
GHz	gigahertz, jednotka frekvence
3D	třírozměrný prostor
ZnS	sulfid zinečnatý
ThBr	bromid thoria
°C	stupně Celsia, jednotka teploty
mm	milimetr, jednotka délky
α	absorpční koeficient
d, l	tloušťka
$A_{SO}$	amplituda elektrického pole vzorku
$A_{RO}$	amplituda elektrického pole reference
T(n)	Fresnelovy odrazné ztráty
$n, n_{\infty}, n_0, n_t$	index lomu
С	rychlost světla ve vakuu
$\varphi_{SO}$	fáze terahertzových pulsů vzorku
$\varphi_{\scriptscriptstyle RO}$	fáze terahertzových pulsů reference
cm <sup>-1</sup>	reciproký centimetr, jednotka vlnočtu
Т	charakteristický čas procesu
δ	koeficient rekrystalizačního procesu

MeV	megaelektronvolt, jednotka energie
kGy	kilogramy, jednotka absorbované dávky záření
$\varDelta \varphi$	rozdíl mezi fázemi terahertzových pulsů vzorku a reference
0	stupeň, jednotka úhlu
A	absorbance
Ι	intenzita terahertzového záření procházejícího vzorkem
$I_0$	intenzita referenčního terahertzového záření
μm	mikrometr, jednotka délky

## 1 ÚVOD

Terahertzové záření a na něm založené technologie jsou aktuálně velmi atraktivní oblastí celosvětového vědeckého výzkumu. K výraznému rozvoji aplikací založených právě na záření v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra došlo na přelomu 20. a 21. století, kdy se masivně začaly využívat femtosekundové lasery, které ve spojení s polovodičovými fotovodivými anténami poskytují možný a dostupný zdroj terahertzového záření. Díky této atraktivitě a velkému potenciálu vznikla na Fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně laboratoř zaměřená právě na výzkum a vývoj možných aplikací terahertzového záření.

Tato disertační práce se zabývá dvěma hlavními oblasti, kde je terahertzové záření využitelné – výzkumem vlastností polymerů a bezpečnostními aplikacemi. Oblasti nebyly zvoleny náhodně; polymerní vědy jsou ve Zlíně tradičním oborem a Univerzita Tomáše Bati poskytuje výborné zázemí pro jejich výzkum jak na Fakultě technologické jako takové, tak v jejím Centru polymerních materiálů. Bezpečnostní aplikace a bezpečnost jako obor zájmu je již čistě pod záštitou Fakulty aplikované informatiky. Jedná se především o bezpečnost života a zdraví osob a jejich majetku z pohledu ochrany před trestnou činností.

Je třeba zdůraznit, že celá práce je především aplikačně zaměřena a cíleně orientována do oblasti využití terahertzového záření pro polymerní a bezpečnostní aplikace. Proto je vedena spíše fenomenologicky a cílem je tak i vyhledávání možných aplikací, jelikož se jedná o jednu z prvních prací na Fakultě aplikované informatiky UTB ve Zlíně, zaměřenou na terahertzovou oblast elektromagnetického spektra. Z tohoto důvodu byly také zkoumány směry, kterými se vydat v dalších letech během výzkumu probíhajícího v terahertzové optické laboratoři fungující pod záštitou Ústavu elektroniky a měření.

## 2 PŘEHLED A ZHODNOCENÍ SOUČASNÉHO STAVU

První hlavní část této disertační práce pojednává o vlastnostech, výhodách a nevýhodách, zdrojích a detektorech terahertzového záření. Zároveň se zabývá současným stavem jeho využití a přehledem aktuálních zdrojů informací.

#### 2.1 Terahertzové záření

Jako terahertzové záření se označuje okem neviditelné elektromagnetické záření, které spadá do oblasti mezi vzdáleným mikrovlnným zářením a infračerveným zářením. Obecně je za terahertzové záření považováno takové záření, které spadá do intervalu 0,3 THz až 3 THz, případně 0,1 THz až 10 THz, což jsou ovšem krajní limity intervalu (vizte Obrázek 1). Mimo "uměle" generovaného terahertzového záření se toto záření běžně vyskytuje v přírodě (podobně jako infračervené záření), ale kvůli nedostatku účinných detektorů mu bylo v minulosti věnováno málo pozornosti a tato oblast byla nazývána "terahertzovou mezerou" (anglicky "terahertz gap"). [1]



Obrázek 1: Terahertzová oblast spektra. [2]

Hlavními vlastnostmi tohoto záření jsou například schopnost pronikat materiály s nízkým obsahem vody či kovu (tkanina, papír, plasty, vizte Obrázek 2) a nízká energie částic (oproti rentgenovému či gama záření) – záření nemá ionizující účinky. Nevýhodou terahertzového záření je absorpce vodou a neschopnost pronikat kovy – ty záření odrážejí. Těchto výhod (i nevýhod) se využívá v řadě oborů lidské činnosti, kdy bezpečnostní průmysl je jedním z nejvíce rozvíjejících se zaměření (vedle medicíny, komunikační techniky a dalších). [1]



Obrázek 2: Využití terahertzového záření pro zobrazení skrytého obsahu. [2]

#### 2.1.1 Zdroje terahertzového záření

V praxi se využívá několika principů generování terahertzové záření, které se dají rozdělit podle způsobu, jakým pracují.

Jedním způsobem generování terahertzového záření je využití nelineárního média, kde dochází k nelineární frekvenční konverzi dopadajícího elektromagnetického záření. Optická rektifikace a generování rozdílové frekvence jsou nelineární optické procesy druhého řádu, kde je vytvářen foton na terahertzové frekvenci  $\omega_T$  díky interakci jiných dvou fotonů (na frekvencích  $\omega_I$  a  $\omega_2$ ) na nelineárním krystalu (poté platí  $\omega_T = \omega_I - \omega_2$ ). Optické rektifikace využívá i metoda užití femtosekundového laseru, jehož pulzy (se širokým spektrem) generují širokopásmové terahertzové pulzy. [3]

Polovodičové terahertzové zdroje, založené na mikrovlnné technologii, mění příchozí mikrovlny na terahertzové záření za pomocí diod se silně nelineární charakteristikou. Pro lepší představu o výše zmíněných metodách pomocí prvního způsobu vizte Obrázek 3.



Obrázek 3: Terahertzové zdroje využívající nelineární média. [3]

Dalším, poměrně rozšířeným a komerčně oblíbeným způsobem, jakým pracují zdroje terahertzového záření, jsou metody založené na urychlování částic a časově proměnném napětí. Terahertzové záření je v tomto případě generováno z fotoelektricky vodivé antény pod napětím, která je ozařována velmi krátkými laserovými pulzy. Fotoelektricky vodivá anténa se skládá z dvou kovových elektrod nanesených na polovodičovém podkladu. Optický pulz, ozařující prostor mezi elektrodami, vytváří fotoelektricky nabité částice a elektrické pole je urychluje. Proud fotoelektricky nabitých částic se časově mění v závislosti na intenzitě dopadajícího laserového záření. Následkem tohoto jevu produkují femtosekundové optické pulzy širokopásmové terahertzové pulzy. Další možnou metodou je směšování dvou svazků laserových paprsků o různých frekvencích (fotoelektrické směšování), které formují optické zázněje, vytvářející spojité terahertzové záření o záznějové frekvenci. [3]

Další metody již nepracují na principu s fotoelektricky vodivou anténou, ale na jiných principech. První takovou metodou je použití elektronového urychlovače, který vytváří terahertzové záření díky relativistickým elektronům. Pulzy femtosekundového laseru budí elektronový zdroj ke generování ultrakrátkých pulzů elektronů. Po jejich urychlení na relativistickou rychlost jsou elektrony vystřeleny na kovový terč či magnetickým polem donuceny do pohybu po kružnici. Toto přechodové zrychlení produkuje koherentní terahertzové záření. Dalšími metodami jsou využití oscilátoru odražené vlny či volno elektronových laserů. U těchto se využívá ke generování terahertzového záření toho, že je svazek elektronů rozkmitán periodickou strukturou (kovovou mřížkou či magnetickým polem). Při periodickém urychlování elektronů je vytvářeno spojité terahertzové záření. Obrázek 4 znázorňuje výše popsané metody generování terahertzového záření bez použití fotoelektricky vodivé antény. [3]



Obrázek 4: Terahertzové zdroje využívající urychlování částic. [3]

#### 2.1.2 Detektory terahertzového záření

Nejjednodušší rozdělení možných způsobů detekce terahertzového záření na dvě hlavní skupiny vyplývá z veličin, které dané detektory měří. První skupina – koherentní detekce – měří amplitudu a fázi měřeného záření, zatímco druhá skupina – nekoherentní detekce – zaznamenává intenzitu záření. Veškeré koherentní metody jsou úzce spjaty s metodami generování terahertzového záření, dokonce u některých z nich dochází k použití stejného zdroje optických pulzů jak k vytváření, tak k detekování terahertzového záření.

U koherentní detekce se využívá buď metody příbuzné optické rektifikaci nebo fotoelektricky vodivých antén či heterodynní detekce po fotoelektrickém směšování.

Při první metodě (příbuzné optické rektifikaci), využívající Pockelsova jevu, se užívá volno prostorové elektrooptické vzorkování, které měří elektrické pole širokopásmového terahertzového pulzu v časové doméně. Pole terahertzového záření vytváří dvojlom na nelineárním krystalu, který je úměrný jeho amplitudě. Celý časový průběh signálu je určen měřením pomocí slabého optického pulzu ovlivněného vytvářeným dvojlomem. [3]

Při použití fotoelektricky vodivé antény, jako další možné metody, jsou širokopásmové terahertzové pulzy měřeny také v časové doméně. Když na fotoelektricky vodivé anténě není přivedeno napětí mezi elektrodami (není použita jako zdroj záření), příchozí terahertzové záření vytváří napětí v prostoru mezi elektrodami, pokud jsou zároveň v tomto prostoru fotoelektricky nabité částice (optické pulzy). Vzniklý napětí je úměrné amplitudě terahertzového signálu. Jeho tvar je pak zaznamenán pomocí změny časového zpoždění mezi terahertzovým pulzem a přiváděnými optickými pulzy. [3]

Dalšími principy, spadajícími do koherentního způsobu detekce, jsou fotoelektrické směšování a následná heterodynní detekce. Heterodynní detekce využívá ke své funkci nelineárních směšovačů – nejčastěji Schottkyho diod. Hlavním principem heterodynní detekce je konverze frekvence na nižší frekvenci, což je zajištěno směšovačí (např. Schottkyho dioda) pak vytváří výstupní signálem na pevné frekvenci, jejíž amplituda je úměrná původní amplitudě terahertzového signálu. Na rozdíl od optických metod je heterodynní detekce obvykle používána i k detekování nekoherentního záření. Obrázek 5 schematicky znázorňuje všechny zmíněné koherentní metody detekce terahertzového záření. [3]



Obrázek 5: Koherentní metody detekce terahertzového záření. [3]

Nejčastěji užívané nekoherentní detektory jsou tepelné senzory, jako jsou bolometry, Golayovy cely a pyroelektrická zařízení. Společným prvkem pro všechny tepelné senzory je pohlcovač záření spojený s tepelnou jímkou. Principiálně je energie záření zaznamenávána termometrem měřícím teplotní nárůst na pohlcovači při dopadajícím záření. Každý z výše uvedených tepelných detektorů je specifický způsobem, jakým měří teplotní změnu. Obecně platí, že tepelní detektory dokážou reagovat na záření ve velmi širokém pásmu, ale odezva měření je pomalá v porovnání s optickými detektory. [3]

Bolometry jsou nejčastěji vybaveny termometrem pracujícím na principu změny elektrického odporu, vyrobeném z dopovaných polovodičů jako je křemík nebo germanium. Většina bolometrů pracuje při kryogenních teplotách. Golayova cela převádí teplo do malého uzavřeného prostoru naplněného plynem, který je umístěn za pohlcovačem záření. Na druhé straně je tento prostor uzavřen membránou, jejíž deformace vyvolaná změnou objemu plynu se měří nejčastěji pomocí odrazu světla (na membráně bývá umístěna optika). Pyroelektrická zařízení užívají pyroelektrických materiálů, kde změna teploty vyvolává změnu elektrické polarizace. Schémata uvedených tepelných detektorů jsou naznačena na Obrázcích 6, 7 a 8. [1][3]



Obrázek 6: Schéma bolometru. [3]



Obrázek 7: Schéma Golayovy cely. [3]



#### 2.2 Aplikace terahertzového záření v bezpečnostním průmyslu

Využití terahertzového záření v bezpečnostním průmyslu je jedním z jeho nejvýznamnějších aplikací. Mezi ostatními stojí za zmínku využití v oblasti výzkumu vesmíru, medicíny, komunikace a jiné průmyslové využití. Terahertzové záření má řadu výhod, kterých se dá využít ve výše zmíněných oborech. Pro zevšeobecnění je možné vybrat ty nejzajímavější aplikace, které se s úspěchem v poslední době rozvíjejí, a to především terahertzovou spektroskopii a terahertzové zobrazování.

#### 2.2.1 Terahertzová spektroskopie

Terahertzová spektroskopie využívá emisního či absorpčního charakteru rotačních stavů molekul (nejčastěji u plynných látek) či vibračních pohybů mezi molekulami

(typické pro biologické materiály). Zjednodušeně lze tvrdit, že každá látka má určitý absorpční či emisní "otisk", resp. spektrum, v různých oblastech spektra elektromagnetického záření obecně. Pro terahertzové záření je typické, že je pohlcováno ve velké míře vodou (vizte Obrázek 9), čehož se dá při spektroskopii využít například u biologických materiálů.



Obrázek 9: Absorpční spektrum vody. [3]

V souvislosti s využitím v oblasti bezpečnostního průmyslu dochází k rozvoji měření a tvorbě databází absorpčních spekter návykových látek, výbušnin či jiných nebezpečných látek, za účelem jejich odhalování pomocí zařízení vyvíjených pro místa s vysokou pravděpodobností útoku na lidské zdraví a životy, jako jsou letiště, školy, místa veřejných akcí a shromáždění, stanice hromadné dopravy apod. Byly publikovány vědecké články (vizte např. [2][4]), které se zabývají touto tématikou, a existuje již řada společností (uvedených v kapitole 2.3), nabízející hotové komerčně dostupné přístroje pro terahertzovou spektroskopii.

#### 2.2.2 Spektroskopie návykových látek a výbušnin

Samotná spektroskopie u návykových látek a výbušnin slouží především k určení jejich charakteristických spekter, či otisků, které jsou poté využity například v kombinaci s terahertzovým zobrazováním, kdy jsou naskenované snímky analyzovány, zdali se v nich nevyskytnou tyto typické otisky a nejsou tak odhaleny a identifikovány dané látky. Na Obrázku 10 lze pozorovat spektra transmisivity kodeinu, kokainu a sacharózy, které lze poté využít k odlišení vzorků společně nasnímaných při jednom měření (Obrázek 11). [2]



Obrázek 10: Transmisní spektra některých drog. [2]



Obrázek 11: Rozlišení kodeinu, kokainu a sacharózy pomocí spektrálních otisků. [2]

Stejně jako u drog, také u výbušnin lze pozorovat odlišná spektra u odlišných druhů výbušniny (Obrázek 12), při čemž je samotná spektroskopická metoda naprosto bezpečná, jelikož terahertzové záření nemá destruktivní charakter a dostatečnou energii k narušení vzorků, proto nehrozí exploze či jiné ohrožení měřicích přístrojů či dokonce zdraví zúčastněných osob. Velkou výhodou terahertzové spektroskopie je také fakt, že zkoumané látky stačí poměrně malé množství či je možné odhalit nebezpečné látky i ve směsích s běžnými látkami. [4]



Obrázek 12: Absorpční a transmisní spektra některých výbušnin. [4]

#### 2.2.3 Další možnosti využití spektroskopie v bezpečnostním průmyslu

Mimo měření, určování a přiřazování spekter výbušnin a drog lze uvažovat o využití terahertzové spektroskopie také při odhalování pravosti různých materiálů, uměleckých děl, bankovek apod. Při vytvoření potřebné databáze, například používaných typů pigmentů a barev, by bylo možné v kombinaci s terahertzovým zobrazováním rozpoznávat originalitu maleb či jejich stáří.

Jelikož je terahertzové záření velmi citlivé na přítomnost vody v měřených vzorcích, je také možné měření založit na této vlastnosti. Je tak možné rozpoznávat rozdíly mezi vzorky s různým obsahem vody například při porovnání několika druhů papíru u letitých knih a spisů. Tohoto měření by pak bylo možné využít při odhalování falzifikátů.

#### 2.2.4 Terahertzové zobrazování

Použití terahertzového zobrazování v oblasti bezpečnostního průmyslu je zajímavou a velmi perspektivní oblastí aplikace terahertzového záření do praxe. Ve spojení s terahertzovou spektroskopií lze pomocí analýzy snímaných obrazů identifikovat nejrůznější nebezpečné látky, jako jsou drogy (vizte Obrázek 11) či výbušniny. Zobrazovací metody se ve stručnosti dělí na pasivní a aktivní.

#### 2.2.5 Pasivní zobrazovací metoda

Pasivní způsob zobrazování v terahertzové oblasti využívá přirozeného terahertzového záření, které se běžně vyskytuje v přírodě. Člověk je poměrně silným zářičem a má charakteristické spektrum vyzařování, podobně jako jiné předměty, které jsou nasnímány. Jedním z prvních výrobců zabývajícím se pasivními zobrazovacími systémy (také se vžilo označení terahertzové kamery) byla britská společnost ThruVision Ltd. (dnes Digital Barriers plc.) [5], která se zapsala do povědomí

veřejnosti jako společnost, vyvíjející kameru, která vidí skrze šaty (T5000). S jistou nadsázkou by se dalo říci, že je tomu skutečně tak – terahertzové kamery jsou skutečně schopny "vidět" skrze šaty, jelikož přijímají terahertzové záření vyzařované člověkem, které je oblečením pouze částečně absorbováno, a proto je výsledný obraz siluetou lidské odhalené postavy (Obrázek 13), o detailech nahého lidského těla však nemůže být u pasivní technologie uvažováno, rozlišitelná je pouze silueta.



*Obrázek 13: Obraz člověka zachycený terahertzovou kamerou TS5. [5]* 

#### 2.2.6 Aktivní zobrazovací metody

Na rozdíl od pasivní metody je při aktivním zobrazování zapotřebí vlastní zdroj terahertzového záření, který vysílá pulzní či kontinuální záření do sledovaného prostoru a z detekovaného záření se vytváří výsledný obraz. Existuje několik způsobů, jakými lze docílit získání obrazu sledovaného objektu v terahertzové oblasti spektra. Obecně platí, že aktivní zobrazovací metody dokážou získat více informací o sledovaném objektu či vzorku, dosahují lepší kvality zobrazení a vyššího rozlišení, ale jsou naopak časově náročnější a, i když je terahertzové záření zdraví neškodné (dle dosavadních výzkumů), vzbuzují podezření z možnosti škodlivosti záření při nasazení například na letištích apod.

Při aktivním terahertzovém zobrazování je také třeba rozlišovat, zdali je vzorek snímán transmisním či odrazným způsobem. Toto záleží na konfiguraci zobrazovacího systému a musí to být řešeno při případném návrhu a vývoji detekčního přístroje pro bezpečnostní aplikace.

Transmisní způsob zobrazování, použitý v detekčním přístroji, dokáže rozpoznat i velmi malé množství výbušnin či drog (cca milimetrová vrstva výbušniny či 20 mg drogy) díky absorpčnímu charakteru těchto látek. Toto je zároveň jeho nevýhoda oproti odraznému způsobu, protože silnější vrstvy drog či výbušnin by byly neprůhledné. U odrazného způsobu se vysílané terahertzové záření po průchodu oblečením či balícím materiálem odráží od skrytých nebezpečných látek nebo předmětů a je detekováno. Pro spojení aktivního zobrazování pomocí odrazu se spektroskopií, pro přesnější detekci nebezpečných látek, je třeba měřit také odrazná spektra (nikoliv pouze transmisní). Těmito spektry se do současné doby mnoho vědeckých týmů nezabývalo, ale předpokládá se, že charakteristické znaky v transmisním spektru látek budou v odrazném spektru podobné. [2][4]



Obrázek 14: Snímek plastové čipové karty pomocí transmisní metody zobrazování. [2]

Již byly několikrát zmíněny různé konfigurace pro různé typy zobrazování, ovšem pro využití aktivního terahertzového zobrazování v bezpečnostním průmyslu je žádoucí, aby byl snímaný objekt (nejčastěji v pohybu) sledován v reálném času, při co nejvíce snímcích za sekundu. K tomuto účelu slouží tzv. 2D elektrooptické snímkování. [3]

Typický systém pro terahertzové zobrazování v reálném čase je uveden na Obrázku 15. Tento systém vyžaduje silné terahertzové záření, proto je jako optický zdroj použit vysoce výkonný femtosekundový pulzní laser. Energie jednoho pulzu by měla být alespoň 1 mJ při použití fotovodivé antény jako zdroje terahertzového záření (alternativou může být optická rektifikace na nelineárním krystalu). Velikost svazku paprsků je v systému upravena tak, aby zahrnula celý snímaný vzorek, který je umístěn v předmětové rovině čoček a jeho obraz je vytvářen terahertzovými paprsky na elektrooptickém krystalu. Dochází ke kombinaci lineárně polarizovaného optického svazku paprsků s terahertzovým svazkem paprsků a dále přenesen na detekční krystal (ZnTe). Terahertzové pole vytváří přechodný dvojlom na krystalu a moduluje polarizaci optického svazku paprsků. Pouze modulovaná část tohoto svazku paprsků (kolmého k původní polarizaci) prochází skrze druhý polarizátor a je detekována standardní CCD kamerou, která je synchronizována s pulzy laseru.



*Obrázek 15: Schéma systému pro terahertzové zobrazování v reálném čase. [3]* 



*Obrázek 16: Snímek zachycující masožravou rostlinu (začátek a konec pohybu).* [3]



Obrázek 17: Snímek hvězdy vyřezané v kovové fólii. [3]

Výsledky výše popsaného typu zobrazování jsou předvedeny na uvedených snímcích (Obrázky 16 a 17). Pro porovnání jsou na snímku také znázorněny fotografie vzorku ve viditelné oblasti spektra. [3]

### 2.3 Současní výrobci terahertzových zařízení pro komerční účely

Momentálně se na trhu vyskytuje několik výrobců, kteří se zaměřují na vývoj spektroskopických systémů v terahertzové oblasti. V následujících řádcích je uvedeno několik z nich; tento výčet není kompletní, ale zahrnuje významné společnosti, které nabízejí kompletní systém pro spektroskopii nebo zobrazování. Existuje řada společností, které nabízejí různé komponenty pro sestavení vlastního systému v laboratorních podmínkách, či spíše laboratorní přístroje. Tyto ve výčtu uvedeny nejsou.

#### 2.3.1 Picometrix

Jedním z prvních výrobců na trhu byla americká společnost Picometrix, která je nyní divizí společnosti Luna se systémem T-Ray<sup>®</sup> 2000. Aktuální systém, který firma nabízí je pokročilejší model T-Ray<sup>®</sup> 5000, který je schopen generovat a detekovat časově závislé terahertzové pulzy a pomocí dodávaného software pak poskytovat spektroskopické výsledky. Tento systém je založen na patentované technologii vazby optických vláken ("fiber-coupling") a vyznačuje se svou modularitou. Dále nabízí společnost jednoduchý přenosný detekční přístroj Saf-T-Chek pro bezpečnostní kontroly ukrytých předmětů. [6]



*Obrázek 18: Přístroj T-Ray*<sup>®</sup> 5000 společnosti Picometrix. [6]

#### 2.3.2 TeraView

Komplexní řešení nabízí britská společnost TeraView Ltd. [7] se svým přístrojem TPS Spectra 3000, který je podrobněji popisován v kapitole 4, jelikož je mezi přístrojovým vybavením Vědeckotechnického parku ICT při FAI University Tomáše Bati ve Zlíně a byl použit v rámci výzkumu popsaného touto disertační prací. Firma dále nabízí kompaktní spektroskopický a zobrazovací kompaktní přístroj TeraPulse 4000 pracující do frekvence 4,5 THz a rozšiřitelný o řadu modulů. Nejnovějším nabízeným systémem je CW Spectra 400, což je terahertzový spektroskop využívající kontinuálního THz záření. Tento systém je schopen také zobrazování. [7]



*Obrázek 19: Přístroje TeraPulse 4000 a CW Spectra 400 společnosti TeraView.* [7]

#### 2.3.3 ThruVision

Dříve společnost ThruVision Ltd. nabízela několik řad produktů – TS4, TS5 a T8000. Dnes však ThruVision není na trhu a na jejich produktech založila své portfolio firma Digital Barriers s přístrojem ThruVis TS4 a TS4C. Systémy ThruVis jsou zařízení určená pro nepřetržitý monitoring prostorů, kdy je možné sledovat pohybující se objekty a určovat, zdali nejsou bezpečnostní hrozbou, aniž by docházelo k narušení soukromí či pohodlí osob. V obou systémech jsou zastoupeny jak klasické kamery, tak terahertzové kamery založené na pasivní technologii snímání, jejichž obrazy se pak společně vyhodnocují a jsou zobrazovány bezpečnostním pracovníkům. Systémy ThruVis TS4 a TS4C dokážou odlišit kovy, plasty, keramiku, tekutiny, prášky a gely, které by mohly být potenciální bezpečnostní hrozbou. [5]



Obrázek 20: Systém ThruVis TS4C společnosti Digital Barriers. [5]

#### 2.3.4 Menlo Systems

Německá společnost Menlo Systems GmbH se zaměřuje na terahertzové přístroje spíše pro výzkumné laboratoře a stala se druhým dodavatelem vybavení optické terahertzové laboratoře při Fakultě aplikované informatiky UTB ve Zlíně. Systém Tera OSCAT, který se v laboratoři používá, je popsán v kapitole 4.

Dále společnost Menlo Systems nabízí několik různě zaměřených systémů řady Tera. Tera OSCAT, Tera K8 s Tera K15 jsou starší modely, novinkami jsou pak TeraSmart, Tera ASOPS a Tera SYNC. Většina systémů od tohoto výrobce je založena na vláknových laserech a fotovodivých anténách jako zdrojích terahertzového záření. Za vyzdvihnutí stojí přístroj TeraSmart, jelikož se jedná o vysoce stabilní zařízení určené do průmyslového prostředí pro aplikace jako je výstupní kontrola, terahertzová spektroskopie, detekce nebezpečných látek či testování plastů a výzkum polymerů. [8]



Obrázek 21: TeraSmart od společnosti Menlo Systems. [8]

#### 2.3.5 Terasense Group

Tato americká společnost se zaměřuje především na zobrazovací systémy pracující v terahertzové oblasti spektra. Mimo terahertzové zdroje, optiku a rychlé detektory firma nabízí terahertzové kamery a skenery, které jsou připravené pro nasazení v oblastech jako je vyhledávání a identifikace ukrytých předmětů, nedestruktivní testování, medicína a farmakologie či potravinářství.

V nabídce produktů lze nalézt řadu kamer s odlišným rozlišením a jako svou vlajkovou loď označuje společnost Terasense terahertzový skener. Tento je schopný zobrazování rychlostí až 5000 snímků za sekundu a je nasaditelný v libovolné oblasti průmyslu, při čemž je vhodný pro aplikace s dopravníkem (pásem), který se může pohybovat rychlostí až 15 m/s. Základem systému je lineární terahertzová kamera a zdroj 0,1 THz záření. [9]



*Obrázek 22: Terahertzový skener společnosti TeraSense. [9]* 

#### 2.4 Odborné časopisy zaměřené na terahertzovou vědu

Články zaměřené na terahertzovou vědu a její aplikace vycházejí v různě zaměřených časopisech, ať už na optiku, elektromagnetické spektrum, polymery, bezpečnost, medicínu či jiné. Existují však kvalitní časopisy, které se specializují na terahertzovou tématiku. Mezi nejvýznamnější patří "IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology" a "Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves". Publikace v těchto dvou časopisech mají značný dopad na odbornou veřejnost, což je zřejmé i při pohledu na jejich impakt faktor.

#### 2.4.1 IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology

Tento časopis se zaměřuje na originální výzkum v oblastech terahertzové teorie, technik a aplikací, pokud se dotýká zařízení či systémů zahrnujících generování, přenos a detekci terahertzového záření. Cílem tohoto časopisu je poskytnutí referencí pro celou terahertzovou komunitu a publikace článků týkajících se aplikacemi a základním výzkumem terahertzového spektra v biologii, medicíně, zobrazování, environmentálních vědách, astronomii, spektroskopii, telekomunikacích, bezpečnosti, neinvazním a nedestruktivním vyhodnocování či testování. Současný impakt faktor tohoto zdroje je 2,298. Více informací lze nalézt v databázi IEEE či na webových stránkách časopisu, ISSN časopisu je 2156-342X. Vydavatelem je "IEEE Microwave Theory and Techniques Society". [10]

#### 2.4.2 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves

Záměrem tohoto časopisu je rychlé šíření recenzovaného kvalitního výzkumu zaměřeného na oblast elektromagnetického spektra od 30 GHz do 30 THz. Témata zahrnují zdroje, detektory, systémy, spektroskopii, interakci mezi zářením a hmotou, aplikace, metrologii či komunikaci. Publikace by měly obsahovat významné pokroky v oblasti infračerveného, milimetrového či terahertzového záření. Jednotlivé kategorie časopisu jsou zdroje (např. systémy založené na fotovodivých anténách, mikrovlnná zařízení, synchrotrony, plynové lasery, kvantové kaskádové lasery a další), detektory, zařízení (modulátory, filtry, vlnovody apod.), systémy, spektroskopie (interakce mezi terahertzovým zářením a pevnými látkami, kapalinami, plyny či plasmou) a aplikace (v medicíně, průmyslové výstupní kontrole, komunikaci a jiných). Vydavatelem časopisu je "Springer International Publishing", ISSN časopisu jsou dvě – pro elektronickou verzi 1866-6906 a pro tištěnou 1866-6892. Impakt faktor v roce 2015 dosahoval hodnoty 1,851. [11]

## **3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE**

- 1. Výzkum polymerních materiálů a jiných materiálů vhodných k využití pro výrobu optických prvků pracujících v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra
- 2. Výzkum v oblasti bezpečnostních technologií; především využitá terahertzové spektroskopie a zobrazovacích technik pro detekci a identifikaci nebezpečných či zakázaných látek jako jsou výbušniny, drogy a podobné

Výše uvedené cíle byly vybrány ze dvou hlavních důvodů – prvním byla potřeba a zájem terahertzové komunity o polymerní materiály z hlediska použitelnosti jako materiál pro použití v terahertzových systémech, druhým pak předchozí zaměření při studiu (obor Bezpečnostní technologie, systémy a management), a tudíž i znalosti z oboru bezpečnosti a ochrany zdraví, života a majetku osob.

Pro výzkum polymerních materiálů má navíc Fakulta aplikované informatiky jedinečnou výhodu spolupráce s Fakultou technologickou, která je taktéž součástí University Tomáše Bati ve Zlíně a polymerům se věnuje, tudíž jsou tyto materiály dostupné a to ve vysoké kvalitě a s požadovanými vlastnostmi. Jelikož je terahertzová věda stále vědou relativně mladou, stále existuje poptávka po nových materiálech pro výrobu optických prvků, či jiných součástí terahertzových systémů.

Během doktorského studia bylo potvrzeno, že tyto cíle dávají smysl, jelikož byl o zkoumaná témata projeven zájem jak na mezinárodních konferencích při jejich aktivní prezentaci, tak při publikaci článků. Zároveň se během posledních let objevuje čím dál tím větší množství výrobců komerčních přístrojů, které přímo souvisejí s využitím terahertzového záření pro bezpečnostní aplikace (vizte kapitolu 2.3).
# 4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Metody pro dosažení cílů disertační práce byly zvoleny částečně na základě dostupného vybavení terahertzové optické laboratoře při Fakultě aplikované informatiky UTB ve Zlíně a částečně na jejich skutečném využití v praxi. Jedná se o metody, které jsou v terahertzové vědě často používány pro komerční aplikace, jako je hledání ukrytých nebezpečných předmětů a látek či zkoumání plastů (polymerů) apod.

## 4.1 Použité přístroje

Hlavními přístroji pro výzkum v rámci této disertační práce byly dva spektroskopické systémy, oba dva pracující v pulzním režimu a v časové doméně. Jednalo se o TPS Spectra 3000 od společnosti TeraView a Tera OSCAT od společnosti Menlo Systems. Dále byly používány laboratorní přístroje a zařízení, které jsou součástí optické laboratoře, jako jsou laboratorní analytické váhy, vakuová vývěva, optické stoly, posuvná měřidla, mikrometry, prvky pro tvorbu optických soustav (rotační stůl, stojany a držáky čoček či vzorků), tlaková nádoba s dusíkem apod. Pro měření byly také připravovány specifické cely na uchování měřených vzorků, měřicí archy, držáky, atd. Jelikož jsou jak systém Tera OSCAT, tak (do určité míry) TPS Spectra 3000 modulární, byly použity také různá sestavení a moduly pro různé typy experimentů. Tyto sestavy či moduly jsou popsány u každého experimentu zvlášť.

## 4.1.1 TPS Spectra 3000

Služebně starší přístroj TPS Spectra 3000 je známý komerčně používaný spektroskopický systém pro TDS ("time-domain spectroscopy"). Pracuje na principu optoelektronického generování terahertzového záření, kdy se používají polovodičové fotovodivé antény a femtosekundový laser a časové zpoždění je řízeno velmi rychle se pohybujícími se zrcadly. Terahertzové záření je generováno velmi krátkými pulzy optického femtosekundového laseru dopadajícími na fotovodivou anténu, kde je přítomné velmi silné stabilní elektrické pole. Dále je záření vedeno pomocí vlnovodů do pracovního prostoru přístroje a prochází připojenými moduly. Hlavními výhodami TPS Spectra 3000 je možnost výměny modulů v rámci pracovního prostoru přístroje, robustnost a vstřícné uživatelské rozhraní.

Laboratoř disponuje několika moduly pro TPS Spectra 3000. Jsou jimi modul pro transmisní spektroskopii, pro terahertzové zobrazování (odraznou metodou) a modul pro ATR spektroskopii. Zároveň je možné využít připojené externí vývody záření – zdroj a detektor. Tyto lze umístit např. na optický stůl a využít je pro měření vzorků či předmětů, které by se jinak nedaly umístit do pracovního prostoru přístroje.



Obrázek 23: TPS Spectra 3000 v prostorách laboratoře.

## 4.1.2 Tera OSCAT

Tento přístroj je moderním spektroskopickým systémem, který také pracuje na principu optoelektronického generování terahertzového záření. Spektroskopický systém Tera OSCAT ("Optical Sampling by Cavity Tuning") se odlišuje od ostatních systémů svou unikátní konstrukcí časového zpoždění optické cesty. Toto zpoždění není řízené použitím zrcadel, ani jiných mechanických optických prvků, ale pomocí měnící se doby opakování pulzů, tedy elektronicky.



Obrázek 24: Tera OSCAT v prostorách laboratoře.

Použití tohoto systému se liší od TPS Spectra 3000 především v tom, že je určen pro laboratorní, spíše výzkumnou práci a jeho obsluha je tedy náročnější a interpretace výsledků složitější. Toto však vyvažují jeho výhody, jako jsou rychlejší získání výsledných dat, větší modularita a širší možnosti nastavení přístroje. Software dodávaný k přístroji je založený na LabVIEW, proto je možné jej s patřičnými znalostmi libovolně rozšiřovat o případné doplňky; dodávaná verze slouží k obsluze systému a jednoduchému exportu dat. Pokročilejší výpočty a post-processing je již nutno dodělat zvlášť.

## 4.2 Transmisní terahertzová spektroskopie

Jak už bylo zmíněno, terahertzová spektroskopie se zakládá na reakci hmoty na terahertzové záření. Pro terahertzové záření je typické, že mění rotační a vibrační stavy molekul zkoumané látky. V současnosti nejvíce využívanou metodou je časově závislá spektroskopie – TDS s využitím pulzního terahertzového záření. Pro výzkum uvedený v této disertační práci byla využita transmisní terahertzová spektroskopie, to znamená, že záření prochází skrz vzorek a nese tak informaci o jeho vlastnostech.

Principem transmisní metody je velmi krátkého pulzu přes zkoumanou látku. Díky většinou absorpčním vlastnostem látek se změní jeho profil v čase vůči původnímu, referenčnímu pulzu, resp. pulzu, který prochází prostorem bez zkoumané látky či definovaným prostředím. Následnou Fourierovou transformací lze získat frekvenční spektrum ze signálu v časové oblasti.



Obrázek 25: Schéma terahertzového spektroskopu.

Terahertzové spektroskopické systémy pro transmisní měření jsou typicky sestaveny tak, jak je uvedeno v Obrázku 25. Femtosekundový laserový svazek je rozdělen na dva, při čemž jeden se využívá ke generaci THz pulzního záření, které prochází vzorkem a je detekováno s pomocí původního laserového svazku, který je zpožděn o

definovaný čas. Výstupní signál detektoru je úměrný velikosti a tvaru terahertzového pulzu v každém časovém okamžiku. Pomocí změny zpoždění mezi rozdělenými laserovými svazky je tak možné vzorkovat celý časový průběh terahertzového pulzu a získat tak spektrum zkoumané látky v časové oblasti. [12]

#### 4.2.1 Obecný postup spektroskopického měření na UTB

Transmisní terahertzová spektroskopie byla na obou přístrojích laboratoře prováděna obdobným způsobem. Do pracovního prostoru přístrojů byl umístěn držák vzorků, do kterého byly umístěny vzorky buď přímo, nebo s pomocí nejrůznějších cel s inertních materiálů. Zásadním rozdílem mezi systémem TPS Spectra 3000 a Tera OSCAT byla možnost odstranění vodních par z pracovního prostoru. Zatímco TPS Spectra 3000 má uzavřený prostor o velikosti cca 250 x 200 x 150 mm, ve kterém je možno vytvořit velmi hrubé vakuum či ochranná atmosféra, Tera OSCAT je volně umístitelný na ploše optického stolu a vyčištění měřicího prostoru od vodních par je náročnější. Tera OSCAT ovšem nabízí větší možnosti z hlediska velikosti vzorku, jelikož velikost pracovního prostoru prakticky není omezena.



*Obrázek 26: Uzavíratelný pracovní prostor přístroje TPS Spectra 3000.* 

Vakua je možno dosáhnout pomocí membránové vývěvy, která se běžně během měření používala. Tato metoda je možná pouze u vzorků pevných látek, jelikož u kapalin hrozí odpaření. Proto byla, jako druhá používaná metoda pro odstranění vodních par, použita dusíková atmosféra dosažená technickým dusíkem z tlakové nádrže.

Jako měřicí cely byly použity cely vyrobené z plastu, při čemž byly použity takové plasty, které vykazovaly nízkou absorpci terahertzového záření. Příkladem může být polystyrenová či polyethylenová cela na kapalné či sypké vzorky. Měření s celami byla provedena vždy tak, aby hodnoty prázdných cel byly použity jako referenční pro následující výpočty.

## 4.3 Terahertzové zobrazování

Díky vlastnostem obou systémů v terahertzové optické laboratoři, bylo možné použít obě běžné metody aktivního zobrazování – reflekční a transmisní. Pro reflekční zobrazování bylo u přístroje TPS Spectra 3000 využito modulu RIM, který po umístění do pracovního prostoru přístroje umožňuje skenovat vzorek pomocí posuvného stolu.



*Obrázek 27: Reflekční modul systému TPS Spectra 3000.* 

Princip zobrazování je totožný se spektrometrickým měřením; soustava je pouze obohacena o sestavu zrcadel, která směřují paprsek do vzorku, po průchodu vzorkem jej odráží zpět a vrací na detektor. Stejně je tomu i u transmisní metody, kde nedochází k odrazu terahertzových vln za vzorkem, ale detekuje se průchozí záření přímo. Pro transmisní metodu bylo možné využít soustavu servomotorů dodanou k systému Tera OSCAT.

Samotné vytvoření terahertzového obrazu je založeno na interpretaci hodnot detekovaného záření převedeného na elektrický signál. Podle velikosti tohoto signálu se při známé poloze servomotorů vytváří 2D terahertzový obraz. Jelikož se však detekuje celý časový průběh signálu (stále se svým způsobem jedná o TDS) je možné vytvořit i 3D snímek vzorku. Pro tyto účely je připravena softwarová sada systému TPS Spectra 3000 a je možné vytvářet 3D modely skenovaných předmětů. Vše má

samozřejmě svá omezení, jelikož kvalita obrazu přímo souvisí s intenzitou terahertzového záření a absorpčními vlastnostmi zkoumaných látek.

#### 4.3.1 Obecný postup zobrazovacího měření na UTB

Měření s pomocí RIM přístroje TPS Spectra 3000 probíhala následovně. Předmět umístěný na posuvný stůl byl omezený velikostí 150 x 150 mm, což jsou maximální rozsahy tohoto modulu v ose X a Y. Pro ideální výsledek by měla být plocha zobrazovaného předmětu rovná a vodorovně umístěná. Poté se vzorek přiklopí zlaceným zrcadlem, které je nezbytné pro odražení průchozího záření. Následuje zaostřovací fáze měření, kdy se spustí zdroj terahertzového záření a pomocí ručního mikroposunu ve svislé ose posuvného stolu je vyhledán bod, kdy je intenzita odraženého záření nejvyšší. Poté se zvolí rozlišení zobrazování (jemnost posuvů ve vodorovných osách X a Y) a předmět je naskenován a zobrazen pomocí softwaru přístroje. Výsledný obraz se ukládá jak ve formě matice bodů, tak ve formě exportovaného obrazového souboru.

Transmisní měření systémem Tera OSCAT se realizuje umístěním předmětu do držáku připevněného k servomotorům. Určení, zdali bude pohyb ve svislé nebo vodorovné rovině není pevně dané, jelikož je celá soustava modulární a záleží pouze na experimentátorovi, jakou pozici zvolí a jak systém sestaví. Po sestavení pohyblivé části soustavy se fotovodivé antény (generující a detekující terahertzové záření) umístí tak, aby byl zobrazovaný předmět mezi nimi. Následuje zaostření pomocí změny vzdálenosti antén a paprsek zaostřovacích čoček. Jakmile je dosažena maximální intenzita signálu, je spuštěno skenování předmětu. Software systému vytváří 2D obraz stejným způsoben jako u měření pomocí přístroje TPS Spectra 3000.

## 4.4 ATR spektroskopie

ATR spektroskopie je metodou používanou jak v infračervené oblasti elektromagnetického spektra, tak v oblasti terahertzové. Často se používá k výzkumu materiálů s vysokou absorpcí, jako jsou kapaliny, pasty, gely a některé prášky. ATR spektroskopie je založena na odrazu záření (v tomto případě terahertzového) v optickém ATR krystalu. Použitý krystal musí mít vysoký index lomu; nejvíce používané materiály pro výrobu těchto krystalů jsou tedy diamant, germanium, křemík, ZnS, ThBr nebo ZnSe. Všechny toto materiály mívají vyšší index lomu než jejich okolí, a proto dochází k úplnému odrazu (odtud i název metody – ATR pochází z anglického "Attenuated Total Reflection", tedy zeslabený úplný odraz). Po přiložení vzorku měřené látky na plochu krystalu dojde k absorpci části záření a odražené záření tak nese informaci o absorpčním spektru dané látky. Výsledná spektra jsou pak mírně odlišná od spekter získaných transmisní spektroskopií, ale zato příprava vzorku je nenáročná a měření je tak velmi rychlé a nenákladné. [13]

#### 4.3.1 Měření s modulem pro ATR spektroskopii

Všechna ATR spektroskopická měření byla provedena pomocí modulu pro ATR spektroskopii, který patří ke spektroskopu TPS Spectra 3000 od společnosti TeraView. Práce s tímto modulem spočívá ve vložení do pracovního prostoru spektroskopu a vyčištění pracovního prostoru od vodních par; buď za pomoci vakua či dusíkové atmosféry. Následně je možné provést měření.

Samotné měření zahrnuje přípravu vzorku, jeho umístění na krystal modulu, přitlačení pro maximální kontakt a měření s pomocí terahertzového záření. Příprava vzorku je triviální; postačí odebrání malého množství pomocí laboratorní lžičky. V případě jemnozrnných prášků či kapalin rovnou nádoby, ve které je vzorek skladován. U hrubých prášků či směsí je třeba pomocí hmoždíře látku rozdrtit, aby byl zaručen dobrý kontakt s krystalem. Přitlačení po umístění látky na krystal probíhá pomocí šroubu s nastavitelným dorazem. Jakmile je vzorek přitlačen na krystal může proběhnout měření za pomocí softwaru přístroje (spektroskopu) TPS Spectra 3000. Následná data jsou vyhodnocena opět pomocí softwaru přístroje, kdy jsou dostupná spektra, hodnoty absorbance apod.



Obrázek 28: ATR modul. [7]

# 5 VÝSLEDKY PRÁCE

Dosažené výsledky práce popsané touto disertační prací korespondují s jejími cíli, ale zároveň byly dokončeny některé menší dílčí cíle, které nebyly jednoznačně definovány. Mezi výsledky tak lze zařadit i zprovoznění samotné laboratoře, která byla budována od nuly, tzn. bez přístrojového vybavení a potřebných prostor. S časem byla laboratoř vybudována až do současné podoby, kdy je nedílnou součástí výzkumného centra při Fakultě aplikované informatiky a obsahuje hned dva terahertzové spektroskopické a zobrazovací systémy od významných výrobců, optické stoly, laboratorní vybavení, personální zázemí a vše potřebné pro její chod. Za poslední léta využilo laboratoř množství studentů, diplomantů, k praktickému výzkumu pro jejich diplomové práce a několik doktorandů, kteří zde prováděli či vedli výzkum prezentovaný před odbornou veřejností na mezinárodních konferencích či ve významných publikacích.

Splnění definovaných cílů bylo dosaženo pomocí výzkumu, který je prezentován v následujících kapitolách. Popsané experimenty s cíli vždy přímo souviseli a vždy byla snaha publikovat jejich výsledky na co nejkvalitnějších konferencích a v co nejvýznamnějších časopisech zaměřených na terahertzovou vědu.

Nejúspěšnějším experimentem z hlediska polymerního výzkumu je pokus zabývající se sledováním rekrystalizace polybutenu-1 pomocí změny indexu lomu v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra. Tento experiment byl publikován v časopise "Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves", který je odbornou veřejností zaměřenou na terahertzovou vědu vnímán jako velmi významný.

Bezpečnostní výzkum zase nahlédl do několika různých oblastí, při čemž byly úspěšně zkoumány nebezpečné látky, jako jsou střelné prachy či výbušniny a zároveň byla provedena a v různých formách publikována řada pokusů zabývajících se populárním a komerčně využitelných terahertzovým zobrazováním.

# 6 VÝZKUM POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Polymerní materiály byly zvoleny především díky jejich četnému využití a předpokladu, že i v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra naleznou své místo a uplatnění. Pro výběr polymerních materiálů také přispěla blízkost Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která byla schopná zásobovat laboratoř vzorky vybraných polymerů v přesně požadovaném složení a stavu.

Prvním zkoumaným materiálem, který se ukázal jako významný v terahertzové oblasti byl polybuten-1.

## 6.1 Polybuten-1

Jelikož neustále dochází k rozšiřování polymerních materiálů, jakožto materiálů pro výrobu optických prvků v terahertzové oblasti spektra [3][14][15][16], je třeba rozšiřovat seznam použitelných typů a také nalézat metody pro výzkum a popis optických vlastností těchto polymerních materiálů.

Pro výrobu optického prvku je nezbytná znalost indexu lomu použitého materiálu, stejně tak jako jeho absorpčního koeficientu. Pro obě zmíněné vlastnosti je nutné také znát jejich frekvenční závislosti. Komplexní index lomu je pak veličina, která z výše zmíněných vychází a lze z nich spočítat. Existující metody pro určování vlastností polymerů, či jejich struktury [17][18], vyžadují rozšíření až do terahertzové oblasti elektromagnetického spektra [19][20][21].

Výsledky výzkumu v terahertzové optické laboratoři UTB ve Zlíně popisují dva typy polybutenu-1, které mají vysokou molekulární hmotnost a krystalinitu okolo 50%. Zkoumané polybuteny byly polybuten-1 homopolymer a polybuten-1 kopolymer s ethylenem komerčně označované jako PB 0300M a PB 8640M. Oba tyto polymery byly zkoumány ve smyslu polymerních technologií, ale ne v oblasti použití pro terahertzovou optiku [22].

Oba zkoumané typy polybutenu-1 mají časově závislou strukturu. Jejich rekrystalizační proces začíná ihned po vyrobení a vede k semikrystalické stabilní podobě (vizte [23], kde je přehled standardních metod jako je teplotně modulovaný DSC, širokoúhlý rentgenový rozptyl, TEM, AFM a optická mikroskopie s využitím polarizovaného světla). Rekrystalizační proces je popsán funkcí (číslo funkce), která je uvedena níže, jako jeden z výsledků výzkumu polybutenů. Během měření byly určeny koeficienty této funkce, které charakterizují jejich rekrystalizační proces.

Předběžné výsledky tohoto výzkumu byly prezentovány během mezinárodní konference zaměřené na terahertzovou vědu (3rd EOS Topical Meeting on Terahertz

Science and Technology 2012 v Praze, Česká republika [24]) a konečný výsledek byl vydán jako článek v impaktovaném časopise [25].

#### 6.1.1 Metody použité při měření a návrh experimentu

Dodané polybuteny byly dodány společností Lyondellbasell. Vzorky pak byly vyrobeny z roztaveného granulátu pomocí lisování (první lisování probíhalo při teplotě 190 °C po dobu 5 minut a druhé lisování pak při teplotě 25 °C po dobu 5 minut. Čas po druhé fázi lisování byl určen jako 0 dnů (výchozí bod měření).

Měření bylo provedeno pomocí spektroskopu TPS Spectra 3000 od britského výrobce TeraView Ltd. Obdélníkové vzorky s rovnoběžnými plochami byly nařezány pro potřeby měřicího procesu. Tyto vzorky byly  $(49 \pm 1)$  mm široké a  $(55 \pm 1)$  mm dlouhé; jejich přibližná tloušťka byla 2 mm. Přesná tloušťka vzorků byla určena před každým spektroskopickým měřením pomocí digitálního mikrometru pro výpočet indexu lomu a absorpčního koeficientu. Tloušťka byla změřena vždy na 12 místech na každém vzorku pro zajištění dostatečné přesnosti po výpočtu průměrné hodnoty. Výpočty indexu lomu a absorpčního koeficientu byly provedeny pomocí softwaru spektrometru TPS Spectra 3000. Jako referenční hodnota pro výpočet byl použit vzduch. Vzorce, dle kterých index lomu a absorpční koeficient počítají, jsou uvedeny níže (rovnice (1) a (2)):

$$\alpha d = -20 \log \left[ \frac{\left( \frac{A_{SO}}{A_{RO}} \right)}{T(n)} \right], \qquad (1)$$

kde  $\alpha$  je absorpční koeficient, *d* tloušťka vzorku,  $A_{SO}$  a  $A_{RO}$  jsou amplitudy elektrického pole vzorku a reference a T(n) představuje Fresnelovy odrazné ztráty.

$$nd = \frac{c}{\omega} \left( \varphi_{SO} - \varphi_{RO} \right)$$
(2)

kde *n* je index lomu, *d* tloušťka vzorku, *c* rychlost světla ve vakuu,  $\omega$  úhlová frekvence záření a  $\varphi_{SO}$  a  $\varphi_{RO}$  fáze terahertzových pulsů vzorku a reference.

Kvůli časově závislému chování měřených materiálů byla měření prováděna třikrát denně v průběhu 23 dnů (s výjimkou sobot a nedělí a posledního týdne) pro dosažení dostatečného počtu dat.

Veškerá data byla naměřena v terahertzové oblasti spektra v rozsahu od 17 cm<sup>-1</sup> do 83 cm<sup>-1</sup> (od 0,5 THz do 2,5 THz) s rozlišením 1,2 cm<sup>-1</sup>, skenovací frekvencí 30 skenů za sekundu při provedení 500 skenů na každém z pěti různých bodů na vzorku. Data z pěti různých bodů byla následně zprůměrována během jejich analýzy.

#### 6.1.2 Výsledky měření

Prvním výsledkem měření a analýzy dat je závislost tloušťky vzorků na čase. Jelikož se tloušťka vzorků s časem měnila, její hodnoty byly měřeny vždy před měřením indexu lomu a absorpčního koeficientu. Obrázek 29 ukazuje časovou závislost tloušťky vzorků polybutene-1 PB 0300M a polybutene-1 PB 8640M.



Obrázek 29: Závislost tloušťky na čase.

Disperze (či frekvenční závislost) indexu lomu na počátku experimentu a na jeho konci je znázorněno v Obrázku 30. Tato vlastnost je důležitá pro výrobu optických prvků z měřeného materiálu.



Obrázek 30: Frekvenční závislost indexu lomu.

Dalším s výsledku experimentu je časová závislost indexu lomu, který byl spočítán z naměřených spektroskopických dat. Tato závislost je ilustrována v Obrázku 31.



Obrázek 31: Časová závislost indexu lomu při frekvenci 2 THz.

Představený výsledek zobrazuje hodnoty indexu lomu při frekvenci 2 THz. Naměřená data jsou proložena křivkou dopočítanou dle funkce

$$n_t = \left(n_\infty - n_0\right) \left\{ 1 - \exp\left[\left(\frac{-t}{T}\right)^{\delta}\right] \right\} + n_0 , \qquad (3)$$

kde  $n_t$  reprezentuje index lomu v čase t,  $n_0$  index lomu na začátku rekrystalizačního procesu,  $n_{\infty}$  zastupuje index lomu na konci procesu, T je charakteristický čas procesu a  $\delta$  je koeficient popisující rekrystalizační proces. Tato proces charakterizující funkce (3) je odvozená z Avramiho rovnice [26], která byla zvolena jako lépe vyhovující než exponenciální funkce po vyzkoušení přiřazení a porovnání obou. Toto rozhodnutí bylo založeno také na odborné literatuře [17].

Hodnoty koeficientů *T* a  $\delta$  byly vypočteny během prokládání funkcí. Pro polybutene-1 homopolymer, PB 0300M, byl výsledný charakteristický čas  $T = (2,8 \pm 0,1)$  dnů a koeficient  $\delta = 2,1 \pm 0,3$ . Pro polybutene-1 kopolymer s ethylenem, PB 8640M, je čas  $T = (1,1 \pm 0,1)$  dnů a koeficient  $\delta = 1,5 \pm 0,4$ . Výsledný index lomu po rekrystalizačním procesu ve stabilní podobě polybutene-1 homopolymeru PB 0300M je pro frekvenci 2 THz při teplotě 26 °C  $n = 1,504 \pm 0,002$  a pro polybutene-1 kopolymer s ethylenem, PB 8640M  $n = 1,500 \pm 0,002$ .

Posledním významným výsledkem provedeného experimentu jsou absorpční koeficienty obou vzorků. Nízké hodnoty absorpčního koeficientu jsou nezbytné pro materiály pro výrobu optických prvků. Závislost průměrného absorpčního koeficientu na čase je pro polybutene-1 homopolymer PB 0300M zobrazena na Obrázku 32 a pro polybutene-1 kopolymer s ethylenem PB 8640M na Obrázku 33. Výsledná hodnota absorpčního koeficientu byla určena jako  $(0,65 \pm 0,30)$  cm<sup>-1</sup> pro oba vzorky polybutenu-1 při frekvenci 2 THz a teplotě 26 °C.



Obrázek 32: Časová závislost absorpčního koeficientu pro PB 0300M.



Obrázek 33: Časová závislost absorpčního koeficientu pro PB 8640M.

Nejistota měření je poměrně vysoká, ale samotné hodnoty absorpčního koeficientu jsou podstatně nižší, než u ostatních běžně používaných polymerů (jako je ABS, PET, PC, PMMA, PA6, Polyaramid, HDPE, PFTE nebo PP) [27]. Měření imaginární složky komplexní permitivity je také obecně méně přesně než měření reálné složky. Tento

vztah je dán přesností amplitudy a fáze měření. Frekvenční závislost absorpčních koeficientů obou vzorků polybutenu-1 je znázorněno na Obrázku 34.



Obrázek 34: Frekvenční závislost absorpčních koeficientů polybutenu-1.

#### 6.1.3 Závěr experimentu

Výsledky, uvedené výše, naznačují, že měření indexu lomu a absorpčního koeficientu v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra jsou vhodnou metodou pro pozorování rekrystalizačního procesu polybutenu-1. Časová závislost indexu lomu studovaných polybutenů-1 byla pozorována a následně charakterizována pomocí koeficientů *T* a  $\delta$ , které popisují rekrystalizační proces. Tyto koeficienty byly spočítány pomocí proložené funkce dle rovnice (3). Odhad konce rekrystalizačního procesu pro polybuteny-1 může být získán z Obrázku 31. Tento odhad je určen jako 5*T*, což znamená, že polybutene-1 homopolymer PB 0300M může být považován za stabilní po 14 dnech a polybutene-1 kopolymer s ethylenem PB 8640M po 5,5 dnech. Tyto časy jsou důležité z hlediska výroby optických prvků z polybutenu-1.

Polybutene-1 homopolymer PB 0300M a polybutene-1 kopolymer s ethylenem PB 8640M jsou vhodnými materiály pro výrobu optických prvků v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra v rozsahu od 0,5 THz do 2,5 THz. Tyto materiály mohou být zpracovány pomocí termoplastického zpracování polyefinů jako je vstřikování, odlévání, tvarování či lisování.

## 6.2 Ozařované polyethyleny

Dalším zkoumaným materiálem, z oblasti polymerů, byl ozařovaný polyethylen ve formě HDPE a LDPE. Pozitivní efekt ozařování plastů je v průmyslu využíván již léta. Různé polymery reagují na ozařování několika způsoby. Nejvíce požadovány efekt ozáření je tzv. "crosslinking" [28][29].

"Crosslinking" způsobuje změny v polymerní struktuře, které ve výsledku vylepšují množství žádaných vlastností. Běžně se používají dva typy záření – beta záření a gama záření. Nejčastěji používaná metoda v průmyslu polymerů je ozařování beta paprsky díky jejich lepším vlastnostem [30][31][32]. Ozařované termoplasty (do kterých se polyethyleny řadí) ztrácejí svou přirozenou schopnost znovu roztavení. Proto je velmi obtížné, ne-li nemožné, takto pozměněné plasty znovu využít [29][32]. Následující experiment měl za úkol vyzkoumat využití ozařovaných polyethylenů a vliv ozařování na jejich optické vlastnosti v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra.

## 6.2.1 Popis experimentu

Hlavním cílem experimentu bylo zjištění vlivu množství ozařované náplně na index lomu tří materiálových směsí v terahertzové oblasti spektra. Byly použity dva typy polybutenu – HDPE a LDPE.

HDPE – "High-Density Polyethylene" – s komerčním označením TIPELIN 6300B vyráběný firmou Slovnaft Petrochemicals Inc., byl ozářen beta zářením s energií 10 MeV v dávce 165 kGy. Výrobky z tohoto materiálu, které byly na konci své doby použitelnosti, byly rozdrceny v části na jemné granule a v části na prášek a dále použity jako náplň. Po ozáření byl HDPE označen jako HDPEx.

LDPE – "Low-Density Polyethylene" – typ 780E vyráběný firmou The Dow Chemical Company, byl použit jako polymerní matice. Tento materiál byl poskytnut ve formě granulátu, a proto musela být jedna část rozmělněna na prášek.

Měřené vzorky byly připraveny ze směsí o třech složeních – LDPE granulát/HDPEx jemné granule, LDPE granulát/HDPEx prášek a LDPE prášek/HDPEx prášek. Tyto směsi byly následně smíchány v laboratorním pneumatickém mixéru v koncentracích od 10 % do 60 %. Takto připravené kombinace pak byly zpracovány vstřikolisem Arburg Allrounder 470H. Tvar a rozměry vzorků jsou zobrazeny v Obrázku 35.



Obrázek 35: Tvar a rozměry měřených vzorků (v mm).

Pro měření indexu lomu byl použit terahertzový spektroskop TPS Spectra 3000 od britského výrobce TeraView Ltd. Měření probíhala ve vakuu, které bylo připraveno v pracovním prostoru přístroje, a okolní teplotě 25 °C. Každý vzorek byl změřen ve třech různých bodech, při 300 skenech na jednom místě. Výsledný index lomu byl vypočten z průměru tří dílčích hodnot. Frekvenční rozsah byl zvolen 0,5 THz až 2,5 THz. Výsledný index lomu byl spočítán pomocí softwaru spektroskopu podle rovnice

$$nd = \frac{c}{\omega} (\varphi_{SO} - \varphi_{RO}) , \qquad (4)$$

kde *n* je odraz lomu, *d* tloušťka vzorku, *c* rychlost světla ve vakuu,  $\omega$  úhlová frekvence záření a  $\varphi_{SO}$  a  $\varphi_{RO}$  fáze terahertzových pulsů vzorku a reference.

#### 6.2.2 Výsledky měření

Jelikož je index lomu zásadní vlastností materiálů pro výrobu optických prvků, bylo prezentované měření zaměřeno pouze na tuto vlastnost. Pokud by bylo žádoucí materiály komerčně zpracovávat, bylo by nutné ještě určení absorpčního koeficientu, které nebylo hlavním cílem tohoto experimentu.



Obrázek 36: Indexy lomu vzorku ze směsi prášek/prášek.

Pro směs LDPE prášek/HDPEx prášek byly naměřeny dvě limitní hodnoty. Spodní limitní hodnotou je index lomu čistého LDPE ("virgin LDPE") a horní limitní hodnotou index lomu čistého, neozářeného HDPE ("virgin HDPE), jak je vyobrazeno na Obrázku 36.

Index lomu čistého LDPE se pohyboval blízko hodnoty 1,495 a zůstával přibližně konstantní v celém frekvenčním rozsahu. K malým výkyvům dochází v oblasti 1,6 THz, což je pravděpodobně způsobeno zbytkovou vodou v pracovním prostoru přístroje. Index lomu čistého HDPE mírně klesá se zvyšující se frekvencí z hodnoty 1,525 po 1,515. Tyto dva závěry korelují se známými optickými vlastnostmi čistých forem těchto polymerů [33]. Tvar křivek směsí čistého LDPE s recyklovaným HDPEx jsou mnohem více závislé na měřicí frekvenci, což naznačuje nestabilitu v jejich struktuře. Dochází také k nárůstu hodnoty indexu lomu s narůstajícím množstvím přimíchané HDPEx náplně, kdy nejvyšší hodnoty indexu lomu dosahuje vzorek ze směsi s nejvyšším obsahem HDPEx náplně.



Obrázek 37: Indexy lomu vzorku ze směsi granulát/prášek.

Obrázek 37 zachycuje výsledky měření vzorků ze směsi LDPE granulátu/HDPEx prášku. Vzorky z čistého LDPE granulátu vykazují vyšší index lomu, než vzorky vyrobené z prášku. Pokles indexu lomu s narůstající frekvencí je také více znatelný. Celkově hodnota poklesla z 1,513 na 1,508. Tvar křivky čistého HDPE je stejný jako na Obrázku 36. Hodnoty indexu lomu vzorků ze směsi granulát/prášek jsou velmi podobné jako při směsi prášek/prášek, ale nejvyšší hodnoty nebylo dosaženo při nejvyšší koncentraci náplně. Nejvyšší index lomu byl naměřen u vzorku ze směsi v poměru 50 % LDPE a 50 % HDPEx. Toto mohlo být způsobeno problematickou homogenizací během zpracování, což mohlo také způsobit značnou odchylku tvaru křivky od tvaru ostatních křivek.



Obrázek 38: Indexy lomu vzorku ze směsi granulát/jemné granule.

Na Obrázku 38 jsou zachyceny výsledky měření posledních vzorků ze směsi LDPE granulátu/HDPEx jemných granulí. Hodnoty čistých LDPE a HDPE vzorků jsou ve shodě s hodnotami v Obrázku 37. Všechny koncentrace uvedené v grafu vykazují velmi nepředvídatelné chování. Tvary křivek jsou obdobné jako v předchozích výsledcích, ale hodnoty jednotlivých indexů lomu jsou značně variabilní. Nejnižších hodnot bylo dosaženo u 60 % koncentrace a nejvyšších u 40 %. Důvodem nepředvídatelného chování je s nejvyšší pravděpodobností mnohem větší velikost částic náplně (10 krát větší částice než ve formě prášku), což znesnadňuje kvantifikaci.

#### 6.2.3 Závěr experimentu

Uvedený experiment se zabýval optickými vlastnostmi recyklovaného modifikovaného (ozářeného) polymerního materiálu (polyethylenu) jakožto náplně. Náplň v experimentu byl recyklovaný ozářený HDPE, který byl plněn do směsi s čistým LDPE. Optické vlastnosti byly zastoupeny indexem lomu měřeným za pomoci terahertzové spektroskopie. Měření byla provedena v širším rozsahu frekvencí pro určení možné použitelnosti zkoumaných materiálů jakožto materiálů pro optické prvky. Výsledky ukazují, že je značný vliv velikosti částic polymerů. Vzorky ze směsi prášek/prášek mají nejkonzistentnější tvar křivek hodnot indexu lomu a ostatní kombinace směsí jsou náchylné k nepředpokládaným odchylkám. Z tohoto vyplývá, že pro optiku nejvhodnější směsí zkoumaných materiálů je LDPE prášek/HDPEx prášek.

## 6.3 Srovnání měřicích přístrojů pomocí měření indexu lomu polymerů

Jelikož byl v průběhu prací v rámci terahertzové optické laboratoře Fakulty aplikované informatiky University Tomáše Bati ve Zlíně pořízen další typ terahertzového spektroskopu Tera OSCAT od společnosti Menlo GmbH, bylo rozhodnuto, že bude provedeno srovnávací měření se současným spektroskopem TPS Spectra 3000 od společnosti TeraView Ltd. Díky dostupnosti množství polymerních materiálů byl navržen experiment, při čemž došlo k měření několika vzorků na obou přístrojích a porovnání výsledků.

## 6.3.1 Popis experimentu

Během experimentu byly použity vzorky připravené z pěti různých typů polymerních materiálů. Dva polypropyleny, komerčně označované jako PP BE52 a PP HL512FB, polymethylpenten (PMP) a dva, již v laboratoři zkoumané, polybuteny-1 (komerčně známě pod jmény PB 0300M a PB 8640M). Polypropylen a polymethylpenten jsou obecně známé polymery, které byly již v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra popsány [3][17][27]. Polybutene-1 je poměrně novým materiálem v oblasti terahertzové vědy, byl již zkoumán během výše uvedeného experimentu, jehož výsledky byly prezentovány odborné veřejnosti [25]. Všechny vzorky byly vytvořeny z bulkových polymerů. Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí od 1 mm do 2 mm. Všechny vzorky byly nařezány na stejnou velikost a uchovávány ve stejných podmínkách.

Nastavení vybraných spektroskopických systémů bylo zvoleno co nejvíc shodně pro dosažení porovnatelných výsledků. Některé parametry však nemohly být nastaveny zcela stejně, jelikož to přístroje svou odlišností nedovolují. Rozdíl byl především ve zvoleném frekvenčním rozlišení, kdy Tera OSCAT byl schopný pracovat s rozlišením 12,5 GHz a rozlišení TPS Spectra 3000 bylo zvoleno jako 3,6 GHz (1,2 cm<sup>-1</sup>). Frekvenční rozsahy byly nastaveny shodně na 0,5 THz až 2,0 THz. Jako referenční hodnota byl použit vzduch.

Index lomu byl zvolen jako vlastnost materiálu vhodná pro statistické porovnání systémů. Toto rozhodnutí bylo založeno na užití polymerů jakožto měřených vzorků. Veškeré výpočty indexu lomu byly provedeny pomocí interního softwaru každého systému. Každý ze systémů používá vlastní algoritmus založený na stejném výpočtu. Systém Tera OSCAT používá k výpočtu tuto rovnici:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega l} \Delta \varphi(\omega) , \qquad (5)$$

kde *n* zastupuje index lomu,  $\omega$  úhlovou frekvenci, *c* rychlost světla ve vakuu, *l* tloušťku vzorku a  $\Delta \varphi$  je rozdíl mezi fázemi reference a vzorku. TPS Spectra 3000 vypočítává index lomu pomocí rovnice

$$nd = \frac{c}{\omega} \left( \varphi_{SO} - \varphi_{RO} \right) \,, \tag{6}$$

kde *n* značí index lomu, *d* tloušťku vzorku, *c* rychlost světla ve vakuu,  $\omega$  je úhlová frekvence a  $\varphi_{SO}$  a  $\varphi_{RO}$  jsou fáze vzorku a reference. Uvedené rovnice (5) a (6) jsou významově totožné, pouze odlišně formulované.

Oba systémy tedy samozřejmě potřebují pro výpočet indexu lomu zadanou tloušťku vzorku. Tato tloušťka byla spočítána jako průměrná tloušťka každého vzorku zvlášť. Hodnoty naměřené tloušťky jsou uvedeny dále.

#### 6.3.2 Výsledky experimentu

Výsledné průměrné hodnoty tloušťky vzorků vyrobených z polymerních materiálů jsou uvedeny v Tabulce 1. Tyto hodnoty byly použity pro výpočty hodnot indexu lomu.

Vzorek	PB 0300M	PB 8640M	РМР	PP BE52	PP HL512FB
Tloušťka [mm]	$1,156 \pm 0,017$	$1,\!117\pm0,\!009$	$1,\!044\pm0,\!007$	$2,\!047\pm0,\!010$	$1,736\pm0,015$

Tabulka 1: Průměrné hodnoty tloušťky vzorků.

Dalším z prezentovaných výsledků jsou grafy s hodnotami indexu lomu v závislosti na frekvenci v rozsahu 0,5 THz až 2,0 THz. Obrázek 39 představuje hodnoty naměřené a vypočítané na spektroskopu Tera OSCAT a Obrázek 40 pak výsledky ze spektroskopu TPS Spectra 3000.



Obrázek 39: Frekvenční závislost indexu lomu - systém Tera OSCAT.



Obrázek 40: Frekvenční závislost indexu lomu - systém TPS Spectra 3000.

Zároveň s výpočty indexu lomu byly provedeny výpočty absorpčního koeficientu, také za pomocí softwaru obou přístrojů, ale data nebyla dále použita, jelikož spektroskop Tera OSCAT počítá s Fresnelovými ztrátami, kdežto TPS Spectra 3000 nikoli.

Data z obou systémů byla interpolována na zcela shodný úsek ve frekvenčním rozsahu, tedy 0,5 THz až 2,0 THz, pro další statistické zpracování. Tato interpolovaná data byla zpracována softwarem "Statistica". Statistické vyhodnocení indexu lomu bylo provedeno na celém rozsahu a také na vybraných frekvencích. Hodnoty nebyly rozloženy normálně; toto tvrzení vychází z histogramů a normálových grafů na Obrázcích 41 a 42.



Obrázek 41: Histogramy - systém Tera OSCAT.



Obrázek 42: Histogramy - systém TPS Spectra 3000.

Korelační analýza prokázala zřejmý vztah mezi hodnotami indexu lomu obou z obou spektroskopických systémů pro každý z polymerů. Grafy v Obrázku 43 nevykazují žádné důležité odchylky. Toto znamená a dokazuje podobnost výsledků z obou systémů při měření stejných materiálů.



Obrázek 43: Korelační analýza.

Bylo vybráno několik frekvencí z rozsahu (0,5 THz, 1,0 THz, 1,5 THz a 2,0 THz) pro další, podrobnější analýzu a diskuzi. Byly použity hodnoty indexu lomu v daných frekvencích. Výsledky zobrazující rozložení hodnot jsou prezentovány formou krabicových grafů v Obrázcích 44, 45, 46 a 47.



Obrázek 44: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 0,5 THz.



Obrázek 45: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 1,0 THz.



Obrázek 46: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 1,5 THz.



Obrázek 47: Krabicový graf rozložení indexu lomu - 2,0 THz.

Výše uvedené krabicové grafy naznačují, že platí tvrzení, že systém Tera OSCAT má značné vyšší rozptyl hodnot indexu lomu než systém TPS Spectra 3000. Toto tvrzení je pravdivé ve všech vybraných frekvencích a pro všechny měřené polymerní materiály. Zároveň byla objevena centrální tendence dat a maximální shody obou systémů u materiálu PP BE52, což je potvrzeno základní popisnou statistikou při použití shody mediánů.

Poslední metodou pro vyhodnocení porovnání spektroskopických systémů byl zvolen párový design neparametrického Wilcoxonova testu. V rámci tohoto testu byla testována nulová hypotéza o shodě výsledků získaných pomocí obou systémů. Závěr testu se shoduje u všech zvolených frekvencí. Na hladině významnosti 5 % je měření oběma přístroji shodné u polymerních materiálů PB 8640M, PP BE52 a PP HL512FB. Nulová hypotéza o rovnosti výsledků byla zamítnuta u polymerních materiálů PB 0300M a PMP, mezi měření na systémech Tera OSCAT a TPS Spectra 3000 existuje významný rozdíl.

#### 6.3.3 Závěr experimentu

Po provedení srovnávacích měření na stejných vzorcích polymerních materiálů na systémech Tera OSCAT a TPS Spectra 3000 byla provedena statistická analýza získaných výsledků, z níž vyplynulo, že se výsledky měření na obou systémech liší. Určitý rozdíl mezi výsledky obou systémů vzniká díky odlišnosti softwaru jednotlivých systémů, kdy každý přístroj využívá své vlastní algoritmy pro výpočet indexu lomu. Jelikož se jednalo o srovnávací měření systémů dostupných na trhu, nebyly výsledky dále přepočítány, aby byly zachovány stejné podmínky pro oba systémy. Z krabicových grafů je zřejmé, že výsledky systému Tera OSCAT mají vyšší rozptyl než výsledky z TPS Spectra 3000, což je ale vyváženo inovativním přístupem celého systému k terahertzové časově závislé spektroskopii a cenovou dostupností.

I když výsledky na zvolených frekvencích byly u tří z pěti vybraných polymerních materiálů shodné, u dalších dvou bylo shledáno, že se výsledky měření značně liší a přístroje tedy měří odlišně.

## 6.4 Rozptyl terahertzového záření v bulkových polymerech

Během experimentů provedených v terahertzové optické laboratoři, a popsaných v předchozích částech této práce, vyvstala otázka ohledně rozptylu terahertzového záření v bulkových polymerních materiálech. Cílem dále popsaného experimentu bylo určit, zdali je tento předpokládaný rozptyl měřitelný v podmínkách laboratoře. Tohoto cíle mělo být dosaženo pomocí měření rozptylu záření, které prochází měřeným vzorkem natočeným pod různými úhly.

#### 6.4.1 Popis experimentu

Pro experiment byla použita časově závislá terahertzová transmisní spektroskopie a byl vybrán přístroj Tera OSCAT od společnosti Menlo GmbH pro jeho robustnost, modulárnost a jednodušší sestavení měřicí soustavy. Část terahertzové optické soustavy, která generuje terahertzové záření byla umístěna stabilně a část přijímací byla nastavena společně se vzorkem jako pohyblivá.

Jako vzorky byly vybrány teflon a již zkoumané druhy polymerů – polybuten-1 (PB 0300M, PB 8640M), polymethylpenten (PMP), polystyren či polypropylen (PP HL512FB). Tyto vzorky byly nařezány na destičky, které byly postupně umísťovány do středu optické linie, který byl zároveň středem rotačního stolu, pomocí kterého docházelo k přesnému natočení přijímací (detekční) části spektroskopického systému. Schéma měřicí soustavy je uvedeno na Obrázku 48.



Obrázek 48: Měřicí soustava pro rozptyl terahertzového záření.

Jako reference byly naměřeny amplitudy signálu, který byl detekován, v úhlu -45° až 45°. Krok změny úhlu byl zvolen jako 2,5°. Všechna měřená data byla vztažena ke stejné referenci. Analýza dat spočívala v určení maximální amplitudy a přepočítání naměřených hodnot na relativní hodnoty, aby mohla být data vzájemně porovnána. V materiálech samozřejmě docházelo k absorpci záření, proto by byla bez tohoto výpočtu měřená neporovnatelná.

#### 6.4.2 Výsledky měření

Výsledky měření jsou nejlépe prezentovatelné ve formě grafů, kdy na ose X jsou umístěny hodnoty nastaveného úhlu, na jaký byl vzorek a detekční část měřicího systému natočeny. Na ose Y jsou pak uvedeny buď absolutní, nebo relativní hodnoty amplitudy signálu dopadajícího terahertzového záření. Při zobrazení relativních hodnot je nejvyšší hodnotou vždy 100 % pro všechny linie. V grafech nejsou uvedeny hodnoty pro celý rozsah úhlů, na které byly vzorky natáčeny. Je tomu tak proto, že u prvního měření klesla při  $\pm 20^{\circ}$  relativní hodnota signálu pod 1 % a podobně tomu bylo u druhého měření při  $\pm 30^{\circ}$ .



Obrázek 49: Absolutní hodnoty amplitud signálu detekovaného záření.

Prvním uvedeným výsledkem je srovnávací graf absolutních hodnot amplitud signálu detekovaného terahertzového záření (Obrázek 49). Během tohoto měření byly zkoumány polymery polystyren, teflon a polybuten-1 (PB 0300M) o tloušť ce přibližně 2 mm a 1 mm (označený jako "slim". Absolutní hodnoty jsou dle očekávání, tedy referenční měření bez vzorku dosahuje nejvyšších hodnot a vzorky polymerů pak díky absorpci hodnotu signálu zmenšují. Zajímavější je proto porovnání z hlediska relativních hodnot uvedené na Obrázku 50.



Obrázek 50: Porovnání relativních velikostí signálů detekovaného záření.



Obrázek 51: Detail porovnání relativních velikostí signálů detekovaného záření.

Obrázek 51 je přiblížený na oblast -5° až 5° natočení, pro zobrazení více detailní informace. Z tohoto přiblížení je patrné, že měření neproběhlo se zcela přesně sestavenou měřicí aparaturou, jelikož je vrchol signálu referenčního měření, resp. celá křivka tohoto signálu posunuta v grafu doleva. Záření tedy nebylo detekováno rovnoměrně, což ale nemá zásadní vliv, jelikož byla měřicí soustava neustále stejná a

tak je zkreslení stejné pro všechna měření. Relativní hodnoty byly vypočítány vzhledem k maximu signálu pro každý vzorek.

Pokud by nedocházelo k žádnému rozptylu, měly by být průběhy signálů shodné s referenčním měřením bez vzorku. V kladné části osy X, kde jsou uvedeny úhly natočení, jsou relativní hodnoty vypočtené z měření vzorků vyšší, než hodnoty z měření bez vzorků. To by značilo změnu záření vyvolanou měřeným materiálem, pokud by ovšem nedocházelo k opačnému jevu v záporné části osy X. Protože k němu dochází, je pravděpodobnější, že nedošlo k rozptylu, ale pouze k lomu záření z důvodu umístění vzorku polymerního materiálu tak, že není zcela kolmý na procházející terahertzový paprsek. Toto nastalo u všech měřených polymerů (držák vzorků byl tedy umístěn pod stejným úhlem), vyjma polybutenu-1 ve verzi "slim".

Další uvedené výsledky jsou z opakovaného měření s hrubějším krokem natočení vzorku, který byl v tomto případě 2,5°. Rozdíl oproti předchozímu měření je také v tom, že data byla získána metodou "step scan", tedy pomalejším, ale přesnějším měřením, kdy je získáno celé spektrum vzorku. Při předchozím měření bylo využito techniky "rapid scan", kdy byla odečtena pouze maximální hodnota signálu při daném natočení, ale měření bylo podstatně rychlejší. Měřené polymery byly polymethylpenten, polybuten-1 (PB 8600M) a polypropylen. Výsledek měření byl velmi podobný prvnímu uvedenému výsledku, což je znázorněno i na Obrázcích 52 a 53.



Obrázek 52: Absolutní hodnoty amplitud signálu detekovaného záření.



Obrázek 53: Detail relativních velikostí signálů detekovaného záření.

#### 6.4.3 Závěr experimentu

Provedený experiment se dá ukončit dvěma závěry, protože jeho účelem bylo prokázat, zdali je měřitelný rozptyl terahertzového záření v polymerních materiálech. Pokud je rozptyl měřitelný, tak lze pokus uzavřít s tím, že měřené polymerní materiály významně nerozptylují terahertzové záření při rozsahu úhlu dopadajícího terahertzového paprsku od -45° do 45°. Druhý možný závěr experimentu je, že se rozptyl terahertzového záření v polymerních materiálech použitou metodou nedá vyhodnotit, jelikož však byl experiment několikrát opakován se stejnými či velmi podobnými výsledky, dá se usoudit, že první závěr je pravděpodobnější.

# 7 VÝZKUM V OBLASTI BEZPEČNOSTNÍCH APLIKACÍ

Fakulta aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně se mimo jiné zabývá bezpečnostními aplikacemi. Jelikož je terahertzová věda více než vhodná pro bezpečnostní aplikace, bylo logické se vedle výzkumu polymerních materiálů zabývat se také využitím terahertzového záření pro bezpečnost majetku a osob. Tento výzkum vyústil v řadu zajímavých výsledků, které jsou prezentovány v následujících podkapitolách.

Hlavním cílem byl výzkum běžně dostupných materiálů, které by šly zneužít pro páchání trestné činnosti, jako je například příprava improvizovaných výbušných zařízení. Mezi takové látky se řadí kupříkladu střelné prachy. Tyto byly zkoumány za pomoci terahertzové spektroskopie a zároveň také pomocí terahertzového zobrazování.

Dalším, dnes již poměrně rozšířeným, využitím terahertzového záření, především ve smyslu terahertzového zobrazování, je detekce a identifikace skrytých předmětů. Toto je aktuálním tématem především na letištích, ale i na dalších místech, kde dochází ke shromažďování osob (školy, obchodní centra, nádraží apod.). V této oblasti bylo vykonáno několik měření, která prokázala využitelnost i laboratorního vybavení pro tyto účely.

## 7.1 Výzkum střelných prachů

Zaměřením výzkumu střelných prachů bylo určení, zdali je možné střelné prachy detekovat a identifikovat pomocí jejich "spektrálních otisků", tedy jejich specifických absorpčních či transmisních spekter. Tyto otisky by pak jasně definovali střelné prachy a mohli by být použity v aplikacích, které potřebují jasně odlišit střelné prachy od ostatních materiálů, jako jsou balící materiály, oblečení, nádoby a další.

## 7.1.1 Popis experimentu

Bylo využito vybavení terahertzové optické laboratoře, tedy především terahertzového spektroskopu TPS Spectra 3000 od společnosti TeraView Ltd. v zapojení pro provádění transmisní spektroskopie.

Během experimentu byly měřeny tři druhy střelného prachu. Prvním z nich byl nedefinovaný brokový střelný prach ("Shotgun undefined gunpowder") používaný jako výbušná náplň v brokových nábojích pro lovecké či sportovní účely. Tento typ střelného prachu je běžně dostupný ve střeleckých obchodech. Druhým měřeným vzorkem byl střelný prach komerčně označovaný jako S35-1. Jedná se o nitrocelulózový jednosložkový střelný prach často používaný jako výbušná náplň ve formě prášku pro výrobu střeliva, ohňostrojů či jiných výbušnin. Třetím střelným prachem byl prach komerčně známý pod označením MDN-9. Složení MDN-9 je tajné,

ale obsahuje nitrocelulózu a jeho vlastnosti jsou podobné jako u běžného střelného prachu.

Vzorky střelných prachů nebylo možné měřit za pomocí měřicí cely, kvůli jejich vysoké absorpci při vyšší tloušť vzorku. Proto byl zvolen postup, kdy byly vzorky nalepeny v tenké vrstvě na papír pomocí inertního lepidla. Papír i lepidlo byly zvoleny tak, aby měly co nejmenší vliv na transmisivitu, tedy měly co nejnižší absorbanci v terahertzové oblasti elektromagnetického spektra. Výsledný graf absorbance v závislosti na frekvenci pro list papíru, na který byly vzorky nalepeny, je uveden na Obrázku 54. Tato data byla použita jako reference pro další měření. Frekvenční rozsah měření byl nastaven od 0,5 THz do 2,0 THz.



Obrázek 54: Absorbance listu papíru s inertním lepidlem.

Veškerá měření probíhala v dusíkové atmosféře, která byla vytvořena v pracovním prostoru spektroskopu pro odstranění vlhkosti a snížení vlivu vodních par na výsledky experimentu. Pro zvýšení přesnosti byla měření provedena vždy na třech různých bodech. Rozlišení spektroskopu bylo nastaveno jako 1,2 cm<sup>-1</sup> (32 GHz) při skenovací frekvenci 30 skenů za sekundu. Každé měření se sestávalo ze 100 skenů na jednom místě. Všechny výpočty byly provedeny pomocí softwaru spektroskopu. Hlavními výsledky měření pak byly signál v časové doméně, frekvenční spektrum vzorku, propustnost (transmitance) vzorku a absorbance vzorku (absorpční spektrum). Transmitance, a zní odvozená absorbance, vyžadují pro své výpočty referenční hodnoty, což byl list papíru s lepidlem pro vzorky střelného prachu a dusíková atmosféra pro list papíru s lepidlem. Absorbance a transmitance jsou uvedeny obě, i když se jedná prakticky o tu stejnou informaci. Absorbance je ovšem vyjádřena logaritmicky, proto může být graf mnohdy čitelnější. Výpočet absorbance z transmitance je dle Beerova zákona následující:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad , \tag{7}$$

kde A je absorbance a T transmitance.

#### 7.1.2 Výsledky měření

Finální frekvenční spektrum vzorků střelného prachu je zobrazeno na Obrázku 55. Uvedená spektra jsou včetně papírového podkladu. Hodnoty vertikální osy jsou v logaritmickém měřítku pro lepší čitelnost dat.



Obrázek 55: Frekvenční spektra vzorků střelného prachu.

Nebyly zaznamenány žádné výrazné spektrální čáry nebo vrcholy. Pokud by byly nalezeny, znamenalo by to jasnou možnost odlišení jednotlivých vzorků od sebe či od jiných materiálů. Mezi jednotlivými křivkami je možno spatřit rozdíly, ale pro jasné odlišení je třeba zkoumat a diskutovat výslednou transmitanci a absorbanci vzorků. Pro jejich výpočty byla použita reference, která je ve výše uvedeném grafu značena černou přerušovanou linií. Je jasně zřetelné, že ostatní hodnoty jsou nižší, což prokazuje očekávaný absorpční charakter střelného prachu.

Data transmitance jsou uvedená na Obrázku 56. V tomto grafu se již dají porovnat jednotlivé typy střelného prachu mezi sebou. Střelný prach absorbuje více terahertzového záření s narůstající frekvencí, proto se s vyšší frekvencí snižuje
transmitance. Porovnání jednotlivých vzorků je možné, ale lepší porovnání je proveditelné s pomocí křivek absorbance uvedených v Obrázku 57.



Obrázek 56: Transmitance vzorků střelného prachu.



Obrázek 57: Absorbance vzorků střelného prachu.

Porovnání v Obrázku 57 umožňuje odlišení jednotlivých různých vzorků střelného prachu od sebe. Nedefinovaný brokový střelný prach má rostoucí hodnotu absorbance

v oblasti od 0,5 THz do 0,7 THz, ale pak dochází k jejímu snížení až po frekvenci 1,1 THz, kde začíná téměř exponenciálně růst až do konce měřeného rozsahu, kdy má absorbance hodnotu 2,4. Vzorek prachu MDN-9 má hodnoty absorbance stabilně rostoucí z hodnoty 0,3 na začátku měřeného rozsahu až po hodnotu 1,4 na konci. Poslední měřený vzorek S35-1 se chová oproti předchozím vcelku odlišně. Od začátku měřeného rozsahu po frekvenci 1,2 THz hodnoty jeho absorbance rostou, pak dosahují lokálního maxima v 1,3 THz a začínají opět klesat až po hodnotu 1,1 na konci rozsahu.

### 7.1.3 Závěr experimentu

Experiment prokázal, že je možné použít spektroskopii v časové doméně jako metodu pro rozlišování odlišných vzorků střelného prachu. Toto tvrzení je podloženo porovnáním křivek a hodnot absorbance jednotlivých vzorků. Znalost absorpčních spekter střelného prachu v oblasti od 0,5 THz do 2,0 THz je základem pro vzájemné odlišování a může být dosažena za pomocí standardního sestavení terahertzového spektroskopu podobného tomu, jaké bylo použito během uvedeného experimentu.

Měření prokázala, že žádný ze tří zkoumaných vzorků nitrocelulózového střelného prachu nemá žádné výrazné spektrální čáry ani vrcholy ve frekvenčním rozsahu od 0,5 THz do 2,0 THz. Detekce a identifikace založená na nízkofrekvenčních pulzech terahertzového záření musí použít jiných metod, než je standardní frekvenční spektrum, jako jsou porovnání tvarů křivek transmitance či absorbance, aby mohla být využita. Bylo by možné odlišit střelný prach od jiných materiálů ve formě prášku, pokud by bylo známé absorpční spektrum daného materiálu a výsledná data by byla pečlivě vyšetřena.

### 7.2 Rozlišování střelných prachů

Jelikož předchozí experiment prokázal, že lze terahertzovou spektroskopii použít pro výzkum střelných prachů, bylo na něj navázáno podrobnějším experimentem, který využil více metod pro měření střelných prachů, jako je terahertzová ATR spektroskopie či terahertzové zobrazování. Kombinace více metod přinesla více detailních výsledků, které vedly k několika závěrům prezentovaným dále. Zkoumané druhy střelných prachů byly komerčně dostupné, používané jak v soukromém, tak ve státním sektoru.

Cílem experimentu bylo nalézt možnost použití terahertzového záření k rozlišování odlišných druhů střelných prachů. Tato metoda by se pak mohla zařadit k dalším metodám, které jsou na terahertzovém záření založené a slouží k detekci a identifikaci výbušnin a jiných nebezpečných látek [34]–[42].

### 7.2.1 Popis experimentu a použité metody

Společně s již výše použitou časově závislou terahertzovou spektroskopií byly použity ATR spektroskopie a terahertzové zobrazování. Terahertzová ATR spektroskopie má

oproti klasické spektroskopii výhodu v podstatně rychlejší přípravě vzorků a v rychlosti měření jako takové. Nevýhodou je ovšem horší poměr signál/šum a nižší přesnost měření. Terahertzové zobrazování je velmi užitečnou metodou pro výzkum materiálů, protože společně s jinými daty je možné také zkoumat strukturu materiálu a to vše v jedné sadě naměřených dat. Veškeré použité metody byly zaměřeny na sledování absorpčního spektra (či absorbance) střelných prachů, což bylo založeno na výsledcích předchozího experimentu.

Pro měření byly použity dva spektroskopické systému. Prvním byl TPS Spectra 3000 od společnosti TeraView Ltd. v režimu rychlého snímání 30 skenů za sekundu při frekvenčním rozlišení 32 GHz a druhým Tera OSCAT od Menlo GmbH, který skenoval v krokovém módu, který je sice pomalejší, ale přesnější.

Celkem bylo naměřeno sedm vzorků různých druhů střelného prachu. Každý z měřených střelných prachů je sice komerčně dostupný, ale přesná složení jsou tajná, jakožto obchodní tajemství, i když většina z nich je založena na nitrocelulóze. Značky střelných prachů byly následující: Vectan, PB Clermont, běžný brokový střelný prach ("Common shotgun gunpowder"), Accurate, MDN-9, VIHTAUORI-N530 (zkráceno na N530) a S035-1. Pro porovnání byly také připraveny vzorky obyčejných materiálů (odlišných od střelného prachu). Byly jimi tři vzorky – cukr, polyethylen (LDPE) a grafit.

Každý vzorek byl připraven ve formě různě hrubého prášku naneseného na adhezivní vrstvu na podkladovém listu. Některé materiály byly ještě překryty páskou. Jako podkladový list byl použit buď papír, nebo plastová páska. Oba tyto materiály byly vybrány pro jejich nízkou absorpci terahertzového záření v měřeném frekvenčním rozsahu. Inertní lepidlo na papír bylo použito jako adhezivní vrstva. K překrytí pomocí druhé plastové lepicí pásky došlo pouze při použití této pásky jako podkladu. Na Obrázku 58 jsou zobrazeny tři kompletní vzorky připravené pro terahertzové zobrazování (papír jako podklad).



*Obrázek 58: Aršíky se vzorky pro terahertzové zobrazování (papír jako podklad).* 

Celkem byla provedena čtyři různá měření. Prvním bylo měření pomocí časově závislé terahertzové transmisní spektroskopie s pomocí přístroje TPS Spectra 3000. Toto měření bylo provedeno v režimu rapidně rychlého skenování (30 skenů za sekundu) s frekvenčním rozlišením 32 GHz. Frekvenční rozsah byl zvolen od 0,5 THz do 2,5 THz. Pro odstranění vodních par z pracovního prostoru přístroje bylo použito vakuum. Absorbance byla počítána s pomocí interního softwaru spektroskopu a výsledná data byla exportována a poté zanalyzována.

Druhé měření bylo obdobné, ovšem za použití přístroje Tera OSCAT. Nebyl nastaven počet skenů za sekundu, jelikož byl systém v režimu krokového skenování, kdy je jeden sken prováděn určitou dobu. Tato metoda je sice přesnější, ale trvá podstatně déle. Frekvenční rozlišení bylo nastaveno na 18,3 GHz při frekvenčním rozsahu 0,5 THz až 2,0 THz. Pracovní přístroj tohoto přístroje nemohl být zbaven vodních par kvůli otevřené konstrukci systému.

Třetí měření bylo založeno na terahertzové ATR spektroskopii. Bylo provedeno pomocí přístroje TPS Spectra 3000 osazeného ATR modulem. ATR krystal v modulu je z křemíku a vzorky se bez přípravy nanášejí rovnou na něj. Proto byly použity vzorky střelných prachů v jejich čisté podobě. Frekvenční rozsah byl opět od 0,5 THz do 2,0 THz. O výpočty absorbance se opět stará software přístroje.

Čtvrtým, posledním, měřením bylo terahertzové zobrazování. Data byla získána pomocí zobrazovacího modulu přístroje TPS Spectra 3000. Modul používá mikrokontrolery k posunu držáku vzorku se zrcadlem v pracovním prostoru přístroje a vytváří obraz z odraženého terahertzového signálu. Terahertzový obraz pak může být dále analyzován pomocí softwaru poskytovaného společností TeraView Ltd. společně s přístrojem. Největší možná velikost plochy pro skenování je 30 x 30 mm a vzorky musí být řádně připraveny na tuto velikost.

### 7.2.2 Výsledky transmisní spektroskopie (TPS Spectra 3000)

Nejvíce zajímavými výsledky tohoto měření byly výsledky naměřené pro vzorky střelných prachů s označením Vectan a Accurate. V grafu na Obrázku 59 je patrná vysoká absorbance těchto vzorků; vyšší než u ostatních měřených vzorků prezentovaných na Obrázku 60. Pro Vectan je zřetelný vrchol absorpce na frekvenci 1,22 THz a Accurate má ještě ostřejší vrchol na frekvenci 1,34 THz. Tato lokální maxima nejsou přítomna u ostatních vzorků a mohou být použita pro jasné rozlišení střelných prachů Vectan a Accurate od ostatních střelných prachů a také od jiných materiálu (cukr, LDPE, grafit apod.) a to nejspíše i ve směsích.



Obrázek 59: Absorbance vzorků střelného prachu Vectan a Accurate.



Obrázek 60: Absorbance dalších vzorků střelného prachu.

Vzorky střelných prachů na Obrázku 60 již nemají jasná ostrá maxima či minima, ale i tak mohou být odlišeny od sebe navzájem pomocí porovnání dat na určitých frekvencích. Stejně tak tvary jednotlivých křivek jsou odlišné a mohly by být použity pro rozlišení jednotlivých druhů. Fluktuace v hodnotách absorbance jsou způsobeny zbytky vodních par a nejspíše také Fabry-Pérotovými odrazy.

### 7.2.3 Výsledky transmisní spektroskopie (Tera OSCAT)

Dalšími představenými výsledky jsou grafy na Obrázku 61. Tato data jsou ze systému Tera OSCAT, který bohužel neumožňuje přímý výpočet absorbance pomocí vlastního softwaru a zároveň není možné jednoduše jeho pracovní prostor zbavit vodních par. Pro výpočet absorbance systémem Tera OSCAT byla proto použita rovnice

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right),\tag{8}$$

kde A značí absorbanci, I představuje intenzitu terahertzového záření procházejícího vzorkem a  $I_0$  intenzitu referenčního terahertzové záření. Výsledky tohoto měření nebyly dále zkoumány, jelikož vypočtené hodnoty absorbance zobrazené pomocí linii v grafu neumožňují rozlišení jednotlivých vzorků od sebe a tato metoda se tak jeví jako méně přesná a efektivní oproti předchozí. Nepřesnost měření je s nejvyšší pravděpodobností způsobena přítomností vzduchu s vodními parami v pracovním prostoru přístroje.



Obrázek 61: Absorbance střelných prachů měřená pomocí přístroje Tera OSCAT.

### 7.2.4 ATR spektroskopie

Měření vzorků pomocí terahertzové ATR spektroskopie je ovlivněno velikostí částic střelného prachu, který byl měřen. Z tohoto důvodu bylo možné naměřit pouze tři druhy střelných prachů (Vectan, PB Clermont a MDN-9); ostatní nebyly měřitelné, protože jejich částice byly příliš velké a zároveň velmi tvrdé a odolné proti běžnému mletí či drcení v laboratorním hmoždíři; pro jejich měření by bylo třeba zpracovat je

ve speciálním přístroji, kterým laboratoř nedisponuje. Výsledky měření jsou uvedeny na Obrázku 62.



Obrázek 62: ATR spektroskopie – absorbance střelných prachů.

Absorbance všech tří vzorků je velmi malá (v porovnání s časově závislou terahertzovou transmisní spektroskopií), ale jednotlivé vzorky lze od sebe odlišit. Absorbance střelného prachu Vectan pomalu roste od hodnoty 0,01 až do 0,07 v celém frekvenčním rozsahu. Absorbance prachu PB Clermont prudce narůstá ve vyšších frekvencích; začíná na hodnotě 0,05 v 0,5 THz a končí na 0,6 při 2,0 THz. Absorbance posledního střelného prachu MDN-9 má odlišný charakter než předchozí. Roste z hodnoty 0,1 do 0,17 v rozsahu frekvencí 0,5 THz až 1,1 THz a poté klesá na hodnotu 0,08 ve 2,0 THz.

### 7.2.5 Terahertzové zobrazování

Posledními výsledky v rámci experimentu byly výsledky terahertzového zobrazování. Opět byla analýza měřených dat soustředěna na absorbanci vzorků střelných prachům, ale syntéza s obrazovými informacemi je také dostupná. Rozlišení obrazů je 100 µm a jednotlivá barevná schémata jsou vysvětlena dále.



*Obrázek 63: Terahertzový obraz prvního aršíku vzorků.* 

Obrázek 63 představuje terahertzový obraz, který se skládá ze čtyř částí. Každá část zastupuje jeden druh střelného prachu nebo jiný materiál. Na tomto obrázku jsou zobrazeny (shora zleva po řádcích) Accurate, běžný brokový střelný prach, LDPE a MDN-9. Odlišné hodnoty absorbance materiálů jsou patrné z porovnání odstínů šedi v každé části. Čím je tmavší odstín, tím vyšší je absorbance zobrazovaného materiálu. Je patrná také struktura jednotlivých látek; tuto můžeme porovnat s fotografií uvedenou na Obrázku 58. Následující terahertzové obrazy (Obrázky 64 a 65) používají stejnou barevnou škálu, také mohou být navzájem porovnány.



*Obrázek 64: Terahertzový obraz druhého aršíku vzorků.* 

Cukr, ve spodním levém rohu na Obrázku 64, je jasně transparentní pro terahertzové záření a je jednoznačně odlišitelný od dalších dvou vzorků střelného prachu (S035-1 v horním levém rohu a PB Clermont ve spodním pravém rohu).



*Obrázek 65: Terahertzový obraz třetího aršíku vzorků.* 

Poslední zobrazovaný aršík vzorků, předvedený v Obrázku 65, obsahuje dva vzorky střelného prachu a grafit. Grafit ve spodním levém rohu má pro terahertzové záření velmi vysokou absorbanci a všechno terahertzové záření je téměř pohlceno. Na druhou stranu N530 v horním pravém rohu záření místy odráží a je jasně rozpoznatelný od ostatních materiálů (v porovnání s předchozími obrazy). Poslední část je střelný prach Vectan ve spodním pravém rohu aršíku.

Naměřená data byla dále analyzována a bylo vytvořeno ještě více terahertzových obrazů. Pro analýzu byly zvoleny určité frekvence, na kterých jsou významné rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Pro první aršík byly zvoleny frekvence 0,65 THz a 1,95 THz. Obrázek 66 znázorňuje nižší absorbanci běžného brokového střelného prachu umístěného v horním pravém rohu pomocí fialové barvy (frekvence 0,65 THz). Žlutá barva pak znázorňuje absorbanci vyšší. Na frekvenci 1,95 THz má vzorek LDPE dokonce vyšší absorbanci než vzorky střelných prachů (Obrázek 67).



*Obrázek 66: Terahertzový obraz prvního aršíku – 0,65 THz.* 



*Obrázek 67: Terahertzový obraz prvního aršíku – 1,95 THz.* 

Pro druhý aršík vzorků byla vybrána pouze frekvence 0,55 THz. Na Obrázku 68 je viditelná nejnižší absorbance cukru ve spodním levém rohu. Střelný prach S035-1 ve spodním pravém rohu má nižší absorbanci než PB Clermont v horním levém rohu aršíku.



*Obrázek 68: Terahertzový obraz druhého aršíku – 0,55 THz.* 

Poslední dva Obrázky 69 a 70 představují vybrané frekvence pro třetí aršík vzorků. Tyto vybrané frekvence byly 0,80 THz a 1,45 THz. Grafit v dolních levých rozích obrazů je jasně rozlišitelný díky jeho vysoké absorbanci na všech frekvencích. Střelný prach N530 v horním pravém rohu je odlišitelný odrazem terahertzového záření na frekvenci 0,8 THz (tmavá fialová barva). Při frekvenci 1,45 THz není téměř žádný rozdíl v absorbanci grafitu a střelného prachu Vectan ve spodním pravém rohu, ale N530 je stále možné rozeznat.



*Obrázek 69: Terahertzový obraz druhého aršíku – 0,80 THz.* 



*Obrázek 70: Terahertzový obraz druhého aršíku – 1,45 THz.* 

### 7.2.6 Závěr experimentu

Tento experiment do značné míry potvrdil závěr předchozího experimentu. Dokazuje, že časově závislá terahertzová transmisní spektroskopie je použitelná metoda pro rozlišování různých druhů střelného prachu. Jako nové poznatky lze považovat především výsledky terahertzového zobrazování, jakožto odlišné metody od transmisní spektroskopie.

Měření sedmi různých druhů střelného prachu společně s dalšími třemi běžnými materiály prokázala, že střelné prachy založené na nitrocelulóze nemají žádné ostré spektrální čáry, ale vzorky označované jako Vectan a Accurate vykazovaly významné maximální hodnoty absorbance. Frekvenční rozsah, ve kterém je toto tvrzení pravdivé, je 0,5 THz až 2,5 THz. Bylo prokázáno, že časově závislá terahertzová transmisní spektroskopie střelného prachu je velmi závislá na podmínkách v pracovním prostoru měřicího přístroje; toto tvrzení vyplývá z nepoužitelnosti výsledků měření pomocí systému Tera OSCAT, kde nebylo možné odstranit vliv okolí. Naopak možnost použití vakua v pracovním prostoru systému TPS Spectra 3000 vedla k jasným a použitelným výsledkům.

Terahertzová ATR spektroskopie je jednoduchá a rychlá metoda, která se dá v určité míře použít pro rozlišování různých střelných prachů, ale její použitelnost se vždy odvíjí od velikosti částic střelného prachu, takže není příliš spolehlivá.

Jako velmi silná a použitelná metoda se ukázala poslední použitá metoda – terahertzové odrazné zobrazování. Její nevýhodou je sice doba, jak dlouho se terahertzový obraz vytváří (skenuje), ale toto je vyváženo množstvím informací, které výsledná data poskytují. Vytvářené terahertzové obrazy jsou snadno analyzovatelné a jasné výsledky jsou prakticky hned pozorovatelné. Analýza ve frekvenční oblasti nabízí možnost k rozlišování jednotlivých vzorků střelných prachů a také od ostatních běžných materiálů jako jsou cukr, polyethylen či grafit.

# 7.3 Výzkum využití terahertzového zobrazování v bezpečnostním průmyslu

Součástí bezpečnostního výzkumu bylo také využití terahertzového zobrazování pro odhalení ukrytých předmětů, rozlišení nebezpečných látek od neškodných či možnosti použití terahertzového záření k odhalení odlišností písemností. Jednotlivé experimenty měly vždy velmi podobné nastavení, při čemž uvedených výsledků bylo dosaženo s pomocí přístroje TPS Spectra 3000 a jeho zobrazovacího modulu RIM.

I když osy mikroposuvů modulu umožňují pohyb v rozsahu přibližně 150 x 150 mm byl u většiny experimentů využit upevňovací disk v prostoru posuvného stolu a vzorky byly umisťovány nad měřicí otvor tohoto disku, který byl kruhový o průměru 30 mm. Výsledné obrazy jsou tak v kruhové oblasti, ostatní okolí je zastíněno odrazným materiálem disku. Rozlišení obrazů se liší podle typu skenovaného předmětu, ale obvykle bylo nastaveno na 0,3 mm jak ve vodorovné ose X, tak ve vodorovné ose Y. Tomuto přesnému měření ve většině případů předcházelo měření rychlé, hrubé, pro doostření, vyrovnání a nastavení přístroje. Naměřená data pak byla analyzována pomocí dodaného softwaru přístroje, kdy bylo možné vytvořit i řezy či 3D model. Během analyzování dat je nutné zvolit barevnou paletu, která se zakládá na intenzitě signálu, potažmo absorpci materiálu. Data lze převést na obraz různými způsoby, ať už výběrem bodu v čase, frekvence či maxim intenzit signálu. Vždy je nutné kvalifikovaně rozhodnout, který způsob interpretace je nejvhodnější a pro daný experiment vhodný.

### 7.3.1 Zobrazování ukrytých předmětů

Pro hledání ukrytých nebezpečných předmětů, zejména na letištích, ve školách či podobných místech hromadného shromažďování lidí, je žádoucí neustále vyvíjet nové, účinnější a při tom pro skenované lidi, zvířata či předměty bezpečné metody. Terahertzové záření je díky svým vlastnostem pro tyto velmi vhodné, pokud je zároveň počítáno s jeho nevýhodami. V terahertzové optické laboratoři byla provedena řada experimentů, které se touto tématikou zabývaly.

Jako první výsledek těchto pokusů je uveden terahertzový obraz RFID karty vyrobené z plastu a obsahující kovová vlákna sloužící jako anténa. Na Obrázku 71 je vidět tato kovová vlákna společně se skrytými čísly, jelikož záření plasty proniklo a od kovu se odrazilo. Žlutá barva značí materiál, od kterého se záření odráží a červená pak materiál, kde dochází k absorpci.



Obrázek 71: Terahertzový snímek plastové RFID karty.

Dalším obdobným pokusem bylo zobrazení v podrážce ukryté čepele nože. V levé části Obrázku 72 je terahertzový snímek podrážky s čepelí zobrazen tak, že je viditelný pouze povrch podrážky (v horní části snímku). V pravé části je pak čepel jasně zřetelná. Čím je zobrazen světlejší odstín šedé, tím silnější byl odraz terahertzového

záření. Levé části obrázku bylo dosaženo tak, že byl zobrazen pouze signál v čase před tím, než bylo detekováno odražené záření. Pravá část již obsahuje i data po detekci tohoto odraženého záření.



Obrázek 72: Terahertzový snímek ukryté čepele nože.

Poslední ukázka zobrazování ukrytých předmětů je prezentována na Obrázku 73. Jedná se o zobrazení ukrytého textu v obálce. Text byl vytvořen nalepením novinových výstřižků na arch papíru. Obálka pak byla zalepena a naskenována pomocí terahertzového záření. Terahertzový snímek (pravá část Obrázku 73) odhaluje nalepené znaky, které jsou obálkou skryté ve viditelné oblasti spektra. Této aplikace by šlo využít při kontrole pošty ve věznicích či na úřadech, kde hrozí riziko zásilky s výbušninou, jedem či drogou.



Obrázek 73: Snímky ukrytého písma v obálce.

#### 7.3.2 Rozlišování nebezpečných látek

Se zobrazováním ukrytých nebezpečných předmětů a látek také souvisí jejich rozlišování. Při vhodném nastavení a analýzy terahertzového snímku lze některé nebezpečné látky rozlišovat od sebe či od látek bezpečných a s využitím terahertzové spektroskopie také určit, zdali se jedná o látku, jejíž frekvenční spektrum je známé. Obrázek 74 zachycuje vzorek se třemi látkami – cukrem, dusičnanem amonným a moukou. Ve třech různých částech je patrný rozdíl mezi měřenými látkami. Jednotlivé části snímku vznikly vhodným nastavením zobrazení intenzity signálu při různých frekvencích. Zleva jsou na snímcích cukr, dusičnan amonný a mouka.



Obrázek 74: Rozlišení různých látek pomocí terahertzového záření.

#### 7.3.3 Porovnání podkladů pro zhotovení písemností

Během studia aplikací pro bezpečnostní průmysl byly také zkoumány papíry a pergameny dodané Národní knihovnou České republiky. Tento experiment byl zaměřen na možnost nalezení metody pro výzkum starožitných písemností a měl za úkol nalézt možné uplatnění terahertzového záření i v tomto odvětví. S bezpečnostními aplikacemi tento pokus mimo jiné souvisí z hlediska možnosti využití odhalování falzifikátů.

Vzorky papírů a pergamenů byly zobrazeny pomocí terahertzového záření a porovnány mezi sebou. Na sadě snímků papírů (Obrázek 75) a pergamenů (Obrázek 76) jsou zřetelné rozdíly v absorpci jednotlivých typů a také ve struktuře. Porovnání struktury je možné díky rozlišení 0,1 mm v obou směrech skenování. Absorpce je porovnatelná, jelikož je zobrazena hodnota signálu při jedné frekvenci. Jeden z pergamenů (druhá řada uprostřed) obsahoval také potisk; tento je zobrazen také jako řez na Obrázku 77. Zde je vidět, že písmo je hlouběji, než je vrchní vrstva pergamenu a že odráží terahertzové záření. Řez vznikl s využitím časového průběhu signálu jako svislé osy Z.



Obrázek 75: Terahertzové snímky papírů.



Obrázek 76: Terahertzové snímky pergamenů.



*Obrázek 77: Terahertzový snímek řezu pergamenu s písmem.* 

Na toto porovnání by šlo navázat během dalšího výzkumu. Pro přesnější výsledky a závěry je třeba důkladně změřit také tloušťky zkoumaných materiálů, změřit obsah vody a materiály případně vysušit. Poté by porovnání podalo lepší a více průkazné výsledky, než během uvedeného, spíše předběžného měření. Dále by šel výzkum rozšířit o porovnání vlivu písma na jednotlivé druhy papíru či pergamenu; zdali tisk proniká do hloubky, jestli barva proniká více vrstvami apod. Tato další měření a pokusy by tak mohli posloužit jako základ metody pro odhalování falšovaných děl či pro výzkum stáří dokumentů (identifikace typu podkladu a případně písma či metody tisku).

Využití uvedené metody je dále vhodné při restaurátorských pracích a při nedestruktivním zkoumání historických děl. Ostatní metody jsou buď v této oblasti neúčinné (např. rentgenové zobrazování) nebo vyžadují destruktivní přístup (namočené vzorků při využití ultrazvuku). Terahertzové záření nevyžaduje žádnou úpravu vzorků a je možné díky němu sledovat strukturu například knižních vazeb, kdy je třeba přesně vědět, jak jsou složeny a jakých materiálů bylo v různých vrstvách použito (historické vazby se většinou skládají z vrstev dřeva, kůže či pergamenu, někdy také textilie). Zároveň je možné identifikovat slepené listy a dokonce zjistit (či zaznamenat) obsah těchto slepených listů ještě před zásahem, který je oddělí.

## 8 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Hlavním přínosem práce pro vědu je potvrzení možnosti využití terahertzového záření pro výzkum polymerů, což bylo potvrzeno experimenty zaměřenými na měření optických vlastností polymerních materiálů během různých procesů při jejich výrobě či zpracování. Nejvýznamnějším výsledkem těchto experimentů je popis rekrystalizace polybutenu-1, která nastává po jeho výrobě, pomocí terahertzového záření. Pomocí experimentu a rovnice uvedené v kapitole 6.1 je možné určit časovou konstantu rekrystalizace, resp. dobu, po jaké je vyrobený polybuten-1 stabilní z pohledu jeho vnitřní struktury. Toto je důležitý poznatek i pro průmyslovou praxi, jelikož je polybuten-1 využitelný jako materiál pro výrobu optických prvků.

Výsledek výzkumu polyethylenů má také přínos pro průmyslovou praxi, jelikož umožňuje sledovat optické vlastnosti směsí recyklovaných polyethylenů, jejichž využití je v současnosti v průmyslu plastů žádané.

Dalším přínosem práce pro průmyslovou praxi je výzkum bezpečnostních aplikací terahertzového záření. Bylo prokázáno, že lze sledovat rozdíly mezi různými typy střelných prachů, čehož lze využít při vývoji přístrojů pro detekci a identifikaci nebezpečných látek, ohrožujících zdraví, život a majetek osob. Stejně tak lze využít výsledků výzkumu terahertzového zobrazování, které lze úspěšně použít pro bezpečnostní kontroly na letištích, ve školách, věznicích či jiných zařízeních, kde existuje riziko hromadné újmy na zdraví či majetku. Byla představena řada pokusů s jasnými výsledky a závěry ohledně zobrazování ukrytých předmětů či nebezpečných látek.

# 9 ZÁVĚR

Terahertzové záření a jeho využití v rámci spektroskopie a zobrazování je aktuálním tématem jak mezi odbornou veřejností, tak mezi výrobci komerčních přístrojů pro nejrůznější aplikace v průmyslu. Toto bylo potvrzeno ve zhodnocení současného stavu na začátku disertační práce. Zároveň lze stále tvrdit, že terahertzová věda je jako obor velmi mladá a existuje neustálá poptávka po nových výsledcích publikovatelných v odborných časopisech zaměřených na terahertzové záření, po nových aplikacích a po nových metodách využití.

Disertační práce se zabývala dvěma hlavními tématy – polymery a bezpečnostním průmyslem a jejich vztahem k terahertzovému záření. Polymery se dají terahertzovým zářením zkoumat, ale zároveň se dají použít pro výrobu optických prvků pro terahertzové systémy – toto vše se snažila tato disertační práce obsáhnout a přinést výsledky experimentů zaměřených na tyto materiály. Jak se dané cíle podařilo splnit je zhodnoceno výše, ale obecně bylo odvedeno značné množství práce a prozkoumána řada možností a metod využití terahertzové spektroskopie a zobrazování ve spojení se známými i méně rozšířenými polymerními materiály.

Druhé téma byl bezpečnostní průmysl, který je důležitý zejména v dnešní době, kdy je situace ve světě z pohledu rizika o poznání napjatější, než tomu bylo před rokem 2001. V souvislosti s prvními teroristickými útoky zaměřenými na velké množství osob vznikl požadavek na nové aplikace a techniky detekce a identifikace hrozeb. Výsledky experimentů v této disertační práci předvádí široké možnosti využití terahertzového záření pro snížení míry bezpečnostních rizik, zejména co se týká měření střelných prachů a zobrazování ukrytých předmětů. Jelikož jsou terahertzové systémy na vzestupu, je podobně jako tato práce zaměřený výzkum nezbytný.

### POUŽITÁ LITERATURA

[1] ROSTAMI, Ali; RASOOLI, Hassan; BAGHBAN, Hamed. *Terahertz Technologies: Fundamental and Applications*. Berlin : Springer, 2010. 255 s. ISBN 978-3-642-15792-9.

[2] DOBROIU, Adrian; OTANI, Chiko; KAWASE, Kodo. Terahertz-wave sources and imaging applications. *Measurement Science and Technology*. United Kingdom, 2006. s. 161-174. Dostupné z: http://iopscience.iop.org/0957-0233/17/11/R01/.

[3] LEE, Yun-Shik. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Oregon : Springer, 2009. 340 s. ISBN 978-0-387-09539-4.

[4] FEDERICI, John, et al. THz imaging and sensing for security applications: explosives, weapons and drugs. *Semiconductor Science and Technology*. United Kingdom, 2005. s. 266-280. Dostupné z: stacks.iop.org/SST/20/S266.

[5] *ThruVis* | *Digital Barriers* [online]. 2017 [cit. 2017-01-20]. Dostupné z: https://www.digitalbarriers.com/thruvis#

[6] *T-Ray* 5000 | *Luna* [online]. 2017 [cit. 2017-01-22]. Dostupné z: http://lunainc.com/thz/products/t-ray5000

[7] *Terahertz Equipment for Imaging and Spectroscopy – TeraView* [online]. 2016 [cit. 2017-01-22]. Dostupné z: http://www.teraview.com/products/index.html

[8] *Menlo Systems* [online]. 2017 [cit. 2017-01-22]. Dostupné z: http://www.menlosystems.com/

[9] *Terahertz equipment for imaging: thz cameras, detectors and sources – TeraSense* [online]. 2017 [cit. 2017-01-22]. Dostupné z: http://terasense.com/

[10] *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. IEEE Microwave Theory and Techniques Society, 2017, 7(1). ISSN 2156-342X.

[11] Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. Springer US, 2017, **38**(1). ISSN 1866-6892.

[12] KHAZAN, Maxim. *Time-Domain Terahertz Spectroscopy and Its Application to the Study of High-Tc Superconductor Thin Films*. Hamburg, 2002. Disertační práce. Universität Hamburg.

[13] MIRABELLA, Francis M. Internal reflection spectroscopy: theory and applications. New York: Marcel Dekker, c1993. Practical spectroscopy, v. 15. ISBN 0824787307.

[14] SCHERGER, Benedikt, Steffen WIETZKE, Maik SCHELLER, Nico VIEWEG, Matthias WICHMANN, Martin KOCH a Karin WIESAUER. Characterization of Micro-Powders for the Fabrication of Compression Molded THz Lenses. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2011, **32**(7), 943-951. DOI: 10.1007/s10762-011-9806-5. ISSN 1866-6892.

[15] CHEN, Daru a Haibin CHEN. A novel low-loss Terahertz waveguide: Polymer tube. *Optics Express*. 2010, **18**(4), 3762-. DOI: 10.1364/OE.18.003762. ISSN 1094-4087.

[16] LO, Yat Hei a Rainer LEONHARDT. Aspheric lenses for terahertz imaging. *Optics Express*. 2008, **16**(20), 15991-. DOI: 10.1364/OE.16.015991. ISSN 1094-4087.

[17] FELDMAN, D. Properties of polymers, 3rd edition, by D. W. van Krevelen, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, 1990. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **29**(13), 1654-1654. DOI: 10.1002/polb.1991.090291313. ISSN 08876266.

[18] SAWYER, Linda C., David T. GRUBB a Gregory F. MEYERS. *Polymer Microscopy*. 3nd ed. New York: Springer, c2008. ISBN 978-0-387-72628-1.

[19] PODZOROV, Alexander a Guilhem GALLOT. Low-loss polymers for terahertz applications. *Applied Optics*. 2008, **47**(18), 3254-. DOI: 10.1364/AO.47.003254. ISSN 0003-6935.

[20] WIETZKE, S., C. JANSEN, M. REUTER, T. JUNG, D. KRAFT, S. CHATTERJEE, B.M. FISCHER a M. KOCH. Terahertz spectroscopy on polymers: A review of morphological studies. *Journal of Molecular Structure*. 2011, **1006**(1-3), 41-51. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.07.036. ISSN 00222860.

[21] WIETZKE, Steffen, Marco REUTER, Nikolaus NESTLE, Evgueni KLIMOV, Uri ZADOK, Bernd M. FISCHER a Martin KOCH. Analyzing Morphology and Thermal History of Polybutylene Terephthalate by THz Time-domain Spectroscopy. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2011, **32**(7), 952-959. DOI: 10.1007/s10762-011-9810-9. ISSN 1866-6892.

[22] HADINATA, C. Flow-induced crystallization of polybutene-1 and effect of molecular parameters. Melbourne, 2007. RMIT University.

[23] ANDROSCH, René, Maria Laura DI LORENZO, Christoph SCHICK a Bernhard WUNDERLICH. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene). *Polymer.* 2010, **51**(21), 4639-4662. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.07.033. ISSN 00323861.

[24] KRESALEK V., GAVENDA T. Using the terahertz spectroscopy for observing the kinetics of recrystallisation of polybutenes. Proceedings of 3rd EOS Topical Meeting on Terahertz Science & Technology. Prague, 2012. ISBN 978-3-9815022-1-3.

[25] KŘESÁLEK, Vojtěch; GAVENDA Tomáš. Using Terahertz Spectroscopy for Observing the Kinetics of Recrystallisation of Polybutene-1. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves.* 2013, vol. 34, issue 2, s. 187-193. DOI: 10.1007/s10762-013-9956-8.

[26] LIU, Yikan, Xiang XU a Masahiro YAMAMOTO. Growth rate modeling and identification in the crystallization of polymers. *Inverse Problems*. 2012, **28**(9), 095008-. DOI: 10.1088/0266-5611/28/9/095008. ISSN 0266-5611.

[27] JIN Yun-Sik, Geun-Ju KIM a Seok-Gy JEON. Terahertz Dielectric Properties of Polymers. *Journal of the Korean Physical Society*. 2006, **49**(2), 513-517. ISSN 0374-4884.

[28] CLOUGH, Roger L. a Shalaby W. SHALABY. *Irradiation of polymers: fundamentals and technological applications*. Washington, DC: American Chemical Society, 1996. ISBN 0841233772.

[29] ADEM, E., M. AVALOS-BORJA, D. CARRILLO, M. VAZQUEZ, E. SANCHEZ, M.P. CARREON a G. BURILLO. Crosslinking of recycled polyethylene by gamma and electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 1998, **52**(1-6), 171-176. DOI: 10.1016/S0969-806X(98)00134-0. ISSN 0969806x.

[30] GEHRING, Joachim. With radiation crosslinking of engineering plastics into the next millennium. *Radiation Physics and Chemistry*. 2000, **57**(3-6), 361-365. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00405-3. ISSN 0969806x.

[31] CLEGG, D. W. a A. A. COLLYER. *Irradiation effects on polymers*. New York: Elsevier Applied Science, c1991. ISBN 1851665633.

[32] BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. *Progress in Polymer Science*. 2000, **25**(3), 371-401. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00009-5. ISSN 00796700.

[33] WIETZKE, S., C. JANSEN, M. REUTER, T. JUNG, D. KRAFT, S. CHATTERJEE, B.M. FISCHER a M. KOCH. Terahertz spectroscopy on polymers: A review of morphological studies. *Journal of Molecular Structure*. 2011, **1006**(1-3), 41-51. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.07.036. ISSN 00222860.

[34] GAVENDA, Tomáš; KŘESÁLEK Vojtěch. Terahertz time-domain spectroscopy for distinguishing different kinds of gunpowder. SPIE Proceedings: Millimetre Wave

and Terahertz Sensors and Technology VI. 2013, vol. 8900. DOI: 10.1117/12.2034126.

[35] DOBROIU, Adrian, Chiko OTANI a Kodo KAWASE. Terahertz-wave sources and imaging applications. *Measurement Science and Technology*. 2006, **17**(11), R161-R174. DOI: 10.1088/0957-0233/17/11/R01. ISSN 0957-0233.

[36] FEDERICI, John F, Brian SCHULKIN, Feng HUANG, Dale GARY, Robert BARAT, Filipe OLIVEIRA a David ZIMDARS. THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs. *Semiconductor Science and Technology*. 2005, **20**(7), S266-S280. DOI: 10.1088/0268-1242/20/7/018. ISSN 0268-1242.

[37] KAWASE, Kodo, Yuichi OGAWA, Hiroaki MINAMIDE a Hiromasa ITO. Terahertz parametric sources and imaging applications. *Semiconductor Science and Technology*. 2005, **20**(7), S258-S265. DOI: 10.1088/0268-1242/20/7/017. ISSN 0268-1242.

[38] DAVIES, A. Giles, Andrew D. BURNETT, Wenhui FAN, Edmund H. LINFIELD a John E. CUNNINGHAM. Terahertz spectroscopy of explosives and drugs. *Materials Today*. 2008, **11**(3), 18-26. DOI: 10.1016/S1369-7021(08)70016-6. ISSN 13697021.

[39] SHEN, Y. C., T. LO, P. F. TADAY, B. E. COLE, W. R. TRIBE a M. C. KEMP. Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging. *Applied Physics Letters*. 2005, **86**(24), 241116-. DOI: 10.1063/1.1946192. ISSN 0003-6951.

[40] LEAHY-HOPPA, Megan R., Michael J. FITCH a Robert OSIANDER. Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, **395**(2), 247-257. DOI: 10.1007/s00216-009-2803-z. ISSN 1618-2642.

[41] CHEN, Jian, Yunqing CHEN, Hongwei ZHAO, Glenn J. BASTIAANS a X.-C. ZHANG. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1-2.8 THz. *Optics Express.* 2007, **15**(19), 12060-. DOI: 10.1364/OE.15.012060. ISSN 1094-4087.

[42] ETAYO, D., I. MAESTROJUAN, J. TENIENTE, I. EDERRA a R. GONZALO. Experimental Explosive Characterization for Counterterrorist Investigation. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves.* 2013, **34**(7-8), 468-479. DOI: 10.1007/s10762-013-9988-0. ISSN 1866-6892.

### PUBLIKAČNÍ AKTIVITA AUTORA

### Impaktované časopisy:

KŘESÁLEK, Vojtěch; GAVENDA Tomáš. Using Terahertz Spectroscopy for Observing the Kinetics of Recrystallisation of Polybutene-1. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2013, vol. 34, issue 2, s. 187-193. DOI: 10.1007/s10762-013-9956-8. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s10762-013-9956-8.

### Časopisy v databázi SCOPUS:

GAVENDA, Tomáš; KŘESÁLEK Vojtěch. *Terahertz time-domain spectroscopy for distinguishing different kinds of gunpowder*. SPIE Proceedings: Millimetre Wave and Terahertz Sensors and Technology VI. 2013, vol. 8900. DOI: 10.1117/12.2034126. Dostupné z: http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx? doi=10.1117/12.2034126.

GAVENDA Tomáš, KRESALEK Vojtěch. *Distinguishing of different kinds of gunpowder using various methods based on terahertz radiation*. Proc. SPIE 9252, Millimetre Wave and Terahertz Sensors and Technology VII. 2014, 92520A. DOI:10.1117/12.2067250. Dostupné z: http://dx.doi.org/10.1117/12.2067250.

NAVRATIL, Jan, Miroslav MANAS, Michal STANEK, David MANAS, Martin BEDNARIK, Ales MIZERA a Tomas GAVENDA. Utilization of Terahertz Spectroscopy for Optical Behavior Determination of Recycled Modified HDPE. *Advanced Materials Research*. 2014, 1025-1026, s. 547-550. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1025-1026.547. Dostupné z: http://www.scientific.net/AMR.1025-1026.547.

### Články ve sbornících:

KŘESÁLEK, Vojtěch; GAVENDA, Tomáš. *Using the terahertz spectroscopy for observing the kinetics of recrystallisation of polybutenes*. In: 3rd EOS Topical Meeting on Terahertz Science & Technology (TST 2012) in Prague [CD-ROM]. Hannover: EOS, 2012. ISBN 978-3-9815022-1-3.

#### Recenzované časopisy:

NECKÁŘ, Pavel; GAVENDA, Tomáš; ADÁMEK, Milan. Podpora výuky průmyslové robotiky s ramenem Stäubli TX40. *Automa*. 2011, roč. 17, č. 7. ISSN 1210-9592.

GAVENDA, Tomáš; KŘESÁLEK, Vojtěch. Materiály pro aplikace v terahertzové oblasti spektra. *Jemná mechanika a optika*. 2011, roč. 56, č. 10, s. 264. ISSN 0447-6441.

### Další publikace:

GAVENDA, Tomáš. Vizualizace hry v šachy v reálném čase pomocí desktop robota se čtyřmi stupni volnosti. *Posterus : portál pre odborné publikovanie* [online]. 2010, roč. 3, č. 8. Dostupný z: http://www.posterus.sk/?p=8384. ISSN 1338-0087.

GAVENDA, Tomáš. *Řízení polohování nástroje průmyslového robota Stäubli* Unimation TX-40 pomocí snímání světelného obrazce. Ostrava, 2011. 10 s. Soutěžní práce STOČ 2011 v Ostravě. Dostupný z: http://www.fs.vsb.cz/akce/2011/stoc2011/proceedings/50.pdf

### Kvalifikační práce:

GAVENDA, Tomáš. *Ozvučené evakuační systémy*. Zlín, 2009. 80 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, FAI. Dostupné z: http://portal.utb.cz/wps/PA\_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet? typ=1&adipidno=11290.

GAVENDA, Tomáš. *Optoelektronické polohování nástroje vůči rovině ve více stupních volnosti s využitím v oblasti bezpečnostních technologií*. Zlín, 2011. 72 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, FAI. Dostupné z: http://portal.utb.cz/wps/PA\_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet? typ=1&adipidno=20413.

# ŽIVOTOPIS AUTORA

### Osobní údaje

Jméno:	Ing. Tomáš Gavenda
Datum narozeni:	21. 11. 1986 Ď( - 1 ( 1457/17A
Adresa:	Kipska 145//1/A
E maile	627 00 Bino – Siatina, CK
E-IIIaII. Státní občanství:	ČP
Vzdělání	
2011 – nyní	Universita Tomáše Bati ve Zlíně,
	Fakulta aplikované informatiky,
	Inženýrská informatika (doktorské studium v prezenční a od roku 2014 v kombinované formě)
2006 - 2011	Universita Tomáše Bati ve Zlíně,
	Fakulta aplikované informatiky,
	Bezpečnostní technologie, systémy a management (bakalářské a magisterské studium)
1998 – 2006	Gymnázium Ladislava Jaroše v Holešově
Zaměstnání	
2016 – nyní	Siemens s.r.o., Engineer Verification & Validation
2014 - 2016	Honeywell International s.r.o., Test Engineer – SW
2011	Getmore s.r.o., IT support
Výzkumné aktivity	
2012 - 2014	Regionální výzkumné centrum CEBIA-Tech, Centrum bezpečnostních, informačních a pokročilých technologií, No. CZ.1.05/2.1.00/03.0089
2014	IGA/FAI/2014/028: Rozptyl terahertzového záření v polymerních materiálech
2013	IGA/FAI/2013/006: Určování vlastností materiálů pro vývoj optických prvků v terahertzové oblasti spektra
2012	IGA/FAI/2012/002: Určování indexu lomu polymerů v terahertzové oblasti spektra

### Pedagogická činnost

Cvičení	Instrumentace a měření, Elektronické zabezpečovací a
	přístupové systémy
Seminář	Fyzika v bezpečnostních technologiích

### Další znalosti a dovednosti

Jazyky	Anglický (C1/C2), německý (A2)
PC	Sada nástrojů Office, programovací jazyky C, C#, .NET
	Framework, HTML/CSS, MySQL, MSSQL, NI TestStand,
	LabVIEW, LabWindows CVI, operační systémy Windows
	XP, 7, 10, Linux
Řidičský průkaz	Skupina B
Zbrojní průkaz	Skupina B, D, E
Odborné zájmy	
	Informatika, popularizace vědy, instrumentace a měření, testování, agilní vývoj
Osobní zájmy	
	Cyklistika a turistika, deskové hry, programování, 3D návrhy, zahrada