

文章编号:1006-9941(2009)05-0544-05

六硝基芪的太赫兹光谱研究

黄平¹, 石未凡¹, 张存林², 钱新明¹, 刘振翼¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 首都师范大学物理系, 北京太赫兹波谱与成像重点实验室、
太赫兹光电子学省部共建教育部重点实验室, 北京 100048)

摘要:利用量子化学模拟计算六硝基芪的太赫兹频率吸收范围和特征吸收峰,分别位于 1.9 THz 和 3.3 THz 处。而用太赫兹时域光谱技术和傅里叶红外光谱变换仪实际测量的六硝基芪在 0.2 ~ 4.0 THz 频谱范围内的吸收光谱峰值位置在 1.7 THz 和 3.1 THz 处。理论结果与实验结果的对比,表明六硝基芪在此波段有明显的特征吸收峰,并且理论与实验有很好的 consistency。

关键词:物理化学; 六硝基芪(HNS); 太赫兹光谱技术; 吸收光谱

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.012

1 引言

随着爆炸物应用范围的拓展和爆炸技术的普及,爆炸物的安全管理问题变得越来越重要,特别是近年来世界各国都在海关、空港、车站等地加大了对爆炸物的监测力度,而常用的检测方法,如 X 射线等,都有其局限性。太赫兹时域光谱技术(tera-hertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)的基本原理是将超快激光脉冲分成两束,其中一束用于激发太赫兹脉冲,另一束用于探测太赫兹脉冲的瞬时电场振幅,通过扫描探测激光和太赫兹脉冲的相对时间延迟,可得到太赫兹脉冲电场强度随时间变化的波形,利用这种技术可以对气体、液体、固体和液晶态物质进行光谱测量研究。并且由于该技术是同步相干探测,对热背景噪声不敏感,具有很高的信噪比,可以对所研究材料进行无损、非电离和高灵敏度的光谱测量。

太赫兹在检测爆炸物方面的优势主要有以下几点:(1)对炸药材料进行透射光谱研究表明大多数爆炸物在太赫兹波段都具有特征吸收,并且不同的爆炸物具有不同的特征吸收峰;(2)K. Yamamoto 等^[1]利用太赫兹时域光谱技术进行了信件中 C4 炸药的检测研究,也为利用太赫兹技术进行邮件中病毒和炸药的检测提供了参考价值;(3)对障碍物的太赫兹光谱研究表明,太赫兹技术在穿透障碍物进行爆炸物鉴别方

面具有独特的优势,因为太赫兹对很多障碍物如衣物、包裹等具有很好的穿透性;(4)太赫兹光谱对材料所处的状态也非常敏感,温度的不同、晶型的不同、颗粒状还是粉末状等状态的不同都会在太赫兹光谱中有所反映,这也表明太赫兹对于材料的精细结构及所处的环境状态比较敏感,可以用于对爆炸物的精细状态的鉴别;(5)H. B. Liu 等^[2]的工作表明,在不同基底和不同包装材料中,太赫兹漫反射光谱技术可以对爆炸物 RDX 实现很好的鉴别。该技术对于爆炸物的近距离探测应用具有很重要的意义。

国内外在利用太赫兹时域光谱检测爆炸物方面的应用已取得了一定成果,得出了梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、太安(PETN)、六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)等常见爆炸物的太赫兹谱^[3-6]。

六硝基芪(2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene, HNS, C₁₄H₆N₆O₁₂)具有两种晶型。一种是由反应液中直接析出,在丙酮中回流纯化后得到的微小黄色细小结晶,熔点 313 ~ 315 °C,称为六硝基芪 I 型(HNS-I),苯环平面与碳氢双键平面夹角为 104°。另一种是由硝基苯中重结晶得到的苍黄色针状结晶,熔点 316 °C,称为六硝基芪 II 型(HNS-II),苯环平面与碳氢双键平面夹角为 98°。

六硝基芪具有耐热性能好、爆轰感度高、临界直径小等特征,是性能良好的耐热炸药,广泛用于深井探矿、航空航天等领域,也可用作改善以 TNT 为基的熔融浇注炸药晶体结构的添加剂。近几年,在瑞典、英国、澳大利亚等国,六硝基芪用作熔铸 TNT 装药的晶

收稿日期:2009-02-08;修回日期:2009-05-18

基金项目:国家自然科学基金(50874017)

作者简介:黄平(1961-),男,副教授,主要从事含能材料与安全工程研究。e-mail: ph6111@bit.edu.cn

体改良附加物,只要在熔融的 TNT 中加入 1% 六硝基芪,就能显著地改善或消除 TNT 装药中的龟裂现象,这一应用在美国也开始了研究^[7]。该药剂也是美国军事标准 MIL - STD - 1316 所规定的直列式爆炸序列推荐使用炸药^[8]。HNS 有多种晶形,还可作为雷管的起爆药,其中 HNS-IV 被确定为冲击片雷管的主装药剂^[9-10]。因此,快速、简便、灵敏地对 HNS 进行监测已成为急需解决的问题。研究其在太赫兹波段的特征吸收光谱,为进一步利用太赫兹时域光谱技术鉴别六硝基芪提供参考。本文分别采取太赫兹光谱实验和量子化学理论模拟计算方法得到六硝基芪在太赫兹波段的吸收特征峰,对比分析实验和计算结果,探讨六硝基芪太赫兹波段吸收特征峰形成机理。

2 太赫兹时域光谱实验系统及结果

2.1 实验系统

实验是利用自由空间电光取样进行太赫兹时域光谱测量,使用的装置是发射源为 InAs 的反射式产生太赫兹辐射和 ZnTe 作为探测晶体的实验系统,如图 1 所示。本实验在首都师范大学物理系北京太赫兹波谱与成像重点实验室、太赫兹光电子学省部共建教育部重点实验室完成。

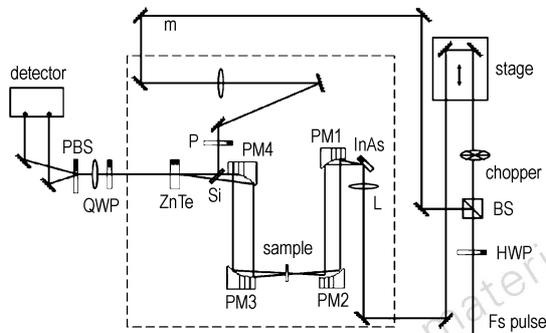


图 1 太赫兹时域光谱系统结构图^[1]

Fig. 1 Schematic diagram of THz-TDS spectrometer

BS: splitter; PM: parabolic mirror; HWP: half-wave plate;
QWP: quarter-wave plate; P: polarizer; M: mirror

2.2 样品制备

实验使用片状的炸药样品,先将毫克量级的六硝基芪炸药样品在研钵中小心研磨成微小均匀的颗粒,然后加入聚乙烯粉末进行压片,压力约为 4 000 kg,压片为圆盘状,厚度 1 mm,直径为 10 mm。加入聚乙烯粉末进行压药是因为六硝基芪在太赫兹波段吸收较强,掺入在太赫兹波段几乎无吸收的聚乙烯粉末使得其吸收率降低,便于测量其在更高频段的吸收特性。

2.3 测量结果

由于太赫兹时域光谱宽度的局限性,其有效范围在 0.2 ~ 2.5 THz 之间,故 1.7 THz 处的特征吸收峰数值在太赫兹时域光谱中可以观察到(图 2);而 3.1 THz 处的吸收峰实验数值由傅里叶红外光谱变换仪(80 V)测定得出(图 3)。实验结果表明六硝基芪在 1.7 和 3.1 THz 处有明显的特征吸收峰,在 3.9 和 4.8 THz 处也具有特征吸收峰。图 2 这两条曲线形状基本相同,峰值大小相差一个系数因子,是因为两次实验相隔了几个小时,导致实验条件有所变化,液氮、室温等实验条件并不能严格保持一致。图 3 中第一组数据与第二、第三组数据的差异也是因为同样原因,而第二、第三次实验中间没有停顿,实验条件的相同使得实验数据有很好的 consistency。

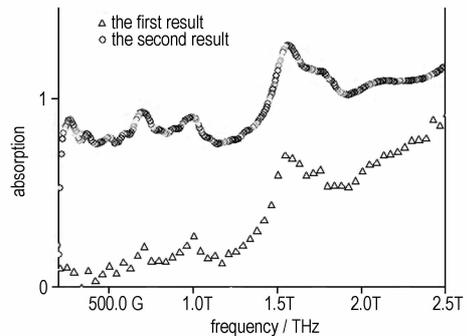


图 2 HNS 的 THz-TDs 实测谱图

Fig. 2 Tera-hertz spectra of HNS by THz-TDs

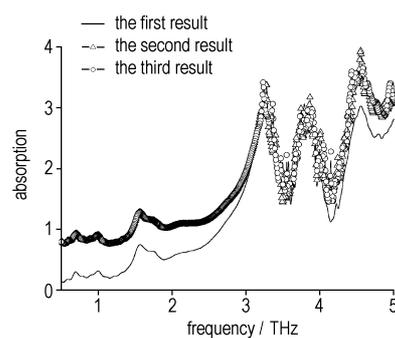


图 3 HNS 傅里叶红外光谱变换仪 80 V 实测谱图

Fig. 3 Tera-hertz spectra of HNS by FTIR

3 太赫兹时域光谱的量子化学模拟计算

3.1 量子化学理论

为了更好地解释上述所研究单体炸药的太赫兹光谱形成机理,采用国际上广泛应用的密度泛函理论,借助 Gaussian 03 量子化学计算软件来进行单分子模型的模拟尝试。Gaussian 03 是一个功能强大的量子化学软件包,可以提供 Hartree-Fock 等水平的从头算、密

度泛函理论和多种半经验量子化学方法,进行分子和化学反映性质的理论预测。量子化学计算所能完成的任务类型主要为完成构型优化,确定全局或局域最小点,并在此基础上计算特定分子结构的能量以及和能量相关的一些性质,还可计算由于分子内原子间运动所引发的分子振动频率。根据以往对炸药的研究,Gaussian 03 成功了解释了 2,4-DNT 和 γ -HNIW 型炸药等,即理论和实验结果吻合很好^[5]。而在本文当中它同样对六硝基芪做出了很好的理论模拟。

在理论模拟计算方面,采用密度泛函理论,选用 Gaussian 03 软件经分子建模、结构优化和频率计算三个主要步骤来计算单分子在气相状态下的性质。由于建模关系,计算出的只是分子内的振动。而实际上物质在太赫兹波段的很多振动都是由于分子之间的相互作用或氢键的弱相互作用以及晶体效应产生的,所以采用单分子模拟只能模拟出物质的部分振动模式。但是当晶体中分子之间的距离较大时,即分子内的相互作用占主要地位,应用 Gaussian 03 软件进行物质的理论模拟能够为实验和理论分析提供一定的参考信息。

3.2 GAUSSIAN 03 建模

分子建模是计算分子振动频率的第一步也是最重要的一步。如果建模不准确则会导致以后结构优化计算过程中报错或自洽场方程不收敛。但由于没有现成的晶体数据库模型,只能利用 HNS 两种晶型的分子结构相关数据^[11],通过 GaussView 画出分子结构图来获得相应比较精确的分子结构。然后,在此基础上进行结构优化和频率计算。本文选用 Gaussian 03 软件采用密度泛函理论中的 B3LYP 和 6-311G 基组设置对 HNS I 型和 II 型分别就单分子进行理论模拟,进一步对分子结构进行优化计算频率。图 4 和图 5 分别是 HNS I 型和 II 型的优化后的分子结构图,球棍模型代表的原子名称见图中标识。

3.3 计算结果

建模完成之后,则要对分子模型进行优化。在自然情况下分子主要以能量最低的形式存在,只有能量最低的构型才能具有代表性,其性质才能代表所研究体系的性质,所以对于分子性质的研究是从优化开始的。优化的目的就是找到势能面上的最低点,其计算是有收敛标准的,规定是两个自洽场函数计算结果间的差距,当计算出的这两个能量值的差落在程序默认的标准范围之内时,程序就可认为达到收敛标准,优化过程则可结束。

两种 HNS 晶型的频率计算和特征吸收峰位置分

别见图 6 和图 7。I 型 HNS 频率计算结果表明在 1.9 和 3.0 THz 处该物质具有特征吸收峰,而 II 型 HNS 的频率计算表明在 1.9 和 3.1 THz 处该物质具有特征吸收峰。对比两图,可以看出两种晶型的频率计算结果在 1.9 THz 附近的特征吸收峰完全一致,而在 3.0 THz 处的特征吸收峰略有不同。

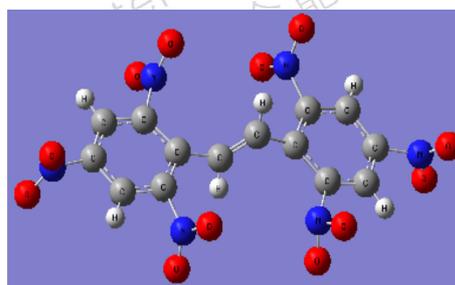


图 4 HNS I 型分子结构图

Fig. 4 Molecular structure of HNS- I

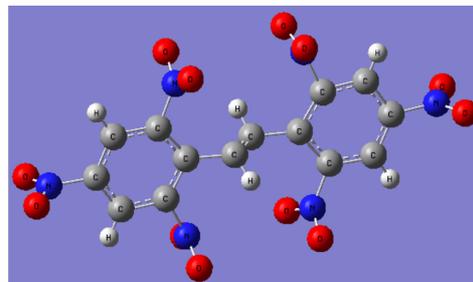


图 5 HNS II 型分子结构图

Fig. 5 Molecular structure of HNS- II

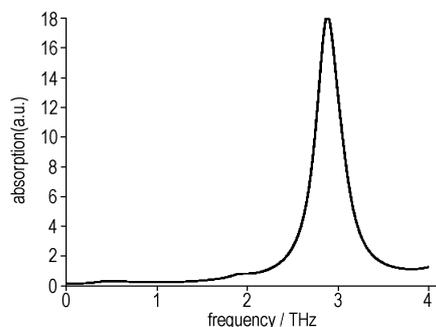


图 6 HNS I 型频率计算结果

Fig. 6 Calculation result of frequency of HNS- I

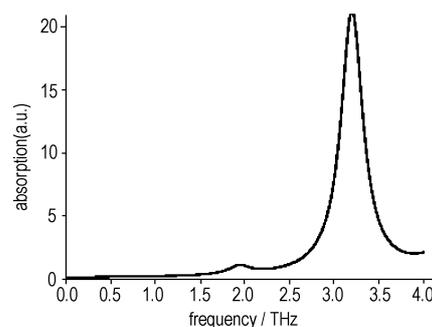


图 7 HNS II 型频率计算结果

Fig. 7 Calculation result of frequency of HNS- II

4 分析与讨论

将实验结果与理论模拟计算相比较,对于特征吸收峰的成因分析如下。

(1) 借助于 GaussView 的可视化功能,根据理论模拟结果,可以对实验所得到的吸收峰的成因进行指认。分析认为 1.9 THz 处的吸收峰均是主要由苯环上临近碳碳双键处的硝基振动造成,而 3.0 THz 处的吸收峰则是由于两个苯环的振动所致。实验已经证明硝基在 1.6 ~ 2.0 THz 范围内会产生特征吸收峰^[1-4],同时由于苯环和中间的碳碳双键结构是以单键结合,是整个结构中很不稳定的部位,因此两个苯环分别在自己的平衡位置附近振动,导致特征吸收峰的出现,但并未发生扭曲和变形。

(2) 频率计算结果表明, HNS 两种晶型在 1.9 THz 附近的特征吸收峰完全一致,而在 3.0 THz 处的特征吸收峰略有不同,这也进一步印证了先前对于吸收峰成因的分析。HNS I 型和 II 型主要的区别就是两个苯环所在平面和碳碳双键结构所在平面的夹角不同,分别为 104° 和 98°,这导致了 3.0 THz 处吸收峰的不同。而两种晶型硝基基团的键长键角有少许差异,在误差允许的范围内可以忽略不计,因此在 1.9 THz 处的特征吸收峰并未有显著变化和区别。实验数据表明在 3.5 ~ 5 THz 范围内还有一些特征吸收峰,但这一结果在理论模拟计算中并没有体现,个中原因在理论水平上尚无定论,可能是分子构型不够精确,或是用于计算的基组或参数和实际仍有差异,但根本原因尚待进一步探讨。

(3) 由于硝基基团包含的原子个数少,键长键角相对比较固定,而结构内两个苯环涉及的原子数比较多,相对振动幅度也比较大,故硝基基团振动对于太赫兹谱特征吸收峰的产生影响较小,峰值相对苯环振动形成的峰值来说比较小,这也从另一个方面验证了峰值成因的分析。

(4) 由于理论模拟计算是在绝对零度这一理想条件下进行的,并且认为分子本身是绝对静止的,而实际测量则是在室温下进行,同时还有原子本身的振动和湿度等干扰,故误差范围在 0.3 ~ 0.4 THz 之间。将理论和实验的结果相对比后,发现它们在误差范围内符合得很好,这也就充分说明了六硝基芪耐热硝基芳烃化学这种炸药在 0.2 ~ 4.0 THz 范围内的太赫兹光谱主要是由分子内振动模式导致的,受温度和水蒸气的影响微乎其微。

5 结论

(1) 利用 GAUSSIAN 03 软件和太赫兹时域光谱技术测量了六硝基芪在太赫兹波段的吸收光谱特性,分别得到了六硝基芪在 0.2 ~ 4.0 THz 波段的特征吸收峰。

(2) 通过与实验数据进行对比,发现六硝基芪在此波段有显著的吸收峰,理论模拟计算结果和实验结果有很好的一致性,其中 1.9 THz 处的特征吸收峰是由于硝基基团振动所致,3.0 THz 处则是由于两个苯环平面的相互振动所致。

(3) 由于六硝基芪 I 型和 II 型的结构略有不同,所以六硝基芪 II 型的理论计算图谱和实验图谱的一致性较好, I 型理论计算图谱苯环振动产生的特征吸收峰位置与实验结果不符,证明实验采用的药品为六硝基芪 II 型。

(4) 硝基基团和苯环振动幅度的差异造成了太赫兹谱特征吸收峰峰值的不同,两种晶型的 HNS 图谱特征也存在差异,这些差异也表明了本文关于峰值成因分析的合理性。

(5) 这一研究结果为利用太赫兹技术检测六硝基芪提供了参数,为进一步探测更多的爆炸物打下了良好的基础。

致谢:本研究得到了首都师范大学物理系北京太赫兹波谱与成像重点实验室、太赫兹光电子学省部共建教育部重点实验室的支持,特此表示感谢。

参考文献:

- [1] Yamamoto K, Yamaguchi M, Miyamaru F, et al. Noninvasive inspection of C-4 explosive in mails by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43: L414 - L417.
- [2] Liu H B, Chen Y Q, Bastiaans G J. Detection and identification of explosives RDX by THz diffuse reflection spectroscopy [J]. *Opt Express*, 2006, 14(1): 415 - 423.
- [3] HU Y, HUANG P, GUO L T, et al. Terahertz spectroscopic investigations of explosives [J]. *Physics Letter A*, 2006, 359: 728 - 732.
- [4] CHEN J, CHEN Y Q, ZHAO H W, et al. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1 - 2.8 THz [J]. *Optics Express*, 2007, 15(19): 12060 - 12067.
- [5] 郭澜涛. 爆炸物和污染物的 THz 光谱研究 [D]. 北京: 首都师范大学, 2006.
GUO Lan-tao. Terahertz spectroscopic investigation of explosive and contamination [D]. Beijing: Capital Normal University, 2006.
- [6] 张亮亮, 张存林, 赵跃进, 等. 爆炸物性质太赫兹时间分辨光谱测量 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(8): 1457 - 1460.
ZHANG Liang-liang, ZHANG Cun-lin, ZHAO Yue-jin, et al. Time-resolved terahertz spectroscopy of explosives [J]. *Spectroscopy and*

- Spectral Analysis*, 2007, 27(8): 1457-1460.
- [7] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000: 122-140.
Lü Chun-xu. Chemistry of Heat-resistant Nitryl-arenes[M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 2000: 122-140.
- [8] 杨振英, 马思孝, 邓琼, 等. 冲击片雷管的参数设计[J]. 火工品, 1996(1): 31-35.
YANG Zhen-ying, MA Si-xiao, DENG Qiong, et al. Parameter design of slapper detonator[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1996(1): 31-35.
- [9] Waschl J, Richardson D. The effect of the SSA upon the flyer plate shock sensitivity of HNS[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991(9): 269-282.
- [10] Ekip M, Setchell R E. A shock initiation model for fine grained HNS[R]. DE89007641 (SAND88-2385c).
- [11] 冯增国, 陈博仁, 刘佐才. 2,2',4,4',6,6'-六硝基联苯(HNBB)和2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS)的分子结构[J]. 兵工学报, 1990(2): 44-50.
FENG Zeng-guo, CHEN Bo-ren, LIU Zuo-cai. Molecular structures of 2,2',4,4',6,6'-hexanitrobenzene (HNBB) and 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene(HNS)[J]. *Acta Armamentarii*, 1990(2): 44-50.

Study on Tera-hertz Spectroscopy of HNS

HUANG Ping¹, SHI Wei-fan¹, ZHANG Cun-lin², QIAN Xin-ming¹, LIU Zhen-yi¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: The absorption spectra of HNS, in the frequency range of 0.2-4.0 THz, were calculated by using quantum chemistry calculation method, and the theoretical calculation results show that the characteristic peaks of HNS are located in 1.9 THz and 3.3 THz. The experimental results offered by THz time-domain spectroscopy technology and FTIR show that the characteristic peaks of HNS are located in 1.7 THz and 3.1 THz. The experimental results agree with the theoretical calculation results, which show that HNS has distinct characteristic absorption peaks in the frequency range of 0.2-4.0 THz.

Key words: physical chemistry; 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene(HNS); tera-hertz spectroscopy; absorption spectra



欢迎订阅 2010 年《固体火箭技术》

固体火箭技术

JOURNAL OF SOLID ROCKET TECHNOLOGY

ISSN 1006-2793

CN 61-1176/V

CODEN GHJIFL

《固体火箭技术》是由中国航天科技集团公司主管,中国航天科技集团公司第四研究院与中国宇航学会固体推进专业委员会主办的学术期刊。1978年创刊,国内外公开发行,主要刊登固体火箭相关专业领域的研究论文、实验简报、综述等内容,栏目分火箭研究及应用,发动机,推进剂,结构、材料与工艺,测试技术。本刊已被国外:美国《工程索引》(Ei Compendex 数据库)、《化学文摘》(CA)、《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、英国《科学文摘》(SA)、日本科学技术社数据库;国内:中文核心期刊(《中文核心期刊要目总览》)、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库核心库(中科院 CSCD)、中国核心期刊(遴选)数据库(万方-数字化期刊群)、中国期刊全文数据库(CJFD)、中国科技期刊数据库(VIP)等十几种国内外权威检索机构收录。

《固体火箭技术》为双月刊,逢双月末出版。每期定价 20.00 元,全年定价 120.00 元。本刊参加了天津市大寺泉全国非邮发的联合征订,订阅单位或个人可登陆该网址: <http://www.lhzd.com> 查询,或与本刊编辑部直接联系邮购。本刊联系电话:(029)83603254; 传真:(029)83603315; <http://pub.gthjjs.com>; E-mail: gthj@chinajournal.net.cn; 通讯地址:西安市 120 信箱 47 所《固体火箭技术》编辑部(710025)。