

文章编号: 1006-9941(2013)04-0434-05

TATB 近太赫兹波段的吸收特性及其密度泛函理论计算

贾传强^{1,2}, 宋涛², 刘晓亚², 张振伟³, 蒋刚¹

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900; 3. 首都师范大学物理系, 北京太赫兹波谱与成像重点实验室, 北京 100048)

摘要: 利用太赫兹时域光谱技术对三氨基三硝基苯(TATB)在 0.2~2.5 THz 频谱范围内的吸收光谱峰值进行了测量。采用密度泛函理论模拟计算了 TATB 的太赫兹频率特征吸收峰, 结果表明, 实测值 TATB 吸收光谱峰值位于 1.65, 2.22 THz 处, 计算值分别位于 1.2, 1.65 THz 处。理论结果与实验结果对比发现, TATB 在此波段有明显的特征吸收峰, 并且理论与实验在某些特征吸收峰一致性好。

关键词: 材料科学; 三氨基三硝基苯(TATB); 太赫兹光谱技术; 密度泛函; 吸收光谱

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.006

1 引言

太赫兹(1 THz = 10¹² Hz)波在电磁波谱上位于微波和红外之间, 属于远红外波段, 它是一种新兴的电磁辐射, 具有许多独特的性质, 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。各种有机分子的弱相互作用以及大分子的骨架振动、偶极子的转动和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动所对应的吸收频率都位于太赫兹波段。实验和理论表明许多化学、生物等物品在 THz 波段有明显的特征峰存在, 所以基于太赫兹时域光谱技术(THz-TDS, time domain spectroscopy)的光谱识别技术已被应用到梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、太安(PETN)、二硝基甲苯(DNT)、六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)等常见爆炸物的太赫兹谱检测中^[1-5]。

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)耐热, 密度高, 是美国能源部批准的唯一单质钝感炸药。美国绝大部分核航弹及核弹头使用了以 TATB 为基的高聚物粘结炸药。此外, TATB 还被用作活性钝感剂对 HMX、CL-20 等高性能炸药进行钝化处理。民用方面, TATB 可用于石油深井射孔弹和制作液晶及电磁

材料的原材料^[6-8]。目前, 关于利用太赫兹光谱技术对 TATB 特征谱的研究还很少, Jin P. Shen 等^[9]人采用太赫兹时域光谱技术对 HMX/TATB 共晶化合物的共晶结构产生机理进行了实验研究, 得到 TATB 在 1.0~2.6 THz 范围内的吸收谱。但是, 若要建立应用太赫兹光谱技术对 TATB 进行有效检测的指纹谱, 现有的数据显然还不足令人信服。因此研究其在太赫兹波段的特征吸收光谱, 可为进一步利用太赫兹光谱技术鉴别 TATB 提供参考。本研究利用太赫兹时域光谱技术给出了 TATB 在 0.2~2.5 THz 范围内的吸收谱, 同时采用密度泛函理论(DFT)进行模拟计算, 借助 GaussView 软件的可视化功能并结合测量数据, 探讨了 TATB 太赫兹波段吸收特征峰的形成机理。

2 实验部分

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。

2.2 数据分析方法

数据处理采用 Dorney T D^[11]、Duvillaret L^[12]等人提出的太赫兹时域光谱技术提取材料光学常数的模型。分别将测量得到的参考和透过样品的 THz 时域

收稿日期: 2012-02-09; 修回日期: 2012-11-21

作者简介: 贾传强(1980-), 男, 助理研究员, 主要从事高分子材料的太赫兹光谱研究。e-mail: kdjcq1@163.com

通讯联系人: 蒋刚(1966-), 男, 研究员, 主要从事原子结构与光谱研究。e-mail: gjiang@scu.edu.cn

谱进行快速傅里叶变换,获得相应频域谱:

$$T = \frac{E_{\text{sample}}(V)}{E_{\text{reference}}(V)} \quad (1)$$

样品的复折射率 $N = n + ik$, 其中实部 n 为样品的实际折射率,虚部 k 为消光系数。考虑到弱吸收近似,即 $k \ll n$, 则:

$$n = 1 + \varphi(\omega) \times \frac{c}{\omega d} \quad (2)$$

$$\kappa = \ln \frac{4n(3)(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \times \frac{c}{\omega d} \quad (3)$$

式中, $\varphi(\omega)$ 为样品与参考信号的位相差; $\rho(\omega)$ 为样品与参考信号的振幅比; c 为光速; ω 为角频率; d 为样品的厚度。

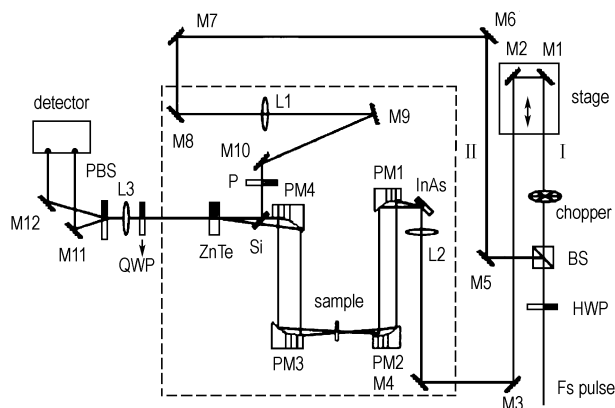


图1 太赫兹时域光谱系统图^[10]

HWP—二分之一波片, BS—分束镜, PM—抛物面镜, P—检偏器, QWP—四分之一波片

Fig.1 Schematic diagram of THz-TDS spectrometer

HWP—half-wave plate, BS—splitter, PM—parabolic mirror, P—polarizer, QWP—quarter-wave plate

2.3 样品制备

样品由中国工程物理研究院化工材料研究所提供,先将毫克量级的 TATB 样品在研钵中小心研磨成微小均匀的颗粒,然后按质量比为 1:1 的比例加入聚乙烯粉末进行压片,压力约为 4000 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聚乙烯粉末在太赫兹波段没有特征吸收,可以有效降低样品过厚带来的过强吸收,便于测量其在更高频段的吸收特性。

3 结果与讨论

3.1 实验测量结果

将实验测量数据经过计算处理,得到了样品的折

射率和吸收系数,图 2 为样品在 0.2~2.5 THz 有效频谱范围内的吸收谱,可看出 TATB 在 1.65, 2.22 THz 处有明显的吸收峰,其吸收频率强度分别为 0.91 和 1.29。文献[9]中,TATB 在 1.0~2.6 THz 频谱范围内特征吸收峰的频率值为 1.67, 2.25 THz,其吸收频率强度分别为 0.58 和 1.32。对两项实验的测量结果进行对比分析发现,两处明显吸收峰对应的测量频率一致性很好,2.2 THz 附近的吸收频率的强度基本一致,但 1.6 THz 附近的吸收频率的强度差异较大,文献[9]中的测量结果显著小于本实验的测量结果。

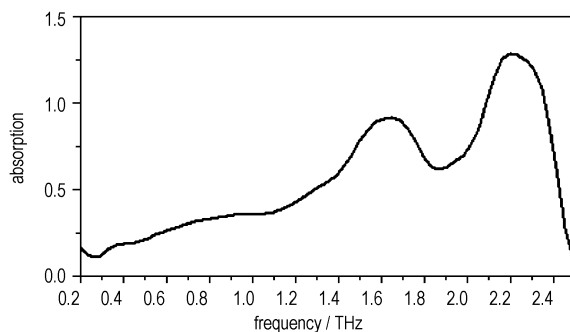


图2 TATB 的吸收谱

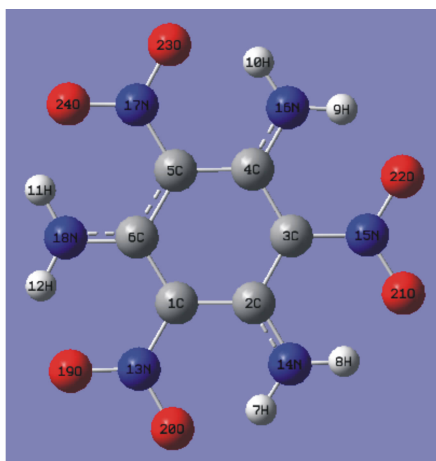
Fig.2 Absorption spectrum of TATB

3.2 理论计算结果

在以往对炸药的研究中,运用 Gaussian 03 计算软件成功地对 2,4-DNT 和 γ -HNIW 型炸药进行了理论模拟,理论结果和实验结果吻合得很好^[13-14]。于是,为了更好地解释 TATB 的太赫兹光谱形成机理,借助 Gaussian 03 软件进行了理论模拟计算。采用密度泛函理论中的 B3LYP 和 6-31G 基组对 TATB 单分子进行理论模拟,首先对建立的分子结构精确地进行优化,然后应用相同的方法和基组进行频率计算,所有频率计算结果没有出现虚频,证实得到了分子在势能面上的最低点。图 3 是经几何优化以后的分子结构图,球棍模型代表的原子名称及编号见图 3。

TATB 在 0.2~2.5 THz 频谱范围内的频率计算结果和特征吸收峰位置见图 4。将 0.8~1.7 THz 间的吸收谱进行放大,如图 5 所示。从图 5 可以清晰地看到,TATB 在 0.90, 1.19, 1.25, 1.65 THz 处有明显的特征吸收峰。将实验测量和理论计算结果相对比,发现 1.65 THz 处的吸收峰符合得很好,实验测量中 2.22 THz 处的吸收峰在理论计算中未能找到相对应的吸收峰,而 0.90, 1.19, 1.25 THz 处理论计算发现的吸收峰在实验测量中的对应位置,吸收谱线发生了

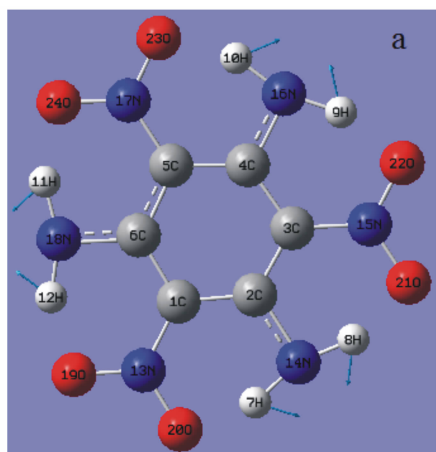
上下波动,但没有明显的特征峰。由于气相单分子模型存在一定的局限性,理论模拟计算未能考虑分子间的相互作用和晶格的振动,这些原因也这说明炸药 TATB 在 0.2 ~2.5 THz 范围内的出现的特征吸收谱不仅是由分子内振动模式导致的,还存在分子之间的相互作用或其它原因。



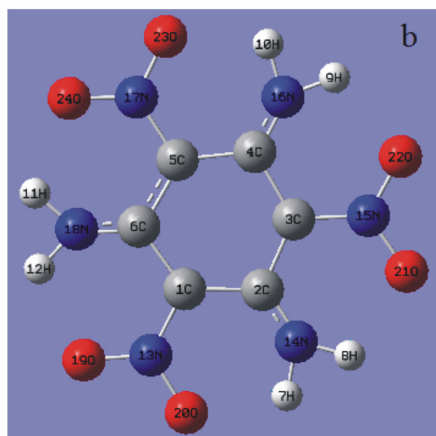
固态材料的太赫兹光谱,分子间的相互作用非常重要,不仅要考虑分子内的振动模式,还要考虑分子间的模式或声子模式。在建模的时候要考虑到分子之间的相互作用和晶体的结构。

其次,理论模型是在绝对零度下进行的计算,而实验测量是在室温下进行的,模型没有考虑到温度对太赫兹光谱的影响,导致吸收峰发生频移。

另外,理论计算中的几种假设也会引起误差,如模拟势,几何结构,严格的分子近似和晶格动力学近似引起的不准确性,特别是前两种对计算结果有很大影响。



a. maximum angle of H—N—H



b. minimum angle of H—N—H

图6 TATB在1.65 THz处的分子振动结构

Fig.6 Structure of molecular vibration of TATB at 1.65 THz

4 结论

(1) 利用太赫兹时域光谱技术测量了TATB在太赫兹波段的吸收光谱特性,得到了样品在0.2~2.5 THz范围内的吸收谱;采用密度泛函理论并借助Gaussian 03软件,模拟计算了上述范围内TATB具有

的特征吸收峰。

(2) 通过实验与理论数据的对比,发现TATB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1.65 THz处的特征吸收峰是由于氨基中氢原子的摆动以及氨基中氮原子与苯环上碳原子之间的伸缩振动所致,而2.22 THz处则是由于分子间的相互作用所致。

(3) Gaussian主要是应用于计算单分子在气相状态下的性质,只能计算出分子内的振动,所以Gaussian软件只能模拟出物质部分振动模式,它需要和其它计算晶体的相关软件结合起来使用,可能会得到比较好的结果。

(4) 研究结果为利用太赫兹技术检测TATB提供了参数,为进一步对TATB组成的细微变化进行分析和鉴别提供了一种新的手段。

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、化工材料研究所的支持,特此表示感谢。

参考文献:

- [1] Cook D J, Decker B K, Maislin G, et al. Through container THz sensing: applications for explosives screening[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5354: 55-62.
- [2] Tribe W R, Newnham D A, Taday P F, et al. Hidden object detection: security applications of terahertz technology [J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5354: 168-176.
- [3] Chen Y Q, Liu H B, Fitch M J, et al. THz diffuse reflectance spectra of selected explosives and related compounds[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5790: 19-24.
- [4] CHEN Jian, CHEN Yun-qing, ZHAO Hong-wei, et al. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1~2.8 THz[J]. *Optics Express*, 2007, 19(15): 12060-12067.
- [5] 黄平, 石忠凡, 张存林, 等. 六硝基芪的太赫兹光谱研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(5): 544-549.
- [6] HUANG Ping, SHI Wei-fan, ZHANG Cun-lin, et al. Study on Tera-hertz spectroscopy of HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 544-549.
- [6] Schmit R D, Mitchell A R, Pagoria P F. New Synthesis of TATB. *Process Development Studies [C]//29th Int. Annu. Conf. ICT*, 1998.
- [7] 张英. 精细化学品配方大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 703-704.
- [7] ZHANG Ying. *Collection of Fine Chemical Recipe*[M]. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company, 2001: 703-704.
- [8] 王军, 董海山. TATB合成方法研究进展[J]. *含能材料*, 2001, 9(1): 14-17.
- [8] WANG Jun, DONG Hai-shan. Progress in studies on the synthesis methods of TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(*

- Hanneng Cailiao*), 2001,9(1): 14 – 17.
- [9] SHEN Jin p, DUAN Xiao H, LUO Qing P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive [J]. *Crystal Growth Design*, 2011,11: 1759 – 1765.
- [10] Yamamoto K, Yamaguchi M, Miyamaru F, et al. Noninvasive inspection of C-4 explosive in mails by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Japanese Journal Applied Physics*, 2004, 43: L414 – L417.
- [11] Dorney T D, Baraniuk R G and Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, 18: 1562 – 1571.
- [12] Duvillaret L, Garet F and Coutaz J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 1999, 38(2): 409 – 415.
- [13] CHEN Yun-qing, LIU Hai-bo, DENG Yang-qing, et al. THz spectroscopic investigation of 2,4-dinitrotoluene [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 400(4 – 6): 357 – 361.
- [14] GUO Lan-tao, HU Ying, YAN Zhang, et al. Vibrational spectrum of γ -HNIW investigated using terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2006, 14(8): 3654 – 3659.
- [15] Damian G A, Darya A P, Timothy M K. Solid-state modeling of the terahertz spectrum of the high explosive HMX[J]. *Journal of Physics A*, 2006, 110(5): 1951 – 1959.
- [16] Damian G A, Timothy M K. Theoretical analysis of the terahertz spectrum of the high explosive PETN [J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(11): 2398 – 2408.

Absorption Characteristics and Simulation of TATB Near Terahertz

JIA Chuan-qiang^{1,2}, SONG Tao², LIU Xiao-ya², ZHANG Zhen-wei³, JIANG Gang¹

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China; 3. Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: The absorption spectra of TATB, in the frequency range of 0.2 – 2.5 THz, were measured by terahertz time-domain spectroscopy, and the experimental results show that the characteristic peaks of TATB are located in 1.65 THz and 2.22 THz. The theoretical simulation by density functional theory (DFT) shows that the characteristic peaks of TATB are located in 1.2 THz and 1.65 THz. The experimental results agree with the theoretical calculation results, which show that TATB has distinct characteristic absorption peaks in the frequency range of 0.2 – 2.5 THz.

Key words: materials science; 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); terahertz spectroscopy; density function theory; absorption spectra

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.006