

RDX 及其混合炸药的太赫兹光谱的研究

冯瑞姝^{1,2} 李微微¹ 周庆莉¹ 牧凯军¹ 张亮亮¹ 张存林¹

(¹首都师范大学物理系 北京市太赫兹波谱与成像重点实验室省部共建教育部重点实验室, 北京 100037)
(²大庆师范学院 物理系, 黑龙江 大庆 163712)

摘要 对单质炸药环三亚甲基三硝酸胺(RDX)、钝感 RDX 以及多种以单质炸药为主体成分的混合炸药进行了太赫兹(THz)谱的实验测量和理论分析。利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)给出了这些炸药样品在 0.2~0.5 THz 范围内的折射率和吸收系数;并与理论模拟的结果进行比较。结果表明,单质炸药 RDX、钝感 RDX 与六种以 RDX 为主要成分的混合炸药具有相同的特征吸收峰,实验测量与理论模拟结果符合很好,利用 THz-TDS 技术可以对单质炸药以及以其为主体成分的混合炸药进行检测和识别。

关键词 光谱学;太赫兹;特征吸收;爆炸物;特征谱

中图分类号 O433.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s1.0262

Terahertz Spectroscopic Investigations of Explosives and the Related Compounds

Feng Ruishu^{1,2} Li Weiwei¹ Zhou Qingli¹ Mu Kaijun¹ Zhang Liangliang¹ Zhang Cunlin^{1*}

(¹Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China)
(²Physics Department, Daqing Normal University, Daqing, Heilongjiang 163712, China)

Abstract Experimental measurement and theoretical analysis of terahertz spectrum for one pure material and some mixed explosive samples are introduced. The refractive index and absorption coefficient of the samples are measured in the region of 0.2~2.5 THz by time-domain spectroscopy (THz-TDS). The absorption spectra are obtained correspondingly. Results indicate that the THz-TDS technology can identify the different explosives and roughly analyse the main ingredients of the mixed samples.

Key words spectroscopy; terahertz; characteristic absorption; explosive; characteristic spectra

1 引 言

爆炸物及其相关成分的感测科学和技术对于国土安全和国家防御有着至关重要的作用。爆炸物的探测方法有很多种,包括:X射线、红外线、太赫兹波、微波、伽玛射线等等。太赫兹波是介于毫米波和红外光之间的电磁辐射,在无线电物理领域称为亚毫米波,在光学领域称为远红外辐射。太赫兹波具有的特点:能有效地穿透衣服、信封、木制、陶瓷以及塑料包裹等绝缘材料而对人体没有伤害,其单光子

能量特别低,可以做到无损检测。另外,多种爆炸性物质分子的振动和转动能级谱处于太赫兹频段(100 GHz~10 THz),位于红外和微波之间,由于非相干源和探测器的限制,这个区域的光谱用常规方法很难做。随着飞秒激光的发展,现在可以用相位一致的方法产生和探测太赫兹波,打开了一个更广泛的应用领域。基于这些优点,太赫兹技术逐渐地成为了对人体携带和隐蔽的爆炸物进行探测的有效手段。众多的利用太赫兹时域光谱技术(THz-

基金项目: 国家 973 计划(2007CB310408)资助课题。

作者简介: 冯瑞姝,女,讲师,硕士研究生,主要从事爆炸性物质的太赫兹光谱方面的研究。

E-mail: lww2001427@tom.com

导师简介: 张存林(1962—),男,教授,博士,主要从事太赫兹及红外波谱与成像等方面的研究。

E-mail: cunlin_zhang@mail.cnu.edu.cn

TDS)对爆炸物及其相关成分进行检测的实验研究也相继开展。2,4-DNT、HMX、TNT 和 RDX 等炸药的相关的理论研究成果也已经相继发表^[1~4]。

在过去的十年里,THz-TDS 技术作为远红外区域具有独特性质的光谱技术已经广泛地应用到了包括化学和生物学探测鉴定在内的各个研究领域中^[5,6]。与传统的光谱技术相比,THz-TDS 技术不仅信噪比高,而且能够迅速地对样品组成的细微变化作出分析和鉴别。物质的太赫兹谱(包括透射谱和反射谱)包含着非常丰富的物理和化学信息,研究物质在这一波段的光谱对于物质结构的探索具有重要意义。

利用 THz-TDS 技术对单质炸药 RDX、HMX、钝感 RDX 以及以单质炸药为主体成分的多种混合炸药的太赫兹谱进行了测量比较,得到了每一种炸药样品在 0.2~0.5 THz 范围内的折射率和吸收系数。实验结果表明,单质炸药 RDX、钝感 RDX 与多种以 RDX 为主要成分的混合炸药具有相同的特征吸收峰;单质炸药 HMX、未知成分混合炸药 8702 在 0.2~0.5 THz 范围内具有相似特征吸收峰,可以初步判定 8702 是以 HMX 为主体成分的混合炸药。由此,可以利用太赫兹技术鉴别不同种类的炸药,并可对混合炸药的成分进行初步判定。

2 实验方法和样品制备

2.1 实验装置

采用自由空间电光取样进行太赫兹时域光谱测量。使用的装置如图 1 所示,THz-TDS 实验中的发射极为 InAs 晶体,探测极为 ZnTe 晶体,用自锁模钛宝石激光器作为超短脉冲激光光源,输出脉宽为 100 fs,中心波长为 810 nm,重复频率为 82 MHz^[7]。实验中,为了减少空气中水分对太赫兹波的吸收,在光路图中虚线框部分加密封罩,并向罩中充入氮气,装置所处的实验室环境温度 21 ℃,湿度小于 5%。

2.2 数据分析方法

THz-TDS 技术可以提取出样品的折射率和吸收系数等光学参量^[7]。分别将测量得到的参考信号和透过样品的太赫兹波时域谱进行快速傅里叶变换获得相应频域谱

$$T = E_{\text{sample}}(\nu) / E_{\text{reference}}(\nu) \quad (1)$$

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

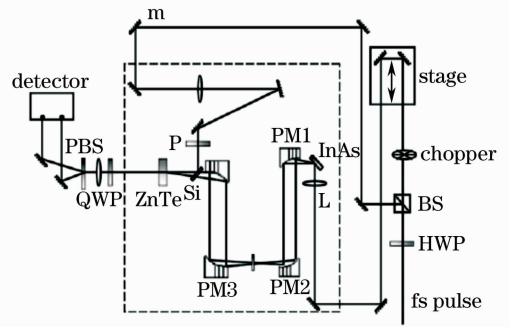


图 1 太赫兹波产生和探测系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of THz-TDS spectrometer

$$n = 1 + \varphi(\omega) \cdot c / \omega d, \quad (2)$$

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

其中 $\varphi(\omega)$ 为样品与参考信号的相位差, $\rho(\omega)$ 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。

2.3 样品制备

给出了包括单质炸药环三亚甲基三硝胺(RDX)、钝感 RDX、以及以单质炸药为主体成分的几种混合炸药在 0.2~2.5 THz 范围内的太赫兹谱。RDX 俗称黑索今或旋风炸药,分子式是 $C_3H_6N_6O_6$,为白色粉状结晶。单质炸药也称为爆炸化合物,为单一化合物组成的爆炸性物质,通常所称的单质炸药是指单质猛炸药。由于单质 RDX 装药性能差,不能单独用于装填弹药,需加入添加剂使之钝感化。钝感 RDX 为橘红色粉状结晶。混合炸药也称爆炸混合物,是由两种以上的化学物质混合构成的猛炸药。作为组分的化学物质可以是炸药,也可以是非爆炸性的物质如氧化剂、可燃剂等。8701 炸药,为白色颗粒状,是以 RDX 为主体成分的混合炸药,比同类炸药威力高出 4.2~7.5%;R852 炸药,为黑色颗粒状,是以 RDX 为主体成分的耐温混合炸药,耐热性高于 8701 炸药;R791 炸药,与 R852 配套使用,为黑色颗粒状,是以 RDX 为主体成分的高能敏感传爆药;PW0 炸药,为黑色颗粒状,是以 RDX 为主体成分的含铝高威力混合炸药;PW30 炸药,是以 RDX 为主体成分的含铝高威力混合炸药;塑-1 塑性炸药,为白色或淡黄色颗粒,是由主体炸药 RDX、粘结剂及增塑剂组成的塑性混合炸药;8702 炸药,为乳白色颗粒状,其主体成分测量前未知。

由于聚乙烯粉末在 0.2~2.5 THz 范围内没有

特征吸收,因此为了减少样品过厚所带来的过强吸收,在炸药样品中添加聚乙烯粉末,比例为 1:2,总重量为 150 mg。为了减少样品的散射影响,将混合了聚乙烯粉末的炸药样品进行精细研磨并压制成片,厚度为 1 mm。

3 实验结果与讨论

图 2 为 RDX 的吸收谱,可看出 RDX 在 0.82, 1.06, 1.37, 1.95 THz 处有明显的吸收峰^[7]。由于属于低频波段,这种共振吸收一般认为是由分子间相互作用或声子共振模式引起的。几种爆炸物的特征吸收谱线均可以作为指纹谱用于物质的鉴别。结果表明,不同种类的爆炸物及其相关材料在太赫兹波段具有不同的特征吸收,因此可利用该特性进行爆炸物种类的鉴别。

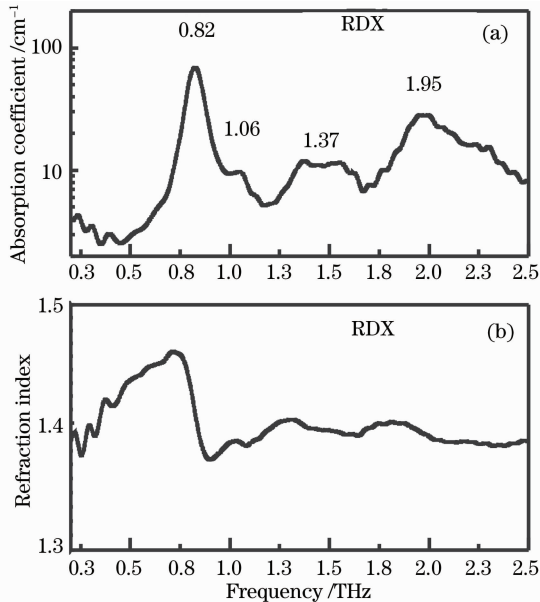


图 2 RDX 的吸收、折射谱

Fig. 2 Absorptive and refractive spectra of RDX

图 3 是几种以 RDX 为主体成分的混合炸药的吸收谱。结果表明,这几种混合炸药具有基本一致的特征峰,谱线的走向趋势基本相同。这是因为它们的主体炸药都是 RDX。与它们的主体炸药 RDX 的吸收谱相比,特征峰位均能与 RDX 的相对应,在 0.2~2.5 THz 范围内,几种炸药的四个特征吸收峰位比较见表 1。但混合炸药的特征峰与 RDX 稍有不同,峰位有微小偏移,这可能是由于混合炸药中其他添加成分所造成的,这也表明了太赫兹技术能够对样品组成的细微变化作出分析和鉴别。

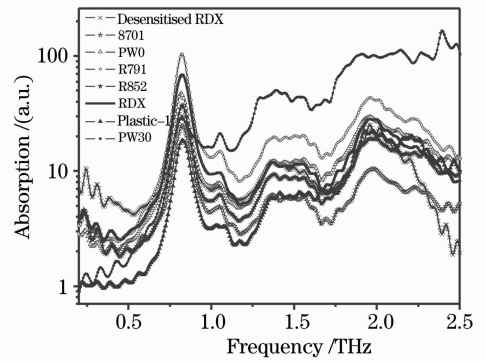


图 3 混合炸药 8701、R852、R791、

PW0、PW30、钝感 RDX、塑-1 与 RDX 的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of 8701, R852, R791, PW0, PW30, desensitized RDX, plastic explosive No. 1 and RDX

表 1 RDX、钝感 RDX 以及几种以 RDX 为主体成分的混合炸药在 0.2~2.5 THz 范围内的吸收峰位。

Table 1 Absorption peaks of eight explosives in 0.2~2.5 THz range

Explosive	Resonance absorption peak /THz			
RDX	0.82,	1.06,	1.37,	1.95
Desensitized RDX	0.82,	1.04,	1.36,	1.95
8701	0.83,	1.05,	1.37,	1.97
R791	0.82,	1.05,	1.38,	1.96
R852	0.827,	1.05,	1.38,	1.96
PW0	0.82,	1.047,	1.376,	1.96
PW30	0.82,	1.055,	1.39,	1.92
plastic explosive-1	0.83,	1.08,	1.36,	1.92

4 RDX 的太赫兹吸收光谱的理论模拟

借助 Gaussian 03 软件,采用密度泛函理论中的 B3LYP 和 6-31G 基组设置对 RDX 单分子进行理论模拟,对分子构型精确地进行优化。图 4(a)是经几何优化以后的分子构型。然后在几何优化好的结构上,应用相同的方法和基组对 RDX 的红外振动频率进行模拟计算。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。

将理论和实验的结果相对比,发现它们部分峰符合的很好。说明炸药 RDX 在 0.2~2.5 THz 范围内的太赫兹光谱不仅是由分子内振动模式导致的,而且还由分子之间的相互作用导致。RDX 的分子结构及原子编号如图 4(a)所示。可以看出该环三亚甲基三硝胺 RDX 为硝胺化合物,由三个 N-NO₂ 组成。通过理论模拟计算得到吸收光谱与实验结果部分吸收峰有很好的吻合,如图 4(b)所示。可以看出实验中得到的 0.82 THz 和 1.05 THz 两

处吸收峰对应于理论计算结果中的 1.00 THz; 实验中所得到的 1.40 THz 附近处吸收峰对应于理论计算结果中的 1.50 THz; 实验中所得到的 1.96 THz 处吸收峰对应于理论计算结果中的 1.83 THz。理论值和实验值有一定的频移, 对应理论值

与实验值存在一定误差, 而造成频移的原因最大可能是温度的原因。因为所建模型为绝对零度条件下, 而实际测量则是在室温条件下进行的。另外, 分子间的弱相互作用或晶格的振动也有可能导致吸收峰发生频移。

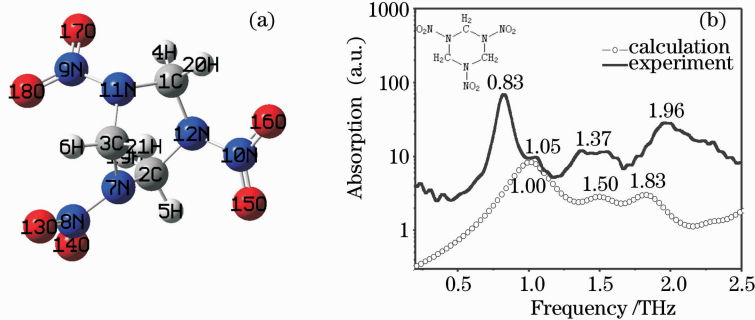


图 4 (a) RDX 的分子结构图; (b) RDX 吸收谱理论与实验对比

Fig. 4 (a) Molecular structural diagram of RDX; (b) The comparative absorption spectra of RDX between theory and experiment

5 结 论

对单质炸药 RDX、钝感 RDX 以及多种以 RDX 为基的混合炸药进行了太赫兹频谱的探测, 获得了样品材料的特征吸收谱和折射率等参数, 结果表明单质炸药 RDX 具有特征吸收谱, 因此可以利用 THz-TDS 技术鉴别不同种类的炸药。对于以 RDX 为主体成分的混合炸药, 具有与相应主体炸药相似的特征吸收谱。因此, 可利用 THz-TDS 技术对单质炸药以及混合炸药的主体成分进行初步判定。几种爆炸物质对太赫兹波独特的吸收性质说明 THz-TDS 技术在爆炸物特征识别及安全检测领域具有重要的应用价值。

参 考 文 献

1 F. Huang, B. Schulkin, H. Altan *et al.*. Terahertz study of 1, 3, 5-trinitro-s-triazine by time-domain and Fourier transform

infrared spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 5535~5537

2 Y. Q. Chen, H. B. Liu, Y. Q. Deng *et al.*. THz spectroscopic investigation of 2, 4-dinitrotoluene [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **400**: 357~361

3 D. J. Funk, F. Calgario, R. D. Averitt *et al.*. THz transmission spectroscopy and imaging: application to the energetic materials PBX 9501 and PBX 9502 [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2004, **58**: 428-431

4 M. C. Kemp, P. F. Taday, B. E. Cole *et al.*. Security applications of terahertz technology [C]. *SPIE*, 2003, **5070**: 44~52

5 M. Walther, B. Fischer, M. Schall *et al.*. Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **332**: 389~395

6 G. Markelz, A. Roitberg, E. J. Heilweil. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**: 42~48

7 Ying Hu, Ping Huang, Lantao Guo *et al.*. Terahertz spectroscopic investigations of explosives [J]. *Phys. Lett. A*, 2006, **359**(6): 728~732