

УДК 543.26; 543.422; 544.174.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА, ГЕКСОГЕНА, ТЭНА И ПРОДУКТОВ ИХ ЧАСТИЧНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ш.Ш. Набиев¹, Д.Б. Ставровский², Л.А. Палкина¹, В.Л. Збарский³, Н.В. Юдин³,
Е.Н. Голубева⁴, В.Л. Вакс⁵, Е.Г. Домрачева⁵, Е.А. Собакинская⁵, М.Б. Черняева⁵

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, пл. Курчатова, 1, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Россия

⁵ Институт физики микроструктур РАН,
603950 Нижний Новгород, ГСП-105, Россия

Аннотация

Проведен анализ методов дистанционного и локального обнаружения паров и микрочастиц взрывчатых веществ (ВВ) с использованием лазерно-оптических методов, обладающих предельно высокой на сегодняшний день чувствительностью. Сделан вывод, что для эффективного использования лазерно-оптических методов диагностики ВВ необходима детальная информация о молекулярных спектрах их паров. Эти сведения также нужны для изучения механизмов реакций с участием ВВ в атмосфере, определения природы продуктов их превращений, а также анализа границ применимости лазерно-оптических методов обнаружения паров ВВ в воздухе.

Для получения спектроскопической информации разработаны специальные экспериментальные методики регистрации инфракрасных (ИК), субтерагерцовых (субТГц) и масс-спектров паров бризантных взрывчатых веществ. Разработана методика подготовки образцов 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) ($C_7H_5N_3O_6$), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаацетоксигексана (гексоген, RDX) (CH_2NNO_2)₃ и пентаэритриттетранитрата (тэн, PETN) ($C_5H_8N_4O_{12}$) высокой чистоты (с содержанием основного вещества >99,7 %) с использованием современных методов их синтеза и очистки от примесей.

Основное внимание уделено экспериментальному исследованию ИК Фурье спектров ТНТ, гексогена и тэна в парообразном состоянии в широкой области частот (3500-500 см⁻¹) и температур (293-383 К). Для определения равновесных геометрических конфигураций молекул ВВ и расчета фундаментальных частот колебаний использованы современные методы квантовой химии. На основе полученных экспериментальных и теоретических данных проведено отнесение наблюдаемых колебательных полос. Для наиболее интенсивных полос в ИК спектрах ТНТ, гексогена и тэна в парообразном состоянии проведены оценки величин поперечных сечений и коэффициентов поглощения. Для уточнения физико-химических процессов, происходящих при нагреве и испарении ТНТ, гексогена и тэна, а также для определения и идентификации их характерных летучих компонентов, исследованы масс-спектры и субТГц спектры этих ВВ.

Показано, что в ИК спектрах газовой фазы гексогена и тэна присутствуют интенсивные полосы продуктов их разложения, в первую очередь формальдегид и оксид азота. В перекристаллизованных продуктах даже при высокой степени очистки (>99,7 %) присутствуют полосы растворителя (ацетона). Данные субТГц и масс-спектрометрии подтверждают результаты, полученные методом ИК Фурье-анализа. Полученные результаты могут быть использованы при изучении процессов термического разложения и горения этих нитросоединений, а также для решения оперативных задач по обнаружению сверхмалых концентраций различных типов ВВ в открытой атмосфере в режиме реального времени.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, синтез, пары, тринитротолуол, гексоген

Введение

Методы детектирования паров взрывчатых веществ (ВВ) в открытой атмосфере при-

меняются для прямого обнаружения ВВ, чем выгодно отличаются от других методов, использующих демаскирующие признаки ВВ [1].

Для решения задачи обнаружения паров ВВ в

настоящее время разработан и уже используется ряд детекторов, при этом наиболее успешно продвинулись направления на основе методов газовой хроматографии (ГХ) [2] и спектрометрии ионной подвижности (СИП) [3].

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к лазерно-оптическим [4-6], терагерцовым (ТГц) и субтерагерцовым (субТГц) [4,7,8] методам обнаружения паров и микрочастиц ВВ. Благодаря высокому быстродействию лазерные и субТГц детекторы смогут хорошо дополнять существующие газоанализаторы на основе СИП и ГХ, что позволит решать задачи по обнаружению сверхмалых концентраций веществ, в т.ч. различных ВВ, в атмосфере в реальном времени [4,5]. В ряде случаев на их основе возможно создание средств дистанционной диагностики, что дает дополнительные возможности по детектированию ВВ в открытой атмосфере [9-11].

Для дистанционного и локального обнаружения паров и микрочастиц ВВ используются несколько лазерно-оптических методов, обладающих предельно высокой на сегодняшний день чувствительностью среди методов регистрации следовых количеств веществ в атмосфере [12].

К ним можно отнести методы, основанные на ИК спектроскопии поглощения и отражения [13], внутривибрационной спектроскопии затухания в ИК и УФ диапазонах (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) [14], резонансно-усиленной многофотонной ионизации (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI) [5,15], спектроскопии КР [4,16], а также ее модификаций: резонансной спектроскопии КР (PKP) [17] и усиленной поверхностью спектроскопии КР (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [18], лазерной диодной спектроскопии (ДЛС) [5,19], лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) [5,20], лазерной искровой эмиссионной спектрометрии (Laser Induced Breakdown Spectrometry, LIBS) [4,21], лазерно-индуцированной флуоресценции (Laser-Induced Fluorescence, LIF) [4,10,11].

Для увеличения чувствительности анализа ВВ некоторые из перечисленных выше методов комбинируются с другими инструментальными методами. Так, метод LIF часто используется в сочетании с фотоионизацией молекул ВВ или же с их фотофрагментацией с дальнейшим детектированием молекул NO или

NO₂ [4,10,11,22]. Метод REMPI обычно комбинируется с времяпролетной масс-спектрометрией или же с устройствами для фотофрагментации молекул ВВ [4,10].

Использование таких комбинаций методов позволяет резко увеличить величину минимально обнаружимой концентрации (МОК) ВВ при применении LIF при дистанционных измерениях (70 ppt по 2,4,6 - тринитротолуолу (ТНТ) на трассе 10 м [11]) и REMPI при локальном анализе (≤ 1.0 ppb по пентаэритрит-тетранитрату (тэн) [4]).

Комбинация метода абсорбционной лазерной ИК спектроскопии [23] с ИК фототермографией позволила авторам [24] реализовать максимальную чувствительность детектирования по дальности с высокими чувствительностью (отношение с/ш ~ 70) и селективностью. Этот метод предусматривает облучение и нагрев образца излучением перестраиваемого СО₂-лазера, а изменение температуры образца дистанционно регистрируется тепловизором на основе КРТ матрицы с разрешением по температуре 20 мК. Достигнутая чувствительность дистанционного детектирования образцов ТНТ в грунте на трассе 150 м составила 1-2 мкг/см².

В работе [20] продемонстрирован вариант использования ЛОАС с применением высокодобротного резонатора и двух квантовомаскадных лазеров для дистанционного обнаружения ВВ на поверхности мишени. Сообщается о высокочувствительном и селективном детектировании адсорбированных на поверхности ТНТ, гексогена и др. на расстоянии 20 м с чувствительностью 100 нг/см².

Проведенные прямые измерения ТГц и субТГц спектров паров некоторых ВВ показали [25], что минимально обнаружимый коэффициент поглощения для этиленгликольдинитрата (ЭГДН) (при длине трассы 76 м и T=295 K) составляет $5 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹, что соответствует величине МОК 25 pptv. Для нитроглицерина при тех же условиях величина МОК оказалась равной 50 pptv. В работах [26,27] представлены результаты демонстрационных лабораторных экспериментов по исследованию ТГц и субТГц спектров паров 2,4 - динитротолуола (ДНТ) и ТНТ применительно к их количественному анализу.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, развитие перечисленных выше методов и средств обнаружения паров и микрочастиц ВВ пока еще находится на начальном этапе. Хотя

проведенный в [4-6,9,10,28] анализ результатов работ, посвященных лазерно - оптическим, ТГц и субТГц методам, использующих электронно - колебательно - вращательные переходы в молекулах ВВ, показывает перспективность их использования для создания прецизионных и компактных детекторов, эффективное решение задач детектирования и идентификации паров ВВ в реальных условиях в открытой атмосфере лимитируется рядом проблем:

1. Относительно малое количество паров искомого ВВ (10^{-12} – 10^{-15} г/см³), доступное для анализа [4,5,7,10,11,28], связанное с низким давлением насыщенных паров при комнатной температуре для большинства распространенных ВВ [29,30].

2. В большинстве случаев ВВ не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой смеси, содержащие в своем составе как технологические примеси и добавки, так и продукты химических превращений ВВ, которые вносят свой вклад в состав паровой фазы ВВ [30]. Поэтому в пробах воздуха, взятых с поверхности образцов ВВ, концентрации паров примесей могут быть значительными, что может заметно снижать надежность обнаружения ВВ приборами, работающими по принципу газового анализа. Более или менее детально состав паровой фазы ВВ изучен лишь для промышленного тротила [30]. Для других видов ВВ данные о составе паров практически отсутствуют. Обнаружение и исследование компонентов, характерных для паровой фазы того либо другого ВВ является насущной задачей. При этом очевидна необходимость выделения характерных газовых маркеров, присутствие которых в воздухе может однозначно свидетельствовать о наличии того или иного ВВ.

3. Для эффективного использования лазерно-оптических и субТГц методов диагностики ВВ необходима детальная информация о колебательных и субТГц спектрах их паров. Эта информация также нужна для изучения механизмов реакций с участием ВВ в атмосфере, определения природы продуктов их превращений, а также анализа границ применимости лазерных и субТГц методов обнаружения паров ВВ в атмосферном воздухе [31].

Между тем, сведения о молекулярных спектрах паров ВВ малочисленны, иногда даже противоречивы, а данные о спектроскопических параметрах молекул ВВ, таких как абсолютные и относительные интенсивности по-

лос, сечения поглощения колебательно-вращательных переходов и др. практически отсутствуют. Полному отнесению полос и линий в колебательных и субТГц спектрах паров ВВ зачастую препятствует наличие сложной колебательно-вращательной структуры, а также перекрытие полос и линий поглощения исследуемых молекул полосами примесей. В первую очередь это касается ТНТ, гексогена и тэна [7,28,32], являющимися не только мощными индивидуальными бризантными ВВ [33], но и компонентами целого ряда пластичных (ПВВ, например, С-4, Semtex, ПВВ-7 и др.), пастообразных и эластичных (LX-13, DXD-19, ЭВВ-24Р и др.) взрывчатых веществ [34].

В данной работе изучены спектры ИК - поглощения молекул ТНТ, гексогена и тэна в парообразном состоянии в широкой области частот (3500 – 500 см⁻¹) и температур (293 – 383 К), проведено отнесение наблюдаемых полос. Для определения равновесных геометрических конфигураций молекул ВВ и расчета фундаментальных частот колебаний использовались современные методы квантовой химии. Для наиболее интенсивных полос проведены оценки величин сечений и коэффициентов поглощения. В целях уточнения процессов, происходящих при нагреве и испарении ТНТ, гексогена и тэна, а также для определения их характерных компонентов, исследованы субТГц и масс-спектры этих ВВ.

Экспериментальные и теоретические методики

Для получения спектров были разработаны специальные экспериментальные методики регистрации ИК, субТГц, масс-спектров паров ВВ и подготовки образцов ВВ высокой чистоты (содержание основного вещества $>99,7$ %) с использованием современных методов их синтеза и очистки от технологических примесей [35,36].

Методы синтеза и очистки образцов

Синтез 2,4,6-тринитротолуола, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана и пентаэритриттетранитрата проводили в соответствии с прописями [36]. Определение температуры плавления ($T_{пл}$) и фазового перехода (плавления) проводили на нагревательном столике Nagema РНМК 05 и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Mettler Toledo DSC822^е. Содержание основного вещества

и идентичность полученных продуктов определяли методами спектроскопии ПМР на приборе Mercuryplus 400 мГц и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборах Миллихром-4 и Agilent 1100.

1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан и пентаэритриттетранитрат дополнительно очищали перекристаллизацией из ацетона и высушиванием до постоянного веса при 373 К (гексоген) и 330 К (тэн) в сушильном шкафу. Остаточное количество растворителей удаляли, выдерживая образцы массой 50 мг в течение 48 ч при комнатной температуре и давлении $\sim 0,13$ Па.

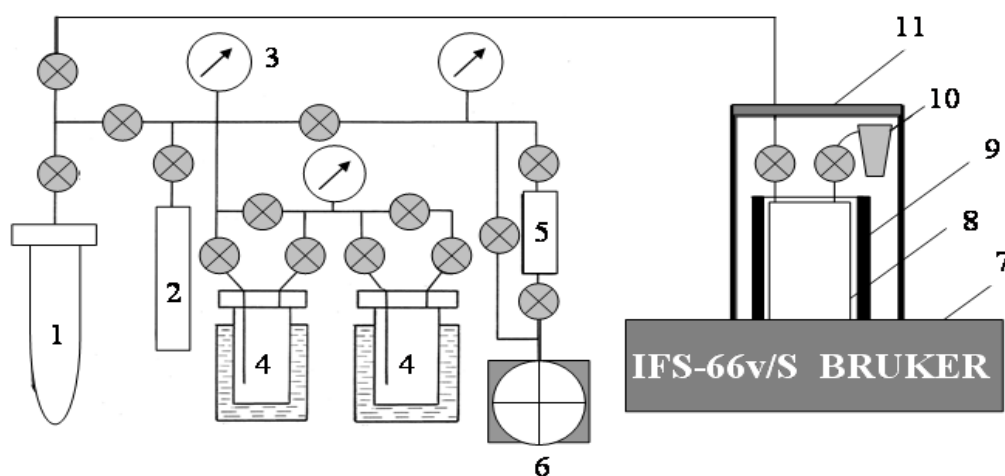
Полученные ТНТ, гексоген и тэн имеют соответственно $T_{пл} = 353,5-354,2$; 476,0; 414,5–415,5 К с разложением (на нагревательном столике), а также 353,5; 477,4; 413,7 К при определении методом ДСК. Для всех продуктов наблюдалось хорошее совпадение между данными ВЭЖХ и ДСК - анализа.

Методы регистрации ИК спектров

Основными элементами экспериментальной установки для регистрации ИК спек-

тров паров ВВ служили ИК Фурье спектрометр IFS-66v/S фирмы Bruker со спектральным разрешением $0,25 \text{ см}^{-1}$, многоходовая нагреваемая кювета объемом 2,85 л с длиной оптического пути 8 м, температура на нагревателе которой могла достигать 475 К, а также газово-вакуумный стенд. В многоходовой кювете была использована модифицированная оптическая схема Уайта [37]. В качестве окон кюветы использовались пластинки из селенида цинка диаметром 40 мм и толщиной 4 мм.

Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации ИК спектров паров ВВ приведена на Рисунке 1. Для проведения равномерного нагрева всех частей кюветы, включая два вентиля, подсоединенных непосредственно к кювете, последняя была помещена в специально изготовленный теплоизолированный кожух, который стыковался с нагреваемым кожухом. Контейнер с исследуемым ВВ располагался внутри теплоизолированного кожуха и присоединялся к кювете с помощью одного из указанных вентилях.



- 1 – сосуд с чистым азотом, 2 – мерный объем, 3 – измерители давления,
4 – прокачные низкотемпературные ловушки, 5 – химический поглотитель,
6 – форвакуумный насос, 7 – ИК Фурье спектрометр, 8 – нагреваемая многоходовая кювета,
9 – нагревательный кожух, 10 – контейнер для твердых образцов ВВ, 11 – теплоизолированный кожух

Рис. 1 – Схема экспериментальной установки для регистрации ИК Фурье спектров паров ВВ

Откачка вакуумной системы производилась с использованием проходных ловушек объемом 100 см^3 , охлаждаемых жидким азотом. Была предусмотрена возможность раздельного контроля температуры корпуса кюветы и контейнера с ВВ с помощью прецизионного терморезистора ТР-4 фирмы «Рекон»,

специально прокалиброванного на температурный диапазон 290–400 К. Температура кюветы поддерживалась таким образом, чтобы она всегда была на несколько градусов выше температуры контейнера с ВВ. Это позволяло при напуске паров ВВ контролировать их давление и не допускать осаждения вещества на

более холодные элементы (зеркала, окна и др.) кюветы. Концентрацию паров ВВ в нагретой кювете определяли из данных по значениям насыщенных паров, имеющих в литературе [29,38,39]. Эти данные были проанализированы и использовались только те значения, которые были получены экспериментально. Кроме того, для сравнения использовались эмпирические формулы [29] для расчета концентрации при определенной температуре для каждого конкретного ВВ.

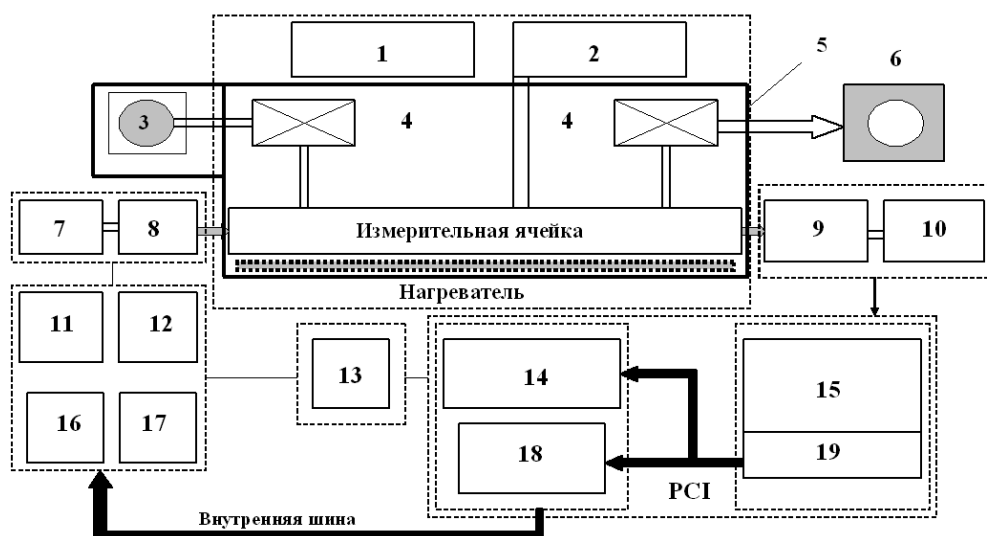
Для регистрации спектров твердых ВВ изготавливались навески из смеси порошков ВВ и КВг, при этом массовая концентрация ВВ в КВг не превышала 1,0-1,5 %. Навески взвешивались на электронных весах, растирались совместно в агатовой ступке, взвешивалась и прессовалась в таблетку диаметром 10 мм и толщиной порядка 150-200 мкм. Для учета фоновое поглощения изготавливалась аналогичная таблетка из чистого КВг, спектр которой в дальнейшем использовался при обработке спектров исследуемых ВВ в таблетке КВг.

Спектры образцов ВВ в паровой фазе записывались в диапазоне 3500-500 см^{-1} , об-

разцов ВВ в таблетке КВг - в диапазоне 4000-500 см^{-1} . Спектральное разрешение при регистрации спектров паровой фазы ВВ составляло 1,0 см^{-1} , а для ВВ в таблетках КВг – 3,0 см^{-1} .

Метод регистрации субТГц спектров

Для изучения субТГц спектров паров ВВ был использован спектрометр, работающий в режиме фазовой манипуляции воздействующего на пары ВВ излучения. Фазоманипулированный спектрометр (ФМС) [40] основан на эффекте взаимодействия фазоманипулированного излучения с резонансно поглощающими молекулами газа, в результате которого происходит периодический процесс наведения и распада макроскопической поляризации молекул. Возникающие в результате этого переходные сигналы регистрируются и накапливаются в приемной части спектрометра. По величине и форме этих сигналов с высокой точностью производится определение концентрации исследуемых компонент газовой смеси. Блок-схема ФМС представлена на Рисунке 2.



- 1,2 – измерители температуры и давления, соответственно,
 3 – нагреваемый контейнер для твердых образцов ВВ,
 4 – электромагнитные вакуумные клапаны, 5 – теплоизолированный кожух,
 6 – форвакуумный насос, 7 – блок фазовой автоподстройки частоты,
 8 – лампа обратной волны, 9 – детектор, 10 – предусилитель,
 11 – микроволновый генератор, 12 – цифровой синтезатор частоты,
 13 – блок питания, 14 – приемный блок спектрометра,
 15 – встроенный компьютерный модуль, 16 – опорный генератор,
 17 – кварцевый генератор, 18 – плата АЦП/ЦАП, 19 – контроллеры, PCI – шина передачи данных

Рис. 2 – Блок-схема спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего на пары ВВ излучения (115-184 ГГц)

Спектрометр состоит из следующих основных блоков:

- источника излучения, включающего в себя блок лампы обратной волны (ЛОВ) диапазона частот 115-184 ГГц с мощностью излучения 15 мВт, источника питания ЛОВ и блока фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) и модуляции;

- микроволнового синтезатора частоты, объединяющего в себя блок микроволнового генератора, блок цифрового синтезатора частоты (ЦСЧ) и блок кварцевого генератора;

- измерительного тракта, состоящего из измерительной ячейки, измерителей давления и температуры, вакуумных клапанов фирмы "Herion" (Германия) серии 95000 с рабочим диапазоном температур 260-410 К, нагревателя, теплоизолированного кожуха, форвакуумного насоса;

- источников питания процессора, контроллеров, электронных схем и силовых цепей;

- приемника сигналов, состоящего из детектора, предусилителя; блоков АЦП, ЦАП;

- устройства управления, включающего в себя процессор, контроллер шины ISA, контроллер индикатора и пульта, пульт управления, порт ввода-вывода RS232 (RS438), контроллер силовых цепей и измерителя давления.

Система ФАПЧ использовалась для автоматического контроля частоты ЛОВ и фазового сдвига, регистрации во временной области, усреднения и компьютерной обработки спектроскопического переходного сигнала. Одним из наиболее важных преимуществ ФМС являлась возможность кратковременных измерений состава газовых смесей (минимальное время измерений – 1 мкс). В работах [41,42] было продемонстрировано наилучшее приближение к теоретическому пределу чувствительности (при $l=1$ м, $T_{\text{измер}}/N_{\text{точек}}=1$ чувствительность составляла $5 \cdot 10^{-10}$ см⁻¹), высокое частотное и временное разрешение, высокую точность измерений спектроскопических параметров. Точность измерения интенсивности линии поглощения (без предварительной калибровки) была не хуже 5 %, а точность установки частоты составляла 10^{-9} .

Измерительная ячейка представляла собой вакуумированную кварцевую трубу с внутренним диаметром 42 мм и длиной 1 м с окнами из кварца, расположенными перпендикулярно к направлению излучения. В качестве

вакуумных вводов (для откачки ячейки и введения паров исследуемых ВВ) использовались трубы с внутренним диаметром 25 мм, выполненные из кварца и нержавеющей стали с выходом на фланцы стандарта ISO-KF. Нагрев кюветы ($T=380-400$ К) проводился с использованием специального трубчатого нагревателя [43,44]. Измерительный тракт, как и в случае регистрации ИК спектров паров ВВ, был помещен в специально изготовленный теплоизолированный кожух, при этом контейнер с твердым образцами ВВ располагался внутри кожуха и присоединялся к кювете с помощью одного из электромагнитных вакуумных клапанов. Нагревание контейнера ($T=340-360$ К) осуществлялось с помощью магнетрона на частоте 2,4 ГГц при мощности излучения не более 100 Вт. Контроль температуры кюветы и контейнера проводился с помощью терморезисторов NB20K00103KBA фирмы AVX Corporation, прокалиброванных на температурный диапазон 270-410 К.

Методика регистрации масс-спектров

Для уточнения физико-химических процессов, происходящих при нагреве гексогена и тэна, было предпринято их масс-спектрометрическое исследование методом прямого ввода, которые проводили на приборе Polaris-Q, оснащенном приставкой DIP. Использовался вариант кнудсеновской масс-спектрометрии, при которой измерение зависимости интенсивности пиков продуктов испарения от температуры ячейки дает возможность вычислить энтальпию испарения исследуемого вещества [45,46]. В качестве эффузионной камеры использовался стеклянный микротигель. При малой навеске вещества тепловая инерционность системы невелика и практически постоянна во всем используемом диапазоне температур.

Образцы ВВ массой $\approx 0,1$ мг в стеклянном микротигле помещали у входа в ионный объем и нагревали от 320 К со скоростью 10 град/мин до 410 и 463 К для тэна и гексогена, соответственно. Остаточное давление в камере масс-спектрометра составляло $5,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., расход гелия – 0,5 мл/мин, ионизация проводилась методом электронного удара с энергией 70 эВ. Для определения энтальпии процесса измеряли интенсивность пика молекулярного иона при различных температурах, результаты обрабатывали с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$\Delta H/R = \partial \ln(I \cdot T) / \partial (1/T), \quad (1)$$

где I – интенсивность сигнала молекулярного иона (в отн. ед.);

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная;

ΔH – теплота сублимации (испарения), кДж/моль.

При линеаризации уравнения (1) в координатах $\ln(I \cdot T)$ от $1/T$ угол наклона прямой ($\operatorname{tg} \alpha = \Delta H/R$) позволяет определить теплоту сублимации (процесса) вещества.

Методика квантово-химических расчетов

Поиск равновесных геометрических конфигураций молекул ВВ с последующим расчетом частот колебаний в гармоническом приближении проводился в приближении метода теории функционала плотности (ТФП) с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP [47] и двукратно-расщепленного корреляционно-согласованного базиса Даннинга (cc-pvDz) [48]. Для расчетов использовали квантово-химический пакет ORCA [49]. Построение геометрических структур и отнесение частот проводили с помощью программы Chemcraft 1.6.

Результаты и их обсуждение

Некоторые физико-химические свойства ТНТ, гексогена и тэна, значения которых частично взяты из работ [29,30,33,34,50-54], представлены в Таблице 1.

Согласно результатам нейтронографических исследований [55], для молекулы ТНТ в зависимости от характера деформации кольца за счет внутренних вращений нитро- и метильных групп могут быть реализованы две независимые геометрические структуры с симметрией C_s и C_1 . Оба конформера характеризуются 57 нормальными колебаниями, из которых 18 колебаний имеют симметрию A_1 , 8 колебаний – симметрию A_2 , 13 колебаний – симметрию B_1 и 18 колебаний – симметрию B_2 . Все колебания активны в спектре КР, тогда как в ИК спектре активны только колебания с симметрией A_1 , B_1 и B_2 .

Шестичленное кольцо молекулы гексогена имеет конфигурацию «кресла» с двумя

связями N-NO₂, почти параллельными друг другу и приблизительно перпендикулярными средней плоскости атомов кольца [56]. Третья связь N-NO₂ находится в указанной плоскости. Авторами работы [57] было проведено сравнительное изучение гексогена в газовой фазе, в растворах ацетонитрила, ДМСО, ацетона, а также в твердой фазе. Было показано, что в газовой и жидкой фазах эта молекула имеет симметрию C_{3v} , а переход в твердую фазу сопровождается изменением симметрии до C_s .

Молекула гексогена имеет 57 фундаментальных колебаний, включая 26 плоских и 31 неплоских колебаний с симметрией A' и A'' , соответственно. Все колебания активны как в ИК спектре, так и в спектре КР.

Особенность строения молекулы тэна заключается в том, что центральный атом углерода C_1 связан с четырьмя идентичными группами CH₂ONO₂ [56]. Молекула имеет основную конформацию S_4 , которая характеризуется 81 фундаментальным колебанием с симметрией A , B и E , при этом 20 колебаний с симметрией A неактивны в ИК спектре, а 20 колебаний с симметрией E – двукратно вырождены.

ИК – спектроскопия паров ТНТ, гексогена и тэна

ИК – спектры поглощения многих ВВ в твердой фазе известны достаточно давно [58]. Спектры паров ВВ изучены в существенно меньшей степени. Так, в работе [59] получены спектры поглощения паров ТНТ, гексогена и тэна с очень низким (16 см^{-1}) разрешением. Авторами [60] изучены спектры ИК поглощения изотопических аналогов молекул ТНТ (²H и ¹⁵N) в твердой и паровой фазах.

Вид ИК спектров паров ТНТ ($T=358 \text{ К}$), гексогена ($T=370 \text{ К}$) и тэна ($T=340 \text{ К}$) в диапазоне $3500\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ представлены на Рисунке 3. Значения теоретических ($\nu_{\text{теор}}$) и экспериментально наблюдаемых ($\nu_{\text{эксп}}$) колебательных частот для молекул ТНТ, гексогена и тэна, а также их отнесение приведены в Таблицах 2-4. Здесь же для сравнения представлены экспериментальные и теоретические значения колебательных частот ТНТ, гексогена и тэна в паровой и кристаллической фазах, полученные авторами [59-65].

Таблица 1 – Некоторые физико-химические свойства 2,4,6-тринитротолуола, гексогена и тэна

Параметр	Тринитротолуол	Гексоген	ТЭН
Формула	$C_7H_5N_3O_6$	$C_3H_6N_6O_6$	$C_5H_8N_4O_{12}$
Молекулярный вес	227,1	222,1	316,1
Кислородный баланс, %	-74,0	-21,6	-10,13
Кристаллическая форма	Моноклинная $P2_1/a$ (100 К) $a=14,9113 \text{ \AA}$, $b=6,0340 \text{ \AA}$, $c=20,8815 \text{ \AA}$, $\beta = 110,37^\circ$, $Z=8$ Орторомбическая $Pca2_1$ $a=14,910 \text{ \AA}$, $b=6,031 \text{ \AA}$, $c=19,680 \text{ \AA}$, $Z=8$	Орторомбическая $Pbca$ $a=13,182 \text{ \AA}$, $b=11,574 \text{ \AA}$, $c=10,709 \text{ \AA}$, $Z=8$	Тетрагональная $P42_1c$ ($\leq 403 \text{ К}$) $a=b=9,378 \text{ \AA}$, $c=6,708 \text{ \AA}$, $Z=2$. Орторомбическая $Pcnb$ ($\geq 403 \text{ К}$) $a=13,29 \text{ \AA}$, $b=13,49 \text{ \AA}$, $c=6,83 \text{ \AA}$, $Z=4$
Плотность, г/см ³	1,654	1,816	1,760
Давление насыщенных паров, мм рт.ст. (ppb) *	$1,49 \cdot 10^{-6}$ (4,6) T=293 К $5,50 \cdot 10^{-5}$ (72,3) T=313 К $6,19 \cdot 10^{-4}$ (813,8) T=333 К	$1,95 \cdot 10^{-9}$ ($2,6 \cdot 10^{-3}$) T=293 К $5,02 \cdot 10^{-8}$ ($6,6 \cdot 10^{-2}$) T=313 К $8,76 \cdot 10^{-7}$ (1,2) T=333 К	$8,25 \cdot 10^{-4}$ T=370 К
Температура плавления, К	353,8	479	414,3
Температура разложения, К	526,0	486,0	421,0
Температура вспышки, К	573,0	533,0	475,0
Энтальпия образования, кДж/кг	-261,5	+318	-1683
Теплота взрыва, кДж/кг	4228,5	5441,6	5725,4
Скорость детонации, м/с	7000 при $\rho = 1.62 \text{ г/см}^3$	8850 при $\rho = 1.8 \text{ г/см}^3$	7900 при $\rho = 1.62 \text{ г/см}^3$

Примечание. * В скобках приведены значения давления насыщенных паров в единицах ppb (part per billion), млрд⁻¹.

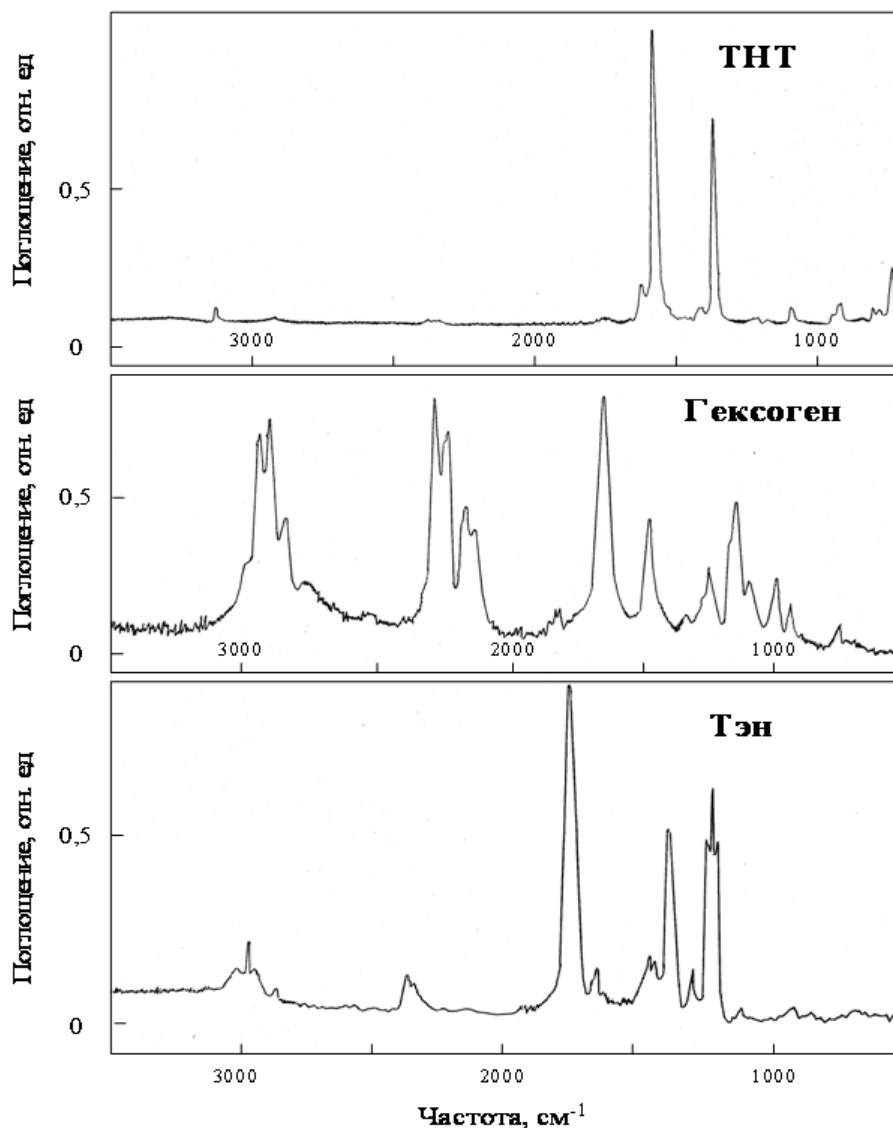


Рис. 3 – ИК Фурье спектры паров ТНТ ($T=358$ К), гексогена ($T=370$ К) и тэна ($T=340$ К) в диапазоне $3500\text{--}500\text{ см}^{-1}$

Для отнесения частот в спектрах использовались результаты наших теоретических расчетов ($\nu_{\text{теор}}$), а также результаты расчетов, взятых из работ [63,64,66,67]. Структуры молекул ТНТ, гексогена и тэна, полученные путем квантово-химических расчетов, представлены на Рисунке 4. Следует отметить, что значения частот колебаний ТНТ, гексогена и тэна, полученные ранее разными авторами (см, например, [62–64,66,67]) путем расчетов на основе ТФП с гибридными функционалами B3LYP и B3PW91 и базисными наборами Попла, близки. Они, как правило, несколько выше соответствующих экспериментальных значений для газовой фазы. В то же время отнесение

колебательных частот противоречивы, особенно в области выше 1000 см^{-1} (см. [66,67]). Результаты наших расчетов частот и интенсивностей колебательных полос, выполненных с использованием функционала B3LYP и корреляционно-согласованного базисного набора Даннинга cc-pvDz близки к соответствующим значениям, рассчитанным в [63,64,66], но более точно описывают эксперимент.

В качестве примера на Рисунке 5 приведены теоретический и экспериментальный спектры паров ТНТ, полученные в настоящей работе. Для сравнения в верхней части Рисунка 5 приведены результаты расчетов [64].

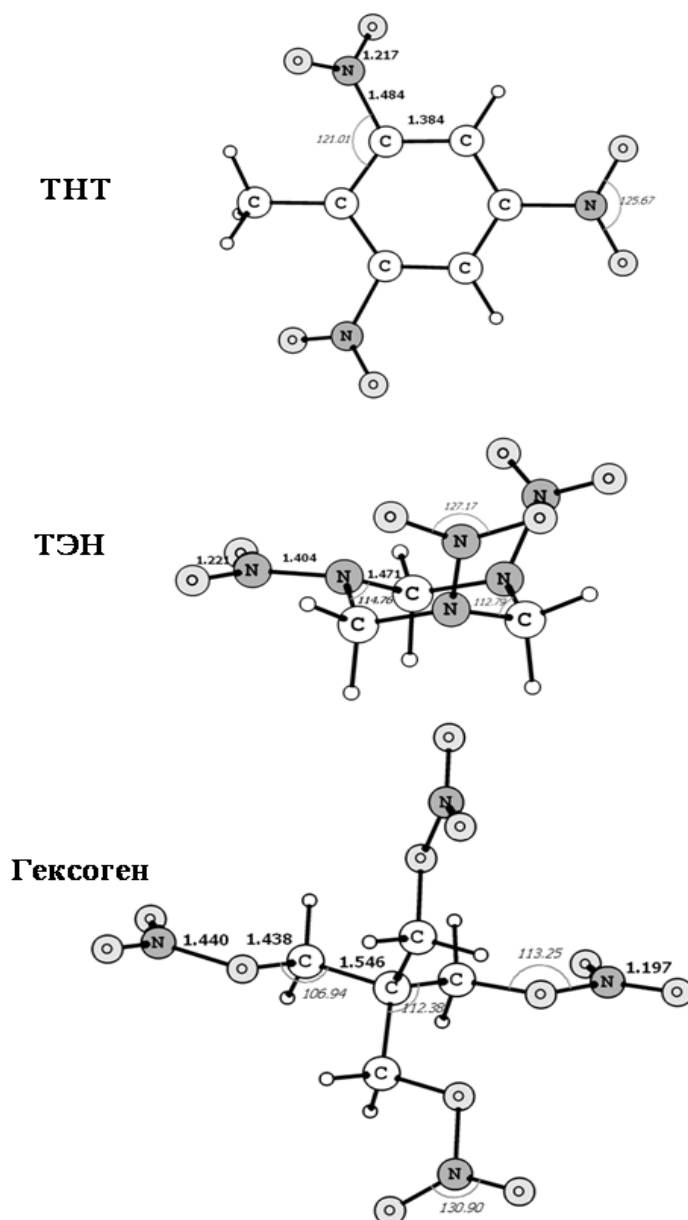


Рис. 4 – Структуры молекул ТНТ, гексогена и тэна, рассчитанные на основе теории функционала плотности

Здесь необходимо отметить, что интенсивности полос поглощения в спектрах достаточно точно могут быть оценены из квантово-химических расчетов сил осцилляторов [68]. Однако для этого необходимо проводить моделирование ширины линий, учитывать наложение близко лежащих полос, отвечающих различным переходам, что характерно для всех полученных спектров (см. Таблицы 2-4). Поскольку получение теоретических спектров, представляющих собой отдельную задачу [69], выходит в рамки настоящей работы, на Рисунок

5 интенсивности ИК спектров приведены в относительных единицах.

Отнесение частот в спектрах ТНТ, гексогена и тэна, в целом согласуется с отнесением авторов [63,64,66]. В то же время отнесение, выполненное в данной работе, учитывает практически все типы колебаний молекул ТНТ, гексогена и тэна, в т.ч. колебания скелета или остова, сложные колебания фрагментов, смешанные по форме колебания и др., попадающих в диапазон 3500-500 см⁻¹.

Из данных Таблицы 2 и Рисунка 3 видно, что наиболее интенсивные полосы ИК погло-

щения паров ТНТ с частотами вблизи 1350 и 1530 см^{-1} , относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группы NO_2 . Полосы в области 3 и 9-12 $\mu\text{м}$ (почему не см^{-1}), обладающие заметно меньшей интен-

сивностью, характеризуют различные колебания С-Н связей и кольца, включая целый набор (изгибные, маятниковые, крутильные, ножничные и др.) колебаний, характерных для ароматических органических соединений [70].

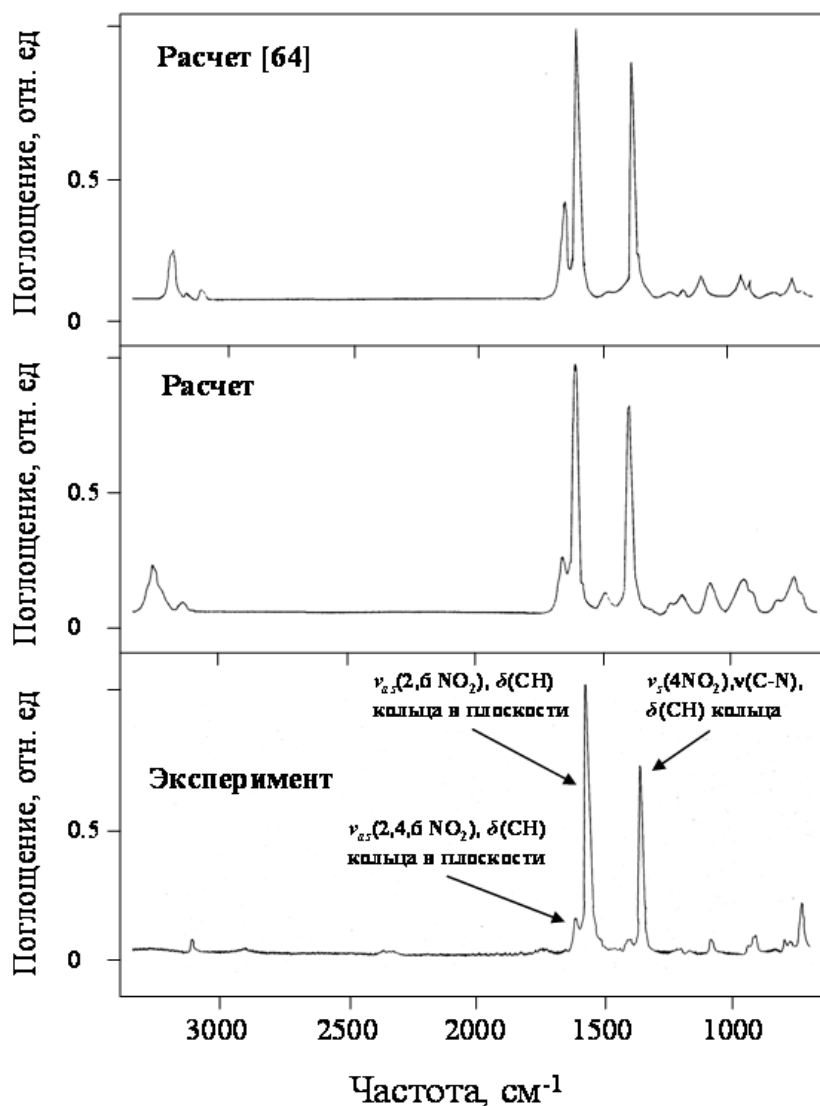


Рис. 5 – Теоретические и экспериментальный ИК спектры паров ТНТ (симметрия C_{8v}) в диапазоне 3500-500 см^{-1}

Из приведенных данных по спектрам паров гексогена следует, что в отличие от результатов работ [59,65], в полученных нами ИК спектрах наблюдается целый ряд полос, относящихся к различным колебаниям молекулы гексогена.

Из данных Таблицы 3 и Рисунка 3 следует, что в отличие от ИК спектров твердой фазы, спектр паров гексогена имеет ряд характерных особенностей.

Так, полосы валентных колебаний связей С-Н в области 2800-3200 см^{-1} сравнимы по интенсивности с полосами вблизи 1270 и 1600 см^{-1} валентных колебаний группы NO_2 . Кроме того, в спектре присутствуют полосы в области 1700-1800 см^{-1} , а также группа полос в диапазоне 2200-2400 см^{-1} , интенсивность которых более чем в два раза превышает соответствующую величину для наиболее сильных полос NO_2 .

Таблица 2. Теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) и экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) колебательные частоты и их отнесение для молекул ТНТ в газовой и твердых фазах

$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$ [64]	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} (\text{ТВ}), \text{см}^{-1}$ [61]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{ТВ}), \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}), \text{см}^{-1}$ [60]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}), \text{см}^{-1}$ [59,65]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}), \text{см}^{-1}$	Отнесение
705	715	705 ср, пл	703 ср, пл	705		711,8 пл	ρ 4C-N, CH кольца вне плоскости
729	726	719 с	719 с	721		725,5 сл	ρ 2,4,6 C-N, CH кольца вне плоскости
785	779					790,3 сл	w 2,6 NO ₂ , CH кольца вне плоскости
806		793 ср	794 сл	792		798,1 пл	δ_q CH кольца в плоскости, ν C-CH ₃
844	816					827,4 сл	δ_q 2,4,6 NO ₂ в плоскости
918	885 917	908 ср	907 ср	907		908,1 сл	w CH в плоскости, δ_q 2,6 NO ₂ в плоскости, ν C-N
940	933	939 сл	939 сл	938		935,1 сл	ρ CH кольца вне плоскости
1047	1054	1026 о.сл	1049 о.сл	1028		1038,9 пл	w CH кольца в плоскости, δ CH ₃
1097		1087 сл	1088 сл	1075	1080	1081,5 сл	δ_q CH кольца в плоскости
1179	1145 1156	1171 о.сл	1170 сл			1168,3 о.сл	ρ C-C, CH кольца в плоскости, ν 2,4,6 CN, C-CH ₃
1220			1223 сл	1217		1216,9 пл	w CH кольца в плоскости
1370	1346 1352	1354 о.с	1354 о.с	1352	1349	1350,4 с	ν_s 4NO ₂ , C-N, δ CH кольца в плоскости
1419	1427	1405 ср	1405 ср, пл		1402	1394,6 сл	ν_s CH ₃ (зонтичное)
1421	1437	1437 сл	1439 сл, пл	1437		1436,7 о.сл	ν C-C кольца, ρ CH кольца в плоскости
1475		1465 сл	1465 сл, пл	1457		1464,9 о.сл	ν C-C кольца, δ_q CH кольца в плоскости
1498			1503 ср, пл	1508		1510,3 пл	w CH ₃
1602	1565 1582	1540 о.с	1544 о.с	1539	1559	1560,5 о.с	ν_{as} 2,6 NO ₂ , δ CH кольца в плоскости
1603	1599 1600 1627	1603 ср, пл	1602 ср, пл		1606	1609,6 ср	ν_{as} 2,4,6 NO ₂ , δ CH кольца в плоскости
1646		1618 ср,пл	1617 ср	1617			ν_{as} 4 NO ₂
	3034	2846 сл	2871 сл, пл			2860,0 пл	ν_{as} C-H (CH ₃)
		2918 сл	2922 сл,		2898	2900,1 сл	ν_{as} C-H (CH ₃)
3064	3112	3057 сл	3056 сл, пл			3022,4 о.сл	ν_s C-H кольца
3128	3159	3097 сл	3097 ср		3107	3108,5 сл	ν_{as} C-H кольца

Примечания. Применяются следующие обозначения: ν – валентное, δ – деформационное, w – изгибное, ρ – маятниковое, q – ножничное, s – симметричное, as – антисимметричное колебания, о.с - очень сильная, с - сильная, ср - средняя, сл - слабая, о.сл - очень слабая полоса, пл – плечо. При расчете $\nu_{\text{теор}}$ использовали масштабирующий коэффициент, равный 0.97.

Таблица 3 – Теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) и экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) колебательные частоты и их отнесение для молекул гексогена в твердой и газовой фазах

$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$ [66]	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} (\text{ТВ}),$ см^{-1} [62]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{ТВ}),$ см^{-1}	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}),$ см^{-1} [59,65]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}),$ см^{-1}	Отнесение
903	920	908	925 о.с		931,5	ν кольца + ν N-C
943	943 952	944	946 ср, пл		967,2	ν кольца, ν N-NO ₂ , ρ CH ₂
1003	1019	1016	1019 сл, пл		1033,3	ν_s NNO ₂ (акс) + ρ CH ₂ (эква) вне плоскости
1027	1035	1037	1039 с		1065,8 пл	ρ CH ₂ (акс+эква) вне плоскости
					1076,1	
					1084,6 пл	
1216	1230	1216	1218 ср, пл		1216,2	ν NNO ₂ (акс+эква), τ CH ₂ , ω CH ₂ вне плоскости
1248	1247	1232	1234 ср, пл		1225,3 пл	ν_s N-C-N, τ CH ₂ , ν CN
1279	1260	1265	1269 о.с	1272	1277,5	ρ CH ₂ (акс) вне плоскости,
1282	1273				1289,0 пл	ν_{as} NO ₂ (акс) + ρ CH ₂ (акс) вне плоскости
1319	1301 1305	1307	1311 ср		1310,2 пл	ρ CH ₂ (акс+эква) вне плоскости
1343	1334	1348	1351 сл			ρ CH ₂ (эква) вне плоскости
1385	1363 1368	1386	1390 с			ρ CH ₂ (акс+эква) вне плоскости
1399	1399 1408	1421	1424 сл, пл			ρ CH ₂ (эква) вне плоскости
1445	1441	1430	1437 сл, пл			ρ CH ₂ (акс) в плоскости
1472	1471	1457	1459 с		1456,7	ρ CH ₂ (эква) в плоскости
1594		1527	1532 с			ν_{as} NO ₂ (эква)
1618	1672 1693	1567	1574 с, пл			ν_{as} NO ₂ (акс), ρ CH ₂
1636	1712	1589	1593 о.с	1602	1605,9	ν_{as} NO ₂ (акс)
2894			2852 сл			ν_{as} CH ₂ (эква)
2953			2923 сл		2937,0	ν_{as} CH ₂ (акс)
	3010 3012				2968,1	ν_s CH ₂ , ν_{as} CH ₂
3065	3083	3064	3065 ср, пл			ν_{as} CH ₂ (эква)
3071		3072	3075 ср			ν_{as} CH ₂ (акс)

Примечания. См. примечание к Табл.2; акс - аксиальная, эква – экваториальная мода.

Таблица 4 – Теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) и экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) колебательные частоты и их отнесение для молекул тэна в твердой и газовой фазах

$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$ [63]	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} (\text{ТВ}),$ см^{-1} [62]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{ТВ}),$ см^{-1}	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}),$ см^{-1} [59,65]	$\nu_{\text{эксп}} (\text{газ}),$ см^{-1}	Отнесение
453	483	460 сл				$\delta \text{ CCC} + \nu \text{ ON} + \rho \text{ NO}_2$
617	618	618 сл				$\text{C}_5 (\text{скелет}) + \rho \text{ ONO}_2$
623	636	624 ср	621 ср			$\delta \text{ CCC} + \rho \text{ ONO}_2 + \text{C}_5 (\text{скелет}) + w \text{ OCC}$
710	713	704 с	703 с			$\nu \text{ ON} + \delta \text{ CCC} + \nu_{as} \text{ ONO}_2$
753	743	746 ср	754 с, пл			$+ \delta \text{ CCC} + \text{C}_5 (\text{скелет})$
760	761 763	755 с				$\delta_u \text{ ONO}_2 + \delta \text{ CCC}$
855	849 850	852 с	848 с, пл		846,1 пл	$\nu \text{ ON}$
860	880	869 с	868 с, пл		881,6	$\nu \text{ ON} + \text{C}_5 (\text{скелет}) + \nu \text{ ONO}_2 + \delta \text{ NO}_2$
952	954	939 сл	939 ср, пл			$r \text{ CH}_2 + \delta \text{ CCC}$
1038	1031 1043	1003 ср	1002 ср			$\nu \text{ CO} + \delta \text{ CCC} + \delta \text{ CH}_2,$
1074	1063 1080	1038 ср	1037 ср			$\text{C}_5 (\text{скелет}) + \rho \text{ NO}_2 + \nu \text{ CO}$
1212	1212	1193 сл	1193 сл, пл			$\delta \text{ CCC} + \rho \text{ CH}_2$
1295	1280	1257 о.сл				$w \text{ CH}_2 + \text{C}_5 (\text{скелет})$
1319	1312 1324	1272 о.с	1270 с, пл			$+ \text{C}_5 (\text{скелет}) + \rho \text{ ONO}_2$
1336	1332	1285 о.с	1285 о.с, пл	1279	1274,7	$\nu_s \text{ NO}_2 + w + \text{C}_5 (\text{скелет})$
1352	1385	1306 ср	1306 ср, пл			$\nu \text{ NO}_2 + w \text{ CH} + \text{C}_5 (\text{скелет})?$ $\rho \text{ CH}_2 + \text{C}_5 (\text{скелет}) + \rho \text{ NO}_2?$
1417	1385	1387 ср				$w \text{ CH}_2$
1422		1396 ср	1396 ср			$\rho \text{ CH}_2 + \delta \text{ CCC} (\delta_q \text{ CH}_2)$
	1488		1474 ср			$\delta_q \text{ CH}_2$
1536	1493	1509 о.сл	1509 сл, пл			$\delta_q \text{ CH}_2$
1776	1777	1648 о.с	1644 о.с	1626	1634,4 пл	$\nu_{as} \text{ NO}_2$
1778	1780 1783	1661 с				$\nu_{as} \text{ NO}_2$
3105		2916 сл	2909 ср		2905,0	$\nu_s \text{ CH}_2$
3161	3054	2985 о.сл	2985 ср			$\nu_{as} \text{ CH}_2$
3163	3152	3023 сл	3024 ср			$\nu_{as} \text{ CH}_2$

Примечание. См примечания к Табл.2; г – крутильное, u – зонтичное колебания

Однако геометрическая структура [71], результаты наших теоретических расчетов и расчетов [66], данные по колебательным спектрам твердого гексогена [72,73] свидетельствуют о том, что в этой молекуле отсутствуют колебания, к которым можно отнести перечисленные выше полосы поглощения. Отметим, что полосы в этих диапазонах наблюдались также в [59,65], однако их присутствие в ИК спектре авторами практически никак не было прокомментировано.

По литературным данным [74] термическое разложение гексогена, которое начинается с отщепления NO_2 , быстро приводит к стабильным продуктам превращения: N_2O и CH_2O . Хотя скорость термического разложения гексогена при $T=370$ К невелика, из-за

значительного времени прогрева контейнера количество образовавшихся продуктов может быть сравнимо с содержанием гексогена в паровой фазе. Для выяснения этого вопроса с помощью Фурье спектрометра IFS-66v/S (Bruker) были специально записаны ИК спектры, N_2O и CH_2O и паров ацетона с разрешением $0,25 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 6). Отметим, что молекулы ацетона в парах гексогена могут присутствовать в качестве примеси, оставшейся при очистке путем перекристаллизации. При этом примесь ацетона в гексогене может находиться в капсулированном виде и выделяться при частичной деградации его кристаллической структуры при повышенных температурах.

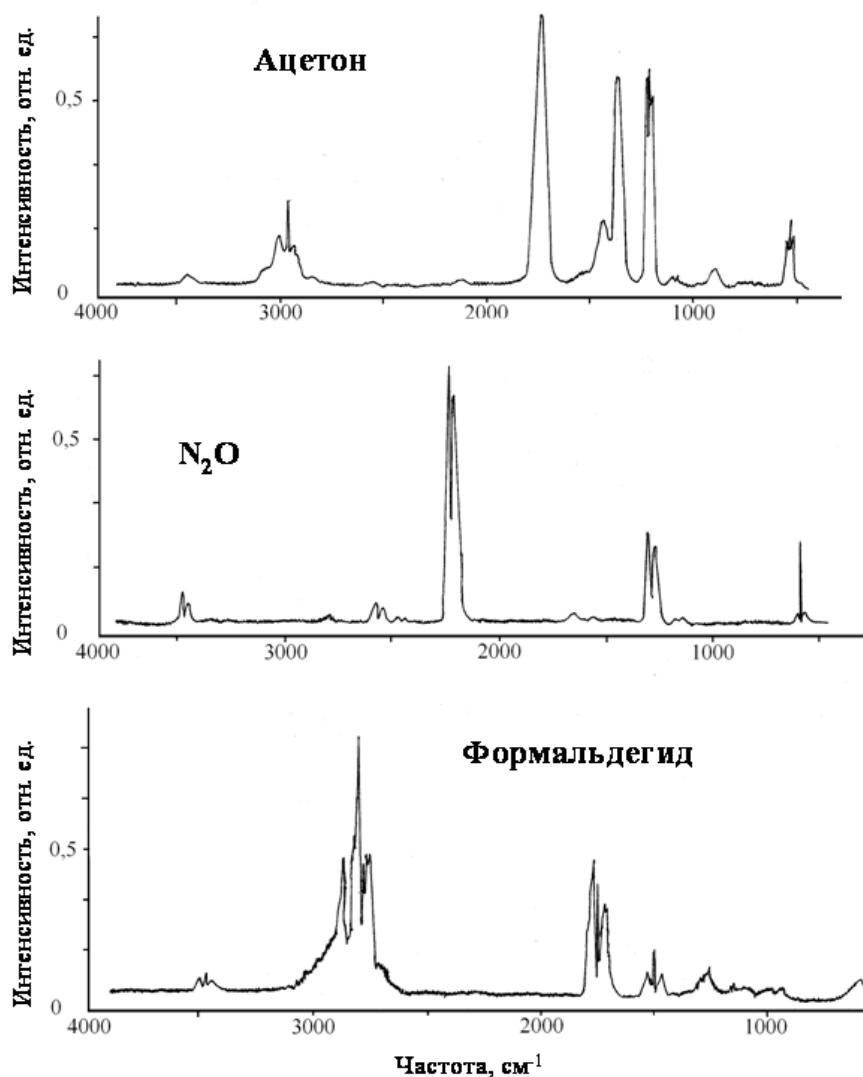


Рис. 6 – ИК Фурье спектры паров ацетона, N_2O и формальдегида ($T=295$ К) в диапазоне $4000\text{--}500 \text{ см}^{-1}$

Из приведенных на Рисунке 6 спектров видно, что в спектре паров ацетона наибольшей интенсивностью обладает полоса вблизи 1730 см^{-1} , отвечающая колебанию карбонильной группы [70]. Достаточно интенсивные полосы в области $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ относятся к симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям CH_3 – группы и могут обладать большей интенсивностью, нежели полосы валентных колебаний метильной группы в диапазоне $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. В спектре молекулы N_2O наибольшую интенсивность имеет полоса колебания $\nu_1=2240\text{ см}^{-1}$, в то время как полосы остальных двух колебаний ν_2 и ν_3 с частотами вблизи 590 и 1300 см^{-1} , соответственно, обладают заметно меньшей интенсивностью [75]. В спектре молекулы формальдегида наибольшую интенсивность имеют валентные колебания группы CH_2 , а также валентное колебание связи $\text{C}=\text{O}$ [70], характеризующиеся полосами поглощения в области $2800\text{--}3100$ и $1710\text{--}1770\text{ см}^{-1}$, соответственно.

Сравнительный анализ параметров полос в спектрах, приведенных на Рисунках 3 и 6, позволяет сделать вывод, что в парах гексогена при $T=370\text{ К}$ в заметных количествах присутствуют продукты его разложения: оксиды азота, формальдегид, а также пары ацетона.

Анализ полученного нами ИК спектра паров тэна (Таблица 4, Рисунок 3) позволил сделать вывод, что хотя температура ($T=345\text{ К}$) была заметно ниже температуры интенсивного термического разложения тэна, в спектрах, по видимому, в основном наблюдаются продукты его распада. Этот вывод основан на нескольких фактах. Во-первых, если в случае гексогена прослеживаются общие аналогии со спектрами твердой фазы, то в случае тэна таковые практически не наблюдаются. Во-вторых, наблюдаемые частоты наиболее интенсивных полос заметно (на несколько десятков см^{-1}), отличаются от значений соответствующих частот, известных для тэна из литературы [59,65]. Так, в полученном нами спектре наиболее интенсивными являются полосы с частотами 1370 и 1740 см^{-1} .

Наиболее интенсивные полосы, отнесенные к валентным колебаниям NO_2 (Таблица 4), расположены в спектре кристаллического тэна вблизи 1280 и 1620 см^{-1} . В полученном нами спектре паров тэна указанные колебания наблюдаются в виде относительно слабых полос $1274,7$ и $1634,4\text{ см}^{-1}$. Кроме этих полос

нами были зафиксированы слабые полосы с частотами $846,1$ и $881,6$, а также $2905,0\text{ см}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{N}$ и антисимметричному валентному колебанию группы CH_2 , соответственно.

Аналогичная ситуация наблюдалась в [59,65], причем авторами этой работы, как и в случае гексогена, были зафиксированы всего две полосы с частотами 1279 и 1626 см^{-1} , а наличие «лишних» полос не комментировалось.

Данные по термическому разложению тэна [74] указывают, что первой стадией процесса является отщепление NO_2 , однако полосы характерные для него в спектре отсутствуют. Продуктами дальнейшего разложения являются альдегиды и продукты глубокого окисления [76]. Авторами [77] был обнаружен среди продуктов разложения тэна в значительном количестве формальдегид. На наличие формальдегида на Рисунке 3 указывают полосы вблизи 1740 и $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Однако учитывая, что в спектре чистого CH_2O соотношение интенсивностей этих полос сравнимо (Рисунок 6), его количество может быть небольшим. Более вероятным является отнесение полос с частотами 1370 и 1740 см^{-1} в спектре паров тэна соответственно к деформационным колебаниям CH_3 – группы и колебанию карбонильной группы молекулы ацетона, наличие следов которого, как и в случае гексогена, связано с процессом дополнительной очистки тэна путем перекристаллизации.

Нами была предпринята попытка оценки величин сечений и коэффициентов поглощения для наиболее интенсивных колебательных полос ТНТ, гексогена и тэна, отвечающих валентным колебаниям нитрогруппы. Для этого специально регистрировались ИК Фурье спектры паров этих ВВ при разных температурах в диапазонах $T=340\text{--}365\text{ К}$ (ТНТ), $T=355\text{--}380\text{ К}$ (гексоген) и $T=330\text{--}350\text{ К}$ (тэн). Значения коэффициентов и сечений поглощения приведены в Таблице 5. Здесь же для сравнения представлены величины сечений поглощения для ТНТ, гексогена и тэна, полученные в [59,65].

Из данных Таблицы 5 следует, что значения сечений поглощения для ТНТ и гексогена, полученные нами и авторами [59,65], достаточно близки, тогда как в случае тэна они различаются.

Таблица 5 – Значения коэффициентов и сечений поглощения для некоторых колебательных полос в спектрах ТНТ, гексогена и тэна

ВВ	Частота, см ⁻¹	Сечение поглощения, см ² ·10 ⁻¹⁸		Коэффициент поглощения, см ⁻¹
		Данные [59,65]	Наши данные	
ТНТ	1350	0.802±0.367	0,71±0,30	(4,9±0,4)·10 ⁻⁴
	1560	1.15±0.43	0,93±0,30	(6,8±0,4)·10 ⁻⁴
Гексоген	1277	1.28±0.40	1,01±0,30	(7,7±0,3)·10 ⁻⁴
	1606	1.30±0.40	1,34±0,30	(8,4±0,4)·10 ⁻⁴
Тэн	1275	0.0664±0.0176	0,14±0,02	(6,7±0,7)·10 ⁻⁷
	1626	0.0236±0.0050	-	-

На наш взгляд, это различие связано как с неточностью определения авторами [59,65] концентрации паров тэна в измерительном объеме, так и с неконтролируемыми процессами его интенсивного термического разложения в период регистрации ИК спектров в условиях эксперимента при температуре, близкой к $T_{\text{разл}}$.

СубТГц спектроскопия паров гексогена и тэна

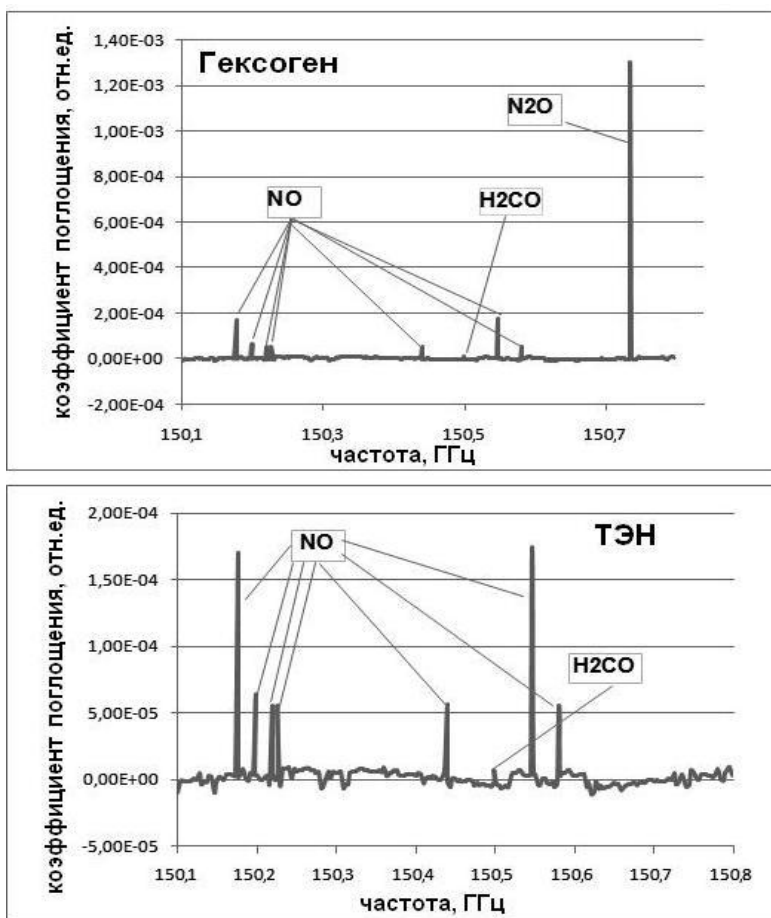
С целью идентификации возможных продуктов разложения гексогена и тэна были

исследованы субТГц спектры паров этих ВВ в диапазоне 115-178 ГГц (Рисунок 7).

Использование указанной спектральной области связано с двумя обстоятельствами:

во-первых, именно в этом диапазоне спектрометр имеет максимальную чувствительность [8,40,41];

во-вторых, упрощается идентификация веществ, т.к. субТГц спектры большинства газов хорошо изучены [78].

Рис. 7 – Участок субТГц спектров паров гексогена ($T=367$ К) и тэна ($T=338$ К) вблизи 150 ГГц

Полученные субТГц спектры указывают на наличие формальдегида в парах гексогена и тэна. Кроме формальдегида, в спектрах были обнаружены молекулы NO и N₂O, а также следы ацетона. На наш взгляд, оксиды азота не являются первичными продуктами распада этих ВВ, а таковым является NO₂. Будучи чрезвычайно сильным окислителем, NO₂ вступает в реакцию с молекулами ВВ и продуктами их распада, в результате чего в спектрах наблюдаются химически менее активные продукты этих реакций - NO и N₂O. Наличие молекул ацетона в парах гексогена и тэна, зарегистрированное нами вблизи 132 ГГц, связано с причинами, указанными выше.

Масс-спектрометрия паров гексогена и тэна

При исследовании масс-спектра тэна было обнаружено, что зависимость полного ионного тока от температуры имеет нелинейный характер: наблюдается его возрастание до T=378-383 К. При T≥383 К величина ионного тока начинает падать из-за быстрого уменьшения количества вещества в пробе. Вид масс-спектра тэна представлен на Рисунке 8. Видно, что наибольшей интенсивностью в масс-спектре тэна обладает пик с m/z 30, который можно отнести к NO или CH₂O, а также пик с m/z 46, соответствующий NO₂.

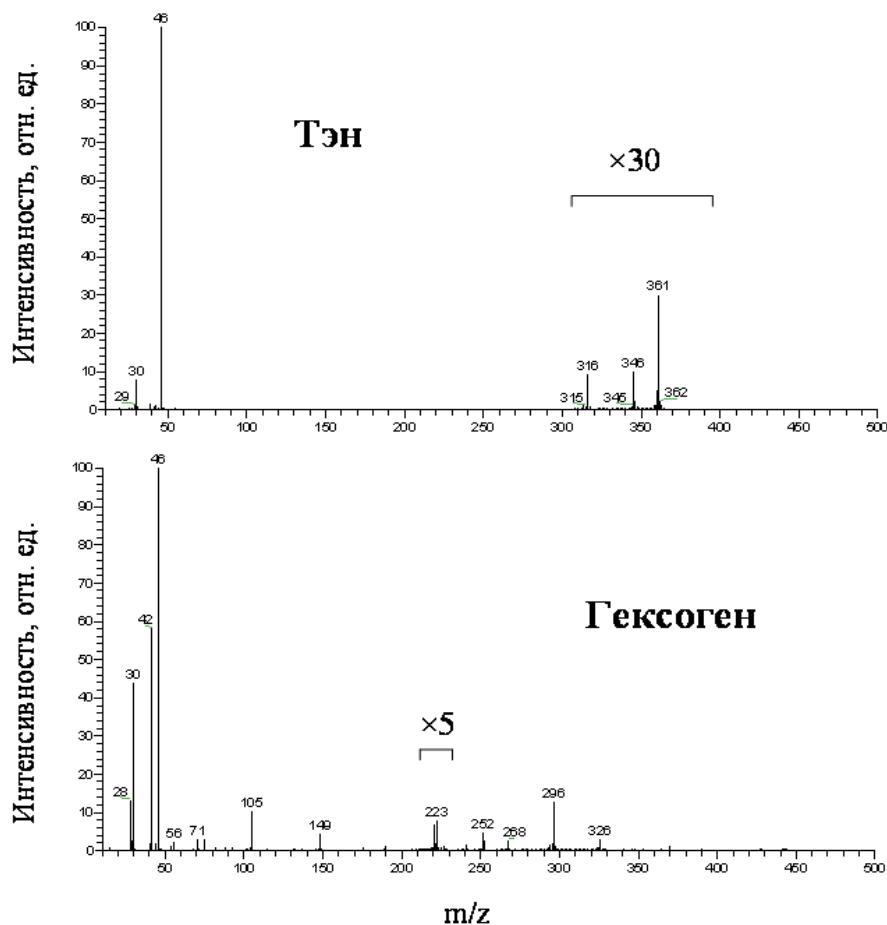
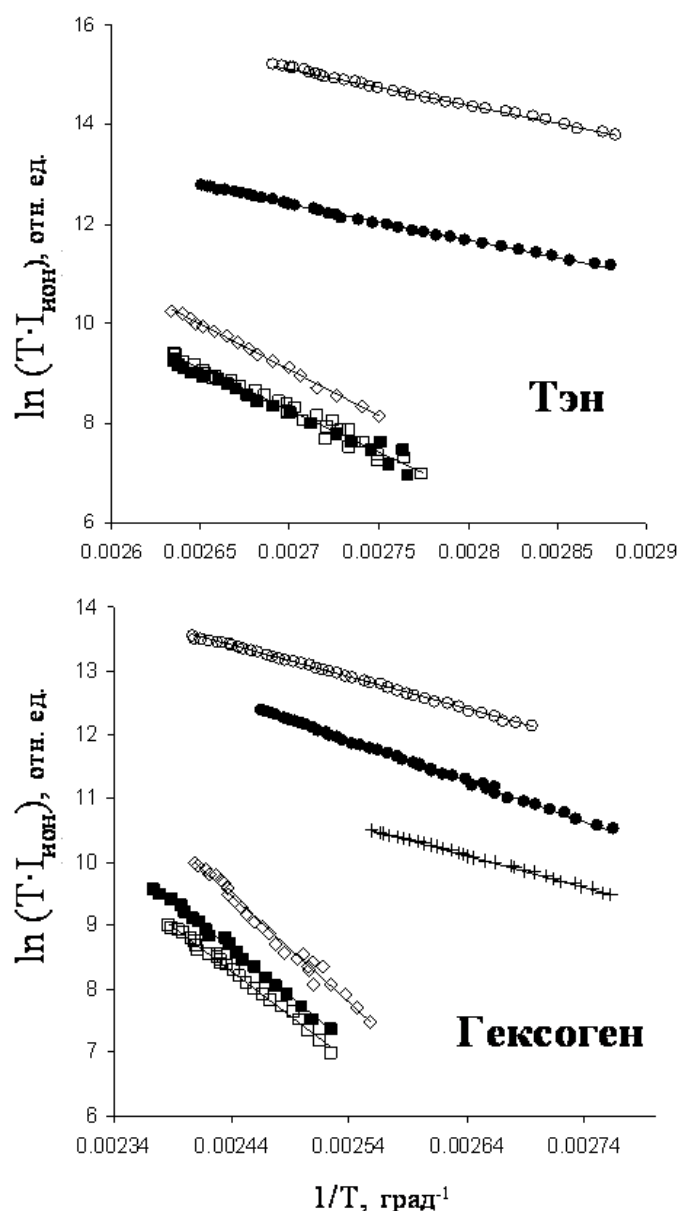


Рис. 8 – Масс-спектры образцов тэна и гексогена

Наличие пика с m/z 29 указывает на присутствие фрагмента СНО. Кроме перечисленных пиков наблюдаются пики молекулярного иона тэна с m/z 316 и ионов с m/z 346 и 361, соответствующие аддуктам [M+30]⁺ и [M+45]⁺. Отметим, что ионы с массами 30 и 46 могут относиться как к индивидуальным

соединениям, так и образовываться в результате фрагментации молекулы тэна при электронном ударе. Для выяснения этого вопроса были проанализированы зависимости интенсивности сигналов от температуры (Рисунок 9).



● - 30, ○ - 46, □ - 316, ■ - 345 и ◇ - 361 (тэн),
 ● - 30, + - 44, ○ - 46, □ - 221, ◇ - 251 и ■ - 268 (гексоген)

Рис. 9 – Зависимости величины ионного тока ($I_{\text{ион}}$) от температуры, измеренного по ионам с m/z

Принимая, что интенсивность молекулярного иона тэна зависит только от давления его паров, согласно методикам [45,46] и с использованием уравнения (1) нами была рассчитана энтальпия испарения, которая составила 130,4 кДж/моль. Анализ зависимостей интенсивности ионов с m/z 30 и 46 от температуры приводит к величине 60,0 кДж/моль, что близко к значению энергии активации термического распада тэна (62,8 кДж/моль) [79], измеренной в температурном

интервале 313-363 К хемолуминесцентным методом. Согласно [80] основными газообразными продуктами разложения тэна в температурном интервале 363-408 К являются NO_2 , NO и CH_2O . Присутствие последнего подтверждается наличием в полученных спектрах иона с массой 29, соответствующей структуре дочернего иона CHO , образующегося при фрагментации CH_2O .

Для гексогена зависимость полного ионного тока от температуры имеет анало-

гичный тэну нелинейный характер, т.е. имеет место его возрастание до температуры 413 К и уменьшение при дальнейшем повышении температуры. Из масс-спектра гексогена (Рисунок 8) видно, что ионы с m/z 221, 223, 251, 268 и 296 следует отнести к молекулярному иону гексогена ($M-1$, $M+1$) и его аддуктам с частицами присутствующими в системе $[M+29]^+$, $[M+46]^+$ и $[M+74]^+$, соответственно. Энергия активации процесса, рассчитанная по данным на Рисунке 9, составила $132,9 \pm 11,0$ кДж/моль. Эта величина хорошо согласуется с энтальпией сублимации гексогена - 130,1 кДж/моль [81].

Наличие пика с m/z 29, как и в случае тэна, указывает на вероятное присутствие формальдегида. Ионы с m/z 30, 44 и 46 можно отнести к газообразным продуктам разложения гексогена, что подтверждает рассчитанная по ним (Рисунок 9) величина энергии активации - $44,4 \pm 5,7$ кДж/моль. Ионы с m/z 75, 105 и 149, по-видимому, образуются в результате фрагментации молекулы гексогена при электронном ударе.

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что в условиях масс-спектрометрических экспериментов в температурном интервале 343-373 в газовой фазе присутствуют пары тэна, ацетона, NO_2 (до 90 %), NO и формальдегид.

Заключение

Проведенный цикл исследований показал, что в ИК спектрах газовой фазы гексогена и тэна присутствуют интенсивные полосы продуктов их разложения. Можно утверждать, что дополнительными газообразными компонентами, присутствующими в ИК Фурье спектрах, являются продукты разложения этих ВВ, в первую очередь формальдегид и оксиды азота. В перекристаллизованных продуктах при высокой степени очистки ($\geq 99,7$ %) присутствуют полосы растворителя (ацетона). Данные субТГц и масс-спектрометрии подтверждают результаты, полученные методом ИК Фурье - анализа.

Наличие заметного количества продуктов распада при сравнительно невысоких температурах в совокупности с низкой упругостью насыщенных паров гексогена и тэна и пластичных ВВ (ПВВ) на их основе при $T=293$ К могут заметно усложнить задачи их обнаружения и идентификации в атмосфере не только

методами лазерной и субТГц спектроскопии [4-7,9-11,28], но и методами СИП, ГХ и хемилюминесценции [1-3].

По решению конвенции Международной организации гражданской авиации (ИКАО) (Монреаль, 1991 г.) с целью повышения эффективности проведения досмотровых операций методами ГХ и СИП и обнаружения скрытых закладок ВВ с низкой упругостью насыщенных паров было предложено вводить в их состав, в т.ч. в состав ПВВ, легколетучие добавки (маркеры ИКАО) на уровне 0,1-0,5 % масс., давление паров которых при $T=293$ К на 3-5 порядков превышает соответствующую величину для гексогена и тэна и не влияет на эксплуатационные характеристики ПВВ [34,82,83]. В число этих маркеров вошли этиленгликольдинитрат ($P_{293} \kappa=0,48$ мм рт. ст.), пара- и орто-мононитротолуол ($P_{293} \kappa=0,15$ мм рт. ст.) [84] и диметилдинитробутан ($P_{293} \kappa=0,15$ мм рт. ст.) [85]. Вместе с тем очевидно, что целиком полагаться на эти маркеры рискованно, т.к. в старых запасах ВВ или же кустарно изготовленных в домашних условиях ПВВ легколетучие маркеры ИКАО будут отсутствовать.

Альтернативным способом преодоления упомянутых выше сложностей может оказаться детектирование летучих продуктов распада (фрагментации) слаболетучих ВВ, которые могут служить своеобразными газовыми маркерами того или иного ВВ. Это направление в настоящее время активно разрабатывается для обнаружения ряда соединений, являющихся основными газовыми маркерами большого класса ВВ [86]. Локальное обнаружение указанных маркеров ВВ на ppb - $pppt$ уровне, в частности, формальдегида, фоновое содержание которого в атмосфере в отличие от оксидов азота ($\approx 0,31$ ppm) варьируется в пределах 0,02-3,0 ppb [87], может осуществляться с использованием газоанализаторов на основе методов диодной лазерной (ДЛС), лазерной оптико - акустической (ЛОАС) и субТГц спектроскопии, обладающих наибольшей чувствительностью по поглощению (10^{-10} - 10^{-12} cm^{-1}) [5,8,19,23,28]. Дистанционное детектирование этих маркеров на ppb уровне может проводиться как с использованием ИК лидаров дифференциального поглощения [88-90] или флуоресцентного лидара [10,11], так и трассовыми обнаружителями на основе ДЛС и ЛОАС, имеющими реальную возможность дистанционного анализа на расстояниях 100 м и

более [5,91,92]. Использование перечисленных выше дистанционных и локальных лазерно-оптических методов может составить серьезную конкуренцию методам на основе СИП и ГХ при обнаружении следов гексогена и тэна как индивидуально, так и в составе смесевых и пластичных ВВ.

В заключение хотелось бы отметить, что полученные в настоящей работе результаты (например, частоты полос поглощения паров ВВ, их относительные интенсивности, коэффициенты и сечения поглощения и др.) дают принципиальную возможность для исследования процессов горения с использованием методов лазерной спектроскопии среднего ИК диапазона [93]. На наш взгляд, для этих целей наиболее оптимальным является метод ДЛС на основе современных квантово-каскадных диодных лазеров, позволяющий проводить измерения спектров в течение нескольких мкс с использованием лазерных пучков диаметром несколько сот микрон [94]. Следует ожидать, что в зоне горения концентрация ВВ в газовой фазе будет достаточно высокой за счет испарения, что подтверждается данными работы [95]. Следовательно, несмотря на наличие в газовой фазе ряда других веществ, возможна фиксация в ней даже таких соединений, как тротил и гексоген.

Литература

1. Yelleti S., Wilkins E., Sitdikov R.A., Seoudi I. Methods of Detection of Explosives. In: Sensors for Chemical and Biological Applications. Eds. M. Ram, V. Bhethanabotla. -N.Y.: CRC. -2010. -P.277-293.
2. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шишмарев А.Т. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2002. -№XLVI(4). -С.100-108.
3. Eiceman G.A., Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. 2-nd edn. -N.Y.: CRC Press. -2005. -370 p.
4. Munson C.A., Gottfried J.L., De Lucia F.C., Jr., McNesby K.L., Miziolek A.W. Laser-Based Detection Methods for Explosives. -Army Research Lab. Aberdeen Proving Ground MD Weapons and Materials Research Directorate. Rep.№ADA474060. -2007. -76 p.
5. Карапузиков А.И., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н. Лазерные технологии обнаружения паров ВВ в открытой атмосфере: аналитические возможности для противодействия террористической угрозе // Оптика атмосферы и океана. -2010. -№23(10). -С.894-904.
6. Bielecki Z., Janucki J., Kawalec A., Mikołajczyk J., Pałka N., Pasternak M., Pustelny T., Stacewicz T., Wojtas J. Sensors and Systems for the Detection of Explosive devices – An Overview // Metrol. Meas. Syst. -2012. -№XIX(1). -P.3-28.
7. Leahy-Hoppa M., Fitch M., Osiander R. Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection // Anal. Bioanal. Chem. -2009. -№395(2). -P.247-257.
8. Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Приползин С.И., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. СубТГц и ИК Фурье спектроскопия продуктов естественного распада ВВ // Журн. физ. химии. -2011. -№85(8). -С.1521-1528.
9. Caygill J.S., Davis F., Higson S.P.J. Current Trends in Explosive Detection Techniques // Talanta. -2012. -№88(1). -P.14-29.
10. Скворцов Л.А. Лазерные методы обнаружения следов взрывчатых веществ на поверхностях удаленных объектов // Квантовая электроника. -2012. -№42(1). -С.1-11.
11. Бобровников С.М., Горлов Е.В. Лидарный метод обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере // Оптика атмосферы и океана. -2010. -№23(12). -С.1055-1061.
12. Analytical Techniques for Atmospheric Measurement. Ed. Heard D.E. -L.: Blackwell Publishing Ltd. 2006. -510 p.
13. Primera-Pedrozo O.M., Soto-Feliciano Y.M., Pacheco-Londoño L.C., Hernández-Rivera S.P. Detection of High Explosives Using Reflection Absorption Infrared Spectroscopy with Fiber Coupled Grazing Angle Probe/FTIR // Sens. Imaging. -2009. -№10(1). -P.1-13.
14. Snels M., Venezia T., Belfiore L. Detection and identification of TNT, 2,4-DNT and 2,6-DNT by near-infrared cavity ringdown spectroscopy // Chem. Phys. Lett. -2010. -№489(1-3). -P.134-140.
15. Roberson S.D., Sausa R.C. Laser-Based Detection of TNT and RDX Residues in Real Time Under Ambient Conditions // Appl. Spectrosc. -2010. -№64(7). -P.760-766.
16. Östmark H., Nordberg M., Carlsson T.E. Stand-off detection of explosives particles by multispectral imaging Raman spectroscopy // Appl. Opt. -2011. -№50(28). -P.5592-5599.

17. Tuschel D.D., Mikhonin A.V., Lemoff B.E., Asher S.A. Deep Ultraviolet Resonance Raman Excitation Enables Explosives Detection // *Appl. Spectrosc.* -2010. -№64(4). -P.425-432.
18. Wackerbarth H., Salb C., Gundrum L., Niederkrüger M., Christou K., Beushausen V., Viöl W. Detection of explosives based on surface-enhanced Raman spectroscopy // *Appl. Opt.* -2010. -№49(23). -P.4362-4366.
19. Nadezhdinskii A.I., Ponurovskii Ya.Ya., Stavrovskii D.B. Non-contact detection of explosives by means of a tunable diode laser spectroscopy // *Appl. Phys. B. Lasers and Optics.* -2008. -№90(2). -P.361-364.
20. Van Neste C.W., Senesac L.R., Thundat T. Standoff Spectroscopy of Surface Adsorbed Chemicals // *Analyt. Chem.* -2009. -№81(5). -P.1952-1956.
21. Gottfried J.L., De Lucia F.C. Jr., Munson C.A., Miziolek A.W. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: A review of recent advances, challenges, and future prospects // *Anal. Bioanal. Chem.* -2009. -№395(3). -P.283-300.
22. White J.D., Akin F.A., Oser H., Crosley D.R. Production of the NO photofragment in the desorption of RDX and HMX from surfaces // *Appl. Opt.* -2011. -№50(1). -P.74-81.
23. Hildenbrand J., Herbst J., Wöllenstein J., Lambrecht A. Explosive detection using infrared laser spectroscopy // *Proc. SPIE.* -2009. -№7222. -P.72220B (1-12).
24. Mukherjee A., Von der Porten S., Patel C.K.N. Standoff detection of explosive substances at distances of up to 150 m // *Appl. Opt.* -2010. -№49(11). -P.2072-2078.
25. Normand E., Howieson I., McCulloch M., Black P. Quantum Cascade Laser (QCL) based sensor for the detection of explosive compounds // *Proc. SPIE.* -2006. -№6402. -P.64020G.
26. Foltynowicz R., Allman R., Zuckerman E. Terahertz absorption measurement for gas-phase 2,4 dinitrotoluene from 0.05 THz to 2.7 THz // *Chem. Phys. Lett.* -2006. -№431(1). -P.34-38.
27. Brusentsova T.N., Peale R.E., Muravjov A.V., Chen L.P., Jack M.D., Gritz M.A. Terahertz Spectroscopy of TNT for Explosive Detection // *Proc. SPIE.* -2007. -№6549. -P.654903.
28. Вакс В.Л., Набиев Ш.Ш., Собакинская Е.А., Суханова М.А. Терагерцовая спектроскопия как метод обнаружения и идентификации взрывчатых веществ: подходы, возможности и перспективы // Препринт ИАЭ-6566/12. -М.: ФИЦ «Курчатовский институт». -2009. -66 с.
29. Dionne B.C., Rounbehler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H. Vapor pressure of explosives // *J. Energetic Mater.* -1986. -№4(1). -P.447-472.
30. Kenna B.T., Conrad F.J., Hannum D.W. Explosive Vapor Emission // *Proc. 1-st Intern. Symp. Explos. Detect. Technol.* Ed. S.M. Khan. -FAA Atlantic City, NJ. -1991. -P.510-517.
31. Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Палкина Л.А. и др. Спектрохимические особенности некоторых бризантных взрывчатых веществ в парообразном состоянии // Сб. тр. 8-ой Междунар. научно-практ. конф. «Технические средства противодействия террористическим и криминальным взрывам». Санкт – Петербург. -2012. -С.189-213.
32. McNesby K.L., Pesce-Rodriguez R.A. Applications of Vibrational Spectroscopy in the Study of Explosives. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Eds. J.M. Chalmers, P.R. Griffiths. -West Sussex, UK: Wiley. -2002. -P.3152.
33. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. -Л.: Химия. 1981. -318 с.
34. Explosives. 6-th edn. Eds. R. Meyer, J. Köhler. -N.Y.: Wiley-VCH. -2007. -421 p.
35. Van der Heijden A.E., Bouma R.H. Crystallization and Characterization of RDX, HMX, and CL-20 // *Crystal Growth & Design*. -2004. №4(5). -P.999-1007.
36. Жилин В.Ф., Орлова Е.Ю., Шутов Г.М., Збарский В.Л., Рудаков Г.Ф., Веселова Е.В. Руководство к лабораторному практикуму по синтезу нитросоединений. -М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. -2007. -240 с.
37. Чернин С.М. Многоходовые системы в оптике и спектроскопии. -М.: Физматлит. -2010. -240 с.
38. Eiceman G.A., Preston D., Tiano G., Rodriguez J., Parmeter J.E. Quantitative calibration of vapor levels of TNT, RDX, and PETN using a diffusion generator with gravimetry and ion mobility spectrometry // *Talanta*. -1997. -№45(1). -P.57-74.
39. Phelan J.M., Webb S.W. Environmental Fate and Transport of Chemical Signatures from Buried Landmines - Screening Model Formulation and Initial Simulations // *Sandia Rep. №SAND97 - 1426*. Albuquerque, NM. -1997. -48 p.

40. Vaks V.L., Brailovsky A.B., Khodos V.V. Millimeter Range Spectrometer with Phase Switching – Novel Method for Reaching of the Top Sensitivity // *Infrared & Millimeter Waves*. - 1999. - №20(5). - P.883-896.
41. Набиев Ш.Ш., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г, Палкина Л.А., Приползин С.И., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Экспресс-анализ изотопов воды в атмосфере с использованием методов нестационарной субтерагерцовой и терагерцовой спектроскопии // *Оптика атмосферы и океана*. -2011. -№24(3). -С.248-255.
42. Вакс В.Л. Прецизионная спектроскопия терагерцового частотного диапазона: методы, подходы и приложения // *Вестник Новосибирского государственного университета*. Серия: Физика. -2010. №5(4). -С.130-133.
43. Vaks V., Nabiev Sh., Sobakinskaya E., Stavrovskii D. SubTHz and FTIR Spectroscopy of Explosive Vapors // *Proc. 35-th Int. Conf. on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz)*. Roma. -2010. -P.Fr-F1.5.
44. Вакс В.Л., Набиев Ш.Ш., Собакинская Е.А., Ставровский Д.Б. СубТГц и ИК-Фурье спектроскопия паров взрывчатых веществ // *Тез. докл. XXIV съезда по спектроскопии*. Москва-Троицк. -2010. -С.53-54.
45. Avery D.F., Cuthbert J., Prosser N.J.D., Silk C. High temperature vaporization studies by mass spectrometry I: The coinage metals-a discussion of the method and errors // *J. Sci. Instrum.* - 1966. -№43(7). -P.436-442.
46. Толстогузов А.Б. Исследование процессов термического испарения ионных жидкостей на основе имидазолия // *Масс-спектрометрия*. -2007. -№4(4). -С.284-288.
47. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* -1993. -№98(7). -P.5648-5652
48. Dunning T.H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* -1989. -№90(2). -P.1007-1023.
49. Neese F. ORCA - An ab initio, DFT and semiempirical program package, 2.6.35 ed. - University of Bonn: Bonn, Germany. -2008.
50. Miller G.R., Garroway A.N. A Review of the Crystal Structures of Common Explosives. Part I: RDX, HMX, TNT, PETN, and Tetryl // *Naval Research Lab. Rep. № NRL/MR/6120-01-8585*. Washington, DC. -2001. -33 p.
51. Akhavan J. The Chemistry of Explosives. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. -2004. -180 p.
52. Osmont A., Catoire L., Gökalp I., Yang V. Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds // *Combustion and Flame*. - 2007. - № 151 (1 - 2). - P. 262 - 273.
53. Пепекин В.И., Губин С.А. О теплоте взрыва промышленных и бризантных взрывчатых веществ // *Физика горения и взрыва*. - 2007. -№43(2). -С.100-107.
54. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. М.:URSS.-2000. -272 с.
55. Gerard F., Hardy A. Structure of 22'-44'-66' hexanitros tilbene HNS-a comparison with 2,4,6-trinitrotoluene // *Acta Crystallogr. Sect. C*. - 1988. -44(7). -P.1283-1287.
56. Садова Н.И., Вилков Л.В. Геометрия молекул нитросоединений // *Успехи химии*. - 1982. -№LI(1). -С.153-184.
57. Karpowicz R., Brill T.B. Comparison of the molecular structure of hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine in the vapor, solution and solid phases // *J. Phys. Chem.* -1984. -№88(2). -P.348-352.
58. Pristera F., Halik M., Castelli A., Fredericks W. Analysis of Explosives Using Infrared Spectroscopy // *Analyt. Chem.* -1960. -№32(4). -P.495-508.
59. Janni J.A., Gilbert B.D., Field R.W., Steinfeld J.I. Infrared absorption of explosive molecule vapors // *Spectrochim. Acta. Part A*. - 1997. -№53(9). -P.1375-1381.
60. Stewart J.J.P., Bosco S.R., Carper W.R. Vibrational spectra of 2,4,6-trinitrotoluene and its isotopically substituted analogues // *Spectrochim. Acta. Part A*. -1986. -№42(1). -P.13-21.
61. Nash C., Nelson T., Stewart J., Carper W. Molecular structure and vibrational analysis of 2,4,6 trinitrotoluene & 2,4,6- α d₃ // *Spectrochim. Acta. Part A*. -1989. -№45(5). -P.585-588.
62. Banas A., Banas K., Bahou M., Moser H.O., Wen L., Yang P., Li Z.J., Cholewa M., Lim S.K., Lim Ch.H. Post-blast detection of traces of explosives by means of Fourier transform infrared spectroscopy // *Vibrational Spectroscopy*. -2009. -№51(2). -P.168-176.
63. Gruzdkov Y.A., Gupta Y.M. Vibrational Properties and Structure of Pentaerythritol Tetranitrate // *J. Phys. Chem. A*. -2001. -№105(25). -P.6197-6202.
64. Alzate L.F., Ramos C.M., Colón Y.M., Santana A., Hernandez-Rivera S.P., Castro M. E., Briano J.G., Mina N. Density Functional Theory

Calculations of TNT and its Interaction with the Siloxane Site of Clay Minerals // Proc. SPIE. - 2004. - №5415. - P.1367-1376.

65. Janni J.A. Vibrational Kerr Spectroscopy. Doct. Phil. Thesis. -Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology. 1998. -155 p.

66. Infante-Castillo R., Hernandez-Rivera S.P. Theoretical and experimental vibrational and NMR studies of RDX // Proc. of SPIE. -2006. - №5461. -P.62012F.

67. Clarkson J., Smith W.E., Batchelder D.N., Smith D.A., Coats A.M. A theoretical study of the structure and vibrations of 2,4,6-trinitrotoluene // J. Mol. Struct. - 2003. - № 648 (3). - P. 203 - 214.

68. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. -М.: Научный мир. - 2004. - 763 с.

69. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. -М.: Наука. 1989. - 104 с.

70. Kalsi P.S. Spectroscopy of Organic Compounds. 6-th edn. -N.Y.-L.: New Age. - 2004. - 652 p.

71. Millar D.I.A. Structural Studies of RDX. In: Energetic Materials at Extreme Conditions. -Berlin-Heidelberg: Springer. -2012. -P. 55 - 93.

72. Infante-Castillo R, Pacheco-Londono L, Hernández-Rivera S. Vibrational spectra and structure of RDX and its ¹³C- and ¹⁵N-labeled derivatives: a theoretical and experimental study // Spectrochim. Acta. Part A. -2010. -№76(2). - P.137-141.

73. Akhavan J. Analysis of high-explosive samples by Fourier transform Raman spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part A. -1991. -№47(9-10). -P.1247-1250.

74. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. -М.: Наука. -1996. -223 с.

75. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 6-th edn. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. -N.J.: Wiley. -2009. -419 p.

76. Gong X., Xiao H., Gao P. The molecular structure and thermolysis mechanism of pentaerythritol tetranitrate // Chin. J. Org. Chem. - 1997. -№17(6). -P.513-519.

77. Hiskey M.A., Brower K.R., Oxley J.C. Thermal Decomposition of Nitrate Esters // J. Phys. Chem. -1991. -№95(10). -P.3955-3960.

78. Pickett H.M., Poynter R.L., Cohen E.A., Delitsky M.L., Pearson J.C., Muller H.S.P. Submillimeter, Millimeter, and Microwave Spectral Line Catalog // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. -1998. -№60(5). -P.883-890.

79. Kimura J. Chemiluminescence's Study on Thermal Decomposition of Nitrate Esters (PETN and NC) // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. -1989. -№14(2). -P.89-92.

80. Foltz M.F. Aging of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN). Tech. Rep. №LLNL-TR-415057. -Livermore National Lab. Livermore. - 2009. -42 p.

81. Rosen J.M., Dickinson C. Vapor pressures and heats of sublimation of some high-melting organic explosives // J. Chem. Eng. Data. -1969. -№14(1). -P.120-124.

82. Containing the Threat from Illegal Bombings. National Research Council. N.Y.: National Academies Press. -1998. -384 p.

83. Counterterrorist detection techniques of explosives. Ed. J. Yinon. -N.Y.: Elsevier. 2007. - 454 p.

84. Cutler D.P., Brown A.K. Investigation into an explosion and fire in a mononitrotoluene manufacturing plant // J. Hazard. Mater. -1996. - №46(2-3). -P.169-183.

85. Jones D.E., Lightfoot P.D., Fouchard R.C., Kwok Q.S.M. Thermal properties of DMNB, a detection agent for explosives // Thermochim. Acta. -2002. -№388(1-2). -P.159-173.

86. Aspects of Explosives Detection. Ed. M. Marshall. -N.Y.-L.: Elsevier Science. -2008. - 302 p.

87. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Загрязнение атмосферы формальдегидом. Ред. Н.М. Бажин. Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН. -1994. -70 с.

88. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Самохвалов И.В. Зондирование газовых загрязнений атмосферы методом дифференциального поглощения в ИК - области спектра // Оптика атмосферы и океана. -2003. -№16(9). -С.783-791.

89. Васильев Б.И., Маннун У.М. ИК лидары дифференциального поглощения для экологического мониторинга окружающей среды // Квантовая электроника. -2006. - №36(9). -С.801-820.

90. Nabiev Sh.Sh., Palkina L.A. Current trends in the development of methods of remote detection of explosives and toxic chemicals // Proc. of III Intern. Conf. «Atmosphere, iono-

sphere, safety» (AIS-2012). Kaliningrad. -2012. - P.122-124.

91. The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space. Eds. J. Burrows, U. Platt, P. Borrell. -Heidelberg: Springer-Verlag. 2011. -536 p.

92. Капитанов В.А. Карапузиков А.И. Набиев Ш.Ш. и др. Дистанционная диагностика опасных веществ в атмосфере с использованием оптико-акустической спектро-скопии // Тез. докл. VIII Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды («Экоаналитика-2011»). Архангельск. -2011. -С.130.

93. Набиев Ш.Ш. Дистанционные лазерно-оптические методы обнаружения и иденти-

фикации компонентов ракетных топлив. М.: Изд-во Национального исследовательского центра «Курчатовский институт. -2010. -250 с.

94. Grigoriev G.Yu., Nabiev Sh.Sh., Nadezhdinskii A.I., et al. Investigation of $^{235}\text{UF}_6$ and $^{238}\text{UF}_6$ spectra in the middle IR-band with a quantum-cascade diode laser // Abstr. of XVII Intern. Symp. on High Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk. 2012. P.134-135.

95. Полецкий А.А., Волков Е.Н., Коробейничев О.П. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм. // Физика горения и взрыва. -2008. -№44(6). - С.26-43

INVESTIGATION OF VAPORS OF TRINITROTOLUENE, HEXOGEN, PENTHRITE AND PRODUCTS OF THEIR PARTIAL DECOMPOSITION WITH MOLECULAR SPECTROSCOPY METHODS

Sh.Sh. Nabiev ¹, D.B. Stavrovskii ², L.A. Palkina ¹, V.L. Zbarskii ³, N.V. Yudin ³
E.N. Golubeva ⁴, V.L. Vaks ⁵, E.G. Domracheva ⁵, E.A. Sobakinskaya ⁵, M.B. Chernyaeva ⁵

¹ National Research Centre "Kurchatov Institute",
123182, Moscow, Kurchatov sq. 1, Russia

² Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
119991, Moscow, Vavilov Str., 38, Russia

³ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
125047, Moscow, Miusskaya sq. 9, Russia

⁴ Lomonosov Moscow State University,
119991, Moscow, Leninskie Gory, 1, Russia

⁵ Institute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences
603950, Nizhny Novgorod, GSP-105, Russia

Abstract

Analyzed are methods of remote and local detection of vapors and microparticles of explosives with the use of laser-optical methods featuring the highest sensitivity currently attainable. A conclusion was driven at that effective application of laser-optical methods of explosive diagnostics requires detailed information on molecular spectra of their vapors. These data are also necessary for investigation of mechanisms of reactions with participation of explosives in the atmosphere, determination of the nature of their transmutation products, and also the analysis of applicability limits of laser-optical methods for detection of explosive vapors in air. With the aim in view of gaining spectroscopic data, special experimental techniques have been developed for registration of infrared (IR), sub-terahertz (sub-THz) and mass spectra of vapors of blasting explosives. A procedure has been devised for preparation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (hexogen, RDX) (CH_2NNO_2)₃ and pentaerythrite tetranitrate (PETN) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$) samples of high purity (with the main material content min. 99.7 %) using modern methods of their synthesis and decontamination. The attention is focused on an experimental research of IR Fourier spectra of TNT, hexogen and PETN in the vapor state over a wide range of frequencies ($3500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) and temperatures ($293\text{--}383\text{ K}$). Modern quantum chemistry methods are used for determination of equilibrium geometrical configurations of explosive molecules and calculation of fundamental vibrational frequencies. The as-gained experimental and theoretical data make the basis for assignment of the observable vibrational bands. Estimates have been made of the magnitudes of cross-sections and absorption factors for the most intensive bands in the IR spectra of TNT, hexogen and PETN in the vapor state. With the aim of specifying the physical and chemical processes occurring on heating and evaporation of TNT, hexogen and PETN, as well as definition and identification of their characteristic volatile components, mass-spectra and sub-THz

spectra of these explosives have been investigated. IR spectra of the gas phase of hexogen and PETN are proven to contain intensive bands of products of their decomposition, first of all formaldehyde and nitrogen oxide. Recrystallized products, even with high-degree purification ($\geq 99.7\%$), have bands of a dissolvent (acetone). The data of THz and mass-spectrometry confirm the results gained by the IR Fourier analysis. The gained results may be useful in a study of processes of thermal decomposition and combustion of these nitro-compounds and for the solution of operative problems of real-time detection of trace concentrations of various types of explosives in the open atmosphere.

**ЗЕРТТЕУ БУ ТРИНИТРОТОЛУОЛА, ГЕКСОГЕНА ЖӘНЕ ТЕНА
ОЛАРДЫҢ ІШІНАРА ЫДЫРАУ ЖӘНЕ ӨНІМДЕР
МОЛЕКУЛАЛЫҚ СПЕКТРОСКОПИЯ ӘДІСТЕРІ**

**Ш.Ш. Набиев¹, Д.Б. Ставровский², Л.А. Палкина¹, В.Л. Збарский³, Н.В. Юдин³,
Е.Н. Голубева⁴, В.Л. Вакс⁵, Е.Г. Домрачева⁵, Е.А. Собакинская⁵, М.Б. Черняева⁵**

Аннотация

Лазерлік-оптикалық әдістерді қолдана отырып жарылғыш буларының және микрочастиц қашықтан және жергілікті анықтау талдау бүгінгі күні өте жоғары сезімталдығы бар. Ол лазерлік-оптикалық диагностикалық әдістерін тиімді пайдалану үшін буларының молекулалық спектрін туралы егжей-тегжейлі ақпаратты талап етеді жасалды. Бұл ақпарат, сондай-ақ олардың қайта өнімдерінің сипатын, сондай-ақ ауада жарылғыш буларының анықтау үшін лазерлік-оптикалық әдістерін қолдану лимиттерін талдау анықтау, атмосфераға жарылғыш заттармен байланысты реакциялардың механизмдерін зерттеу қажет. Спектроскопиялық ақпарат алу үшін инфрақызыл тіркеу, субтерагерц және жоғары жарылғыш заттар буларының жаппай спектрін арнайы эксперименттік әдістерін әзірледі. 2,4,6-тринитротолуола ($C_7H_5N_3O_6$), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана ($C_6H_2N_3O_6$) және тен ($C_5H_8N_4O_{12}$) тазалығы жоғары (негізгі заттар мазмұны $> 99,7\%$ үлгісі дайындау тәсілі) қоспалардан синтездеу және тазарту, қазіргі заманғы әдістерін пайдалана отырып. Жарылғыш заттарды молекулалардың тепе геометрия анықтау және кванттық химия қазіргі заманғы әдістерін қолданылатын іргелі тербеліс жиілігін есептеу үшін. Теориялық және эксперименттік деректер негізінде байқалады Діріл белдеулерін берілді.