

УДК 543.27; 543.422.3-74

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАРКЕРОВ ИКАО

Ш.Ш. Набиев^{1*}, Д.Б. Ставровский², Л.А. Палкина¹, Е.Н. Голубева³,
В.Л. Збарский⁴, Н.В. Юдин⁴, В.М. Семенов⁵¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, пл. Курчатова, 1, Nabiev_SS@nrcki.ru или nss2k7@yandex.ru² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3⁴ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9⁵ Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
111250 г. Москва, ул. Красноказарменная, 14**Аннотация**

Рассмотрены основные физико-химические свойства маркеров ИКАО - этиленгликольдинитрата (ЭГДН, $C_2H_4(ONO_2)_2$), орто - мононитротолуола (2-НТ, $C_7H_7NO_2$), пара - мононитротолуола (4-НТ, $C_7H_7NO_2$), 2,3-диметил-2,3-динитробутана (ДМДНБ, $C_6H_{12}N_2O_4$), а также 2,4-динитротолуола (2,4-ДНТ, $C_7H_6N_2O_4$). Особое внимание уделено анализу имеющихся в литературе данных по зависимостям давления насыщенных паров маркеров ИКАО и 2,4-ДНТ от температуры. Разработана методика подготовки образцов ЭГДН, 4-НТ, 2-НТ, 2,4-ДНТ и ДМДНБ высокой чистоты (с содержанием основного вещества >99,8 %) с использованием современных методов их синтеза и очистки от примесей. Экспериментально исследованы спектры ИК - поглощения маркеров ИКАО в парообразном состоянии при комнатной температуре, а также паров 2,4-ДНТ при $T=330$ К в широкой области частот ($500-4000$ см⁻¹). Проведено предварительное отнесение наблюдаемых колебательных полос. Показано, что в отличие от гексогена и тэна, в ИК спектрах маркеров ИКАО и 2,4-ДНТ отсутствуют полосы газообразных продуктов их разложения. С использованием современных методов квантовой химии определены равновесные геометрические конфигурации перечисленных молекул и рассчитаны частоты фундаментальных колебаний. Для наиболее интенсивных полос в экспериментальных ИК спектрах 2-НТ, 4-НТ и 2,4-ДНТ проведены оценки величин поперечных сечений поглощения. Проведен анализ спектров КР ряда бризантных ВВ и маркеров ИКАО, полученных с использованием возбуждающего лазерного излучения УФ диапазона. Продемонстрировано, что отличительной особенностью этих спектров является наличие в них интенсивных линий, относящихся не только к симметричному валентному колебанию группы NO_2 , но к колебаниям связей C-C, C-O, C-N, C-H, O-N, которые можно использовать в качестве аналитических при КР анализе микрочастиц ВВ и паров маркеров ИКАО. На основании анализа современных лазерных технологий сделан вывод, что их использование в сочетании с полученными спектроскопическими данными даст возможность уверенного проведения локального и дистанционного обнаружения и идентификации маркеров ИКАО и некоторых ВВ с достаточным уровнем селективности как в конденсированной, так и в паровой фазах в открытой атмосфере. Полученные результаты могут быть также использованы для исследования процессов горения составов, содержащих маркеры ИКАО в режиме реального времени.

Ключевые слова: маркеры, спектры, взрывчатые вещества, устройства

1. Введение

Эффективное противодействие угрозе проведения терактов с использованием взрывных устройств (ВУ) на основе взрывчатых веществ (ВВ) является одной из актуальных задач оперативных служб любого государства [1]. Оснащение этих служб современными

специальными средствами детектирования, позволяющими своевременно обнаружить ВВ и ВУ, является одним из условий успешного решения данной задачи. Такие средства дают возможность значительно повысить уровень контроля над незаконным оборотом ВВ и ВУ на стадиях их изготовления, транспортировки и хранения, что является одним из важнейших звеньев противодействия террористической угрозе [2].

В работах [3-6] отмечалось, что детектирование паров ВВ в открытой атмосфере является методом прямого обнаружения, чем выгодно отличаются от методов и подходов, в основе которых лежит использование демаскирующих признаков ВВ и ВУ. Для решения задачи обнаружения и идентификации паров ВВ в настоящее время разработан и уже используется ряд переносных и стационарных детекторов ВВ на основе методов масс-спектрометрии (МС) [6 - 8], в частности, масс-спектрометрии с атмосферной ионизацией (МСАИ) [8], газовой хроматографии (ГХ) [9], хемилюминесценции (ХЛ) [10], спектрометрии ионной подвижности (СИП) [11,12].

В последние годы для локального и дистанционного обнаружения паров и микрочастиц ВВ начал применяться ряд лазерно-оптических методов, обладающих предельно высокой на сегодняшний день чувствительностью анализа следовых количеств веществ в атмосфере [13,14].

К ним относятся методы на основе ИК спектроскопии поглощения и отражения [15], внутрирезонаторной спектроскопии затухания (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) [16], спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [3,17], ее модификаций: резонансной спектроскопии КР (РКР) [18] и усиленной поверхностью спектроскопии КР (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [19], диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) [3,20], лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) [3,21] и др.

Однако, как было отмечено авторами [22], развитие лазерно-оптических методов обнаружения паров и микрочастиц ВВ пока еще находится на начальном этапе. Успешное решение задач детектирования и идентификации паров ВВ в реальных условиях лимитируется рядом проблем, основной из которых является низкая концентрация паров ВВ в воздухе при комнатной температуре. Например, давление насыщенных паров при $T=298$ К тринитротолуола (ТНТ) составляет $5.5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., гексогена - $3.3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., тэна - $1.16 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. [23]. Кроме того, в ряде случаев ВВ содержат в своем составе как технологические примеси и добавки, так и продукты химических превращений ВВ, которые вносят свой вклад в состав паровой фазы ВВ [22,24].

Недавно нами был проведен цикл работ [22,24-26] по экспериментально-теорети-

ческому исследованию ИК спектров ТНТ, гексогена и тэна в парообразном состоянии в широкой области частот ($500-3500$ см $^{-1}$) и температур ($293-383$ К). Для уточнения физико-химических процессов, происходящих при нагреве и испарении ТНТ, гексогена и тэна, а также для идентификации их характерных летучих компонентов, были исследованы масс-спектры и ТГц спектры этих ВВ. Было показано [25,26], что в ИК спектрах газовой фазы гексогена и тэна присутствуют интенсивные полосы продуктов их разложения, в первую очередь формальдегида и оксидов азота (N_2O , NO). Данные ТГц и масс-спектрометрии подтверждают результаты, полученные методом ИК Фурье анализа.

Наличие заметного количества продуктов распада даже при сравнительно невысоких температурах в совокупности с низкой упругостью насыщенных паров гексогена, тэна и пластичных ВВ (ПВВ) на их основе при температурах, близких к комнатной, могут заметно усложнить задачи обнаружения и идентификации следов этих ВВ в атмосфере не только методами лазерной спектроскопии, но и методами СИП, ГХ и ХЛ.

С целью повышения эффективности проведения досмотровых операций и обнаружения скрытых закладок ВВ с низкой упругостью насыщенных паров 1 марта 1991 г. в Монреале по решению конвенции Международной организации гражданской авиации (ИКАО) (International Civil Aviation Organization - ICAO) [27] было предложено вводить в их состав, в т.ч. в состав ПВВ, легколетучие добавки (маркеры ИКАО, ICAO taggants) на уровне 0,1-0,5 % масс.

При этом были выдвинуты следующие основные требования к маркерам ИКАО [28]:

- маркеры не должны влиять на эксплуатационные характеристики ПВВ;

- давление насыщенных паров маркеров при комнатной температуре должно на 3-5 порядков превышать соответствующую величину для гексогена и тэна.

Для химической маркировки ВВ (ПВВ) было предложено использовать четыре соединения: этиленгликольдинитрат (ЭГДН), $C_2H_4(NO_3)_2$, пара-мононитротолуол (4-НТ), орто-мононитротолуол ((2-НТ)), $C_7H_7NO_2$ и 2,3-диметил-2,3-динитробутан (ДМДНБ), $C_6H_{12}(NO_2)_2$. Вместе с тем у маркирующих веществ-добавок, рекомендуемых ИКАО, имеется ряд недостатков. Основными из них явля-

ются достаточно высокая токсичность этих соединений [29,30], а также их повышенная сорбируемость на поверхность различных материалов, в т.ч. материалах багажа [31]. Поэтому практически сразу после принятия решения конвенцией ИКАО наряду с рекомендуемыми маркерами начали предлагаться другие вещества-добавки на основе различных химических соединений. Так, были предложены метки с использованием целого класса металлоорганических соединений, например ферроцена и его некоторых производных [32], характеризующихся относительно низкой сорбируемостью, а также высокой проницаемостью по отношению к различным диффузионным преградам (материалы багажа и др.) [33]. При этом в качестве детектора такого маркера предлагаются селективные детекторы на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации (МояК), пределы обнаружения которых, по утверждению авторов [34], составляет $7,8 \cdot 10^{-15}$ – $8,5 \cdot 10^{-15}$ мол. долей. Это соответствует требованиям по уровню чувствительности для газоаналитических приборов – $(5 \div 8) \cdot 10^{-15}$ мол. долей, предназначенных для обнаружения данных нитросоединений [31]. Авторами [35] предлагается применение редких изотопов или их смесей с измененным (по сравнению с природным) соотношением изотопического состава. Кроме указанных меток некоторые специалисты предлагают в качестве газовых маркеров ПВВ вводить в их состав динитробензол (ДНБ) или 2,4-динитротолуол (2,4-ДНТ) [19,31,36,37].

Отметим, что целесообразность использования в качестве маркера 2,4-ДНТ заключается в том, что он содержится в техническом ТНТ (в количестве до 0,5 %) и следовательно, в составах на его основе. К тому же он обладает значительно большим (на 1,5–2 порядка) значением упругости насыщенных паров при комнатной температуре, чем ТНТ [23,31,36].

Маркеры ИКАО (ЭГДН, 2-НТ, 4-НТ и ДМДНБ) создавались под определенные аналитические методы обнаружения ВВ, в частности, методы ГХ и СИП. [38,39]. Поэтому при выборе маркирующих веществ-добавок основное внимание уделялось таким параметрам, как высокое давление насыщенного пара, химическая (термическая) стойкость, сроки хранения, совместимость с ВВ (ПВВ), наличие промышленного производства и др. [36,40]. Спектроскопические свойства маркеров, необходимые для эффективного применения лазер-

ных газоаналитических приборов на основе одних из наиболее чувствительных методов локального и дистанционного анализа – ИК поглощения и комбинационного рассеяния [3,16,17,20,21,41], практически не рассматривались.

В данной работе изучены ИК спектры поглощения паров маркеров ИКАО – ЭГДН, 2-НТ, 4-НТ и ДМДНБ при комнатной температуре, а также 2,4-ДНТ в парообразном состоянии при $T=330$ К в широкой области частот ($500\text{--}4000$ см⁻¹). Проведено предварительное отнесение наблюдаемых колебательных полос. С использованием современных методов квантовой химии определены равновесные геометрические конфигурации перечисленных молекул, рассчитаны значения частот фундаментальных колебаний. Для наиболее интенсивных полос 2-НТ, 4-НТ и 2,4-ДНТ проведены оценки величин поперечных сечений поглощения. Проведен анализ спектров КР ряда бризантных ВВ и маркеров ИКАО, полученных с использованием возбуждающего лазерного излучения УФ диапазона. Продемонстрировано, что отличительной особенностью этих спектров является наличие в них интенсивных линий, относящихся к колебаниям связей С-С, С-О, С-Н, О-Н, а также симметричному валентному колебанию группы NO₂. Рассмотрены возможности использования установленной на мобильной телеуправляемой платформе комплексной многоволновой системы, включающей в себя ряд лазерных детекторов, для диагностики маркеров ИКАО в открытой атмосфере в режиме on-line. Показано, что полученные результаты могут быть также использованы для исследования процессов горения составов, содержащих маркеры ИКАО.

2. Экспериментальные и теоретические методики

Синтез 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ проводили в соответствии с прописью [42].

Для получения чистых образцов 2-НТ и 4-НТ использовали соответственно технические продукты по ГОСТ 23487-79 (содержание основного вещества не менее 99,6 %) и ГОСТ 7193-73 (не менее 99,5 %). Оба продукта подвергали вакуумной перегонке при давлении ≈ 38 мм рт. ст. (отбрасывались первая и последняя фракции ~ 20 % общего объема). Содержание основного вещества в полученных продуктах определялось методами газо-

жидкостной хроматографии (ГЖХ) на газо-жидкостном хромато-масс-спектрометре (ГЖХ-МС) Trace GC_Ultra и на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Mettler Toledo DSC822e (для паранитротолуола) и составляло более 99,8 %.

Для получения чистого 2,4-ДНТ в качестве исходного продукта использовали технический 2,4-ДНТ (ГОСТ 10104-75). Очистку полученного продукта осуществляли методом разделения в хроматографической колонке с последующей перекристаллизацией из метилового спирта. Полученный 2,4-динитротолуол - кристаллическое соединение светло-желтого цвета, имеет температуру плавления 342.5-343.5 К (на нагревательном столике), 343.3 К при определении методом ДСК. Содержание основного вещества по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и ГЖХ составляло более 99,8 %.

ДМДНБ был получен по модифицированному методу Шехтера и Каплана [43] из натриевой соли нитропропана (фирмы Merck-Schuchardt) в среде водного раствора ацетата натрия и персульфата аммония. Очистку полученного продукта осуществляли методом разделения в хроматографической колонке с последующей перекристаллизацией из этилового спирта. Полученный 2,3-диметил-2,3-динитробутан – кристаллическое соединение белого цвета, имеет температуру плавления 482-483 К (с разложением) на нагревательном столике, 485,6 К при определении методом ДСК. Содержание основного вещества, определенного методами ДСК и ГЖХ-МС, превышает 99,7 %.

ЭГДН был получен нитрованием гликоля ГОСТ 19710-83 серно-азотной смесью с последующими водными и содовыми промывками. Содержание основного вещества по данным ВЭЖХ и ПМР составляло более 99,5 %.

Аналогично работам [22,25], основными элементами экспериментальной установки для регистрации ИК спектров паров маркеров ИКАО и ДНТ служили ИК Фурье - спектрометр IFS-66v/S фирмы Bruker со спектральным разрешением $0,25\text{ см}^{-1}$, многоходовая кювета по схеме Уайта объемом 2,85 л с длиной оптического пути 4 м.

Концентрацию паров маркеров ИКАО и ДНТ в кювете определяли из данных по давлению насыщенных паров, имеющихся в литературе [23,39,44-49]. Авторами [23] отмечалось, что литературные данные по значениям давле-

ния насыщенных паров 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и ДМДНБ при разных температурах неоднозначны и зачастую противоречивы. Поэтому указанные результаты были тщательно проанализированы и использовались только наиболее достоверные, на наш взгляд, значения, которые были получены экспериментально [23,40,44,46,49]. Кроме того, для сравнения были проведены расчеты концентрации каждого конкретного маркера ИКАО и 2,4-ДНТ при определенной температуре с использованием эмпирических формул [23,40,44]. Зависимости давления насыщенных паров 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и ДМДНБ от температуры, полученные в результате упомянутого анализа, просуммированы на Рисунках 1,2.

Спектры паров маркеров 2-НТ, 4-НТ, ЭГДН и ДМДНБ записывались при комнатной температуре ($T=295\text{ К}$) в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, а спектры паров 2,4-ДНТ регистрировались при $T=330\text{ К}$ в диапазоне $500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Поиск равновесных геометрических конфигураций молекул маркеров ИКАО с последующим расчетом частот колебаний в гармоническом приближении проводился в приближении метода теории функционала плотности (ТФП) с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP и двукратно-расщепленного корреляционно - согласованного базиса Даннинга (Dunning) (cc-pvDz) [26]. Для расчетов использовали квантово-химический пакет ORCA.

Построение геометрических структур и отнесение частот колебаний проводили с помощью программы Chemcraft 1.6.

3. Результаты и их обсуждение

Некоторые физико-химические свойства 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и ДМДНБ, значения которых частично взяты из работ [23,40,43-45,50], представлены в Таблице 1. Здесь же для сравнения приведены физико-химические свойства одного из представителей бризантных ВВ ароматического ряда – ТНТ [23,24,45,47].

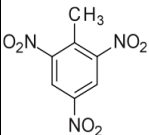
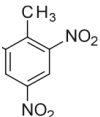
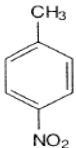
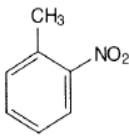
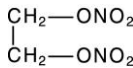
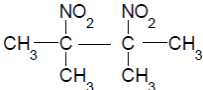
Для отнесения частот в спектрах 2-НТ, 4-НТ, ЭГДН и ДМДНБ в основном использовались результаты наших теоретических расчетов ($\nu_{\text{теор}}$). Кроме того, были частично привлечены результаты анализа нормальных колебаний и расчетов колебательных спектров 2-НТ, 4-НТ [51-55], 2,4-ДНТ [56-58], ЭГДН [59-63], а также результаты отнесения экспери-

ментально полученных частот в спектрах 2-НТ, 4-НТ, ЭГДН и ДМДНБ, проведенные в работах [51,53,55,59,64-67]. Структуры молекул 2-НТ, 4-НТ, ЭГДН и ДМДНБ, полученные с помощью квантово-химических расчетов, приведены на Рисунке 3.

Вид экспериментально полученных ИК спектров паров 2-НТ, 4-НТ, ЭГДН и ДМДНБ при $T=295$ К, а также 2,4-ДНТ при $T=330$ К в диапазоне $500-4000$ см^{-1} представлены на Ри-

сунках 4-6. Отметим, что помимо полос поглощения исследуемых веществ в спектрах присутствуют полосы поглощения, обусловленные наличием в кювете следовых концентраций углекислого газа (полоса в области $2300-2400$ см^{-1}) и паров воды (полоса в области $3500-4000$ см^{-1}). Наиболее отчетливо эти полосы видны на вставках в Рисунке 6, однако их наличие не препятствует анализу спектров ИК поглощения исследуемых веществ.

Таблица 1 – Некоторые физико-химические свойства маркеров ИКАО

Параметр	2,4,6-ТНТ	2,4-ДНТ	4-МНТ	2-МНТ	ЭГДН	ДМДНБ
Формула	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$
Молекулярный вес	227.1	182,14	137.1	137.1	152.06	176.17
Кислородный баланс, %	-74.0	-114.3	-180.9	-180.9	± 0	-127,2
Молекулярная структура						
Плотность, г/см^3 , температура, К	1,654/293	1,521/288 1,321/344	1,299 /273 1,123/328	1.163/293	1.490	1,429
Давление насыщенных паров при $T=298$ К, мм рт. ст.	5.5×10^{-6}	2.63×10^{-4}	4.89×10^{-2}	14.4×10^{-2}	7.6×10^{-2}	2.07×10^{-3}
Температура плавления, К	353.8	344.0	324,7	α - форма – 263,9 β - форма – 270,0	251.4	483-487
Температура кипения при 760 мм рт. ст., К	568.0	573.0	511.5	494.7	470.5	492.8
Энтальпия образования, кДж/моль	-62,7	-68,1	-48,2	-8,4	-241,9	-311
Теплота испарения (сублимации), кДж/моль	114.1	94.0	77.8	59.1	66.5	70.6

Значения теоретических ($\nu_{\text{теор}}$) и экспериментально наблюдаемых ($\nu_{\text{эксп}}$) частот наиболее интенсивных колебательных полос для молекул 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и

ДМДНБ в конденсированной и газовой фазах, а также их предварительное отнесение приведены в Таблицах 2-6.

Здесь следует отметить, что значения частот колебаний 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ и ЭГДН, полученные авторами [51-53,56-58,60,61,63] путем расчетов на основе ТФП с гибридными функционалами B3LYP, достаточно близки между собой. В то же время отнесение колебательных частот противоречиво, особенно в области выше 1000 см^{-1} (см. [51,52,63]). Результаты наших расчетов частот и интенсивностей колебательных полос, выполненных с использованием функционала B3LYP и корреляционно-согласованного базисного набора Даннинга (Dunning) cc-pvDz, близки к соответствующим значениям, рассчитанным в [53,55,59,63], но более точно описывают эксперимент. В качестве примера на Рисунке 7 приведены теоретический и экспериментальный спектры паров ЭГДН, полученные в настоящей работе. Для сравнения в верхней части Рисунка 7 приведены результаты расчетов из работы [63]. Аналогичная ситуация наблюдается для значений частот колебаний ТНТ, гексогена и тэна [22,25,26], рассчитанных на основе ТФП с гибридными функционалами B3LYP и B3PW91 и базисными наборами Попла (Pople). Они, как правило, несколько выше соответствующих экспериментальных значений для газовой фазы. Что касается интенсивностей полос поглощения в спектрах, то они достаточно точно могут быть оценены из квантово-химических расчетов сил осцилляторов [68]. Однако для этого необходимо проводить моделирование ширины линий, учитывая наложение близко лежащих полос, отвечающих не одному ведущему терму, а их совокупности [69]. На Рисунке 7 интенсивности полос в ИК спектрах паров ЭГДН приведены в относительных единицах. Теоретический анализ абсолютных интенсивностей спектров представляет собой отдельную задачу, которая выходит за рамки настоящей работы.

3.1. ИК спектры изомеров моонитротолуола (4-НТ и 2-НТ)

Из изомеров моонитротолуола (МНТ) наиболее изученным является 4-НТ. В работах [51-53] были исследованы ИК спектры и спектры КР 4-НТ в конденсированной фазе, определены силовые постоянные, величина дипольного момента и др. Для интерпретации рассчитанных и экспериментально наблюдае-

мых колебательных полос в спектрах 4-НТ использовался критерий Вильсона [70]. В работе [55] отмечалось, что авторами [51] не совсем корректно проведены расчеты структурных параметров и колебательных частот молекул 4-НТ. В первую очередь это касается полос в области валентных колебаний С-Н связей метильной группы, антисимметричного валентного колебания группы NO_2 , а также деформационного колебания группы NO_2 в плоскости. Поэтому в [55] был заново рассчитаны частоты указанных колебаний и проведено их отнесение, которое хорошо согласуется с отнесением, проведенным в [64].

Колебательные спектры 2-НТ изучены в меньшей степени. В работах [52,53] исследованы ИК спектры и спектры КР 2-НТ в конденсированной фазе, определены силовые постоянные, вычислены частоты некоторых полос и величина дипольного момента 2-НТ.

Из данных Таблиц 2,3 и Рисунка 4 видно, что аналогично спектру молекулы ТНТ в паровой фазе [22,26], наиболее интенсивные полосы ИК поглощения паров изомеров МНТ с частотами вблизи 1360 и 1550 см^{-1} , относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группы NO_2 .

Полосы в области $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, обладающие заметно меньшей интенсивностью, характеризуют симметричные и антисимметричные валентные колебания С-Н связей метильной группы. Достаточно слабые полосы в диапазонах $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям кольца и метильной группы. Средние по интенсивности полосы вблизи 740 и 790 см^{-1} можно отнести соответственно к деформационным колебаниям группы NO_2 и связи С-С вне плоскости, а полосу вблизи 1610 см^{-1} – к валентному колебанию связи С-С.

Отличительной особенностью спектров ИК поглощения паров изомеров МНТ является тот факт, что подавляющее большинство колебаний молекул 2-НТ и 4-НТ, включая симметричные и антисимметричные валентные колебания группы NO_2 , являются смешанными по форме с целым набором (изгибные, маятниковые, крутильные, зонтичные и др.) колебаний, характерных для ароматических органических соединений [71].

Таблица 2 – Экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) и теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) частоты колебательных полос 4-НТ и их отнесение*

$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹ [51,55]	$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹ [52]	** $\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹ [51]	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹ [53]	** $\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹	** $\nu_{\text{эксп}}$ (газ), см ⁻¹	Отнесение
718	759	734	730	730	738 с	737 ср	$\delta(\text{NO}_2)$ вне плоскости, $w(\text{CH})$ вне плоскости
762	790	782	780	777	785 ср	786 ср	деформация кольца, $\nu(\text{C-CH}_3)$, $q(\text{NO}_2)$
835	866	842	830	824	838 с	855 ср	$\nu(\text{C-N})$, $w(\text{C-CH}_3)$, $w(\text{CH})$ вне плоскости
836		858	840	848	858 ср, пл		
1338	1339	1340	1340	1343	1342 о.с	1356 о.с	$\nu_s(\text{NO}_2)$, $\nu(\text{CN})$, $w(\text{CH})$ в плоскости
	1345	1364			1366 ср, пл		
1531	1542	1581	1530	1516	1510 о.с	1540 с	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$, деформация кольца в плоскости, $w(\text{CH})$ в плоскости
1595	1605	1572	1610	1563	1563 сл, пл	1547 с	деформация кольца в плоскости, $w(\text{CH})$ в плоскости
1627	1617	1634	1640	1605	1597 с	1610 ср	$\nu(\text{C-C})$
2901					2841 сл	2895 сл	$\nu_s \text{ C-H } (\text{CH}_3)$
2954			2920	2946	2936 сл	2939 пл	
2979		2969	2980		2983 сл	2963 сл	
3053	3054	3028	3060	3072	3058 сл, пл	3008 сл	$\nu_{as} \text{ C-H } (\text{CH}_3)$
3078	3079	3060	3070		3082 ср	3026 пл	

Примечание.

* Применяются обозначения: ν – валентное, δ – деформационное, w – изгибное, s – симметричное, as – анти-симметричное колебания, о.с – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, о.сл – очень слабая полоса, пл – плечо. При расчете $\nu_{\text{теор}}$ использовался масштабирующий коэффициент, равный 0.97. Для $\nu_{\text{теор}}$ приведены частоты наиболее интенсивных линий соответствующего перехода.

** результаты, полученные в настоящей работе.

Таблица 3 – Экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) и теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) частоты колебательных полос 2-НТ и их отнесение*

$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹ [52]	** $\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (ж), см ⁻¹ [53]	** $\nu_{\text{эксп}}$ (газ), см ⁻¹	Отнесение
688	681	666	667 сл	деформация кольца
713	728	713	728 с	$\delta(\text{NO}_2)$ вне плоскости, $w(\text{CH})$ вне плоскости, $w(\text{C-CH}_3)$
780	784		786 ср	деформация кольца вне плоскости, $\delta(\text{NO}_2)$ вне плоскости, $w(\text{C-CH}_3)$
850	870	854	859 ср	деформация кольца в плоскости, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{C-CH}_3)$, $q(\text{NO}_2)$
1349	1386	1339	1360 о с	$\nu_s(\text{NO}_2)$, деформация кольца в плоскости, $\nu(\text{CN})$, $\rho(\text{CH}_3)$
1398	1408	1380	1388 пл	$\nu(\text{C-CH}_3)$, $u(\text{CH}_3)$, деформация кольца в плоскости
1517	1530	1511	1543 о с	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$, деформация кольца в плоскости, $\nu(\text{CN})$
1568	1577	1590	1569 пл	
		1621	1616 сл	деформация кольца вне плоскости, $\delta(\text{NO}_2)$ в плоскости, $\delta(\text{C-CH}_3)$
		2951	2945 сл	$\nu_s \text{ C-H } (\text{CH}_3)$
		2998	2986 сл	
3049		3045	3043 сл	$\nu_{as} \text{ C-H } (\text{CH}_3)$
3077	3088	3070	3080 сл	

Примечание. * См. примечания к Таблице 2; ρ – маятниковое, q – ножничное колебания.

Таблица 4 – Экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) и теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) частоты колебательных полос ДНТ и их отнесение*

$\nu_{\text{теор}}$, см^{-1} [57,58]	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см^{-1} [57]	** $\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см^{-1}	** $\nu_{\text{эксп}}$ (газ), см^{-1}	Отнесение
646	637	619 сл, пл	638,8 пл	δ кольца вне плоскости
668	668	671 сл	670,5 о.сл	ρ CH_3 и C-H кольца
711	709	706 ср	711,2 пл	w 4 C-N вне плоскости, w кольца
724	734	733 с	733,2 ср	w 4 C-N вне плоскости, ρ C-H кольца, w кольца вне плоскости
777	765	764 сл	765,1 пл	ρ CH_3 , w 2,4 C-N, w кольца вне плоскости
804	791	792 ср	790,8 ср	ν кольца в плоскости и ν C- CH_3
850	836	836 с	833,8 ср	w C-H (кольцо) и CH_3 вне плоскости
854	843	844 ср, пл		δ_q 2,4 NO_2 , ν кольца в плоскости
945		915 с	916,0 ср	ρ C-H (кольцо) вне плоскости
1058	1036	1035 сл	1052,2 пл	ρ CH_3 и C-H кольца
1080	1069	1068 ср	1068,5 ср	w C-H и кольца в плоскости
1144	1135	1134 сл	1137,0 пл	ν 2,4 C-N, ν кольца в плоскости
1170	1154	1152 ср	1145,3 пл	w C-H в плоскости
1219	1204	1203 сл	1206,8 о.сл	ρ C-H кольца в плоскости
1288	1270	1268 ср	1266,9 сл	
1368	1349	1348 о.с	1353,0 с	ν_s 2,4 NO_2
1381	1383	1383 ср, пл	1386,1 пл	
1420	1395	1397 сл, пл	1394,6 ср	δ_u CH_3
1479	1455	1457 сл, пл	1456,9 пл	δ CH_3
1582	1531	1529 о.с	1553,3 о.с	ν_{as} 2,4 NO_2 , ν кольца в плоскости
1643	1608	1607 с	1612,9 ср	ν_{as} 2,4 NO_2 , w кольца в плоскости
	2870	2875 сл, пл	2897,0 сл	ν_s C-H (CH_3)
		3004 сл	2992,8 сл	
3050	3057	3057 сл, пл	3057,6 о.сл	ν_{as} C-H (CH_3)
3124	3106	3105 ср	3095,8 сл	
3186			3115,4 пл	ν C-H кольца
3223		3206 о.сл		
3238			3254,1 о.сл	

Примечание. * См. примечания к Таблице 2.

Таблица 5 – Экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) и теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) частоты колебательных полос ЭГДН и их отнесение *

$\nu_{\text{теор}}$, см^{-1} [59]	$\nu_{\text{теор}}$, см^{-1} [60]	** $\nu_{\text{теор}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{эксп}}$ (ж), см^{-1} [65]	*** $\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см^{-1} [65]	$\nu_{\text{эксп}}$ (газ), см^{-1} [65]	** $\nu_{\text{эксп}}$ (газ), см^{-1}	Отнесение
764		723	756	762	756	755 о сл	$\rho(\text{NO}_2)$
	808	813	845	847	835	836 ср	$\nu(\text{O-N})$, $q(\text{NO}_2)$
	879	849	901	906	896	890 сл	$\nu(\text{O-N})$, $q(\text{NO}_2)$, w(CH_2)
994	1030	997	1006	1025	1015	1022 сл	$\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{O-N})$
1070	1041	1061	1040	1043	1051	1053 сл	
1100	1112	1149	1114	1110			$\nu(\text{C-C})$
1175	1187	1205				1203 о сл	$\nu_s(\text{NO}_2)$, $r(\text{CH}_2)$
1264	1223	1234	1236	1232	1236	1229 о сл	
1267	1266	1273	1273	1273	1274	1279 с	$\nu_s(\text{NO}_2)$, $\rho(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{O-N})$
1288		1294	1293	1285		1289 пл	
1334	1383	1351	1370	1369	1372	1369 о сл	$\rho(\text{CH}_2)$
1438		1421	1429	1425	1433	1437 о сл	$\delta(\text{CH}_2)$
1627	1636	1684	1652	1625	1675	1676 о с	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$
2918		2910	2915	2916	2941	2940 о сл	ν_s C-H (CH_2)
2990		2974	2975	2983	2967	2970 о сл	ν_{as} C-H (CH_2)
				3033	3035		

Примечание.

* См. примечания к Таблице 2; г – крутильное колебание.

*** Приведены данные для стабильной кристаллической модификации ЭГДН.

Таблица 6 – Экспериментальные ($\nu_{\text{эксп}}$) и теоретические ($\nu_{\text{теор}}$) частоты колебательных полос ДМДНБ и их отнесение*

$**\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹ [66]	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹ [67]	$\nu_{\text{эксп}}$ (Ж), см ⁻¹ [66]	$\nu_{\text{эксп}}$ (Ж), см ⁻¹ [67]	$**\nu_{\text{эксп}}$ (газ), см ⁻¹	Отнесение
851	850	853	851	850	854 сл	$\nu(\text{CN})$, $\delta_a(\text{NO}_2)$, $w(\text{C-CH}_3)$
1127	1124	1136	1124	1128	1132 сл	$w(\text{C-CH}_3)$, $\nu(\text{CN})$
1175	1160	1174	1160	1172	1172 сл	$w(\text{C-CH}_3)$, $\nu(\text{C-CH}_3)$
1344	1330	1343	1330	1341	1348 сл	$\nu_s(\text{NO}_2)$, $u(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CN})$
1361	1370		1370		1360 пл	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1377	1385	1384	1385	1381	1384 сл	$\rho(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$?
1402	1400	1398		1410	1399 сл	$\rho(\text{CH}_3)$
1417	1450	1456	1455			$\rho(\text{CH}_3)$
1569		1553		1562	1565 о с	$\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$ + $u(\text{CH}_3)$
2905		2880		2882	2895 сл	$\nu_s \text{ C-H } (\text{CH}_3)$
2979		2970		2960	2963 сл	$\nu_{\text{ас}} \text{ C-H } (\text{CH}_3)$
3011		3020		3005	3008 сл	

* Примечание. См. примечания к Таблице 2; u – зонтичное колебание.

3.3. ИК спектры 2,4-динитротолуола

ИК спектры твердого 2,4-ДНТ экспериментально были изучены в работах [57,58], при этом авторов этих работ, главным образом, интересовал вопрос трансформации спектров 2,4-ДНТ на глинистой поверхности в перспективе развития метода ИК спектроскопии поглощения и отражения [15] для обнаружения и идентификации микрочастиц динитротолуола, адсорбированных на поверхности грунта. Молекулярная структура и значения колебательных частот 2,4-ДНТ были рассчитаны в [56,57].

Из данных Таблицы 4 и Рисунка 5 видно, что колебательный спектр 2,4-ДНТ более богат по сравнению со спектрами изомеров мононитротолуола, что связано с наличием двух NO_2 - групп (см. Таблицу 1). В диапазоне 600-1300 см⁻¹ в спектре 2,4-ДНТ наблюдается ряд полос средней и слабой интенсивности, которые отнесены к деформационным и валентным колебаниям кольца, связей C-CH_3 и группы CH_3 вне плоскости, ножничным колебаниям 2,4- NO_2 и валентным колебаниям кольца в плоскости. Кроме того, некоторые слабоинтенсивные полосы отнесены к деформационным колебаниям связей 2C-N и 4C-N вне плоскости, маятниковым и крутильным колебаниям группы CH_3 , а также деформационным колебаниям связей C-H кольца и группы CH_3 вне плоскости. Практически все перечисленные колебания молекулы 2,4-ДНТ являются смешанными по форме.

Наиболее интенсивные полосы ИК поглощения паров 2,4-ДНТ с частотами в диапа-

зонах 1350-1390 и 1550-1620 см⁻¹, аналогично спектру молекул 2-НТ, 4-НТ (см. Таблицы 2,3 и Рисунок 4), а также ТНТ в паровой фазе [22,26], относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям группы NO_2 . При этом последние смешаны по форме с валентными и изгибными колебаниями кольца в плоскости.

Заметно менее интенсивные полосы в области 2800-3150 см⁻¹ относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям C-H связей метильной группы. Очень слабые колебательные полосы 3115, 3254 см⁻¹ (газ), и 3238 см⁻¹ (тв.) относятся к валентным колебаниям C-H связей кольца. Поскольку эти связи образованы за счет sp^2 гибридизации, а связи C-H метильной группы - за счет sp^3 гибридизации, то не удивительно, что частота колебаний C-H связей в метильной группе ниже, чем та же величина для колебаний кольца.

3.3. ИК спектры ЭГДН

ЭГДН является наиболее изученным из маркеров ИКАО. Колебательные спектры ЭГДН в конденсированной и газовой фазах исследовались в работах [59,65,72,73]. В работах [59,65] было показано, что в газовой и жидкой фазах ЭГДН представляет собой смесь нескольких конформеров относительно связей C-C и C-O . При переходе в кристаллическую фазу число конформеров уменьшается до двух (стабильного и метастабильного), а количество наблюдаемых полос не превышает числа полос, соответствующему одному конформеру

[65,73]. В [62] проведен анализ нормальных колебаний с использованием силовых постоянных, полученных методом MINDO/2, для *транс*- и *гош*-конформеров молекулы ЭГДН относительно связи С-С. С учетом результатов [62], авторами [59,65] была проведена идентификация *транс*- и *гош*-конформеров кристаллического ЭГДН с симметрией C_{2h} и C_2 , соответственно, рассчитаны их колебательные частоты.

В ИК спектре ЭГДН, как и в спектрах практически всех О - нитросоединений (нитроэфиров) [63], можно выделить несколько областей характеристических частот. Из данных Таблицы 5 и Рисунка 6 следует, что в области $2850-3050\text{ см}^{-1}$ наблюдаются 4 полосы (2 из них в виде плеча) с частотами вблизи 2890 , 2940 , 2970 и 3010 см^{-1} , которые можно отнести к валентным симметричным и антисимметричным колебаниям связей С-Н. В области $1650-1750\text{ см}^{-1}$ наблюдается наиболее интенсивная в спектре ЭГДН полоса с частотой 1676 см^{-1} , отнесенная нами к антисимметричному валентному колебанию группы NO_2 . Группа полос в области $1230-1290\text{ см}^{-1}$ отнесена нами к симметричному валентному колебанию группы NO_2 . Полосы в области $1020-1050\text{ см}^{-1}$ относятся к симметричному валентному колебанию связи С-С, а полосы с частотой ниже 1000 см^{-1} , в частности, в диапазоне $830-890\text{ см}^{-1}$ – к валентному колебанию группы О- NO_2 .

3.4. ИК спектры ДМДНБ

Изучению колебательных спектров ДМДНБ в твердой и жидкой фазах посвящены работы [66,67]. Авторами этих работ показано, что аналогично ЭГДН, в конденсированной фазе ДМДНБ представляет собой смесь *транс*- и *гош*-конформеров относительно связи С-Н. При этом, как и в случае ЭГДН, *транс*-конформер имеет симметрию C_{2h} , *гош*-конформер - симметрию C_2 , а их соотношение (например, в растворе CCl_4) составляет примерно 1:1.

Данные Таблицы 6 и Рисунок 7 свидетельствуют о том, что в отличие от спектров 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ и ЭГДН, в ИК спектре ДМДНБ наблюдается лишь одна интенсивная полоса с частотой 1565 см^{-1} , отнесенная нами к антисимметричному валентному колебанию группы NO_2 . Причем это колебание является смешанным по форме с зонтичным колебанием метильной группы. Слабая полоса с частотой вблизи 1350 см^{-1} , отнесенная нами к сим-

метричному валентному колебанию группы NO_2 , также смешана по форме с зонтичным колебанием метильной группы и с симметричным колебанием связи С-Н. Группа полос в диапазоне $1370-1420\text{ см}^{-1}$ отнесены к маятниковым колебаниям метильной группы, а 2 полосы с частотами $1120-1180\text{ см}^{-1}$ – к изгибному колебанию С- CH_3 и валентным колебаниям связей С-С и С-Н. Полоса вблизи 850 см^{-1} отнесена нами к смешанному валентному колебанию связей С-Н, С-С и деформационному ножничному колебанию группы NO_2 .

3.5. Спектры КР маркеров ИКАО

Спектроскопии КР, использование которой направлено в основном на обнаружение микрочастиц ВВ, обладает высокой специфичностью и универсальностью. Однако малые сечения процесса КР ($10^{-32}-10^{-34}\text{ м}^2/\text{молекула}\cdot\text{ср}$) вызывают большие трудности в достижении высокой чувствительности при обнаружении ВВ. Кроме того, рассеянный свет излучается в угол $4\pi\text{ ср}$, что приводит к значительным потерям при его сборе. Малая вероятность процесса КР делает его наблюдение даже в конденсированных средах достаточно сложной технической задачей, требующей привлечения современных лазеров, чувствительных систем регистрации рассеянного излучения и эффективных (но иногда очень сложных) устройств для его сбора. Поэтому КР спектрометры обычно работают в режиме накопления сигнала, что в большинстве случаев не позволяет проводить измерения в масштабе реального времени [6,10,12,13].

Спектры КР известны для большинства ВВ [74], но лишь в последние годы этот метод проявил свою перспективность для детектирования следов (микрочастиц) ВВ в условиях открытой атмосферы. Поскольку сечение КР зависит от длины волны возбуждающего излучения как λ^4 , то выгодно переходить на диапазон длин волн зондирования короче 300 нм и работать в «солнечно-слепом» диапазоне. Такой переход позволяет проводить измерения в дневное время с тем же отношением сигнал/шум, что и ночью. Из данных Таблицы 7, в которой приведены величины сечений поглощения линий КР некоторых ВВ при различных длинах волн возбуждающего излучения [75], видно, что переход от видимого ($\lambda_{\text{возб}}=625\text{ нм}$) к УФ ($\lambda_{\text{возб}}=248-266\text{ нм}$) диапазону приводит к увеличению сечения процесса КР более чем на три порядка.

Таблица 7 – Абсолютные сечения поглощения линий КР некоторых ВВ при различных длинах волн возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{возб}}$)

$\lambda_{\text{возб}}$, нм	Сечение поглощения (см ² /молекула·ср)						
	*НМ **1050 см ⁻¹	НМ 1010 см ⁻¹	*ТАТР 2992 см ⁻¹	ТАТР 889 см ⁻¹	Тэн 1290 см ⁻¹	Гексоген 887 см ⁻¹	ТНТ 1340 см ⁻¹
248	$8.7 \cdot 10^{-28}$	-	$9.9 \cdot 10^{-29}$	$2.4 \cdot 10^{-29}$	$1.0 \cdot 10^{-28}$		$9.8 \cdot 10^{-29}$
266	$2.2 \cdot 10^{-28}$	-	$5.3 \cdot 10^{-29}$	$1.9 \cdot 10^{-29}$	$3.4 \cdot 10^{-29}$	$\leq 10^{-32}$	$4.3 \cdot 10^{-29}$
355	$1.6 \cdot 10^{-29}$	$3.6 \cdot 10^{-30}$	$9.9 \cdot 10^{-30}$	$3.9 \cdot 10^{-30}$	$8.6 \cdot 10^{-30}$	$7.0 \cdot 10^{-31}$	$6.0 \cdot 10^{-30}$
500	-	-	-	-	-	$1.4 \cdot 10^{-31}$	-
520	$5.2 \cdot 10^{-30}$	$8.0 \cdot 10^{-31}$	$2.0 \cdot 10^{-30}$	$6.0 \cdot 10^{-31}$	$3.5 \cdot 10^{-30}$	-	$6.0 \cdot 10^{-31}$
532	$3.9 \cdot 10^{-30}$	$7.1 \cdot 10^{-31}$	$8.2 \cdot 10^{-30}$	$6.8 \cdot 10^{-31}$	$1.7 \cdot 10^{-30}$	$9.4 \cdot 10^{-32}$	$4.9 \cdot 10^{-31}$
625	$6.8 \cdot 10^{-31}$	$3.1 \cdot 10^{-31}$	$3.8 \cdot 10^{-31}$	$3.4 \cdot 10^{-31}$	$8.0 \cdot 10^{-31}$	$5.0 \cdot 10^{-32}$	$2.0 \cdot 10^{-31}$

Примечание.

* НМ – нитрат мочевины, ТАТР – триацетонтрипероксид;

** - частота линии в спектре КР каждого конкретного ВВ, по которой оценивалась величина сечения поглощения.

Кроме того, этот диапазон удобен для перехода к резонансной модификации КР, где интенсивность полезного сигнала увеличивается в случае резонанса на несколько порядков. Действительно, повышение чувствительности КР - спектрометров может быть проведено двумя методами [76]: резонансной спектроскопии КР (РКР) и усиленной поверхностью спектроскопии КР (SERS). В методе РКР длина волны возбуждения близка к разрешенному оптическому переходу, при этом достигается выигрыш до 10^3 - 10^4 раз [77]. В методе SERS в последнее время используется адсорбция молекул ВВ на поверхности нанокластеров металлов (золото, серебро и др.), при которой достигается выигрыш до 10^{12} - 10^{14} раз [18,19,78].

Анализ спектров КР ВВ и маркеров ИКАО [74,79] показал, что они заметно отличаются от ИК спектров. В ИК спектрах наиболее интенсивные колебательные полосы ВВ и маркеров ИКАО принадлежат валентным симметричным и антисимметричным колебаниям группы NO₂, в то время как спектрах КР наряду с линиями валентных колебаний группы NO₂ наблюдаются сильные линии других колебаний.

В качестве примера на Рисунке 8 представлены спектры КР гексогена, ТНТ и изомеров динитротолуола. Из этого рисунка видно, что в спектрах КР ТНТ и изомеров ДНТ наблюдается интенсивная линия с частотой 1600 см⁻¹ (ТНТ, 2,4-ДНТ, 3,4-ДНТ), 1618 см⁻¹ (2,6-ДНТ) и 1605 см⁻¹ (2,3-ДНТ), которая принадлежит валентному колебанию связи С-С кольца. Сравнимой интенсивностью обладает также линия вблизи 1000 см⁻¹, отнесенная к маят-

никовому колебанию метильной группы и валентному колебанию кольца. В спектре КР гексогена наблюдается одна линия при 1073 см⁻¹, которая отнесена к валентному колебанию связи N-NO₂. В спектре КР ЭГДН [79] доминирующую роль играют интенсивные линии зонтичного колебания O-NO₂ (750 см⁻¹), маятникового колебания фрагмента CH₂ (930 см⁻¹), валентного колебания связи С-О (974 см⁻¹), а также антисимметричного колебания группы NO₂ (1450 см⁻¹). Отметим, что значение частоты колебания группы NO₂ в спектре КР ЭГДН заметно меньше соответствующей величины в ИК спектре (см. Таблицу 5). В спектре КР ДМНБ [67] наряду с линиями симметричного и антисимметричного колебаний группы NO₂ (1354 и 1546 см⁻¹, соответственно), заметной интенсивностью обладают также линии, отнесенные к валентным колебаниям связей С-С (769 см⁻¹) и С-N (861 см⁻¹).

Вместе с тем, несмотря на указанные выше особенности спектров КР ВВ и маркеров ИКАО, колебания группы NO₂ можно считать характеристическими, поскольку их частота для большинства рассмотренных веществ лишь на несколько десятков см⁻¹ отличаются при переходе от одного ВВ (маркера ИКАО) к другому (см. Таблицу 8). Что касается других интенсивных линий, то они могут быть использованы в качестве аналитических при разработке локальных и дистанционных методов (например, на основе SERS [17,79]) обнаружения и идентификации ВВ и маркеров ИКАО с достаточным уровнем селективности как в конденсированной, так и в паровой фазах.

Таблица 8 – Частоты (см^{-1}) симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_{as}) колебаний NO_2 в спектрах КР некоторых ВВ и маркеров ИКАО

ВВ	ν_s	ν_{as}
Нитроглицерин	1294	1656
ТЭН	1288	1658
ТНТ	1359	1533
Гексоген	1310	1570
Тетрил	1324	1552

Маркер ИКАО	ν_s	ν_{as}
2,4-ДНТ	1346	1600
4-НТ	1340	1600
2-НТ	1345	1515
ЭГДН		1450
ДМДНБ	1345	1534 1546

Возможности детекторов на основе SERS и РКР достаточно широко проиллюстрированы в литературе. Так, при использовании коллоидного раствора золота как SERS-активной среды и возбуждения на длине волны $\lambda = 830$ нм авторами [80] достигнуто детектирование ДНТ на уровне концентраций 7.5×10^{-7} М, что соответствует 1 пг ДНТ в объеме пробы. В работе [81] для усиления сигнала КР использовались специально обработанные подложки из сплавов Au/Ag и Ag/Ag, а также нанокристаллы SnO_2 и Sc_2O_3 . По утверждению авторов [81] использование такой методики подготовки SERS-активной среды, а также применение возбуждающего излучения в УФ диапазоне позволит обнаруживать и идентифицировать нитроароматические ВВ на субпикограммовом уровне. Что касается РКР, то детекторы на основе этого метода в портативном исполнении уже начинают применяться для дистанционного обнаружения ВВ [82,83], при этом расстояние до детектируемого объекта может составлять 50 м и более [84].

3.6. Возможности лазерно-оптических методов детектирования маркеров ИКАО в атмосфере

Данные, представленные в Таблицах 2-6,8, свидетельствует о том, что общим в ИК спектрах и спектрах КР 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и ДМДНБ является наличие интенсивных полос поглощения и рассеяния, относящихся, как и в случае молекул ВВ [22,25,26], к симметричным и антисимметричным валент-

ным колебаниям NO_2 групп в составе этих соединений. Проведенный анализ полученных ИК спектров показал, что полосы антисимметричных колебаний NO_2 в молекулах 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ и ДМДНБ расположены в диапазоне частот $1560\text{--}1510$ см^{-1} , в то время в молекуле ЭГДН частота полосы указанного колебания более чем на 100 см^{-1} выше. Что касается симметричного колебания, то оно является более сложным по форме и в случае 2-НТ, 4-НТ и 2,4-ДНТ связано с деформационными колебаниями кольца, валентными колебаниями связей C-N, а также маятниковыми и изгибными колебаниями метильной группы. Кроме валентных колебаний в спектрах 2-НТ, 4-НТ и 2,4-ДНТ заметную роль играют деформационные колебания группы NO_2 , смешанные по форме с внеплоскостными деформационными колебаниями кольца (область $700\text{--}800$ см^{-1}). В случае молекул ЭГДН и ДМДНБ симметричное колебание NO_2 групп смешано соответственно с валентными колебаниями связей O-N и C-N, а также крутильным и зонтичным колебаниями метильной группы.

Нами была предпринята попытка оценки величин сечений поглощения для наиболее интенсивных колебательных полос ТНТ, гексогена, тэна, 2-НТ, 4-НТ и 2,4-ДНТ, отвечающих валентным колебаниям нитрогруппы. Для этого специально регистрировались ИК Фурье спектры паров этих ВВ при разных температурах в диапазонах $T=340\text{--}365$ К (ТНТ), $T=355\text{--}380$ К (гексоген), $T=330\text{--}350$ К (тэн), $T=290\text{--}300$ К (2-НТ и 4-НТ) и $T=320\text{--}340$ К (2,4-ДНТ). Значения сечений поглощения приведены в Таблице 9.

Сравнительный анализ данных Таблицы 9 свидетельствует о том, что наибольшим значением сечения поглощения обладает 2,4-ДНТ. В то же время наименьшей величиной сечения поглощения в ряду: ТНТ, гексоген, тэн, 2,4-ДНТ, 2-НТ и 4-НТ, характеризуется тэн. Сечение поглощения для колебательных полос в ИК спектрах изомеров МНТ, относящихся к симметричному колебанию NO_2 группы в составе этого соединений, отличаются незначительно. При этом та же величина для антисимметричного колебания NO_2 группы 4-НТ отличается в меньшую сторону более чем в 5 раз. По оценкам сверху значения σ для молекул ЭГДН и ДМДНБ близки к таковым для 2-НТ. Полученные в данной работе спектроскопические параметры для 2-НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и ДМДНБ могут быть использованы

при разработке лазерных систем обнаружения следовых количеств маркеров ИКАО в атмосфере.

Таблица 9 – Значения поперечных сечений (σ) поглощения для некоторых колебательных полос в спектрах ТНТ, гексогена, тэна, 2-НТ и 4-НТ

ВВ	Частота, см^{-1}	σ , $\text{см}^2 \cdot 10^{-18}$
ТНТ	1350	$0,71 \pm 0,30$
	1560	$0,93 \pm 0,30$
	1609	$0,21 \pm 0,05$
Гексоген	1277	$1,01 \pm 0,30$
	1606	$1,34 \pm 0,30$
Тэн	1275	$0,14 \pm 0,02$
	1626	$0.0236 \pm 0.0050^*$

Маркер ИКАО	Частота, см^{-1}	σ , $\text{см}^2 \cdot 10^{-18}$
ДНТ	1353	$5,31 \pm 0,50$
	1553	$6,07 \pm 0,50$
	1613	$1,41 \pm 0,40$
4-NT	1356	$1,37 \pm 0,40$
	1540	$0,38 \pm 0,40$
	1610	$0,62 \pm 0,20$
2-NT	1360	$1,31 \pm 0,30$
	1543	$1,65 \pm 0,25$

Примечание. * Данные [85].

При этом заметное расширение функциональных возможностей лазерно-оптических методов детектирования маркеров ИКАО в атмосфере, а также определение границ применимости этих методов, может быть проведено в рамках недавно предложенной нами концепции построения многоволновой системы детектирования паров ВВ и токсичных химикатов, которая расположена на мобильной телеуправляемой платформе [3,14]. Концепция основана на использовании наиболее эффективных ИК лазерных методов обнаружения и идентификации следовых количеств веществ в атмосфере: ДЛС, CRDS, ЛОАС, чувствительность которых по измерению коэффициента поглощения в отдельных случаях достигает 10^{-10} - 10^{-12} см^{-1} [3,14,16,20,21,86]. Кроме того, возможно также применение методов РКР и SERS с использованием возбуждающего лазерного излучения УФ диапазона [3,17,18,82].

В отличие от большинства ВВ [23], значения давления насыщенных паров маркеров ИКАО достаточно высоки (см., например, Таблицу 1 и Рисунок 1). Поэтому на мобильной телеуправляемой платформе может быть уста-

новлена комплексная многоволновая система (КМС) для локальной или квазилокальной (дистанционной) диагностики маркеров ИКАО в открытой атмосфере, включающая в себя ряд лазерных детекторов на основе перечисленных выше лазерных методов (Рисунок 9). Использование этих детекторов в сочетании с телеуправляемой платформой накладывает определенные требования к их конструктивному исполнению. Массогабаритные размеры и энергопотребление детекторов должны быть минимальными. Детекторы должны иметь достаточное быстродействие для проведения анализа при передвижении платформы по местности или в помещении.

Существующие в настоящее время лазеры ИК диапазона с плавной или дискретной перестройкой длины волны излучения за короткое (менее 10^{-2} с) время скана по всему диапазону перестройки имеют относительно небольшие массогабаритные размеры и могут работать с автономными источниками питания. Значительный прогресс достигнут в разработке систем детектирования энергии лазерного излучения, что позволяет работать в широком диапазоне длин волн и обеспечивать регистрацию концентраций молекул анализируемого газа на ppb уровне. Это дает возможность проводить мониторинг маркеров ИКАО в открытой атмосфере в режиме реального времени.

Базовый состав такого многофункционального модуля включает:

1. Линейку перестраиваемых лазеров, в качестве которых мы рассматриваем CO_2 -лазеры, NH_3 -лазеры с резонансной оптической накачкой, квантово-каскадные диодные лазеры (ККЛ) и параметрические генераторы света (ПГС), генерирующие в средней ИК области. Возможности NH_3 -лазеров и CO_2 -лазеров на изотопически замещенных молекулах $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ достаточно хорошо известны [87]. Прогресс в области разработки ККЛ позволил освоить средний ИК - диапазон длин волн [86,88], а создание ККЛ большой (1 Вт и более) мощности [86,87] дает возможность их использования в системах не только локального, но и дистанционного обнаружения маркеров ИКАО на ppb уровне на расстояниях до 1 км. Наиболее эффективные в настоящее время ПГС на основе квази-фазово-сопряженных пленок и кристаллов AsGa в диапазоне 3-8 мкм [89] можно рассматривать в качестве альтернативы ККЛ в этом спектраль-

ном диапазоне. В таком модуле также должны быть лазеры УФ диапазона (например, эксимерный лазер на KrF с $\lambda=248$ нм или 4-я гармоника Nd:YAG-лазера с $\lambda=266$ нм) для проведения анализа с использованием методов PKP и SERS.

2. Подсистему локального мониторинга, состоящая из CRDS детектора на основе ККЛ, оптико-акустического (ОА) детектора для работы с излучением CO₂- и NH₃-лазеров, ПГС или ККЛ, детектора на основе ККЛ или ПГС, включающего в себя компактную многоходовую кювету с длиной оптического пути 30-40 м [90], а также детектора на основе PKP и SERS, работающего с использованием лазеров УФ диапазона.

3. Подсистему дистанционного трассового мониторинга, создание которой следует рассматривать как развитие возможностей системы в целом на перспективу. Здесь возможно использование излучения тех же лазеров. В состав подсистемы должен входить оптический узел, формирующий лазерный пучок и направляющий его на атмосферную трассу, приемная система, включающая телескоп для приема и анализа излучения, отраженного назад с помощью катафота или углового отражателя, акустическая фазированная антенная решётка лазерного оптико-акустического (ОА) локализатора с узкой диаграммой направленности [3,14], фотоприемники для контроля энергии излучения до входа в атмосферный канал и в фокусе телескопа.

Помимо этого в состав КМС должен входить модуль управления и анализа информации, который располагается на расстоянии и связывается с соответствующими интерфейсными устройствами, например, по радиоканалу. КМС размещается на телеуправляемой платформе, дистанционно управляемой оператором с безопасного расстояния.

4. Заключение

Результаты проведенных исследований колебательных спектров маркеров ИКАО и 2,4-ДНТ в паровой и конденсированных фазах позволяет сделать следующие основные выводы:

В отличие от ИК спектров газовой фазы гексогена и тэна, в ИК спектрах маркеров ИКАО и 2,4-ДНТ отсутствуют полосы газообразных продуктов их разложения. При этом некоторые полосы поглощения в спектрах 2-

НТ, 4-НТ, 2,4-ДНТ, ЭГДН и ДМДНБ в диапазоне частот 800-1600 см⁻¹ хорошо изолированы и имеют достаточно высокую интенсивность. Спектры КР маркеров ИКАО и 2,4-ДНТ, в частности спектры PKP и SERS характеризуются рядом интенсивных характеристических линий в диапазоне частот 1000-1700 см⁻¹.

Имеется необходимая линейка лазеров на этот диапазон: лазеры на изотопически замещенных молекулах ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O₂, NH₃-лазеры с резонансной оптической накачкой, ККЛ, ПГС, эксимерные лазеры и др., а также чувствительные фотоприемники.

Разработаны необходимые аппаратно - программные средства локальных и дистанционные лазерных абсорбционных методов: ДЛС, ЛОАС, CRDS и др., в т.ч. с использованием компактных многоходовых систем с длиной оптического пути несколько десятков метров. Стремительно развиваются наиболее чувствительные методы КР анализа: PKP и SERS.

Таким образом, использование возможностей современных лазерных технологий в сочетании с полученными спектроскопическими данными, на наш взгляд, позволят проводить уверенное обнаружение маркеров ИКАО в атмосфере на ppb уровне. При этом установка КМС на мобильных телеуправляемых платформах для локального или дистанционного осмотра предметов и объектов в целях поиска и обнаружения следов ВВ с последующей их идентификацией, а также оперативного контроля воздуха на наличие маркеров ИКАО в порталах, вентиляционных системах и т.д. в ряде случаев может дать преимущество перед другими средствами контроля.

Как отмечалось нами ранее [22], имеется принципиальная возможность использования лазерной методики (диаметр каустики сотни микрон, время снятия полного спектра 1 мс) для исследования процессов горения составов, содержащих маркеры ИКАО. В частности, благодаря относительно низкой температуре кипения (см. Таблицу 1) маркеры ИКАО могут переходить в газовую фазу без разложения, что, в свою очередь, дает возможность фиксации их паров и изучения их превращений в зоне горения.

Литература

1. Howard R.D. Terrorism and Counterterrorism: Understanding the New Security Envi-

ronment: Readings and Interpretations. -N.Y.-L.: McGraw-Hill. -2008. -674 p.

2. Современный терроризм и борьба с ним: социально-гуманитарные измерения. Под ред. Яценко В.В. -М.: МЦНМО. -2007. -216 с.

3. 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.

4. Vapor and Trace Detection of Explosives for Anti-terrorism Purposes. Eds. Krausa M., Reznev A. -Dordrecht: Kluwer Academic Publ. -2004. -152 p.

5. Tourné M. Developments in Explosives Characterization and Detection // J. Forensic Res. -2013. -№4(6). -P.S12(1-10).

6. Caygill J.S., Davis F., Higson S.P.J. Current Trends in Explosive Detection Techniques // Talanta. -2012. -№88(1). -P.14-29.

7. Nilles J.M., Connell T.R., Stokes S.T., Durst H.D. Explosives Detection Using Direct Analysis in Real Time (DART) Mass Spectrometry // Propell. Explos. Pyrotech. -2010. -№35(5). -P.446-451.

8. Makas A.L., Troshkov M.L., Kudryavtsev A.S., Lunin V.M. Minutized mass-selective detector with atmospheric pressure chemical ionization // J. Chromatogr. B. -2004. -№800(1). -P.63-67.

9. 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.

10. Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives. Eds. Gardner J.W., Yinon J. -N.Y.: Kluwer Academic Publ. -2004. -308 p.

11. Karpas Z. Ion mobility spectrometry: a tool in the war against terror // Bull. Israel Chem. Soc. -2009. -№24. -P.26-30.

12. Aspects of Explosives Detection. Ed. Marshall M. -N.Y.-L.: Elsevier. -2008. -288 p.

13. 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.

14. 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, ionosphere, safety» (AIS-2012). -Kaliningrad, Russia. -2012. -P.122-124.

15. 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.

16. 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.

17. 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.

18. 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.

19. Piorek B.D., Lee S.J., Moskovits M., Meinhart C.D. Free-surface microfluidics/surface-enhanced Raman spectroscopy for real-time trace vapor detection of explosive // Anal. Chem. -2012. -№84(22). -P.9700-9705.

20. Bauer C., Willer U., Schade W. Use of quantum cascade laser for detection of explosives: progress and challenges // Opt. Eng. -2010. -№49(11). -P.111126.

21. Chen X., Guo D., Choa F-S., Wang C.C., Trivedi S., Snyder A.P., Ru G., Fan J. Standoff photoacoustic detection of explosives using quantum cascade laser and an ultrasensitive microphone // Appl. Opt. -2013. -№52(12). -P.2626-2632.

22. Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Палкина Л.А. Збарский В.Л., Юдин Н.В., Голубева Е.Н., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Исследование паров тринитротолуола, гексогена, тэна и продуктов их частичного разложения методами молекулярной спектроскопии // Горение и плазмохимия. -2013. -№11(1). -С.19-44.

23. Östmark H., Wallin S., Ang H.G. Vapor Pressure of Explosives: A Critical Review // Propell. Explos. Pyrotech. -2012. -№37. -P.12-23.

24. 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.

25. Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Палкина Л.А. Збарский В.Л., Юдин Н.В., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Черняева М.Б. Спектрохимические особенности некоторых бризантных взрывчатых веществ в парообразном состоянии // Химическая физика. -2013. -№32(5). -С.13-31.

26. Голубева Е.Н., Набиев Ш.Ш. ИК-спектроскопия паров некоторых взрывчатых веществ: эксперимент и квантово-химические расчеты // Сб. тр. I Междунар. Интернет-конф «На стыке наук. Физико-химическая серия». - Казань. -2013. -С.43-53.

27. Convention on the Marking of Plastic Explosives for the Purpose of Detection (Montreal, 1 March 1991), ICAO, Doc. 9571 (<http://www.icao.org/>).

28. Committee on Marking, Rendering Inert, and Licensing of Explosive Materials. Containing the Threat from Illegal Bombings. - Washington: National Academy Press, -1998. - P.72.

29. Hornback J.M. Organic Chemistry. 2-nd edn. -N.Y.: Cengage Learning. -2005. -1219 p.

30. Beard, R.R., Noe J.T. Aromatic nitro and amino compounds. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Eds. Clayton G.D., Clayton F.E. -N.Y.: John Wiley and Sons. -1981. -V2A. P.2413-2490.

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

32. Несмеянов А.Н., Кочеткова Н.С. Основные направления практического использования ферроцена и его производных // Успехи химии. -1974. -№43(9). -С.1513-1523.

33. Смирнов С.П., Ахметов И.З., Габдуллин Р.Х. Ганшин В.М., Майоров А.В., Махонин И.К., Савенко А.К., Савельев Ю.И., Фесенко А.В., Чебышев А.В. Маркирующее вещество // Патент РФ №2134253. Приоритет от 10.08.1999.

34. Коган Я.Н. Метод молекулярных ядер конденсации и его аналитическое использование // Журн. аналит. химии. -1992. - №47(10-11). -С 1794-1803.

35. Gonzalez M.E., Anderson D.K., Spall D. Identity Tagging for Explosives with Ultra-Trace Rare Isotopic Elements // Compendium Inter. Explos. Symp. Fairfax, VA. -1995. -BATF. - 1996. -P.1-6.

36. Yinon J., Zitrin S. Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives. -N.Y.: John Wiley and Sons. -1996. -316 p.

37. Руденко А.Б. Хроматография опасных веществ при террористических актах, авариях и катастрофах // Рос. хим. журн. -2005. - №XLIX(4). -С.125-131.

38. Нехорошев С.В., Туров Ю.П., Нехорошев В.П., Нехорошева А.В. Идентификация и химическая маркировка веществ, материалов и изделий // Журн. аналит. химии. -2010. - №65(10). -С.1012-1019.

39. 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.

40. Ильин В.П., Валешный С.И., Кашаев В.А. Тихомирова Н.П. Промышленные технологии получения маркирующих добавок. - Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл». -2010. -102 с.

41. Moore D.S. Instrumentation for trace detection of high explosives // Rev. Sci. Instr. - 2004. -№75(8). -P.2499-2512.

42. 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.

43. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Часть 2. -М.: Мир, -1973. -591 с.

44. Widegren J.A., Bruno T.J. Gas Saturation Vapor Pressure Measurements of Mononitrotoluene Isomers from (283.15 to 313.15) K // J. Chem. Eng. Data. -2010. -№55. - P.159-164.

45. Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate J.W., Hotchkiss P.J. The Vapor Pressures of Explosives // TrAC Trends Analyt. Chem. -2013. -№42. -P.35-48.

46. Verevkin S.P.; Heintz A. Thermochemistry of substituted benzenes: quantification of ortho-, para-, meta-, and buttress interactions in alkyl-substituted nitrobenzenes // J. Chem. Thermodyn. -2000. -№32(9). -P.1169-1182.

47. Pella P.A. Measurement of Vapor Pressures of TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT, and EGDN // J. Chem. Thermodyn. -1977. -№9(4). -P.301-305.

48. Freedman A., Kebabian P.L., Li Z.M., Robinson W.A., Wormhoudt J.C. Apparatus for Determination of Vapor Pressures at Ambient Temperatures Employing a Knudsen Effusion

Cell and Quartz Crystal Microbalance // Meas. Sci. Tech. -2008. -№19. -P.125102.

49. Lenchitz C., Velicky R.W. Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Three Nitrotoluenes // J. Chem. Eng. Data. -1970. -15. -P.401-403.

50. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. -М.: URSS. -2000. -272 с.

51. Ramalingam S., Perianthy S., Govindarajan M., Mohan S. FT IR and FT Raman spectra, assignments, *ab initio* HF and DFT analysis of 4-nitrotoluene // Spectrochim. Acta. Part A. -2010. -№75(4). -P.1308-1314.

52. Abu-Awwad F.M. A Quantum Mechanical Study of the Nitration of Simple Aromatic Systems // Doct. Thesis. -Emporia (Kansas): Emporia State University, -1996. -121 p.

53. Qayyum M., Venkatram R.B. Rao G.R. Vibrational analysis of mononitro substituted benzamides, benzaldehydes and toluenes. Part I. Vibrational spectra, normal coordinate analysis and transferability of force constants of nitrobenzamides, nitrobenzaldehydes and nitrotoluenes // Spectrochim. Acta. Part A. -2004. -№60(1-2). -P.279-290.

54. Yildirim G., Senol S.D., Dogruer M., Ozturk O., Senol A., Tasci A.T., Terzioglu C. Theoretical investigations of α,α,α -trifluoro-3, -p and o-nitrotoluene by means of density functional theory// Spectrochim. Acta. Part A. -2012. -№85(1). -P.271-282.

55. Tomkinson J. Comment on: "FT IR and FT Raman spectra, assignments, *ab initio* HF and DFT analysis of 4-nitrotoluene" by S. Ramalingam et al., Spectrochimica Acta A 75 (2010) 1308–1314 // Spectrochim. Acta. Part A. -2010. -№77(2). -P.539-540.

56. Chen P.C., Lo W., Hu K.H. *Ab initio* studies of the molecular structures of dinitrotoluenes // J. Mol. Struct. (Theochem). -1997. -№389. -P.91-96.

57. Ramos C., Alzate L., Colón Y., Santana A., Hernandez-Rivera S.P., Castro M.E., Briano J.G., Mina N. Theoretical studies of the Molecular Structures of Dinitrotoluenes and their Interactions with Siloxane Surface of Clay Minerals // Proc. SPIE. -2004. -№5415. -P.1377-1388.

58. Ramos C., Alzate L., Colón Y., Hernandez-Rivera S.P., Mina N. Computational modeling of the adsorption of 2,4-DNT on clay // Proc. SPIE. -2005. -№5794. -P.1290-1299.

59. Beresneva G.A., Khristenko L.V., Krasnoshchekov S.V., Pentin Yu A. Vibrational

spectra and conformational composition of ethylene glycol dinitrate in solid phases // J. Appl. Spectr. -1988. -№48(6). -P.614-619.

60. Lemi T., Erkoç S. Density functional theory calculations for $[C_2H_4N_2O_6]_{(n)}$ ($n = 0, +1, -1$) // J. Hazard. Mater. -2006. -№A136(2). -P.164-169.

61. Cong X.D., Xiao H.M. Studies on the molecular structures, vibrational spectra and thermodynamic properties of organic nitrates using density functional theory and *ab initio* methods // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). -2001. -№572(1-3). -P.213-221.

62. Kucharski S.A., Czuchajowski L. Changeability of MINDO/2 force constants for rotational isomers of ethylnitroderivatives calculated by Pulay force method // Pol. J. Chem. -1981. -№55. -P.2059-2068.

63. Li M., Guo X., Li F., Song H. Theoretical Studies on the Structures, Thermodynamic Properties, Detonation Performance, and Pyrolysis Mechanisms for Six Dinitrate Esters // Chin. J. Chem. -2009. -№27(10). -P.1871-1878.

64. Varsanyi G. Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives. -Budapest: Akademiai Kiado. -1973. -668 p.

65. Береснева Г.А., Христенко Л.В., Пентин Ю.А. Колебательный спектр и поворотная изомерия динитрата этиленгликоля // Вестн. Моск. Гос. Унив. Сер. 2. Химия. -1985. -№26(6). -С.535.

66. Diallo A.O. Infrared spectra and conformations of 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane and 2,2,3,3- Tetranitrobutane // Spectrochim. Acta. Part A. -1974. -№30(8). -P.1505-1512.

67. Tan B., Chia L.H., Huang H.H., Kuok M.H., Tang S.H. Rotational Isomerism in 2,3-Dinitro-2,3-dimethyl butane // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1984. -P.1407-1413.

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. Wilson E.B. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule // Phys. Rev. -1934. -№45(10). -P.706-714.

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

72. Garignan Y.P., Hickman C.L. Quantitative Infrared Spectrophotometry of Organic Nitrate Esters // Tech. Rep. 4350. -N.J.: Picatinny Arsenal, Dover. -1972. -76 p.
73. Urbański T. Conformational Analysis of Some Nitro & Nitroso Compounds // J. Sci. Ind. Res. -1974. -№33. -P.124-130.
74. McNesby K.L., Wolfe J.E., Morris J.B., Pesce-Rodriguez R.A. Fourier transform Raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations // J. Raman Spectrosc. -1993. -№25(1). -P.75-87.
75. Nagli L., Gaft M., Fleger Y., Rosenbluh M. Absolute Raman cross-sections of some explosives: trend to UV // Opt. Mater. -2008. -№30(11). -P.1747-1754.
76. Nagli L., Gaft M. Raman scattering spectroscopy for explosives identification // Proc. SPIE. -2007. -№6552. -P.65520Z.
77. Comanescu G., Manka C.K., Grun J., Nikitin S., Zabetakis D. Identification of Explosives with Two-Dimensional Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy // Appl. Spectrosc. -2008. -№62. -P.833-839.
78. Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications. Eds. Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. -Berlin-Heidelberg: Springer. -2006. -500 p.
79. Botti S., Almaguerra S., Cantarini L., Palucci A., Puiu A., Rufoloni A. Trace level detection and identification of nitro-based explosives by surface-enhanced Raman spectroscopy // J. Raman Spectrosc. -2013. -№44(3). -P.463-468.
80. Sylvia J.M., Janni J.A., Klein J.D., Spencer K.M. Surface-Enhanced Raman Detection of 2,4-Dinitrotoluene Impurity Vapor as a Marker To Locate Landmines // Analyt. Chem. -2000. -№72(23). -P.5834-5840.
81. Jeréz-Rozo J.I., del Rocío Balaguera M., Cabanzo A., de la Cruz Montoya E.; Hernández-Rivera S.P. Enhanced Raman scattering of nitro-explosives on nanoparticles substrates: Au-Ag alloy, tin oxide, and scandium oxide // Proc. SPIE. -2006. -№6201. -P.62012G.
82. Gaft M., Nagli L. UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives // Opt. Mater. -2008. -№30(11). -P.1739-1746.
83. Moore D.S., Scharff R.J. Portable Raman explosives detection // Analyt. and Bioanalyt. Chem. -2009. -№393(6-7). -P.1618-2642.
84. Carter J.C., Angel S.M., Snyder M.L., Scaffidi J., Whipple R.E., Reynolds J.G. Standoff Detection of High Explosive Materials at 50 Meters in Ambient Light Conditions Using a Small Raman Instrument // Appl. Spectrosc. -2005. -№59(6). -P.65-71.
85. Janni J.A. Vibrational Kerr Spectroscopy // Doct. Phil. Thesis. Massachusetts: -Massachusetts Institute of Technology. -1998. -155 p.
86. Curl R.F., Capasso F., Gmachl C., Kosterev A. A., McManus B., Lewicki R., Pusharsky M., Wysocki G., Tittel F.K. Quantum cascade lasers in chemical physics // Chem. Phys. Lett. -2010. -№487(1). -P.1-18.
87. Springer Handbook of Lasers and Optics. 2-nd edn. Ed. Träger F. -Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. -2012. -1694 p.
88. Troccoli M., Lyakh A., Fan J., Wang X., Maulini R., Tsekoun A.G., Go R., Patel C.K.N. Long-Wave IR Quantum Cascade Lasers for emission in the $\lambda = 8-12 \mu\text{m}$ spectral region // Opt. Mater. Express. -2013. -№3(9). -P.1546-1560.
89. Grisard A., Lallier E., Gérard B. Quasi-phase-matched gallium arsenide for versatile mid-infrared frequency conversion// Opt. Mater. Express. -2012. -№2(8). -P.1020-1025.
90. Чернин С.М. Многоходовые системы в оптике и спектроскопии. -М.: Физматлит. -2010. -240 с.

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF ICAO TAGGANTS
Sh.Sh. Nabiev¹, D.B. Stavrovskii², L.A. Palkina¹, E.N. Golubeva³,
V.L. Zbarskii⁴, N.V. Yudin⁴, V.M. Semenov⁵

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

⁴ D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9, Russia

⁵ National Research University "Moscow Power Engineering Institute",

14 Krasnokazarmennaya str., 111250 Moscow, Russia

Abstract

The paper discusses the fundamental physical and chemical properties of ICAO taggants, namely, ethylene glycol dinitrate (EGDN, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$), ortho-mononitrotoluene (2-NT, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$), para-mononitrotoluene

(4-NT, $C_7H_7NO_2$), 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMDNB, $C_6H_{12}(NO_2)_2$) and 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT, $C_7H_6N_2O_4$). Special attention is paid to an analysis of the published data on temperature dependences of saturated vapor pressure of ICAO taggants and 2,4-DNT. The paper reports on a procedure developed for preparing samples of EGDN, 4-NT, 2-NT, 2,4-DNT and DMDNB of high purity (with the assay of >99.8 %) with modern methods of their synthesis and decontamination. The authors studied experimentally IR absorption spectra of ICAO taggants in the vapor state at room temperature and those of 2,4-DNT vapors at $T=330$ K over a wide frequency range (from 500 to 4,000 cm^{-1}). The observed vibrational bands have been pre-assigned. IR spectra of ICAO taggants and 2,4-DNT are shown to be free of bands of gaseous decomposition products, in contrast to RDX and penthrite. Using modern methods of quantum chemistry has ensured characterization of equilibrium geometric configurations of the listed molecules and calculation of fundamental vibration frequencies. Absorption cross-section rates have been estimated for the most intensive bands in the experimental IR spectra of 4-NT, 2-NT and 2,4-DNT.

Analyzed are Raman spectra of a variety of high explosives and ICAO taggants produced with the use of exciting laser radiation in the UV range. The distinctive feature of these spectra is proven to be intensive lines in these spectra that are related not only to symmetric valence vibration of the NO_2 group but also to vibrations of C-C, C-O, C-N, C-H, O-N bonds that can be used in the capacity of analytical in the Raman spectra analysis of microparticles of explosive and vapors of ICAO taggants.

On the grounds of the analysis of modern laser technologies, a conclusion has been made that their use in conjunction with the spectroscopy data obtained will provide the means of reliable local and stand-off detection and identification of ICAO taggants and a range of explosives with a sufficient selectivity level in both the condensed and vapor states in the open atmosphere. The as-obtained results may also be used for a real-time investigation of burning processes of ICAO taggant containing compounds.

ИКАО МАРКЕРІНІҢ ТЕРБЕЛІСТІ СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

Ш.Ш. Набиев^{1*}, Д.Б. Ставровский², Л.А. Палкина¹, Е.Н. Голубева³,
В.Л. Збарский⁴, Н.В. Юдин⁴, В.М. Семенов⁵

¹ «Курчатовск институт» Ұлттық ғылыми институты,

123182 Москва, Курчатов, 1, Nabiev_SS@nrcki.ru немесе nss2k7@yandex.ru

² А.М. Прохорова атындағы жалпы физика институты РФА, 119991 Москва, Вавилов көш., 38

³ М.В. Ломоносов атындағы Мәскеулік мемлекеттік университет
119991, Москва, Ленинск тауы, 1,

⁴ Д.И. Менделеев атындағы Ресейлік химия-технологиялық университет
125047 Москва, Миусская алаң., 9

⁵ «Мәскеулік энергетикалық институт» Ұлттық ғылыми институт
111250 г. Москва, Красноказарменная көш., 14

Аннотация

ИКАО маркерінің физика-химиялық қасиеттері анықталды. Олар – этиленгликольдинитрат (ЭГДН, $C_2H_4(ONO_2)_2$), орто-мононитротолуол (2-НТ, $C_7H_7NO_2$), пара-мононитротолуол (4-НТ, $C_7H_7NO_2$), 2,3-диметил-2,3 динитробутан (ДМДНБ, $C_6H_{12}N_2O_4$), 2,4-динитротолуол (2,4-ДНТ, $C_7H_6N_2O_4$). Сонымен қатар ИКАО маркерінің және 2,4-ДНТ қанықан су буы қысымындағы тәуелділік жайлы сараптамалар, деректер жұмыстарда көрсетілген. 2,4-ДНТ, 2-НТ, ДМДНБ, ЭГДН, 4-НТ үлгілерін өте жоғары тазалықпен алу методикаларын қарастыру. ИК-спекторы арқылы ИКАО маркерлерінің бөлме температурасында зерттелінді. Сонымен қатар 2,4-ДНТ буының $T=330K$ температурасында ауқымды жиілікті облысында зерттелінді (500-4000 cm^{-1}). ИК спектрінде гексоген мен тэнан басқа ИКАО маркерінде 2,4-ДНТ басқа газ өнімдерінің шамасы анықталмады. Заманауи лазерлік технология бойынша алынған мәліметтер бойынша ИК спектроскопиясымен болашақта қашықтықтан жарылғыш заттардың ашық атмосферада булы фазасындағы түп нұсқасын зерттеуге болжам жасалынды.