

太赫兹时域光谱技术用于老化炸药检测

孟 坤, 李泽仁, 刘 乔

中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900

摘 要 库存炸药老化情况的检测对炸药的性能、安全性和稳定性研究意义重大。现有的老化炸药检测手段, 如扫描显微技术, 傅里叶变换红外光谱技术, 气相色谱-质谱技术等, 或者不能分辨炸药老化与否, 或者只能从表观上进行分析, 不能反映炸药分子结构的变化。首先应用密度泛函理论(DFT), 计算了炸药老化前后分子吸收频谱变化, 从计算结果可以看出炸药分子老化前后的吸收光谱在老化前后变化明显; 然后分析了太赫兹时域光谱(THz TDS)系统及其分辨率和测量频谱范围, 结合已有实验结果以及太赫兹波本身的特点, 从可行性、准确性和实用性三方面对太赫兹时域光谱技术应用于炸药老化检测进行了论证, 从而提出了应用太赫兹时域光谱技术进行炸药老化检测的新方法。

关键词 太赫兹; 时域光谱; 炸药老化

中图分类号: O433

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1305-04

引 言

炸药的老化会影响到炸药的性能、安全性和稳定性^[1-4], 对库存炸药的老化情况的检测具有重要意义, 一直是世界各国军方关注的重要问题。炸药老化对一些炸药的机械性能以及爆炸性能有着显著的影响, 如图1所示GF920炸药老化过程中爆速和爆压的变化^[1]。其中图1(a)中纵坐标为爆速, 横坐标为老化天数; 图1(b)中纵坐标为爆压, 横坐标为老化天数。由图可见随着炸药的老化, 炸药的各项爆炸性能都会有所降低, 因此需要一种可行的炸药老化检测手段, 以助于保持库存炸药的有效性。

现有的老化炸药非破坏性检测手段主要有扫描显微镜技术^[2, 3], 接触角测试技术^[2], 傅里叶变换红外光谱技术^[2], 气相色谱-质谱技术^[3], 液相色谱技术^[3], 原子力显微技术等^[5]。以上方法都有其特定的缺陷和一定的适用范围, 不能准确测定炸药老化状况并给出量化的结果。

本文提出应用太赫兹时域光谱技术进行炸药老化的检测, 通过介绍炸药老化基本机理, 以TNT炸药为例计算了炸药及其老化炸药的吸收谱结构, 计算结果表明谱线结构的差别集中在太赫兹波段。从太赫兹时域光谱系统的分辨率和太赫兹波本身的特点进行分析, 得出该项技术在炸药老化检测应用中有其优越性和可行性。

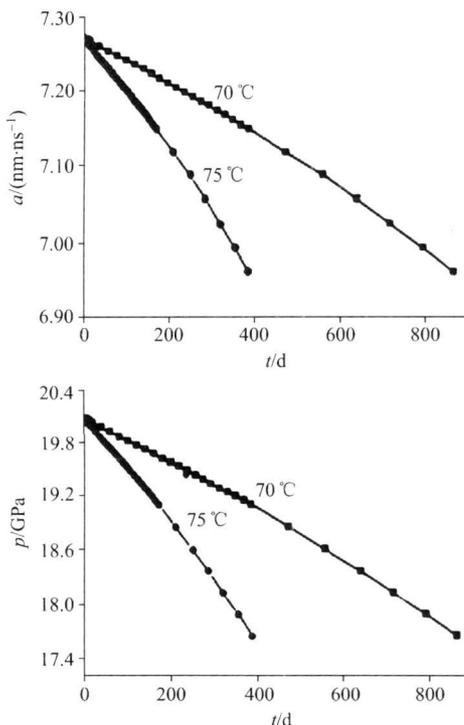


Fig 1 Changes on velocity and pressure of explosion of aging explosive

收稿日期: 2010-06-29, 修订日期: 2010-09-29

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金项目(2008B0403038)资助

作者简介: 孟 坤, 1984年生, 中国工程物理研究院流体物理研究所硕士研究生

e-mail: mengkunsdu@yahoo.com.cn

1 炸药老化理论计算与能谱分析

炸药老化机理主要有热解、水解和电离辐射等^[5,6], 其中最主要的机理是热解, 因为首先在通常的储存条件下, 热解是一定会发生的, 而且是最有可能发生的老化反应, 其次热解反应通常是最先发生的反应, 并能引起其他反应, 另外热解反应与炸药的安定性、爆燃性、安全性等密切相关。炸药加速老化研究所通常采用的方法就是控制温度和湿度从而加速热解和水解的方法^[1-3]。下面以 TNT 炸药为例, 应用密度泛函理论对其老化前后分别进行理论模拟计算, 揭示太赫兹时域光谱技术在炸药老化检测方面的可行性。

TNT 分子优先热解引发反应是 H 转移异构化, 即甲基 H 向邻硝基 O 转移的异构化反应^[7], 如图 2 所示。

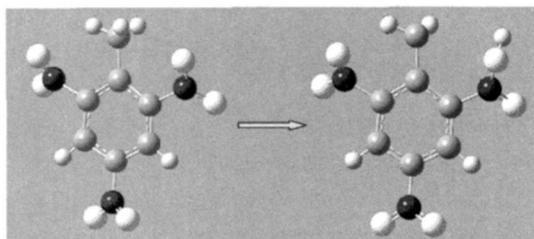


Fig. 2 TNT molecular structure changing before and after the H transfer reconstructing

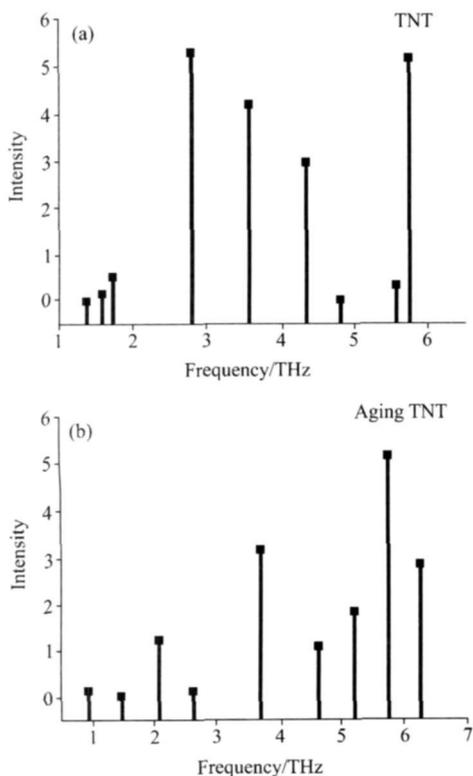


Fig. 3 Changing between TNT molecule and aging TNT molecule's THz-absorption spectra

TNT 炸药晶体, 每个晶胞内含有两种(TNT-A 和 TNT-B) 八个分子, 属 Pcb21 空间群。TNT-A 和 TNT-B 结构相同,

键长键角略有不同。应用 Gaussian 软件, 采用气相下单分子理论模型, 在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下, 使用 John Clarkson 给出的分子结构数据^[8] 作为进行分子结构优化的初始结构, 对老化前后的两种分子分别进行计算, 所得结果基本相同, 图 3 所给出的是 TNT-A 分子的计算结果。计算结果表明, TNT 炸药分子在太赫兹波段具有丰富的频谱信息, 而且老化前后其吸收频谱变化较大, 如图 3 所示。

太赫兹时域光谱技术可以反映物质分子振动谱和晶体声子谱, 实现对物质结构的分析^[9, 10]。如图 3 所示的特征吸收谱中, 3 THz 以下的能谱主要对应于分子官能团的转动, 如甲基转动或硝基的转动; 3~6 THz 范围的能谱主要对应于分子整体骨架的摆动。对于高频的能谱, 所对应的分子振动具有键长的伸缩变化, 理论结果表明分子老化前后相对差别并不大, 容易被展宽效应淹没。

由于太赫兹光谱与其他光谱相比对应于能量更低的化学键, 因而太赫兹光谱更容易检测出库存炸药的老化状况。

2 太赫兹时域光谱技术应用于炸药老化检测的可行性论证

太赫兹辐射是对振荡频率在 0.1~10 THz (1 THz = 10^{12} Hz) 波段的电磁辐射的统称。它在电磁波谱中位于微波和红外辐射之间。太赫兹时域光谱(THz TDS) 技术是太赫兹波谱技术的典型代表, 它利用飞秒激光产生宽带的太赫兹脉冲, 使其经过样品透射或反射, 测量太赫兹波随时间的变化, 对此时域波形进行傅里叶变换, 与没有样品时的太赫兹波进行比较, 得到样品的折射率、吸收系数、介电常数等物理信息。

下面对太赫兹时域光谱系统性能进行简要的理论分析, 以证明太赫兹时域光谱技术具有足够的频谱分辨率和频率测量范围, 可以应用于炸药老化的检测。

太赫兹时域光谱系统的频谱分辨率决定于其时域波形测量的时间范围^[11]

$$\delta\omega = 2\pi/T$$

太赫兹脉冲的时域光谱波形一般由数个电磁振荡周期组成, 应用光学方法得到的有效太赫兹时域波形通常在 3 ps 以上^[12-14], 可求得频谱分辨率优于 0.3 THz。2005 年, 日本大阪大学开展了超高光谱分辨太赫兹时域光谱技术的研究, 得到的太赫兹时域波形测量的时间范围达到 100 ps^[15], 频谱分辨率达到 0.01 THz。与前面计算数据相比可知, 常用的太赫兹时域光谱测量就可以分辨出部分的炸药老化所引起的频谱改变信息, 如老化 TNT 分子在 2.087 THz 处具有比较强烈的吸收峰, 而在非老化 TNT 分子在 1.75~2.75 THz 范围内没有相应的吸收谱线, 可以区分炸药老化与否。应用超高分辨率太赫兹时域光谱技术可以准确分辨炸药老化前后的所有频谱信息。

太赫兹时域光谱系统的频谱测量范围由两方面决定: 一是系统的时间分辨率, 二是太赫兹源和探测器的频率响应范围。

太赫兹时域光谱系统的频谱测量范围与时间分辨率的关系如下

$$2\Omega = 2\pi/\delta t$$

时间分辨率极限由探测光脉冲的脉宽决定, 应用 100 fs 的光脉冲作为探测光束, 则太赫兹光谱所包含的频率范围是 0~ 10 THz。限制太赫兹时域光谱系统的频谱测量范围的另一个因素是太赫兹源和探测器的频率响应范围。作为太赫兹源和探测器的非线性晶体的横光学声子频率是其频率响应范围的限制因素。表 1 列出了五种太赫兹系统常用晶体的横光学声子频率。

Table 1 Five cubic crystals' transverse optic phonon frequency

	ZnTe	GaAs	InP	GaP	ZnS
横光学声子频率/THz	5.3	8.0	10.4	11.0	10.8

其中, 横光学声子频率最低的 ZnTe 晶体由于其较好的相位匹配特性, 被作为探测器而广泛的采用。其限制的太赫兹系统测量频谱范围约为 0~ 5 THz, 根据前面的计算结果, 在此频率范围内, TNT 炸药分子老化前后具有差异明显的特征谱线, 可用于分子老化与否的检测。另外, 太赫兹时域光谱技术可分析化学混合物的成分和相对含量^[16, 17], 应用于库存炸药检测, 不仅可以鉴定炸药是否老化, 而且可以对老化程度有一个定量的诊断。

同时, 太赫兹时域光谱技术具有对黑体辐射不敏感、无损检测、探测灵敏度高、以及能在室温下稳定工作等优点^[17, 18], 并且对非极性物质有很好的穿透性, 可以穿透炸药上的覆盖物对库存炸药进行检测, 提高了该项技术的实用

性。因而, 应用太赫兹时域光谱技术进行老化炸药检测具有重要的理论研究价值和实用价值。

3 讨论

需要指出的是, 以上的理论计算有两点值得特别注意。第一, 老化前后的 TNT 分子的吸收光谱在 13~ 16 THz 之间的吸收强度相差一个数量级以上, 对此波段所进行的吸收强度的测量有助于进一步检测炸药老化与否, 提高检测准确性。因此, 进行超宽谱的太赫兹时域光谱技术研究具有重要意义。

第二, 本文中的理论计算采用的是单分子模型, 没有考虑到分子之间的相互作用, 而太赫兹波段尤其是低频部分的频谱主要是由于分子间相互作用引起的, 因此本文的计算结果与实验数据有一定的差异。然而分子的骨架振动, 官能团的转动和振动仍对应于太赫兹波段, 因此本文的理论计算对于问题的研究具有实际意义。

4 结论

理论分析和实验数据表明, 太赫兹时域光谱用于炸药老化的检测可以反映炸药结构改变的信息, 在准确性上有其他方法无法比拟的优势。同时由于太赫兹波具有低能性和良好的穿透性, 提高了检测过程的安全性和实用性。该技术的发展将为库存炸药的检测提供新的有效地解决途径。

References

- [1] GAO Da-yuan, HE Song-wei, HAN Yong, et al(高大元, 何松伟, 韩勇, 等). Chinese Journal of Explosive & Propellant(火炸药学报), 2008, 31(3): 58.
- [2] XU Tao, CHENG Ke mei, CHEN Shu dong, et al(徐涛, 程克梅, 陈曙东, 等). Chinese Journal of Explosive & Propellants(火炸药学报), 2003, 26(4): 51.
- [3] XU Tao, CHEN Shu dong, WANG Xiao chuan, et al(徐涛, 陈曙东, 王晓川, 等). Chinese Journal of Explosive & Propellants(火炸药学报), 2004, 27(4): 80.
- [4] FAN W H, Burnett A, Upadhy P C, et al. Applied Spectroscopy, 2007, 61(6): 638.
- [5] CHENG Ke mei, HE Fang, XIA Yur xia, et al(程克梅, 何芳, 夏云霞, 等). Energy Materials(含能材料), 2005, 13(Supplement): 30.
- [6] XIAO He ming(肖鹤鸣). Structures and Properties of Energetic Compounds(高能化合物的结构和性质). Beijing: National Defense Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2004.
- [7] John Clarkson, Ewen Smith W, David N Batchelder, et al. Journal of Molecular Structure, 2003, 648: 203.
- [8] Day G M, Zeitler J A, Jones W, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 447.
- [9] Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 96: 101904.
- [10] XU Jing zhou, ZHANG Xi cheng(许景周, 张希成). Terahertz Science and Application(太赫兹科学技术和应用). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2007.
- [11] Stepanov A G, Hebling J, Kuhl J. Appl. Phys. B, 2005, 81(1): 23.
- [12] Jie Shan, Aniruddha S Weling, Ernst Knoesel, et al. Optics Letters, 2000, 25(6): 426.
- [13] Naftaly M, Dudley R A, Fletcher J R. Optics Communications, 2010, 283: 1849.
- [14] Takeshi Yasui, Eisuke Saneyoshi, Tsutomu Araki. Appl. Phys. Lett., 2005.
- [15] Watanabe Y, Kawase K, Ikari T, et al. Optics Communications, 2004, 234: 125.
- [16] ZHANG Zeng-yan, YU Xiao han, XIAO Ti qiao, et al(张增艳, 余笑寒, 肖体乔, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2007, 36(2): 290.

- [17] Masayoshi Tonouchi. *Nature Photonics*, 2007, 1: 97.
- [18] Giles A Davies, Andrew D Burnett, Wenhui Fan, et al. *Materials Today*, 2008, 11(3): 18.

Aging Explosive Detection Using Terahertz Time Domain Spectroscopy

MENG Kun, LI Ze ren, LIU Qiao

Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract Detecting the aging situation of stock explosive is essentially meaningful to the research on the capability, security and stability of explosive. Existing aging explosive detection techniques, such as scan microscope technique, Fourier transfer infrared spectrum technique, gas chromatogram mass spectrum technique and so on, are either not able to differentiate whether the explosive is aging or not, or not able to image the structure change of the molecule. In the present paper, using the density functional theory (DFT), the absorb spectrum changes after the explosive aging were calculated, from which we can clearly find the difference of spectrum between explosive molecule and aging ones in the terahertz band. The terahertz time domain spectrum (THz TDS) system as well as its frequency spectrum resolution and measured range are analyzed. Combined with the existing experimental results and the essential characters of the terahertz wave, the application of THz TDS technique to the detection of aging explosive was demonstrated from the aspects of feasibility, veracity and practicability. On the base of that, the authors advance the new method of aging explosive detection using the terahertz time domain spectrum technique.

Keywords Terahertz; Time domain spectroscopy; Aging explosive

(Received Jun. 29, 2010; accepted Sep. 29, 2010)