

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 543.26; 543.422; 544.174.4

Спектрохимические особенности некоторых бризантных взрывчатых веществ в парообразном состоянии

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. Черняева^{5*}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, пл. И.В. Курчатова, 1

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 38

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125480, г. Москва, ул. Героев-Панфиловцев, 20

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

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

Поступила в редакцию 20.11.2012 г.

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 взрывчатых веществ (ВВ) и расчета фундаментальных частот колебаний использовались современные методы квантовой химии. Для наиболее интенсивных полос в ИК-спектрах ТНТ, гексогена и тэна в парообразном состоянии проведены оценки величин поперечных сечений и коэффициентов поглощения. В целях уточнения физико-химических процессов, происходящих при нагреве и испарении ТНТ, гексогена и тэна, а также для определения и идентификации их характерных летучих компонентов исследованы субТГц- и масс-спектры этих ВВ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, ТНТ, гексоген, тэн, спектры ИК-поглощения, частоты колебаний, субТГц- и масс-спектры, коэффициент поглощения, поперечное сечение, летучие компоненты, квантовая химия; explosives, TNT, RDX, and PETN molecules, IR-absorption spectra, vibrational frequencies, subTHz- and mass-spectra, absorption coefficient, cross-section, volatile components, methods of quantum chemistry.

Введение

Методы детектирования паров взрывчатых веществ (ВВ) в открытой атмосфере применяются 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 лазерным [4] и субтерагерцовым (субТГц) [5, 6] методам обнаружения паров 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 том числе различных ВВ, в атмосфере в реальном времени [4, 6].

Однако решение задач детектирования и идентификации паров ВВ в реальных условиях в открытой атмосфере лимитируется рядом перечисленных ниже проблем:

1. Относительно малое количество паров искомого ВВ ($10^{-12} \div 10^{-15}$ г/см³), доступное для анализа [4, 6], связанное с низким давлением насыщенных паров при комнатной температуре для большинства распространенных ВВ [2, 6, 7].

2. В большинстве случаев ВВ не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой смеси, содержащие в своем составе как технологические

* Шавкат Шарифович Набиев (nabiev@imp.kiae.ru); Дмитрий Борисович Ставровский; Людмила Анатольевна Палкина (nss2k7@yandex.ru); Витольд Львович Збарский; Николай Владимирович Юдин; Елена Николаевна Голубева (elen@ommfao.ssc.ru); Владимир Лейбович Вакс (vax@ipm.sci-ppov.ru); Елена Георгиевна Домрачева (elena@ipm.sci-ppov.ru); Екатерина Александровна Собакинская; Мария Борисовна Черняева (masha@ipm.sci-ppov.ru).

примеси и добавки, так и продукты химических превращений ВВ, которые вносят свой вклад в состав паровой фазы ВВ [8]. В связи с этим 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.

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.

Между тем сведения о спектрах паров ВВ малочисленны, иногда даже противоречивы, а данные о спектроскопических параметрах молекул ВВ, таких как абсолютные и относительные интенсивности полос, практически отсутствуют. Полному отнесению полос и линий в колебательных и субТГц-спектрах препятствуют наличие сложной колебательно-вращательной структуры, а также перекрытие полос и линий поглощения исследуемых молекул полосами примесей. В первую очередь это касается 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексана (гексогена) и пентаэритриттетранитрата (тэна) [5, 9], являющихся не только мощными индивидуальными бризантными ВВ [10], но и компонентами целого ряда пластичных ВВ (ПВВ) [11].

В настоящей статье изучены спектры ИК-поглощения молекул ТНТ, гексогена и тэна в парообразном состоянии в широкой области частот ($3500\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и температур ($293\text{--}383\text{ К}$), 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.

1. 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 [12].

Синтез 2,4,6-тринитротолуола, гексогена и тэна проводили в соответствии с прописями [12]. Определение температуры плавления $T_{пл}$ и фазового пере-

хода (плавления) проводили на нагревательном столике Nagema РНМК-05 и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Mettler Toledo DSC822^e. 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.

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

Основными элементами установки для регистрации ИК-спектров паров ВВ, описанной в [6], служили ИК-Фурье-спектрометр IFS-66v/S фирмы Bruker со спектральным разрешением $0,25\text{ см}^{-1}$ и многоходовая нагреваемая кювета вместимостью $2,85\text{ л}$ с длиной оптического пути 8 м , температура на нагревателе которой могла достигать 475 К .

Концентрацию паров ВВ в нагретой кювете определяли из экспериментальных данных по значениям насыщенных паров [7, 13].

Для регистрации спектров твердых ВВ из смеси порошков ВВ и КВг изготавливались таблетки диаметром 10 мм и толщиной $150\text{--}200\text{ мкм}$, при этом массовая концентрация ВВ в КВг не превышала $1,0\text{--}1,5\%$.

Спектры паров ВВ записывались в диапазоне $3500\text{--}500\text{ см}^{-1}$, твердых образцов ВВ в таблетке КВг в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Спектральное разрешение при регистрации спектров паровой фазы ВВ составляло $1,0\text{ см}^{-1}$, а для ВВ в таблетках КВг $3,0\text{ см}^{-1}$.

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 [14] и двукратно-расщепленного корреляционно-согласованного базиса Данинга (cc-pvDz) [15]. Для расчетов использовали квантово-химический пакет ORCA [16]. Построение геометрических структур и отнесение частот колебаний проводили с помощью программы Chemcraft 1.6.

Для изучения субТГц-спектров паров ВВ был использован спектрометр [17] (диапазон частот $115\text{--}184\text{ ГГц}$, мощность излучения 15 мВт), работающий в режиме фазовой манипуляции воздействующего на пары ВВ излучения, описанный в [18]. Точность измерения интенсивности линии была не хуже 3% , а точность установки частоты 10^{-9} .

Нагрев кюветы (вакуумированная кварцевая труба с внутренним диаметром 42 мм и длиной 1 м) до $T = 380\text{--}400\text{ К}$ проводился с использованием трубчатого нагревателя. Нагрев контейнера ($T = 340\text{--}360\text{ К}$) осуществлялся с помощью магнетрона на частоте $2,4\text{ ГГц}$ при мощности излучения не более 100 Вт . Контроль температуры проводился с помощью терморезисторов NB20K00103КВА фирмы AVX Corporation.

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, оснащенный приставкой DIP. Образцы ВВ массой $\approx 0,1$ мг в стеклянной ампуле помещали у входа в ионный объем и нагревали от 320 К со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ 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 энергией 70 эВ.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. ИК-спектроскопия паров ТНТ, гексогена и тэна

ИК-спектры поглощения многих ВВ в твердой фазе известны достаточно давно [19]. Спектры паров ВВ изучены в существенно меньшей степени. Так, в работе [20] получены спектры поглощения

паров ТНТ, гексогена и тэна с очень низким (16 см^{-1}) разрешением. Авторами [21] изучены спектры ИК-поглощения изотопических аналогов молекул ТНТ (^2H и ^{15}N) в твердой и паровой фазах. В работе [22] было проведено изучение гексогена в газовой фазе, а также в растворах ацетонитрила, ДМСО и ацетона.

Вид ИК-спектров паров ТНТ ($T = 358 \text{ K}$), гексогена (370 К) и тэна (340 К) в диапазоне $3500\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ представлен на рис. 1.

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 табл. 1–3. Здесь же для сравнения представлены экспериментальные и теоретические значения колебательных частот ТНТ, гексогена и тэна в паровой и кристаллической фазах, полученные авторами [20, 21, 23–27].

Для отнесения частот в спектрах использовались результаты наших теоретических расчетов ($\nu_{\text{теор}}$), а также результаты расчетов, взятых из [25, 26, 28, 29]. Структуры молекул ТНТ, гексогена и тэна, полученные путем квантово-химических расчетов, представлены на рис. 2.

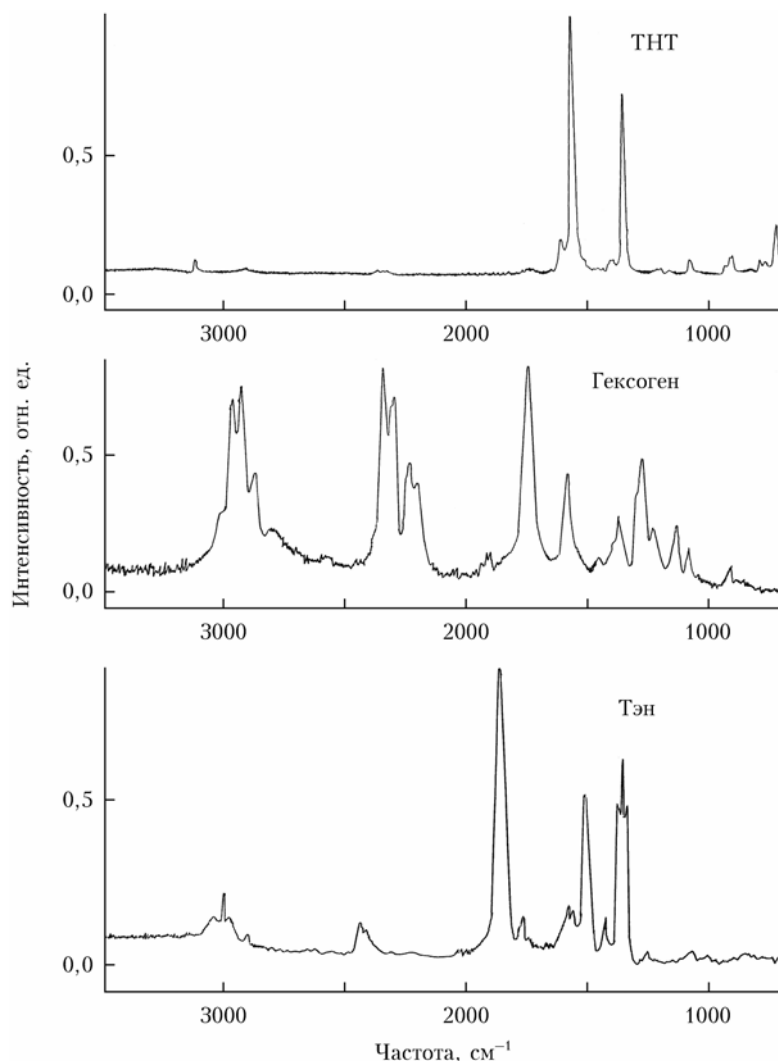


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры паров ТНТ ($T = 358 \text{ K}$), гексогена ($T = 370 \text{ K}$) и тэна ($T = 340 \text{ K}$) в диапазоне $3500\text{--}500 \text{ см}^{-1}$

Таблица 1

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

$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹ [26]	$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹ [23]	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (Газ), см ⁻¹ [21]	$\nu_{\text{эксп}}$ (Газ), см ⁻¹ [20, 27]	$\nu_{\text{эксп}}$ (Газ), 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

Примечание. 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 2

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

$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹ [28]	$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹ [24]	$\nu_{\text{эксп}}$ (ТВ), см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ (Газ), см ⁻¹ [20, 27]	$\nu_{\text{эксп}}$ (Газ), см ⁻¹	Отнесение
1	2	3	4	5	6	7
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 (экв.) вне плоскости
1027	1035	1037	1039 с.		1065,8 пл.	ρ CH ₂ (акс. + экв.) вне плоскости
					1076,1	
					1084,6 пл.	
1216	1230	1216	1218 ср., пл.		1216,2	ν NNO ₂ (акс. + экв.), r CH ₂ , w CH ₂ вне плоскости
1248	1247	1232	1234 ср., пл.		1225,3 пл.	ν_s N–C–N, r 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

1	2	3	4	5	6	7
1319	1301 1305	1307	1311 ср.		1310,2 пл.	ρ CH ₂ (акс. + экв.) вне плоскости
1343	1334	1348	1351 сл.			ρ CH ₂ (экв.) вне плоскости
1385	1363 1368	1386	1390 с.			ρ CH ₂ (акс. + экв.) вне плоскости
1399	1399 1408	1421	1424 сл., пл.			ρ CH ₂ (экв.) вне плоскости
1445	1441	1430	1437 сл., пл.			ρ CH ₂ (акс.) в плоскости
1472	1471	1457	1459 с.		1456,7	ρ CH ₂ (экв.) в плоскости
1594		1527	1532 с.			ν_{as} NO ₂ (экв.)
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 (экв.)
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 (экв.)
3071		3072	3075 ср.			ν_{as} CH ₂ (акс.)

Примечание. См. примечание к табл. 1; акс. — аксиальная, экв. — экваториальная мода.

Таблица 3

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

$\nu_{теор}$, см ⁻¹ [25]	$\nu_{теор}$, см ⁻¹	$\nu_{эксп}$ (ТВ), см ⁻¹ [24]	$\nu_{эксп}$ (ТВ), см ⁻¹	$\nu_{эксп}$ (газ), см ⁻¹ [20, 27]	$\nu_{эксп}$ (газ), см ⁻¹	Отнесение
453	483	460 сл.				δ CCC + ν ON + ρ NO ₂
617	618	618 сл.				C ₅ (скелет) + ρ ONO ₂
623	636	624 ср.	621 ср.			δ CCC + ρ ONO ₂ + C ₅ (скелет) + + ω OCC
710	713	704 с.	703 с.			ν ON + δ CCC + ν_{as} ONO ₂
753	743	746 ср.	754 с., пл.			δ_u ONO ₂ + δ CCC + C ₅ (скелет)
760	761 763	755 с.				δ_u ONO ₂ + δ CCC
855	849 850	852 с.	848 с., пл.		846,1 пл.	ν ON
860	880	869 с.	868 с., пл.		881,6	ν ON + C ₅ (скелет) + ν ONO ₂ + + δ NO ₂
952	954	939 сл.	939 ср., пл.			r CH ₂ + δ CCC
1038	1031 1043	1003 ср.	1002 ср.			ν CO + δ CCC + δ CH ₂ ,
1074	1063 1080	1038 ср.	1037 ср.			C ₅ (скелет) + ρ NO ₂ + ν CO
1212	1212	1193 сл.	1193 сл., пл.			δ CCC + ρ CH ₂
1295	1280	1257 о.с.				ω CH ₂ + C ₅ (скелет)
1319	1312 1324	1272 о.с.	1270 с., пл.			ω CH ₂ + C ₅ (скелет) + ρ ONO ₂
1336	1332	1285 о.с.	1285 о.с., пл.	1279	1274,7	ν_s NO ₂ + ω + C ₅ (скелет)
1352	1385	1306 ср.	1306 ср., пл.			ν NO ₂ + ω CH + C ₅ (скелет)? ρ CH ₂ + C ₅ (скелет) + ρ NO ₂ ?
1417	1385	1387 ср.				ω CH ₂
1422		1396 ср.	1396 ср.			ρ CH ₂ + δ CCC (δ_q CH ₂)
	1488		1474 ср.			δ_q CH ₂
1536	1493	1509 о.с.	1509 сл., пл.			δ_q CH ₂
1776	1777	1648 о.с.	1644 о.с.	1626	1634,4 пл.	ν_{as} NO ₂
1778	1780 1783	1661 с.				ν_{as} NO ₂
3105		2916 сл.	2909 ср.		2905,0	ν_s CH ₂
3161	3054	2985 о.с.	2985 ср.			ν_{as} CH ₂
3163	3152	3023 сл.	3024 ср.			ν_{as} CH ₂

Примечание. См. примечание к табл. 1; r — крутильное, u — зонтичное колебания.

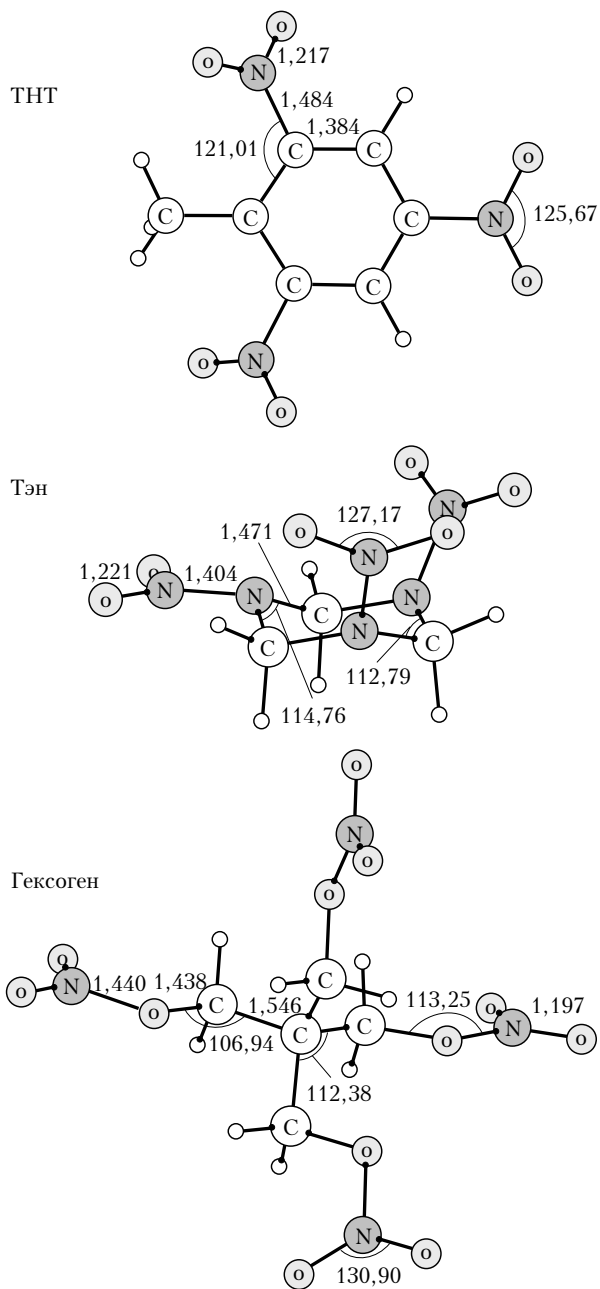


Рис. 2. Структуры молекул ТНТ, гексогена и тэна, рассчитанные на основе теории функционала плотности

Следует отметить, что значения частот колебаний ТНТ, гексогена и тэна, полученные ранее разными авторами (см., например, [24–26, 28, 29]) путем расчетов на основе ТФП с гибридными функционалами ВЗLYP и ВЗPW91 и базисными наборами Попла, близки. Они, как правило, несколько выше соответствующих экспериментальных значений для газовой фазы. В то же время отнесение колебательных частот противоречиво, особенно в области выше 1000 см^{-1} (см. [28, 29]).

Результаты наших расчетов частот и интенсивностей колебательных полос, выполненных с использованием функционала ВЗLYP и корреляционно-согласованного базисного набора Даннинга $cc\text{-}pvDz$,

близки к соответствующим значениям, рассчитанным в [25, 26, 28], но более точно описывают эксперимент. В качестве примера на рис. 3 приведены полученные нами теоретический и экспериментальный спектры паров ТНТ и для сравнения – результаты расчетов [26].

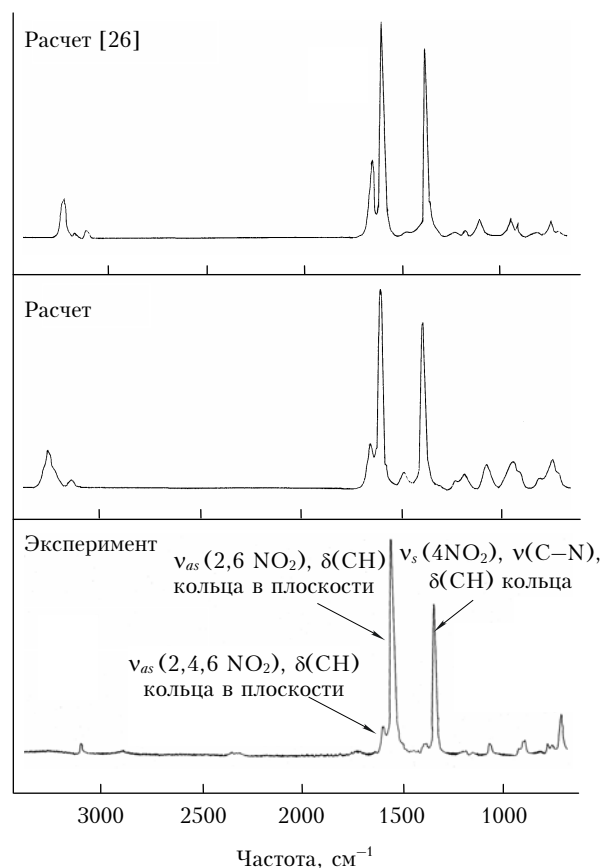


Рис. 3. Теоретические и экспериментальный ИК-спектры паров ТНТ (симметрия C_s) в диапазоне $3500\text{--}500\text{ см}^{-1}$

Отнесение частот в спектрах ТНТ, гексогена и тэна в целом согласуется с таковым в работах [25, 26, 28]. В то же время отнесение, выполненное нами, учитывает практически все типы колебаний молекул ТНТ, гексогена и тэна, в том числе колебания скелета или остова, сложные колебания фрагментов, смешанные по форме колебания и др., попадающих в диапазон $3500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1–3, рис. 3).

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что наиболее интенсивные полосы ИК-поглощения 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 $9\text{--}12\text{ мкм}$, обладающие заметно меньшей интенсивностью, характеризуют различные колебания C--H -связей и кольца, включая целый набор (изгибные, маятниковые, крутильные, ножничные и др.) колебаний, характерных для ароматических органических соединений [30].

Из приведенных данных по спектрам паров гексогена следует, что в отличие от результатов работ

[20, 27] в полученных нами ИК-спектрах наблюдается целый ряд полос, относящихся к различным колебаниям молекулы гексогена. Из данных табл. 2 и рис. 1 видно, что в отличие от ИК-спектров твердой фазы спектр паров гексогена имеет ряд характерных особенностей. Так, полосы валентных колебаний связей С–Н в области $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ сравнимы по интенсивности с полосами вблизи 1270 и 1600 см^{-1} валентных колебаний группы NO_2 . Кроме того, в спектре присутствуют полосы в области $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, а также группа полос в диапазоне $2200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых более чем в 2 раза превышает соответствующую величину для наиболее сильных полос NO_2 . Однако геометрическая структура [31], результаты наших теоретических расчетов и расчетов, проведенных в [28], данные по колебательным спектрам твердого гексогена [32, 33] 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 [20, 27], однако их присутствие в ИК-спектре авторами практически никак не было прокомментировано.

По данным [34] 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 $T = 370\text{ К}$ 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 $0,25\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

Отметим, что молекулы ацетона в парах гексогена могут присутствовать в качестве примеси, оставшейся при дополнительной 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.

Из приведенных на рис. 4 спектров видно, что в спектре паров ацетона наибольшей интенсивностью обладает полоса вблизи 1730 см^{-1} , отвечающая колебанию карбонильной группы [30]. 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

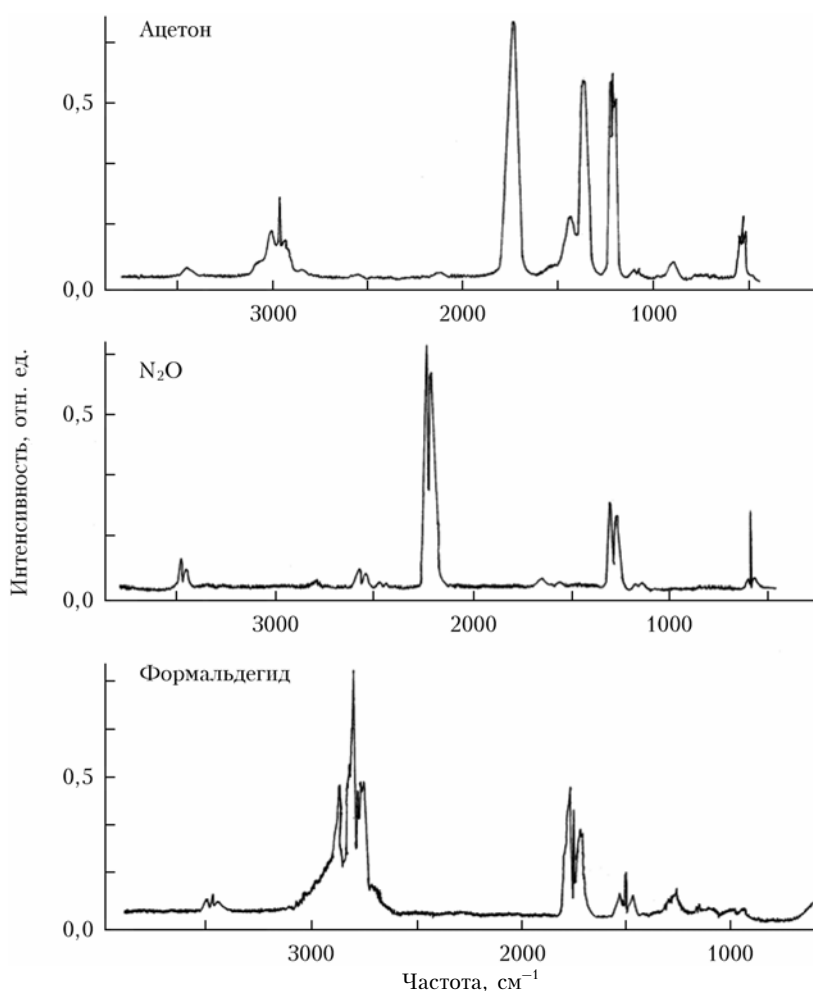


Рис. 4. ИК-Фурье-спектры паров ацетона, N_2O и формальдегида ($T = 295\text{ К}$) в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$

валентных колебаний метильной группы в диапазоне 2800–3200 см⁻¹. В спектре молекулы N₂O наибольшую интенсивность имеет полоса колебания $\nu_1 = 2240$ 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 [35]. В спектре молекулы формальдегида наибольшую интенсивность имеют валентные колебания группы CH₂, а также валентное колебание связи C=O [30], характеризующиеся полосами поглощения в области 2800–3100 и 1710–1770 см⁻¹ соответственно.

Сравнительный анализ параметров полос в спектрах, приведенных на рис. 1 и 4, позволяет сделать вывод, что в парах гексогена при $T = 370$ К в заметных количествах присутствуют продукты его разложения: оксиды азота, формальдегид, а также пары ацетона.

Анализ полученного нами ИК-спектра паров тэна (см. табл. 3, рис. 1) позволил сделать вывод, что хотя температура (345 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 для гексогена прослеживаются общие аналогии со спектрами твердой фазы, то для 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 [24, 25]. Так, в полученном нами спектре наиболее интенсивными являются полосы с частотами 1370 и 1740 см⁻¹.

Наиболее интенсивные полосы, отнесенные к валентным колебаниям NO₂ (см. табл. 3), 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 см⁻¹. Кроме этих полос нами были зафиксированы слабые полосы с частотами 846,1 и 881,6, а также 2905,0 см⁻¹, отнесенные к валентным колебаниям связи O–N и антисимметричному валентному колебанию группы CH₂ соответственно.

Аналогичная ситуация наблюдалась в [20, 27], причем авторами их работ, как и для гексогена,

были зафиксированы всего две полосы с частотами 1279 и 1626 см⁻¹, а наличие «лишних» полос не комментировалось.

Данные по термическому разложению тэна [34] указывают, что первой стадией процесса является отщепление NO₂, однако полосы, характерные для него, в спектре отсутствуют. Продуктами дальнейшего разложения являются альдегиды и продукты глубокого окисления [36]. Авторами [37] был обнаружен среди продуктов разложения тэна в значительном количестве формальдегид. На наличие формальдегида на рис. 1 указывают полосы вблизи 1740 и 2800–3100 см⁻¹. Однако учитывая, что в спектре чистого CH₂O соотношение интенсивностей этих полос сравнимо (см. рис. 4), 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 CH₃-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 340–350 (ТНТ), 355–380 (гексоген) и 330–350 К (тэн). Значения коэффициентов и сечений поглощения приведены в табл. 4. Здесь же для сравнения представлены величины сечений поглощения для ТНТ, гексогена и тэна, полученные в [20, 27].

Из данных табл. 4 следует, что значения сечений поглощения для ТНТ и гексогена, полученные нами и авторами [20, 27], достаточно близки, тогда как для тэна они заметно различаются. На наш взгляд, это различие связано как с неточностью определения авторами [20, 27] 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 $T_{\text{разл}}$.

Таблица 4

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 [20, 27]	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	–	–

2.2. 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 (рис. 5).

Использование указанной спектральной области связано с двумя обстоятельствами: во-первых, именно в этом диапазоне спектрометр имеет максимальную чувствительность [6, 18, 19]; во-вторых, упрощается идентификация веществ, так как субТГц-спектры большинства газов хорошо изучены [38]. 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 хи-

мически 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.

2.3. Масс-спектрометрия паров гексогена и тэна

При исследовании масс-спектра тэна было обнаружено, что зависимость полного ионного тока от температуры имеет нелинейный характер: наблюдается возрастание до 378–383 К. При $T \geq 383$ К величина ионного тока начинает падать из-за быстрого уменьшения количества вещества в пробе. Вид масс-спектра тэна представлен на рис. 6.

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. Наличие пика с m/z 29 указывает на присутствие фрагмента CНО. Кроме перечисленных пиков наблюдаются пики молекулярного

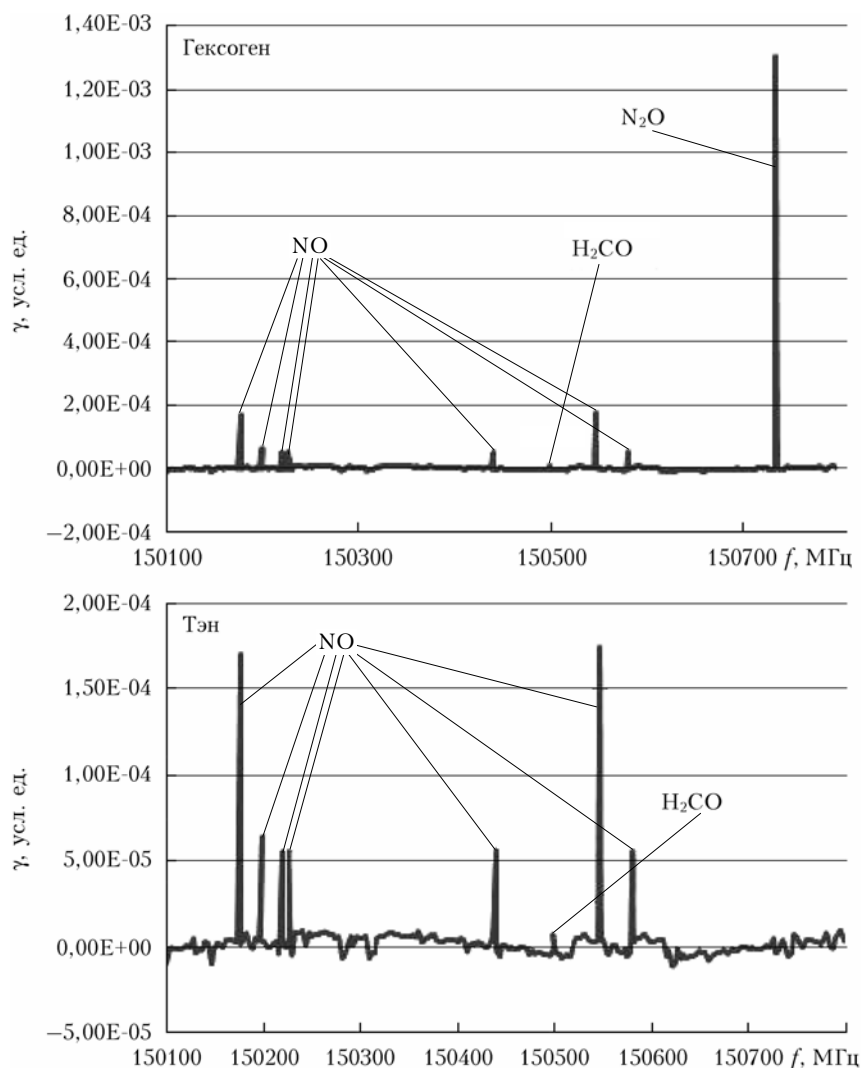


Рис. 5. Участок субТГц-спектров паров гексогена ($T = 367$ К) и тэна ($T = 338$ К) вблизи 150 ГГц

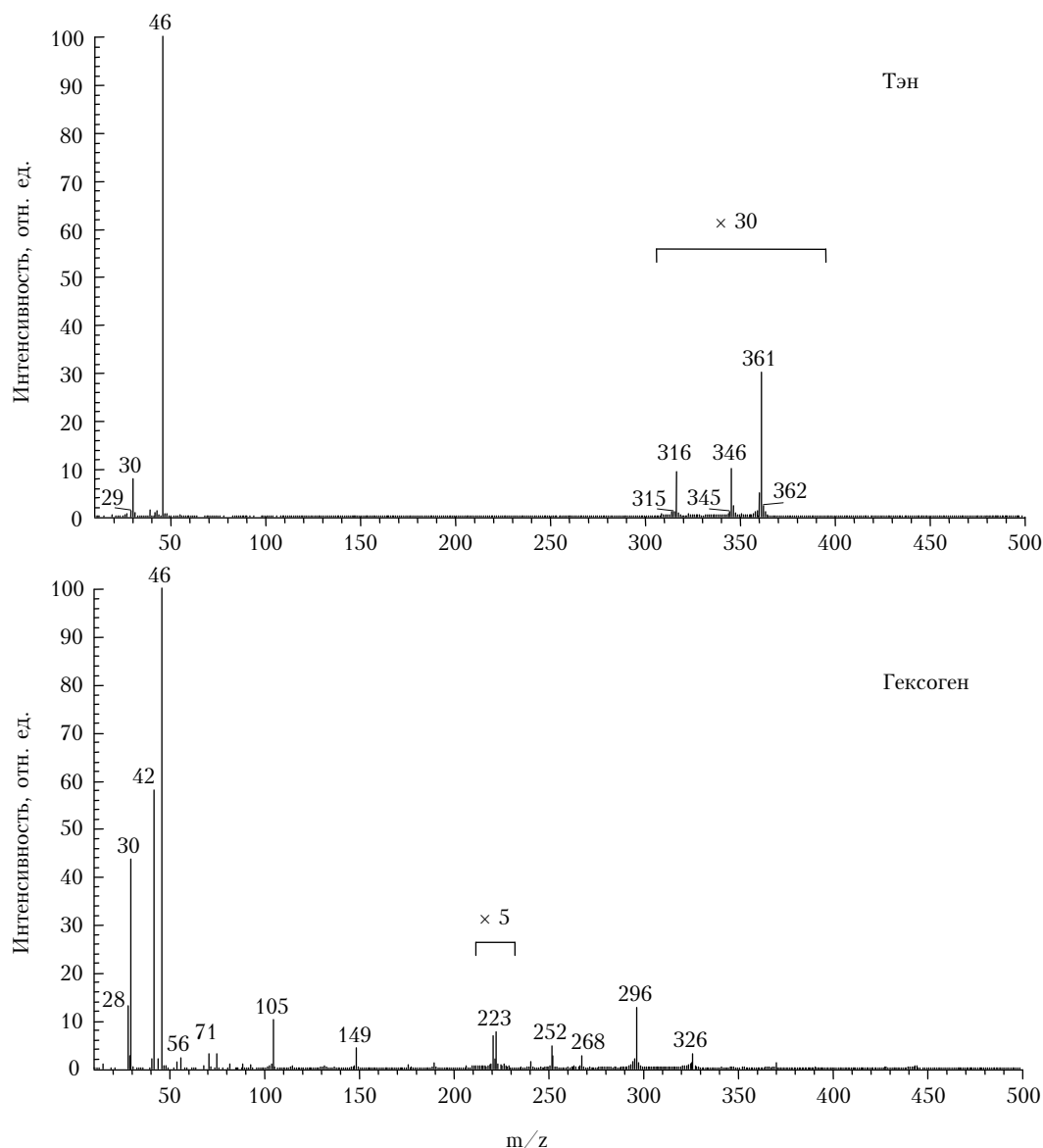


Рис. 6. Масс-спектры образцов тэна и гексогена

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 (рис. 7).

Учитывая, что интенсивность молекулярного иона тэна зависит только от давления его паров, 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) [39], измеренной в температурном интервале 313–363 К хемоллюминесцентным методом. Согласно [40] основными газообразными продуктами разложения тэна в температурном ин-

тервале 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 аналогичный тэну нелинейный характер, т.е. имеют место его возрастание до температуры 413 К и уменьшение при дальнейшем повышении температуры. Из масс-спектра гексогена (см. рис. 6) 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, приведенным на рис. 7, составила $(132,9 \pm 11,0)$ кДж/моль. Эта величина хорошо согласуется с энтальпией сублимации гексогена, равной 130,1 кДж/моль [41].

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 [4–6], 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 том числе 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 [11, 42]. В число этих маркеров вошли этиленгликольдинитрат ($P_{293\text{ К}} = 0,48$ мм рт. ст.), *para*- и *ortho*-мононитротолуол (0,15 мм рт. ст.) и диметилдинитробутан (0,15 мм рт. ст.). Вместе с тем очевидно, что целиком полагаться на эти маркеры рискованно, так как 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 [43]. Локальное обнаружение указанных маркеров ВВ на уровне ppb – ppt , в частности формальдегида, фоновое содержание которого в атмосфере варьируется в пределах 0,02–3,0 ppb , 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} см^{-1}) [4–6]. Так как методы ДЛС и ЛОАС имеют реальную возможность дистанционного детектирования на расстояниях 100 м

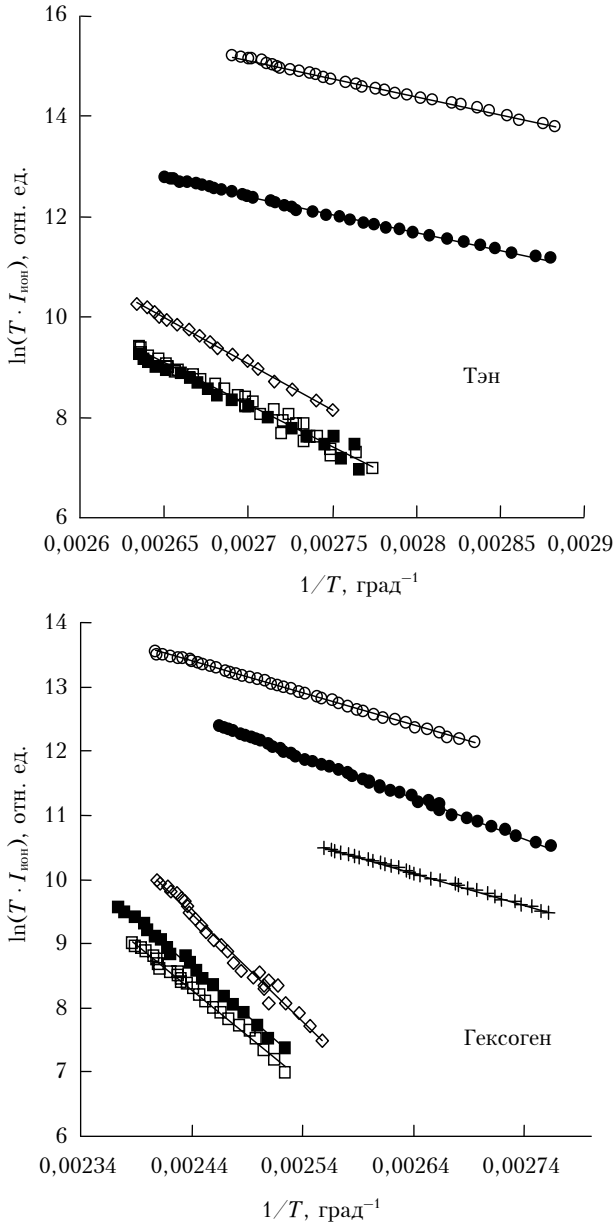


Рис. 7. Зависимости ионного тока $I_{\text{ион}}$ от температуры, измеренного по ионам с m/z : ● – 30, ○ – 46, □ – 316, ■ – 345 и ◇ – 361 (тэна); ● – 30, + – 44, ○ – 46, □ – 221, ◇ – 251 и ■ – 268 (гексоген)

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 (рис. 7) 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 К в газовой фазе присутствуют пары тэна, ацетона, NO_2 (до 90%), NO и формальдегида.

и более [4, 44], то могут 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.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 11-02-12195-офи-м-2011.

1. Yelleti S., Wilkins E., Sirdikov R.A., Seoudi I. Methods of Detection of Explosives // Sensors for Chemical and Biological Applications / Eds. M. Ram, V. Bhethanabotla. N.Y.: CRC Press, 2010. P. 277–293.
2. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шшмарев А.Т. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. 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. Карпузииков 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 атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 10. С. 894–904.
5. Leahy-Hoppa M., Fitch M., Osiander R. Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection // Anal. Bioanal. Chem. 2009. V. 395, N 2. P. 247–257.
6. Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Притолзин С.И., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. СубТГц- и ИК-Фурье-спектроскопия продуктов естественного распада ВВ // Ж. физ. химии. 2011. Т. 85, № 8. С. 1404–1410.
7. Dionne B.C., Rounbehler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H. Vapor pressure of explosives // J. Energetic Mater. 1986. V. 4, N 1. P. 447–472.
8. Kenna B.T., Conrad F.J., Hannum D.W. Explosive Vapor Emission // Proc. 1-st Int. Sympos. Explos. Detect. Technol. / Ed. S.M. Khan. FAA Atlantic City, NJ. 1991. P. 510–517.
9. McNesby K.L., Pesce-Rodriguez R.A. Applications of Vibrational Spectroscopy in the Study of Explosives // Handbook of Vibrational Spectroscopy / Eds. J.M. Chalmers, P.R. Griffiths. West Sussex, UK: Wiley, 2002. P. 3152.
10. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1981. 318 с.
11. Explosives. 6-th edn. / Eds. R. Meyer, J. Köhler. N.Y.: Wiley-VCH, 2007. 421 p.
12. Жилин В.Ф., Орлова Е.Ю., Шутлов 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.
13. 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. V. 45, N 1. P. 57–74.
14. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, N 7. P. 5648–5652.
15. 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. V. 90, N 2. P. 1007–1023.
16. Neese F. ORCA – An ab initio, DFT and semiempirical program package, 2.6.35 ed. Bonn, Germany: University of Bonn, 2008.
17. Vaks V.L., Brailovsky A.B., Khodos V.V. Millimeter Range Spectrometer with Phase Switching – Novel Method for Reaching of the Top Sensitivity // Int. J. Infrared & Millimeter Waves. 1999. V. 20, N 5. P. 883–896.
18. Набиев Ш.Ш., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Палкина Л.А., Притолзин С.И., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Экспресс-анализ изотопомеров воды в атмосфере с использованием методов нестационарной субгерцововой и терагерцовой спектроскопии // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 3. С. 248–255.
19. Pristera F., Halik M., Castelli A., Fredericks W. Analysis of Explosives Using Infrared Spectroscopy // Anal. Chem. 1960. V. 32, N 4. P. 495–508.
20. Janni J.A., Gilbert B.D., Field R.W., Steinfeld J.I. Infrared absorption of explosive molecule vapors // Spectrochim. Acta. Part A. 1997. V. 53, N 9. P. 1375–1381.
21. 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. V. 42, N 1. P. 13–21.
22. 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. V. 88, N 2. P. 348–352.
23. 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. V. 45, N 5. P. 585–588.
24. 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 // Vibration. Spectrosc. 2009. V. 51, N 2. P. 168–176.
25. Gruzdkov Y.A., Gupta Y.M. Vibrational Properties and Structure of Pentaerythritol Tetranitrate // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105, N 25. P. 6197–6202.
26. Alzate L.F., Ramos C.M., Colyn 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. V. 5415. P. 1367–1376.
27. Janni J.A. Vibrational Kerr Spectroscopy: Doct. Phil. Thesis. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1998. 155 p.
28. Infante-Castillo R., Hernandez-Rivera S.P. Theoretical and experimental vibrational and NMR studies of RDX // Proc. SPIE. 2006. V. 5461. P. 62012F.
29. 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. V. 648. P. 203–214.
30. Kalsi P.S. Spectroscopy of Organic Compounds. 6-th edn. N.Y.; L.: New Age, 2004. 652 p.
31. Millar D.I.A. Structural Studies of RDX // Energetic Materials at Extreme Conditions. Berlin; Heidelberg: Springer, 2012. P. 55–93.
32. Infante-Castillo R., Pacheco-Londoño 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. V. 76, N 2. P. 137–141.
33. Akhavan J. Analysis of high-explosive samples by Fourier transform Raman spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part A. 1991. V. 47, N 9–10. P. 1247–1250.
34. 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.
35. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 6-th edn. Part A. N.J.: Wiley, 2009. 419 p.

36. Gong X., Xiao H., Gao P. The molecular structure and thermolysis mechanism of pentaerythritol tetranitrate // Chin. J. Org. Chem. 1997. V. 17, N 6. P. 513–519.
37. Hiskey M.A., Brower K.R., Oxley J.C. Thermal Decomposition of Nitrate Esters // J. Phys. Chem. 1991. V. 95, N 10. P. 3955–3960.
38. 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. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60, N 5. P. 883–890.
39. Kimura J. Chemiluminescence's Study on Thermal Decomposition of Nitrate Esters (PETN and NC) // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1989. V. 14, N 2. P. 89–92.
40. Foltz M.F. Aging of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) // Tech. Rep. N LLNL-TR-415057. Livermore National Lab. Livermore, 2009. 42 p.
41. Rosen J.M., Dickinson C. Vapor pressures and heats of sublimation of some high-melting organic explosives // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14, N 1. P. 120–124.
42. Counterterrorist detection techniques of explosives / Ed. J. Yinon. N.Y.: Elsevier, 2007. 454 p.
43. Aspects of Explosives Detection / Ed. M. Marshall. N.Y.; L.: Elsevier Science, 2008. 302 p.
44. The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space / Eds. J. Burrows, U. Platt, P. Borrell. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 536 p.

Sh.Sh. Nabiev, D.B. Stavrovskii, L.A. Palkina, V.L. Zbarskii, N.V. Yudin, E.N. Golubeva, V.L. Vaks, E.G. Domracheva, E.A. Sobakinskaya, M.B. Chernyaeva. **Spectrochemical peculiarities of certain brisant explosives in vapor state.**

IR-absorption spectra of TNT, RDX and PETN molecules in a vapor state have been analyzed over a wide range of frequencies ($3500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) and temperatures (293–383 K) with assignment of the observed bands. Modern methods of quantum chemistry were employed for determination of equilibrium geometrical configurations of explosive molecules and calculation of fundamental vibrational frequencies. Magnitudes of cross-sections and absorption coefficients have been estimated for the most intensive bands in IR-spectra of TNT, RDX, and PETN in a vapor state. With a view of improvement of the physicochemical processes occurring during heating and evaporation of TNT, RDX, and PETN, as well as determination and identification of their characteristic volatile components, subTHz- and mass-spectra of these explosives have been studied.