

文章编号: 1006-9941(2002)01-0013-03

TATB 和 BTF 的激发瞬态体研究

程克梅¹, 钱素平², 陈捷¹, 姚思德²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900 ;

2. 中科院原子能研究所辐射化学开放实验室, 上海 201800)

摘要: 采用激光光解技术, 研究了三氨基三硝基苯(TATB)和苯并三唑氧化物(BTF)受到激发后的反应过程, 用淬灭实验, 证实了激发单线态、三线态和自由基等中间体的存在。用电子自旋共振证实了 BTF 的自由基。

关键词: TATB; BTF; 激光光解; 自由基

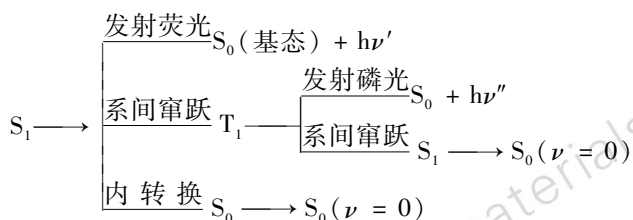
中图分类号: TQ560; O644.18

文献标识码: A

1 引言

物质受到光、热等刺激后, 引起激发和电离, 形成的初级活性产物是激发态分子、原子和电子等。它们相互作用或与介质作用产生各种次级反应, 如电子俘获、分子内能量转移、解离和重排等。处于较高能级的不稳定激发态分子会通过各种光物理或光化学弛豫过程失活, 最终是分子回到新的稳定态。激发分子多处于单重态(S_1)或三重态(T_1)。

由 S_1 态回到基态经过三种途径, 由 T_1 态回到基态通过两种途径。



单重态寿命较短, 一般为 $10^{-9} \sim 10^{-5}$ s; 三重态寿命较长, 一般为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s。

化学过程是通过分子内或分子间反应消耗能量, 生成自由基、离子等瞬态中间体。

据文献^[1-4]报道, TATB 和 BTF 受到光照后, 会发生变色、生成自由基, 并给出自由基可能的结构; Dobratz^[4]提到辐照对 TATB 性能的影响, 但很不全面。

激光光解技术是直接观察活性中间体形成和变化的手段之一, 其理论基础是朗伯-比尔定律, 将其用于炸药光照后的活性中间体研究, 目前还未见到这方面的文献报道。为考察 TATB 和 BTF 光照后生成的一系列瞬态中间体及其可能产生的影响, 我们采用纳米激光光解技术研究了 TATB 和 BTF 的受激过程。

2 实验部分

二甲基亚砜(DMSO)和乙腈均为分析纯, 所用气体纯度大于 99.99%。

激光光解装置一般包括激光器和检测器两大部分, 实验使用 XeCl 激光器和 N_2 准分子激光器, 提供 308 nm 或 337 nm 脉冲激光, 脉冲宽度为 20 ns, 单脉冲剂量 3 mJ 左右。激光和分析光垂直穿过石英样品池, 短寿命瞬态粒子使用纳秒级时间分辨分光光度装置检测, 其产物的光吸收经 R955 光电倍增管放大后, 用 HP54510B 300 MHz 瞬态记录仪收集, 输入计算机处理^[5]。分析光源为 500 W 氙灯, 在检测瞬态产物的吸收时可以加亮 100 倍。激光光束和分析光束垂直通过一个 10 mm 的石英样品池, 激发前后溶液光信号改变经单色仪、光电倍增管等改变为电信号, 由频率可调的瞬态记录仪记录, 并储存于 SUN-486 微机。

3 结果与讨论

3.1 BTF 的激光光解

用紫外分光光度计测定变色 BTF 乙腈溶液, 发现 BTF 在 350 nm 波长以下对光有共振吸收, 所以研究选择 337 nm 激光为激发光源。图 1 是在 BTF 乙腈溶液

收稿日期: 2001-05-25; 修回日期: 2001-10-17

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术院内基金(990562)

作者简介: 程克梅(1970-), 女, 硕士, 助研。

(1 ml)中通入高纯氮气(>99.9%)20 min 除氧,从激发后获得的瞬态吸收全谱可见在 350 nm 左右处有一个主要的吸收峰。图 2 所示为 350 nm 吸收峰的时间衰减谱,说明在激发后很快就产生瞬态吸收峰(在 100 ns 以内检测到生成过程),并且在检测时间内(>60 μ s)没有衰减,说明寿命较长,可能是自由基产物^[5,6]。

为了证实自由基的产生,我们采用电子自旋共振波谱仪进行自由基检测,光变色粉末 ESR 谱如图 3 所示,该谱图说明 BTF 光变色产物为自由基,其对称谱线中心在 $g = 2.0036$,宽为 13.4 Gauss,而自由电子的 g 值为 2.0023,说明只有一个未成对电子。

由瞬态实验结果可见,BTF 可以通过共振,吸收光能量,从而产生激发单线态,激发单线态寿命很短(<100 ns),迅速转变为相对稳定的自由基产物。

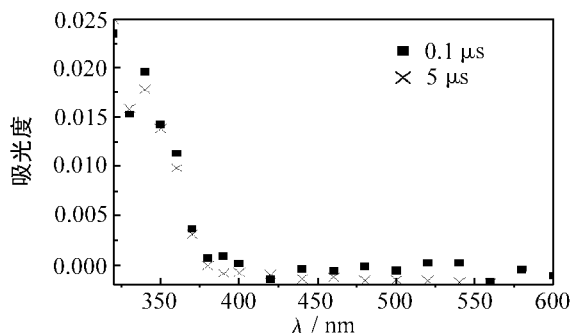


图 1 BTF 的乙腈溶液在 N_2 中的瞬态吸收全谱

Fig.1 Transient absorption of BTF in acetonitrile solution in N_2

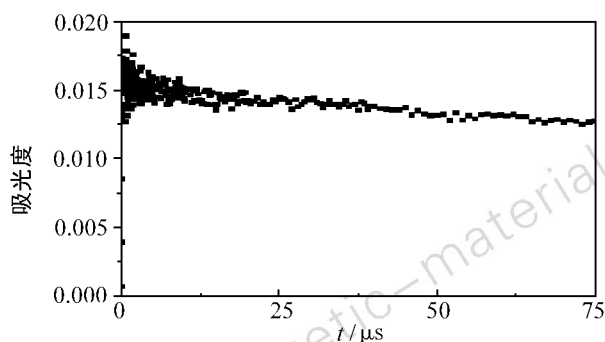


图 2 BTF 的乙腈溶液在 350 nm 处时间衰减谱

Fig.2 Attenuation absorption with time of BTF in acetonitrile at 350 nm

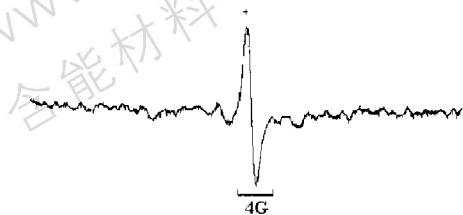


图 3 变色 BTF 的 ESR 谱图

Fig.3 ESR spectrum of allchromated BTF

3.2 TATB 的激光光解

TATB 很难溶解于有机溶剂,仅在 DMSO 等少数溶剂中的溶解度稍大,因此,我们选择 DMSO 作溶剂。TATB 的紫外吸收峰在 310 nm 左右,所以用 308 nm 作激发波长。图 4 是 TATB 的 DMSO 溶液在 N_2 中的瞬态吸收全谱,从图上可看出 TATB 在 360 nm 左右有一个大的吸收峰,在 410 nm 左右有一个比较小的吸收峰。同时在 360 nm 有较强的荧光吸收(负吸收),说明有激发单线态存在(图 6)。图 5 是用空气作为淬灭剂时的瞬态吸收全谱,与图 4 对比,可以看到两个吸收峰的强度都有不同程度的降低。

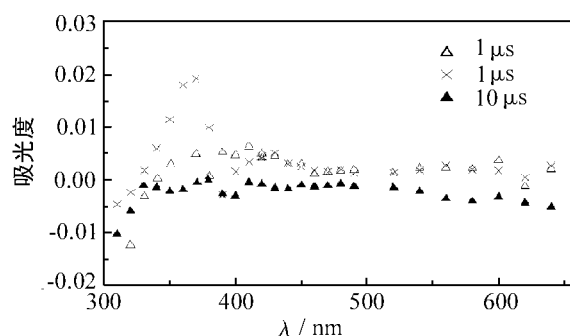


图 4 TATB 的 DMSO 溶液在 N_2 中的瞬态吸收全谱

Fig.4 Transient absorption of TATB in DMSO solution in N_2

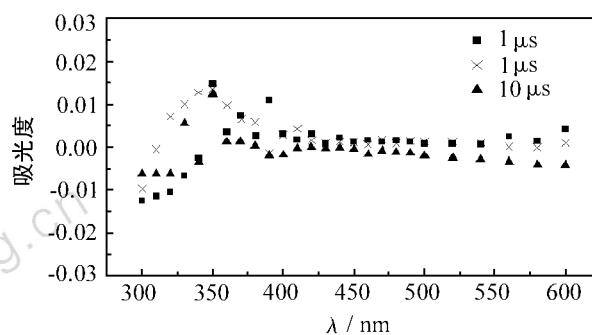


图 5 TATB 的 DMSO 溶液在 O_2 中的瞬态吸收全谱

Fig.5 Transient absorption of TATB in DMSO solution in O_2

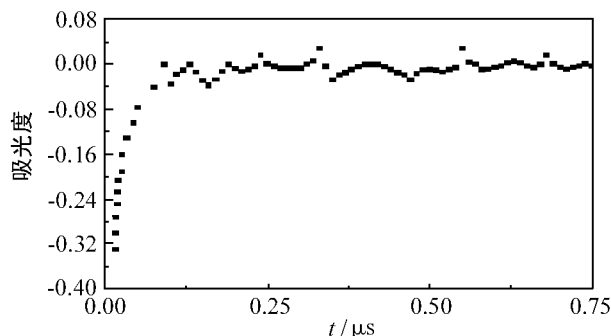


图 6 TATB 的 DMSO 溶液在 N_2 中 360 nm 吸收峰的时间衰减谱

Fig.6 Attenuation absorption with time of TATB in DMSO solution in N_2 at 360 nm

图7是410 nm吸收峰的时间衰减谱,从图上可看出,用氧气淬灭时,410 nm吸收峰的衰减加快,说明有激发态的存在;同时有其它中间体存在,因为该吸收峰并未被完全淬灭。

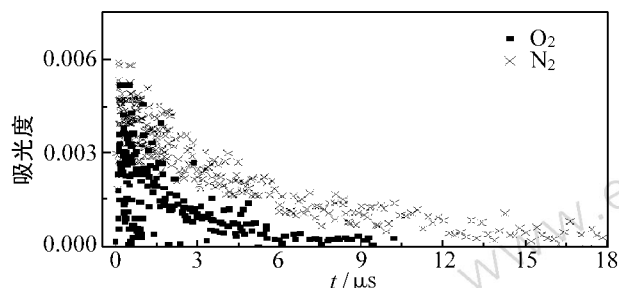


图7 TATB 的 DMSO 溶液在 O_2 中 410 nm 吸收峰的时间衰减谱

Fig. 7 Attenuation absorption with time of TATB in DMSO solution in O_2 at 410 nm

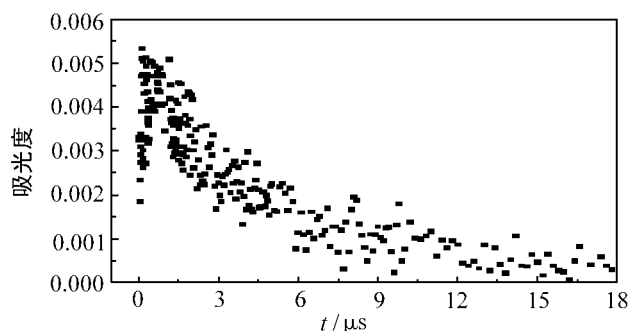
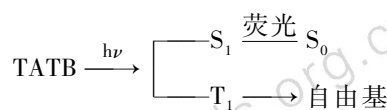


图8 TATB 的 DMSO 溶液在 N_2 中 410 nm 吸收峰的时间衰减谱

Fig. 8 Attenuation absorption with time of TATB in DMSO solution in N_2 at 410 nm

图8是410 nm吸收峰在 N_2 中的衰减时间谱。从图上可看出,该吸收过程分为两部分,开始的增长是一个快过程,可能是激发三线态吸收,而后面部分的衰减是一个相对较慢的过程,从其衰减时间上看,可能是自由基过程,但有待进一步确认。从上述情况看来,TATB 受到激发后的可能衰减过程如右所示:



4 结 论

通过初步的激光光解实验,证实了 BTF 受到激发后,生成激发单线态,再转变成自由基;而 TATB 受到激发后的过程比较复杂,可以通过发射荧光和生成三线态,再回到新的平衡态。通过发射荧光回到基态的过程很快,来不及发生进一步的反应,是无辐射过程;而三线态寿命较长,易于发生进一步的反应,形成自由基等活性中间体,影响物质的稳定性,这与文献[3]报道用二甲亚砷处理的 TATB 光照后发生变色,生成自由基是一致的。

参考文献:

- [1] HUANG Yi-gang, WANG Xiao-chuan, LI Guang-lai, et al. The Effect of Color Changing on Thermal Stability and Compatibility of TATB[R]. 32 International Annual Conference of ICT, 2001.
- [2] McGuire R R. The Properties of Benzotrifuroxan [R]. UCRL - 52353, 1977.
- [3] Chingas G. Free Radicals Produced in TATB by Irradiation [R]. AD - A103167/3/XAB, 1980.
- [4] Dobratz B M. The Insensitive High Explosive Triaminotri-nitrobenzene (TATB); Development and Characterization - 1888 - 1994 [R]. LA - 13014 - H, 1996.
- [5] 郑智德, 姚思德, 林维真, 等. 纳秒激光光解装置原理 [J]. 中科院原子能研究所辐射化学开放实验室年报, 1990 - 1991. 32.
- [6] 黄光琳, 冯雨丁, 吴茂良. 高分子辐射化学基础 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1993.

Excited Transient Species of TATB and BTF

CHENG Ke-mei¹, QIAN Su-ping², CHEN Jie¹, YAO Si-de²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China ;

2. Radiation Chemistry Open Laboratory of Nuclear Institute, Shanghai 201800, China)

Abstract: Laser photolysis was employed to research into the reaction process of TATB and BTF after excitation. Excited transient species as singlet, triplet and free radical were obtained by the quenching test. Free radical of BTF was identified by ESR.

Key words: TATB; BTF; laser photolysis; free radical