

文章编号: 1001-3806(2013)06-0816-04

## 含能材料激光诱导起爆特征波长解析

刘建, 熊鹰, 蒋小华, 蒋明

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 绵阳 621900)

**摘要:** 为了了解激光波长对炸药起爆感度影响,降低炸药激光起爆能量,通过炸药光谱、分解机理和量子化学计算,分析了常用 PETN, RDX, HMX 和 HNS 炸药的化学弱键和激光敏感波长。结果表明, PETN, RDX, HMX 和 HNS 中最弱化学键均是硝基键—NO<sub>2</sub>, 其对应的共振耦合作用激光波长均在 6300nm 左右;引起 4 种炸药电子跃迁激发的激光波长在 190nm ~ 250nm 之间。在这些特征波长激光作用下,能够降低炸药的起爆能量。

**关键词:** 激光技术;激光诱导起爆;光谱分析;特征波长;含能材料

**中图分类号:** TJ55;TQ560 **文献标识码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.06.025

### Characteristic wavelength analysis for laser-induced initiation in energetic material

LIU Jian, XIONG Ying, JIANG Xiao-hua, JIANG Ming

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In order to reduce the laser initiation energy and understand effect of laser wavelength on initiation sensitivity of explosives, the weak chemical bond and sensitive laser wavelength of PETN, RDX, HMX and HNS explosives were analyzed through spectrum, thermal decomposition mechanism and quantum mechanics calculation. Results show that the weakest chemical bond of PETN, RDX, HMX and HNS are nitril whose correspondent resonant coupling laser wavelength is around 6300nm, and the laser wavelength inducing electronic transition of PETN, RDX, HMX and HNS explosives is among 190nm ~ 250nm. Under the action of laser at these characteristic wavelengths, laser initiation energy of explosives can be decreased.

**Key words:** laser technique; laser-induced initiation; spectrum analysis; characteristic wavelength; energetic material

### 引言

激光起爆技术符合钝感弹药的发展趋势,是未来安全可行的起爆方式之一<sup>[1]</sup>。现阶段激光直接起爆炸药作用原理主要是热作用机理,研究过程中发现激光直接起爆炸药中炸药的吸收率较低。目前,虽然国内外均采取添加炭黑、碳纳米管等<sup>[2-5]</sup>吸光物来提高药剂对激光能量的吸收,但起爆能量依然较高<sup>[5-6]</sup>。但是,当激光波长与含能材料的吸收波长严格匹配时,可以增加对激光的吸收度,并可以

发生热作用外的作用机理,如激发电子跃迁、与化学键共振耦合等。通过双重或多重机理的共同作用,可以促进炸药化学反应的引发,降低激光起爆的能量。ANDRZEJ 等人<sup>[7]</sup>研究了 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O 的激光点火,发现使用波长为 193nm 的激光时,点火能量为 0.65mJ,而使用 532nm 或 248nm 的激光时,点火能量则分别为 12.0mJ 和 35mJ。SHENG 等人<sup>[8]</sup>采用 915nm 和 635nm 激光起爆高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)炸药的 50% 发火能量分别为 12.24J·cm<sup>-2</sup> 和 1.45J·cm<sup>-2</sup>。上述研究结果表明,采用匹配的特征波长作用,药剂的发火能量有数量级的差异。该机理是解决现阶段炸药起爆能量高难题的重要途径之一,但是国内外对此研究较少。因此,本文中通过光谱吸收、分子动力学计算和热分解机理,分析常用炸药的激光诱导起爆化学弱键及特征波长,为低能量激光诱导炸药起爆研究提供基础。

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2011B0101019)

作者简介:刘建(1983-),男,助理研究员,主要从事激光起爆、MEMS 火工品设计的研究。

E-mail: caeplj@163.com

收稿日期:2013-01-30;收到修改稿日期:2013-03-15

## 1 激光诱导共振起爆特征波长分析

### 1.1 红外波谱分析

一般认为,红外波段激光对炸药起爆是光热机理,即激光能量主要转化为热能,使炸药温度升高<sup>[9]</sup>,导致含能材料凝聚相发生化学反应热,引发点火和爆炸。但是,炸药分子键振动的特征频率也集中在红外波段内,如果激光辐照频率与化学键的固有振动频率匹配或接近,就会引起分子键共振,当达到一定强度时就会引起化学键断裂,引发化学反应。因此,作者选取泰安(pentaerythritol tetranitrate, PETN)、黑索今(royal department of explosives, RDX)、奥克托今(cyclotetramethylene tetranitramine, HMX)、六硝基梯(hexanitrostibene, HNS)4种最常用的单质炸药进行分析。4种炸药化学结构如图1所示。

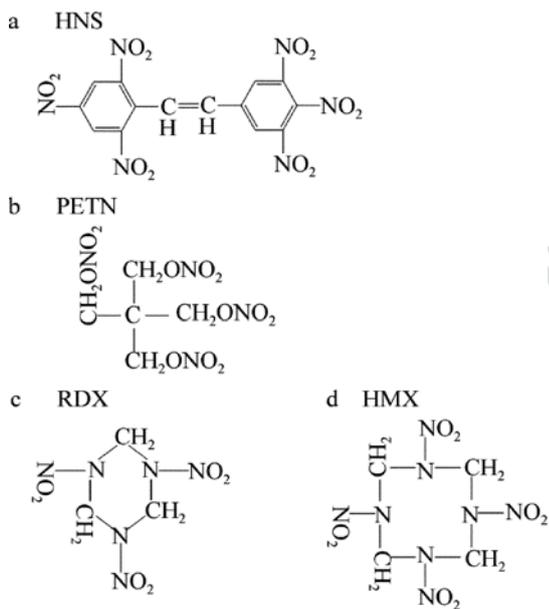


Fig. 1 Chemical structure of elementary explosives

通过红外光谱测试分析其化学键的振动频率,测试结果如图2所示。

对图2中RDX, PETN, HNS, HMX的红外谱图中发生共振吸收的几类吸收峰进行分析,得到对应的共振吸收波长为:RDX, HMX分子内发生共振的化学键有—CH<sub>2</sub>—, —NO<sub>2</sub>, C—N, 对应的共振波长为3300nm, 6300nm, 10600nm。PETN分子内发生共振的化学键有—CH<sub>2</sub>—, —NO<sub>2</sub>, C—O, 对应的共振波长为3300nm, 6300nm, 7782nm。HNS的分子内发生共振的化学键有—C=C—, —NO<sub>2</sub>, 取代振动, 对应的共振波长为3200nm/6200nm, 6492nm/7426nm,

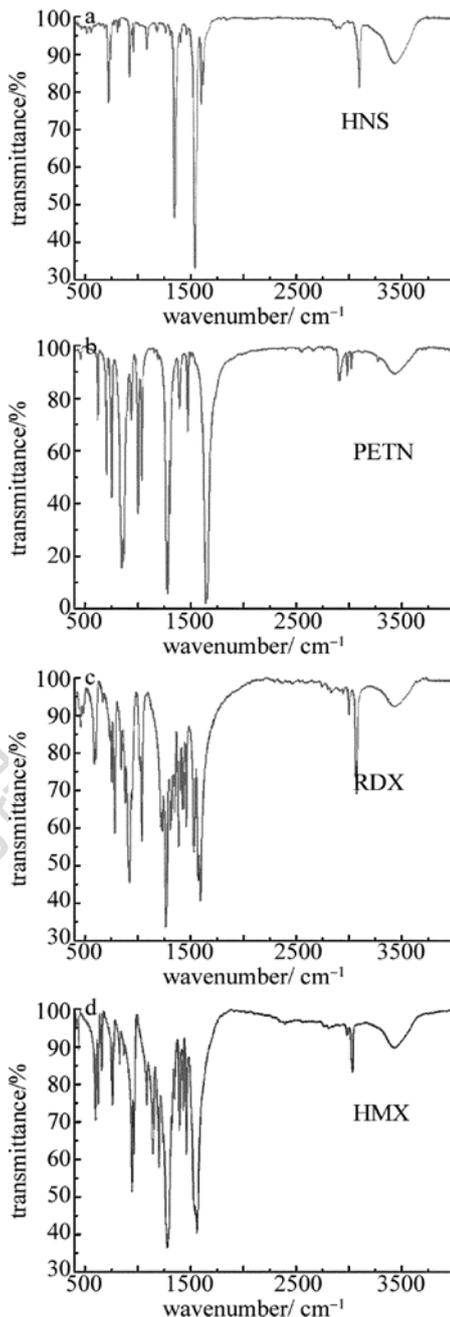


Fig. 2 Infrared spectra of elementary explosives

10650nm。

### 1.2 炸药化学弱键分析

燃烧爆炸首先要获得外在能量,拆开炸药分子原有化学键,然后重新结合成为键能更高、更稳定的分子,释放键能差异能量。因此,原子键能越小,键越容易断裂。如果知道炸药的主要成分和其键能大小,就能够在燃烧爆炸时考虑点火能量的设计。

由于HNS, PETN, HMX, RDX 4种分子共包含八类化学键,八类化学键的键能排序如表1所示。

由图1可见, HMX和RDX分子具有相同的结

Table 1 Ranking tab of bond energy/(kJ · mol<sup>-1</sup>)

bond name	C=C	C—H	O—NO	C—O	C—C	O—NO <sub>2</sub>	C—NO <sub>2</sub>	N—NO <sub>2</sub>
bond energy	615.2	413.5	360	351.5	347.8	305.1	291.7	160.7

构链节,一般认为它们有相似的热分解过程。由表 1 可知,N—NO<sub>2</sub>键是 HMX 和 RDX 分子中键能最小的化学键,既是分子中最弱的化学键。国内外学者对 HMX 和 RDX 的分解机理进行了大量研究,认为二元硝铵的热分解总是开始于 N—NO<sub>2</sub>键断裂<sup>[10]</sup>,这与表 1 中化学弱键相对应。

由于 HNS 和 PETN 中无 N—NO<sub>2</sub>键,按照表 1 所示键能排序。HNS 分子中最弱化学键为 C—NO<sub>2</sub>键,PETN 分子中最弱化学键为 O—NO<sub>2</sub>键。因此,在受到外界能量作用时,HNS 的 C—NO<sub>2</sub>键,PETN 的 O—NO<sub>2</sub>键最易断裂,从而引发反应。CHEN 等<sup>[11]</sup>对 HNS 热行为的研究发现,HNS 分解首先发生的 C—NO<sub>2</sub>键的断裂,证明了上述论述。

由炸药分子化学键能强弱及热分解机理分析结果表明:HNS,PETN,HMX 和 RDX 中活性基团均为硝基,最弱化学键为 C—NO<sub>2</sub>,O—NO<sub>2</sub>和 N—NO<sub>2</sub>。由第 1.1 节中的分析结果可知,最弱化学键对应的敏感激光波长分别为 6300nm (PETN,HMX 和 RDX),6492nm/7426nm(HNS)。

## 2 激光诱导能级跃迁起爆特征波长分析

### 2.1 紫外吸收波谱分析

紫外波段激光除热作用外,主要引起炸药分子电子的能级跃迁。对上述几种单质炸药进行紫外光谱分析,寻找紫外波段内,能使分子吸收发生能级跃迁的波长。测得的紫外光谱如图 3 所示。

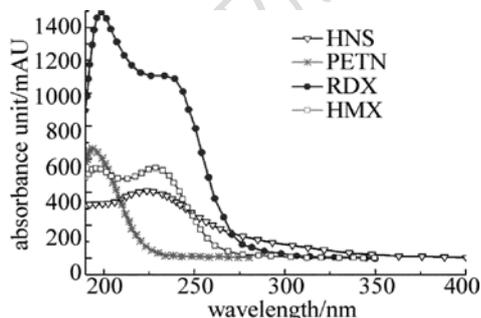


Fig. 3 Ultraviolet spectra of elementary explosives

对图 3 中 RDX,PETN,HNS,HMX 的紫外谱图中能级跃迁吸收的几类吸收峰进行分析,得到对应的特征吸收波长如表 2 所示。

从图 3 还可知,HNS 在 225nm,PETN 在 195nm,RDX 和 HMX 在 195nm 和 230nm 处吸收最强,是相

Table 2 Transition wavelengths of explosive molecules

explosives	wavelength/μm
HNS	190 ~ 325
PETN	190 ~ 220
RDX	190 ~ 280
HMX	190 ~ 280

应炸药在紫外段最敏感的激光波长值。

### 2.2 激光诱导炸药分子动力学模拟

炸药产生电子跃迁激发的条件<sup>[10]</sup>是:只有被药剂体系中分子或官能团所吸收,同时能够激发产生电子跃迁的激光,才能够产生炸药激光化学反应。即所用激光器的光量子能量应该与化合物主要吸收波谱相对应。

根据分子轨道理论,前线轨道中最高已占轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占轨道(lower unoccupied molecular orbital, LUMO)及其附近的分子轨道对物质的活性(感度)影响很大<sup>[12]</sup>,HOMO 具有优先提供电子的作用,LUMO 具有接受电子的重要作用。认识炸药分子的前线轨道及其分布有助于确定各种基团的活性部位,预估化合物的激光敏感波长与感度,探索激发反应机理。

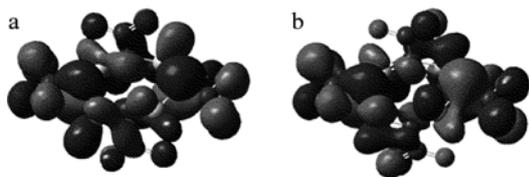
近年来密度泛函理论被广泛用于研究各种化学问题,其能量表达式为<sup>[13]</sup>:

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P] \quad (1)$$

式中,V 为核排斥能,P 为密度矩阵,⟨hP⟩ 为单电子功能加势能, $\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$  为电子的经典库仑排斥能, $E_x[P]$  为交换泛函, $E_c[P]$  为相关泛函。

采用不同形式的交换相关泛函  $E_x[P]$  和  $E_c[P]$ ,可以构成不同的密度泛函计算方法。作者选用 B3LYP/6-311G(d,p) 方法<sup>[14]</sup>,对典型炸药 HMX 进行了前线轨道量子化学理论计算和分析,计算由 Gaussian 程序包<sup>[13]</sup>完成,结果如图 4 和表 3 所示。结果表明,影响 HMX 感度的官能团是—NO<sub>2</sub>。

炸药基态与激发态的能量跃迁活化能与激光波长的爱因斯坦值相近。其中,光子能量规律符合  $E = hc/\lambda$ 。从前线轨道计算可得 HOMO 和 LUMO 最低能量差为 5.844eV,最高能量差为 6.863eV。根



HOMO -0.31344 LUMO -0.09869

Fig. 4 HOMO and LUMO orbital graph

Table 3 HOMO and LUMO orbital energy

orbit	energy/hartree
HOMO - 3	-0.32954
HOMO - 2	-0.32791
HOMO - 1	-0.31391
HOMO	-0.31344
LUMO	-0.09869
LUMO + 1	-0.09071
LUMO + 2	-0.07840
LUMO + 3	-0.07733

据光子能量公式可得对应特征吸收波长为 212nm 和 181nm。从而可知 HMX 在 181nm ~ 212nm 波段对激光有强吸收,这与图 3 的测试结果相符。也说明在此波段范围激光作用下容易发生燃烧爆炸。

### 3 结 论

根据不同波段激光对炸药的作用机理,分析了常用炸药激光诱导起爆的特征波长和化学弱键。分析结果表明 PETN, RDX, HMX, HNS 中最弱化学键均是和硝基连接的 C—NO<sub>2</sub>, O—NO<sub>2</sub> 和 N—NO<sub>2</sub>。引起共振耦合作用的对应敏感激光波长为 6300nm (PETN, HMX, RDX), 6492/7426nm (HNS)。引起分子跃迁激发的波长为 225nm (HNS, HMX, RDX) 和 195nm (PETN, HMX, RDX)。

#### 参 考 文 献

[1] YONG L D, NGUYEN T, WASCHL J. Laser ignition of explosives, pyrotechnics and propellants: a review [R]. Commonwealth, Australia; Defence Science and Technology Organisation,

1996:1-4.  
 [2] MANPREET S, SETHI V S. Laser initiation of explosives[J]. Proceedings of SPIE, 2002, 4760: 700-705.  
 [3] AHMAD S R, RUSSELL D A, GOLDING P. Laser induced deflagration of unconfined HMX-the effect of energetic binders[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(6): 513-519.  
 [4] CHERNAI A V, SOBOLEV V V, CHERNAI V A, et al. Laser ignition of explosive compositions based on di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,3-triazole)-copper (II) perchlorate[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2003, 39(3):335-339.  
 [5] XU J, WU L Z, SHEN R Q, et al. Effects of dopants and confined windows on laser initiation sensitivity of explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(1):77-85 (in Chinese).  
 [6] WANG Q. Study on the identity and discipline of laser initiation explosives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008:33-34 (in Chinese).  
 [7] MIZIOLEK A W, SAUSA R C. Photochemical ignition studies. I. Laser ignition of floeing premixed gases[R]. Maryland, USA: Army Ballistic Research Laboratory Aberdeen Proving Ground, 1985:18.  
 [8] SHENG D L, ZHU Y H, CHEN L K, et al. Interactional mechanism between laser and energetic compound[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(5): 481-486 (in Chinese).  
 [9] LIAU Y C, KIM E S, YANG V. Comprehensive analysis of laser-induced ignition of RDX monopropellant [J]. Combustion and Flame, 2001, 126(3):1680-1698.  
 [10] LIU Z R, LIU Y, FAN X P, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives part III: mechanism of thermal decomposition[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4):14-18 (in Chinese).  
 [11] CHEN Z Q, ZHENG X H, LIU Z R. Thermal behavior of HNS [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2005, 13(4):249-251 (in Chinese).  
 [12] SHENG D L, WANG Y L, ZHU Y H, et al. Quantum-chemical studies on tetraamminebis (5-nitrotetrazolato) cobalt (III) perchlorate(BNCP)[J]. Initiators & Pyrotechnic, 2010(3):34-38 (in Chinese).  
 [13] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B. Gaussian 03, Revision A.1[M]. Pittsburgh, PA, USA:Gaussian Inc, 2003:62-66.  
 [14] BACKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.