

آنالیز ماده‌ی انفجاری RDX با استفاده از بیناب‌نمایی‌های رامان، تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز و فروشکست القایی لیزری

محمدجواد رنجکش^{۱*}، سیدجبار موسوی^۱، سیدمحمدرضا دربانی^۱ و حسین ثقفی‌فر^۱

چکیده:

در این پژوهش، بمنظور مطالعه‌ی ساختار ارتعاشی نمونه‌ی انفجاری RDX، ابتدا بیناب رامان با استفاده از برپایی چیدمان بیناب‌نمایی رامان با هندسه‌ی جمع‌آوری نور پس‌پراکنده ثبت شد. سپس بیناب زیرقرمز نمونه توسط بیناب‌سنج تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز ثبت و با بیناب رامان به‌عنوان بیناب‌های ارتعاشی مکمل مقایسه شد. همچنین فاز نمونه‌ی مورد بررسی با استفاده از روش رامان تعیین و با نتایج حاصل از روش FT-IR تأیید شد. علاوه بر این از بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری برای تحلیل عنصری و شناسایی ناخالصی‌های موجود در نمونه استفاده گردید. با ترکیب نتایج این سه روش بینش دقیقی از ساختار مولکولی و عنصری ماده حاصل شد.

کلمات کلیدی: بیناب‌نمایی‌های رامان، تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز، فروشکست القایی لیزری

مقدمه

مولکولی آن تعیین می‌شود. RDX یک نیتروآمین حلقوی با بیشترین سرعت انفجار در بین مواد انفجاری پرانرژی است که عملکرد آن به شرایط محیطی بستگی چندانی نداشته و از آن در سوخت پیشران موشک و مواد انفجاری استفاده می‌شود. در این پژوهش از دو روش بیناب‌نمایی رامان و زیرقرمز به‌عنوان روش‌های بیناب‌نمایی ارتعاشی مکمل در بررسی ساختار مولکولی این ماده استفاده شده است. همچنین با ثبت بیناب فروشکست القایی لیزری به بررسی عنصری نمونه RDX و شناسایی ناخالصی‌های موجود در آن پرداخته شده است.

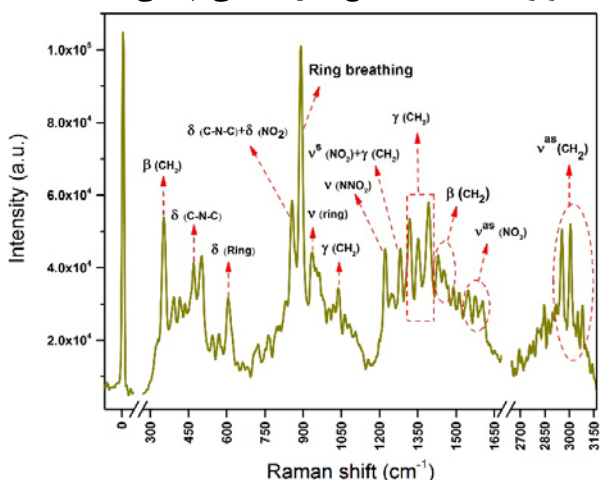
امروزه استفاده از مواد منفجره کاربردهای وسیعی در صنایع نظامی و فضایی پیدا کرده است. در این راستا روش‌های آنالیزی مختلفی برای شناسایی و مشخصه‌یابی این مواد و بهره‌گیری از آن‌ها در کاربردهای متنوع توسعه یافته است. از جمله این روش‌ها می‌توان به بیناب‌نمایی‌های تحرک یونی، جرمی، رامان، زیرقرمز، فروشکست القایی لیزری، تفکیک‌نوری فلوئورسانس القایی لیزری و تراهرتز اشاره کرد [۱]. مشخصه‌های مواد منفجره از جمله نوع عملکرد، حساسیت و پایداری توسط مشخصه‌های

روش تجربی

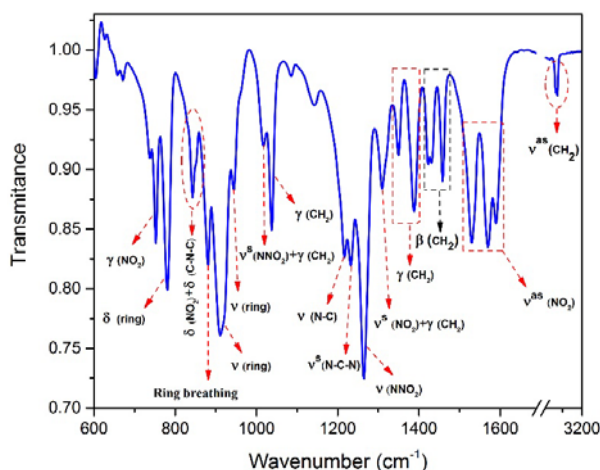
پودر نمونه‌ی RDX با استفاده از فشار هیدرولیکی به یک قرص با قطر ۱۳ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر تبدیل

^۱پژوهشکده‌ی علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

همخوانی خطوط بینایی با نتایج تجربی گروه‌های نیترو و آمینو و مقایسه‌ی با نتایج نظری تابعی چگالی [۳].



شکل ۱: بیناب رامان ترکیب انفجاری RDX



شکل ۲: بیناب زیرقرمز ترکیب انفجاری RDX

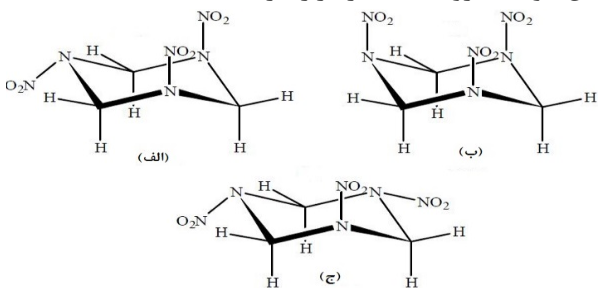
مولکول RDX با فرمول شیمیایی $C_3H_6N_7O_6$ دارای ۲۱ اتم و ۵۷ مد ارتعاشی است که مجموعاً همه‌ی آن‌ها در زیرقرمز و یا رامان فعال هستند. از بین مدهای فعال در بیناب ارتعاشی برخی به دلیل شدت کم در بیناب مشاهده نمی‌شوند [۴]. در دو بیناب ارتعاشی رامان و زیرقرمز در شکل‌های ۱ و ۲ هر خط با گروه ارتعاشی به-وجود آورنده‌اش برچسب زده شده است. خطوط مشخص شده با δ ، β ، γ ، ν به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی، خمشی خارج از صفحه (جنبشی و پیچشی)، خمشی در صفحه (برشی و نوسانی)، و تغییرشکل دهنده می‌باشد. با

شد. برای ثبت بیناب رامان، چیدمان بیناب‌نمایی رامان با هندسه‌ی جمع‌آوری نور پس‌پراکنده برپا شد. در این چیدمان از هماهنگ دوم لیزر Nd:YAG پیوسته با طول موج ۵۳۲ نانومتر و توان خروجی ۳۰ میلی‌وات و بیناب-سنج اشل تزویجی با ICCD استفاده شده است [۲]. به منظور ثبت بیناب زیرقرمز نمونه از دستگاه تبدیل فوری-ی زیرقرمز مدل Tensor-27 ساخت شرکت Bruker استفاده شد و بیناب بازتاب کلی تضعیف شده‌ی (ATR) نمونه اندازه‌گیری شد. این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری بیناب جذبی و عبوری را دارد و در محدوده‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۶۰۰ جداسازی cm^{-1} ۱ می‌باشد. ATR یک روش نمونه-برداری در بیناب‌نمایی تبدیل فوری-ی زیرقرمز است. در این روش نمونه بر روی یک بلور با ضریب شکست بیشتر قرار داده شده و تابش زیرقرمز با زاویه‌ی بیش از زاویه‌ی حد از مرز بلور و نمونه بازتاب کلی کرده و یک موج محو شونده در مرز بلور و نمونه بصورت عمود بر نمونه ایجاد و مقداری از انرژی موج محو شونده توسط نمونه جذب و می‌شود. همچنین برای ثبت بیناب فروشکست القایی لیزری از دستگاه LIBSCAN100 ساخت شرکت Applied Photonics استفاده شد. این دستگاه مجهز به لیزر تپی Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، بسامد تکرار ۱ تا ۲۰ هرتز و پهنای تپ ۵ تا ۷ نانوثانیه است و قابلیت ثبت بیناب در محدوده‌ی طول‌موجی ۱۸۲ نانومتر تا ۱۰۵۷ نانومتر را دارد.

بحث و تحلیل نتایج

بیناب رامان و زیرقرمز نمونه‌ی انفجاری RDX به‌ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است. در هر دو بیناب هر قله با ارتعاش مربوط به آن برچسب‌گذاری شده است. از دو روش برای تعیین خطوط در بیناب‌های رامان و زیرقرمز نمونه‌ی RDX می‌توان استفاده کرد: استفاده از

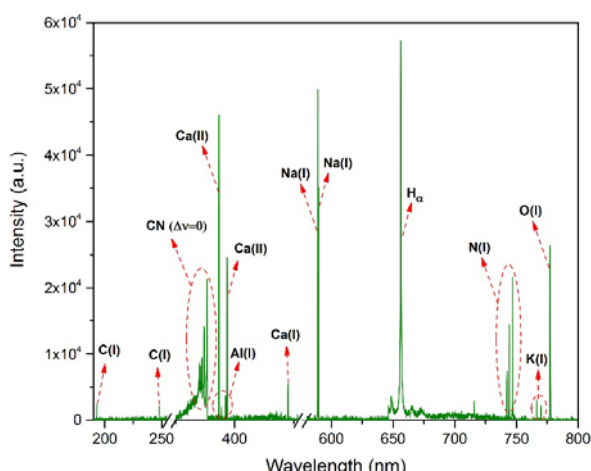
دمای اتاق پایدار است. فاز β توسط روش‌هایی مثل تبخیر محلول حاوی RDX، رسوب RDX از محلول بر روی لایه‌ای از شیشه و یا تحت دما و فشار زیاد ایجاد می‌شود. این فاز دارای تقارن C_{3v} است. فاز γ تحت فشار بیش از $3/8$ گیگاپاسکال تشکیل می‌شود و دارای یکی از سه ساختار راست‌لوزی D_{2h} ، C_{2v} و یا D_2 می‌باشد [۳]. مولکول RDX دارای سه گروه نیترو ($-\text{NO}_2$) است که به اتم‌های نیتروژن متصل هستند. فازهای مولکول RDX به‌طور زیادی به آرایش گروه‌های نیترو نسبت به حلقه‌ی نیتروآزین بستگی دارد. تفاوت عمده بین بیناب ارتعاشی رامان فاز α و β در خطوط مربوط به ارتعاش گروه CH_2 مشاهده می‌شود. در فاز α دو خط مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن CH_2 در 2951 cm^{-1} و 2995 cm^{-1} در بیناب رامان مجزا هستند در حالیکه در فاز β این دو خط روی یکدیگر قرار گرفته‌اند.



شکل ۳: مولکول RDX در فاز α (الف) β (ب) γ (ج) [۳].

در محدوده‌ی $1520-1600 \text{ cm}^{-1}$ در فاز α سه خط ارتعاش نامتقارن گروه NO_2 گزارش شده ولی در فاز β تنها یک ارتعاش گزارش شده است [۱]. در حقیقت ارتعاشات کششی گروه‌های CH_2 و NO_2 در بیناب رامان به فاز نمونه‌ی RDX بسیار حساس هستند. همچنین خط پرشدت کشش تنفسی حلقه در فاز α در 890 cm^{-1} و در فاز β در 878 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۳]. بنابراین باتوجه به بیناب رامان حاصل از نمونه و مقایسه عدد موج مدهای ارتعاشی مشاهده شده با دیگر منابع، می‌توان دریافت که نمونه‌ی مورد مطالعه در این پژوهش دارای فاز α می‌باشد. نتایج به‌دست آمده در

دقت در دو بیناب ارتعاشی به‌دست آمده مشاهده می‌شود که بعضی ارتعاشات فقط در رامان و بعضی نیز فقط در زیرقرمز و تعدادی در هر دو بیناب حضور دارند. به عنوان نمونه ارتعاشات کششی نامتقارن CH_2 در محدوده‌ی $2949-3076 \text{ cm}^{-1}$ در رامان دارای چهار ارتعاش فعال است ولی در زیرقرمز تنها دوتای آن‌ها فعال هستند، همین‌طور ارتعاش δ (Ring) در 670 cm^{-1} در رامان فعال و در زیرقرمز غیرفعال است. در حالی که ارتعاشات کششی متقارن N-C-N ترکیبی $(\text{CH}_2) + \nu^s (\text{NNO}_2) + \gamma$ و خمشی (NO_2) به ترتیب در اعدادموج 1232 ، 1016 ، 752 cm^{-1} در زیرقرمز فعال و در رامان غیرفعال هستند. علت فعال یا غیرفعال بودن بعضی ارتعاشات در بیناب‌های رامان و زیرقرمز مربوط به طبیعت متفاوت فرآیندهای به‌وجود آورنده‌ی دو بیناب است. بیناب رامان ناشی از پدیده‌ی پراکندگی ناکشسان نور از مولکول است درحالی‌که بیناب زیرقرمز حاصل از جذب نور زیرقرمز توسط مولکول و گذار به تراز برانگیخته‌ی ارتعاشی است. بطور کلی ارتعاشاتی در رامان فعال هستند که قطبش‌پذیری مولکول تحت ارتعاش تغییر کند درحالی‌که ارتعاشاتی در زیرقرمز فعال هستند که تحت ارتعاش گشتاور دوقطبی مولکول تغییر کند [۵]. البته بعضی از ارتعاشات نیز مانند ارتعاش تنفسی حلقه در این پژوهش در هر دو بیناب رامان و زیرقرمز فعالند زیرا تحت این ارتعاش قطبش‌پذیری و گشتاور دوقطبی مولکول هر دو با هم تغییر می‌کنند. ارتعاشاتی که در هر دو بیناب فعالند اغلب در یکی شدید و در دیگری ضعیف‌تر هستند مانند ارتعاشات کششی نامتقارن NO_2 که در محدوده‌ی $1527-1582 \text{ cm}^{-1}$ حضور دارند در بیناب زیرقرمز قوی ولی در بیناب رامان نسبتاً ضعیف هستند. بنابراین مطالعه‌ی هم‌زمان این دو بیناب برای دستیابی به شناخت کاملی از ساختار ارتعاشی نمونه ضروری است. از بیناب‌نمایی رامان و زیرقرمز می‌توان برای تعیین فاز نمونه نیز استفاده کرد. مولکول RDX در حالت جامد دارای سه فاز α ، β و γ است که فاز α با تقارن C_s در



شکل ۴: بیناب LIBS نمونه‌ی انفجاری RDX

چون بیناب LIBS نمونه‌ی RDX در اتمسفر محیط آزمایشگاه ثبت شده است، بنابراین علاوه بر بازترکیب اتم‌های C و N موجود در ساختار نمونه، فرآیند بازترکیب اتم‌های C با نیتروژن هوا نیز یکی دیگر از راه‌های شکل‌گیری گونه‌های مولکولی CN است [۶]. وجود عناصر متعددی نظیر Na، K، Ca و Al در بیناب LIBS ثبت شده را می‌توان به ناخالصی‌های موجود در نمونه نسبت داد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا با استفاده از برپایی چیدمان بیناب-نمایی رامان با هندسه‌ی جمع‌آوری نور پس‌پراکنده، بیناب رامان نمونه‌ی انفجاری RDX ثبت شد. سپس با ثبت بیناب FT-IR و شناسایی خطوط متناظر با مدهای ارتعاشی مختلف به مقایسه بیناب‌های رامان و FT-IR پرداخته شد. شناسایی مدهای ارتعاشی فعال رامان نشان داد که نمونه RDX مورد بررسی دارای فاز α بوده که این نتیجه با استفاده از نتایج حاصل از روش FT-IR صحت‌سنجی و تأیید شد. نتایج بررسی نشان داد که بیناب‌نمایی‌های ارتعاشی رامان و زیرقرمز به‌عنوان دو روش مکمل در شناسایی ساختار ارتعاشی مولکول (اثر انگشت مولکول) محسوب می‌شوند که از آن‌ها می‌توان در دستیابی به شناخت عمیقی از ساختار ارتعاشی مواد

تعیین فاز RDX توسط بیناب رامان را توسط بیناب زیرقرمز نیز می‌توان صحت‌سنجی کرد. براساس گزارش‌های آمده در دیگر منابع [۴۳] ارتعاشات کششی نامتقارن NO_2 در محدوده‌ی $1527-1587 \text{ cm}^{-1}$ در فاز α دارای سه خط و در فاز β دارای یک خط است. همچنین ارتعاشات خمشی در صفحه‌ی CH_2 در فاز α دارای سه خط و در فاز β دارای دو خط در محدوده‌ی $1421-1457 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. ارتعاشات کششی متقارن N-C-N در 1232 cm^{-1} ، خمشی خارج از صفحه‌ی CH_2 در 1037 cm^{-1} ، ترکیبی کششی NO_2 و خمشی CH_2 در 1016 cm^{-1} ، ترکیبی تغییر شکل‌دهنده‌ی NO_2 و C-N-C در 852 cm^{-1} و خمشی خارج از صفحه در 752 cm^{-1} در بیناب زیرقرمز فاز α فعال و در فاز β غیرفعال هستند. با توجه به نکات فوق بیناب زیرقرمز شکل ۲ کاملاً منطبق بر داده‌های ارتعاشی فاز α است. جمع‌بندی نتایج فوق نشان می‌دهد که هر دو بیناب ارتعاشی رامان و زیرقرمز فاز یکسانی را برای نمونه پیش‌بینی می‌کنند و نتایج آن‌ها منطبق بر یکدیگر است. بیناب LIBS نمونه‌ی انفجاری RDX در شکل ۴ نشان داده شده است. بیناب نمونه از میانگین‌گیری داده‌ها روی ۱۵ مرتبه اندازه‌گیری رسم شده که در هر مرتبه ۳ تپ لیزر به نمونه تابیده شده است. خطوط نشری اتمی C، H، N و O و باند مولکولی CN در شکل برچسب‌گذاری شده‌اند. برای شناسایی خطوط نشری و مولکولی از پایگاه داده‌ی NIST^۱ استفاده شد.

بیناب LIBS آن شناسایی گردید. بنابراین با اطلاعات حاصل از ترکیب این سه روش بیناب‌نمایی، می‌توان به یک شناخت دقیق از ساختار مولکولی و عنصری مواد مختلف دست یافت.

مختلف از جمله ترکیبات انفجاری استفاده کرد. در انتها با استفاده از روش LIBS تحلیل عنصری نمونه نیز صورت گرفته و علاوه بر عناصر تشکیل دهنده‌ی RDX، عناصر ناخالصی متعددی شامل Na، K، Ca و Al در

منابع

- [1]. ANDERSON J.L.; “Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques”; Washington, DC: The National Academies Press. , 2004 .
۲. رنجکش محمدجواد و همکاران؛ «بررسی تأثیر هندسه‌ی جمع آوری نور پراکنده بر شدت بیناب رامان بنزن و سیکلوهگزان»؛ کنفرانس فیزیک، شیراز ۱۳۹۵.
- [3]. Castillo R.I.; “Theoretical and experimental vibrational and nmr studies of α and β -RDX” [dissertation]: Puerto rico, university of puerto rico. , 2008.
- [4]. Iobal z., suryanarayanan k. and autera J.R., “Infrared and Raman spectra of 1, 3, 5-trinitro-i, 3, 5 triazacyclohexane (rdx)”;
dover, new jersey u. s. army. , 1972.
- [5]. Elbasuney S.; “Complete spectroscopic picture of concealed explosives: laser induced raman versus infrare”; *Trends in analytical chemistry.*, 2016.
- [6]. Mousavi S. J. and et.al; “CN and C2 vibrational spectra analysis in molecular LIBS of organic materials”; *Applied Physics B.* , 2016.

