

文章编号: 1006-9941(2017)07-0533-07

# CL-20/HMX 共晶 THz 光谱的理论研究

安青, 段晓惠, 施璐, 裴重华

(西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 通过共晶的方式来改善炸药的性能已成为含能材料领域的研究热点, 共晶炸药的形成本主要依赖异相分子间相互作用, 而这些相互作用的能级跃迁正好位于太赫兹 (THz) 谱的检测范围。以六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)/环四亚甲基四硝胺 (HMX) 共晶作为模型体系, 采用分子动力学与量子力学相结合的方法, 对共晶组分 HMX 和 CL-20 以及 CL-20/HMX 共晶的 THz 光谱进行了理论研究, 对特征峰进行了振动模式的指认和分析, 确认了不同分子间相互作用在 THz 谱上的响应。结果表明, 与共晶单体 CL-20 和 HMX 相比, CL-20/HMX 共晶出现了新的特征吸收峰, 分别位于 0.23, 0.49, 1.1, 1.47, 1.73, 2.27 THz 处。其中, 1.1, 1.47, 1.73 THz 处的吸收峰均由分子间 C—H...O 氢键引起, 而 1.73 THz 处的吸收峰主要指配为异相分子间氢键。

**关键词:** 六硝基六氮杂异伍兹烷/环四亚甲基四硝胺 (CL-20/HMX) 共晶; 太赫兹光谱; 氢键

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.001

## 1 引言

太赫兹 (Terahertz,  $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ ) 泛指频率在 0.1 ~ 10 THz 波段内的电磁波, 介于微波和红外之间, 处于宏观电子学向微观光子学的过渡阶段。因为 THz 光谱具有低能、高穿透、指纹谱等独特的性质, 所以 THz 技术在安检、航空航天、生命科学、化学等领域有着巨大的应用前景<sup>[1-3]</sup>。实验上对 THz 光谱的测量易受到激光器功率、样品属性以及环境的限制, 从而影响 THz 光谱的信噪比甚至直接影响光谱的获取。其次, 实验上对 THz 光谱振动归属的指认也非常困难。然而采用理论模拟的方法可以排除这些非本征因素的影响, 获取完美单晶有效波段的 THz 光谱<sup>[2-3]</sup>, 并可对光谱对应的振动模式做准确的指认。

近年来, 通过共结晶的方式来协调炸药能量与安全性之间的矛盾关系, 改善炸药的综合性能已成为含能材料领域的研究热点。然而, 在无法得到单晶 X 射线衍射数据的情况下, 要严格表征共晶样品是非常困难的, 特别是区分物理混合物和真正的共晶物质, 这是由于含能分子在结晶过程中易形成溶剂化物和/或多

晶型。因此, 寻求有效的共晶炸药表征手段, 将是共晶炸药发展和进一步应用必须解决的关键技术问题。由于共晶炸药的形成本主要依靠范德华力、氢键、卤键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积等弱的分子间相互作用力, 而这些相互作用的振转能级跃迁正好位于 THz 谱的检测范围。此外, 共晶炸药的晶格堆积常异于单体, 分子构象由于受到晶格堆积以及分子间相互作用的限制, 也可能发生变化。THz 光谱能够对晶体结构和分子构象的改变做出响应。因此, 采用 THz 光谱技术可对共晶炸药的结构及形成机理提供直接的证据<sup>[4-6]</sup>。而共晶炸药 THz 光谱的研究还处于起始阶段, 目前仅见施璐<sup>[17]</sup>等对 CL-20/TNT 共晶 THz 光谱的报道。

CL-20/HMX 是 2012 年 Onas Bolton<sup>[7]</sup>报道的一种含能-含能共晶炸药, 其爆轰性能优于  $\beta$ -HMX, 但感度与  $\beta$ -HMX 相当, 被认为是一种具有潜在应用价值的共晶炸药。在共晶结构中, HMX 分子的构象与原料  $\beta$ -HMX 相同, 而 CL-20 分子则呈现出两种与原料  $\epsilon$ -CL-20 完全不同的构象。这两种构象各占 50%, 分别与  $\beta$ -和  $\gamma$ -CL-20 两种晶型中的分子构象相同。该共晶能够稳定存在的主要驱动力是 HMX 的亚甲基与 CL-20 的硝基形成的分子间 C—H...O 氢键。和纯组分相比, 共晶中的 C—H...O 氢键数目明显增多, 且键长减小。张朝阳<sup>[8]</sup>和张安帮等<sup>[9]</sup>的研究发现, 共晶 CL-20/HMX 中除了 C—H...O 氢键外, 从强到弱依次还有 O...O, O...N 等相互作用。文献已有  $\beta$ -HMX、

收稿日期: 2017-02-21; 修回日期: 2017-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572270)

作者简介: 安青(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料理论模拟研究。e-mail: 976168616@qq.com

通信联系人: 段晓惠(1970-), 女, 教授, 主要从事含能材料结晶及理论模拟工作。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

$\beta$ -CL-20和 $\varepsilon$ -CL-20晶体 THz 光谱的报道<sup>[17-19]</sup>, 但对其振动归属未做详细的指认, 也未将其和分子间相互作用进行关联。此外, 由于 CL-20/HMX 共晶中 CL-20 的分子构象发生了改变, 分别与  $\beta$ -和  $\gamma$ -CL-20 两种晶型中的相同。

鉴于 CL-20/HMX 共晶丰富的结构和分子间相互作用信息, 本研究以此作为模型体系, 采用分子动力学与量子力学相结合的方法, 对该共晶及其纯组分的 THz 光谱进行理论模拟, 分析特征吸收峰所对应的振动归属, 确定共晶结构和分子间相互作用在 THz 谱上的响应。所得结果可为 THz 技术在共晶炸药中的应用提供理论依据。

## 2 模拟部分

### 2.1 模型搭建

基于剑桥晶体学数据库, 分别搭建  $\beta$ -HMX<sup>[10]</sup>、不同晶型 CL-20<sup>[11]</sup> 和共晶 CL-20/HMX<sup>[12]</sup> 的单元模型。图 1 显示了各个模型的单元结构及其分子构象。对比可以发现, CL-20/HMX 共晶的结构和分子构象与单体相比, 均发生了变化。将上述单元依次扩展为 (6×5×3) 的  $\beta$ -HMX 超胞 (180 个  $\beta$ -HMX 分子, 5040 个原子); (3×3×4) 的  $\beta$ -CL-20 超胞 (144 个  $\beta$ -CL-20 分子, 5184 个原子); (3×3×4) 的  $\gamma$ -CL-20 超胞 (144 个  $\gamma$ -CL-20 分子, 5184 个原子); (3×3×4) 的  $\varepsilon$ -CL-20 超胞 (144 个  $\varepsilon$ -CL-20 分子, 5184 个原子); (2×4×3) 的 CL-20/HMX 超胞 (96 个 HMX 分子和 192 个 CL-20 分子, 9600 个原子)。

### 2.2 计算方法和细节

采用 Material Studio 6.1 软件中的 Forcite 模块, 在 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) 力场下, 精度为“fine”, 方法为“Smart minimizer”将搭建好的模型进行迭代优化。优化后的结构能有效消除非基态的结构内应力可能给 THz 光谱带来的影响。之所以选择 COMPASS 力场, 是因为该力场能在较大范围内对处于孤立体系和凝聚态体系的多种物质的构型、振动光谱和热力学等性质进行准确预报<sup>[12-13]</sup>。为进一步保证体系能量最低, 在 NPT (Constant Temperature, Constant Pressure) 系综和 298 K 下进行 MD 模拟, 积分步长 0.1 fs, 模拟时间 200 ps, 总模拟步数  $2 \times 10^5$  步, 每  $5 \times 10^3$  步出一帧, 温度和压力控制采用 Nose-Hoover 和 Berendsen 算法。取 NPT 最终优化结构, 在 NVE (Constant Energy, Constant Volume) 系综下进一步进行 MD 模拟, 积分步长 0.1 fs, 模拟时间 100 ps, 总模拟步数  $1 \times 10^5$  步, 每 40 步出一帧, 以保证获取整个振动频率范围, 随后对模拟轨迹进行偶极自相关函数 (Dipole-dipole time Autocorrelation Function, DDACF) 分析。对 DDACF 进行傅里叶变换 (FFT) 即可得到 THz 光谱, 基于的关系式如下:

$$I(\omega) = \frac{\beta \hbar \omega}{2\pi(1 - \exp(-\beta \hbar \omega))} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle \quad (1)$$

式中,  $\omega$  为频率, Hz;  $I(\omega)$  为该频率的图谱密度;  $\hbar$  为普朗克常数, J·s;  $\vec{M}$  为体系的电偶极矩向量。将角频率经过傅里叶变换转变为波数, 即可获得整个

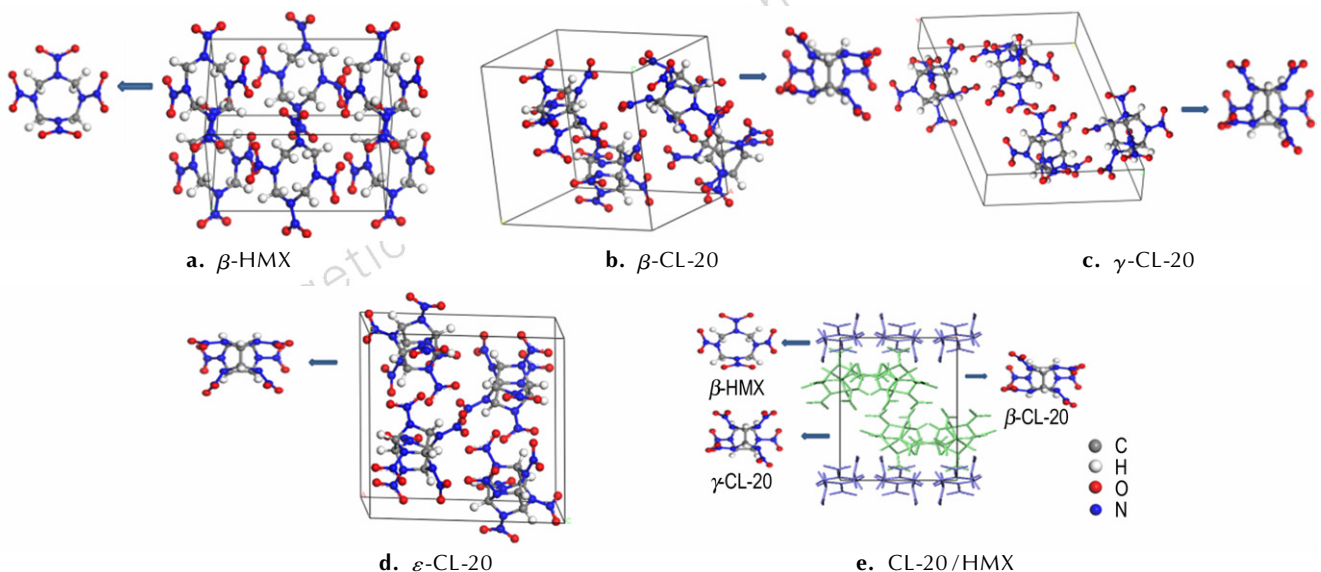


图 1  $\beta$ -HMX、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和  $\varepsilon$ -CL-20 以及 CL-20/HMX 共晶的晶胞结构及其相应的分子结构

Fig. 1 The unit cell structures of  $\beta$ -HMX,  $\beta$ -  $\gamma$ - and  $\varepsilon$ -CL-20 and CL-20/HMX cocrystal and their corresponding molecular structures

THz 光谱的理论值<sup>[14-15]</sup>。体系平衡必须同时达到温度和能量平衡,温度上下波动约为 $\pm 15$  K 左右,表明确已达到温度平衡;体系能量波动亦渐趋平缓,能量偏差较小,表明体系已达到能量平衡<sup>[16]</sup>。取前 20 ps 用于统计分析,以保证 DDACF 的准确性。

DFT(Density Functional Theory)模拟选用 GGA 近似(Generalized Gradient Approximation),PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)交换关联势,DNP(Double Numerical plus Polarization)基组,精度为“fine”,不优化晶胞参数<sup>[16]</sup>。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 共晶组分的 THz 光谱

本研究模拟了 $\beta$ -HMX 及 $\beta$ -、 $\epsilon$ -和 $\gamma$ -CL-20 的 THz 光谱,并对其振动模式及对应的分子间相互作用进行分析,结果见表 1、图 2 和图 3。由 MD 和 DFT 模拟结

表 1  $\beta$ -HMX 和不同晶型 CL-20 实验与模拟 THz 振动频率对比以及振动模式指认

Table 1 Comparison of the calculated THz vibrational frequencies and the experimental ones of  $\beta$ -HMX and CL-20 with different polymorphs and vibration mode assignment

crystal	vibrational frequencies/THz			vibrational assignment
	experiment <sup>[19-21]</sup>	MD	DFT	
$\beta$ -HMX	1.77	1.70	1.57	—NO <sub>2</sub> and —CH rotations, ring rotations
	2.49	2.48	2.50	—NO <sub>2</sub> wagging modes, ring rotations
	2.88	2.80	2.81	—NO <sub>2</sub> wagging modes and —CH rotations
$\beta$ -CL-20	0.06	0.07	0.06	lattice vibrations
	0.25	0.25	0.24	
	1.06	1.16	1.11	NO <sub>2</sub> wagging modes and —CH vibrations
	1.28	1.28	1.29	NO <sub>2</sub> wagging modes and —CH vibrations
	—	1.64	1.62	NO <sub>2</sub> wagging modes and —CH vibrations
$\gamma$ -CL-20	1.05	0.98	0.96	—NO <sub>2</sub> rotations
	1.52	1.61	1.63	—NO <sub>2</sub> rotations
	1.67	1.71	1.74	—NO <sub>2</sub> vibrations out of plane modes
	1.90	1.84	1.85	—NO <sub>2</sub> and —CH rotations
	—	3.40	3.34	—NO <sub>2</sub> and —CH rotations, symmetric ring rotations
$\epsilon$ -CL-20	1.32	1.28	1.29	lattice vibration
	1.43	1.43	1.63	
	1.75	1.75	1.80	—NO <sub>2</sub> vibrations and —CH wagging modes
$\epsilon$ -CL-20	2.08	2.05	1.98	—NO <sub>2</sub> and —CH wagging modes
	2.37	2.28	2.25	—NO <sub>2</sub> wagging modes

果与实验值的对比可以看出,相互之间的吻合程度较好,说明所采用的模拟方法和参数设置是合理的。比如 $\beta$ -HMX 的 MD 模拟结果显示在 1.70, 2.48, 2.80 THz 处有明显尖峰,和实验值 1.77, 2.49, 2.88 THz<sup>[16-18]</sup> 非常接近。DFT 模拟结果稍差,但与 Hu<sup>[20]</sup> 和 Yang<sup>[21]</sup> 报道的吸收峰峰位十分接近。出现误差的原因主要是实验上 THz 光谱会受到样品微结构、颗粒粒径大小及分布、样品所含杂质以及制样过程的影响,导致所测光谱的差异性<sup>[19]</sup>。此外,模拟结果也会受到模拟方法精度的限制。

对 $\beta$ -HMX 和不同晶型 CL-20 THz 吸收峰的振动模式进行指认,结果如表 1 和图 3 所示。从表 1 和图 3 可见, $\beta$ -HMX 在 1.70 THz 处的吸收峰可归属于分子间 C—H...O 氢键,2.48 THz 为分子间 O...O 相互作用,2.80 THz 除了分子间 C—H...O 氢键,还耦合了少量的 O...O 相互作用; $\beta$ -CL-20 的前两个低频吸收峰由晶格振动引起,1.16 THz 和 1.28 THz 处为 C—H...O

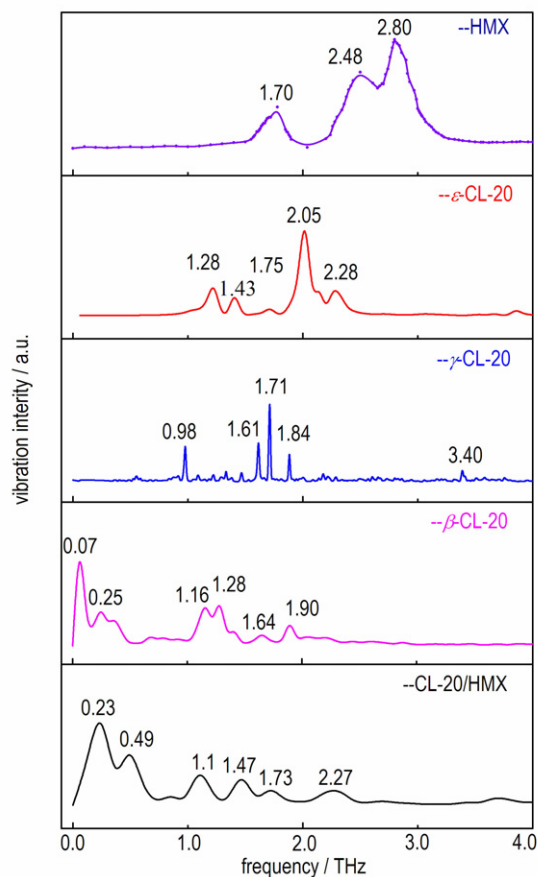


图 2  $\beta$ -HMX、不同晶型 CL-20 以及 CL-20/HMX 共晶的理论 THz 光谱

Fig. 2 The theoretical THz spectra of  $\beta$ -HMX, CL-20 with different polymorphs and CL-20/HMX cocrystal



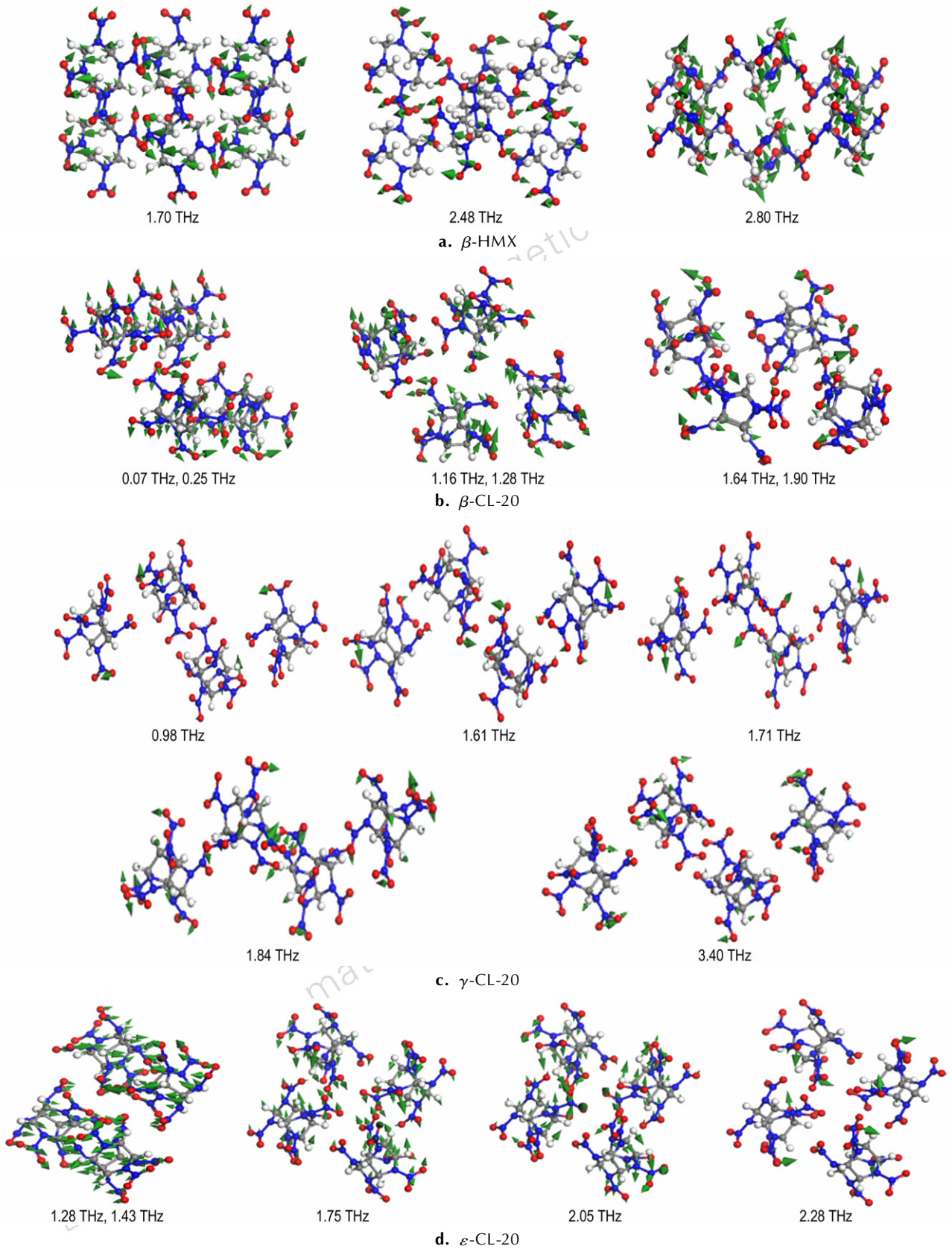


图3  $\beta$ -HMX、 $\beta$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 和  $\epsilon$ -CL-20 主要 THz 谱的振动模式(为了简洁起见,图中只标示了 MD 模拟的 THz 值)

Fig.3 Vibrational modes for the major THz spectra of  $\beta$ -HMX,  $\beta$ -CL-20,  $\gamma$ -CL-20 and  $\epsilon$ -CL-20 (The THz value of MD simulation is denoted only in figure for simulation)

氢键, 1.64 THz 和 1.90 THz 主要为 O...O 相互作用, 夹杂有 C—H...O 氢键;  $\gamma$ -CL-20 在 1.84 THz 和 3.4 THz 处的吸收峰指认为分子间 C—H...O 氢键, 其它峰为 O...O 和 N...O 相互作用;  $\varepsilon$ -CL-20 除 1.28 THz 和 1.43 THz 处的晶格振动峰外, 1.75 THz 和 2.05 THz 处的吸收峰归属于分子间 C—H...O 氢键, 2.28 THz 处的峰则由 O...O 相互作用引起<sup>[22-23]</sup>。

### 3.2 CL-20/HMX 共晶的 THz 光谱

为了方便比较, 模拟得到的 CL-20/HMX 共晶的 THz 光谱也显示在图 2 中。对比发现共晶 CL-20/HMX 在 0.23, 0.49, 1.1, 1.47, 1.73, 2.27, 3.7 THz 处有明显的吸收峰, 不同于纯的  $\beta$ -HMX、不同晶型 CL-20 的特征吸收峰, 主要原因是共晶的晶体结构、晶格中各个分子的构象以及分子间相互作用都不同于共晶组分。对 CL-20/HMX 共晶的振动模式进行指认, 结果如表 2 和图 4 所示。0.23 THz 为晶格振动峰, 0.49 THz 主要由 CL-20 分子上的硝基发生的分子间 O...O 相互作用引起, 1.1 THz 处的吸收峰主要起源于 CL-20 分子间的 C—H...O 氢键, 另外也涉及到较弱的 HMX 分子间氢键以及 CL-20 和 HMX 分子间氢

键。1.47 THz 主要为 HMX 的分子间 C—H...O 氢键, 而 1.73 THz 则由 HMX 和 CL-20 分子间 C—H...O 氢键引起。2.27 THz 和 3.7 THz 都可归属于 CL-20 分子间的 O...O 相互作用, 但 3.7 THz 还含有少量的 N...O 相互作用。由于 CL-20/HMX 共晶中的 CL-20 分子间相互作用, 发生在两种不同构象的 CL-20 分子间, 因此无法和相应晶型的 THz 吸收峰关联。

表 2 CL-20/HMX 共晶 THz 谱振动模式指认

Table 2 Vibrational mode assignment of the THz spectra of CL-20/HMX cocrystal

calculated frequencies/THz		intensity	vibrational assignment
MD	DFT		
0.23	0.25	s	lattice vibrations
0.49	0.47	s	—NO <sub>2</sub> wagging modes in CL-20
1.1	1.12	m	—NO <sub>2</sub> rotation modes in CL-20; —CH <sub>2</sub> and —NO <sub>2</sub> wagging modes in HMX
1.47	1.42	m	—NO <sub>2</sub> wagging modes in HMX
1.73	1.68 (1.70)	w	—NO <sub>2</sub> vibrations in CL-20; —CH <sub>2</sub> wagging modes in HMX
2.27	2.22	m	—NO <sub>2</sub> rotation modes in CL-20 and In-plane swing

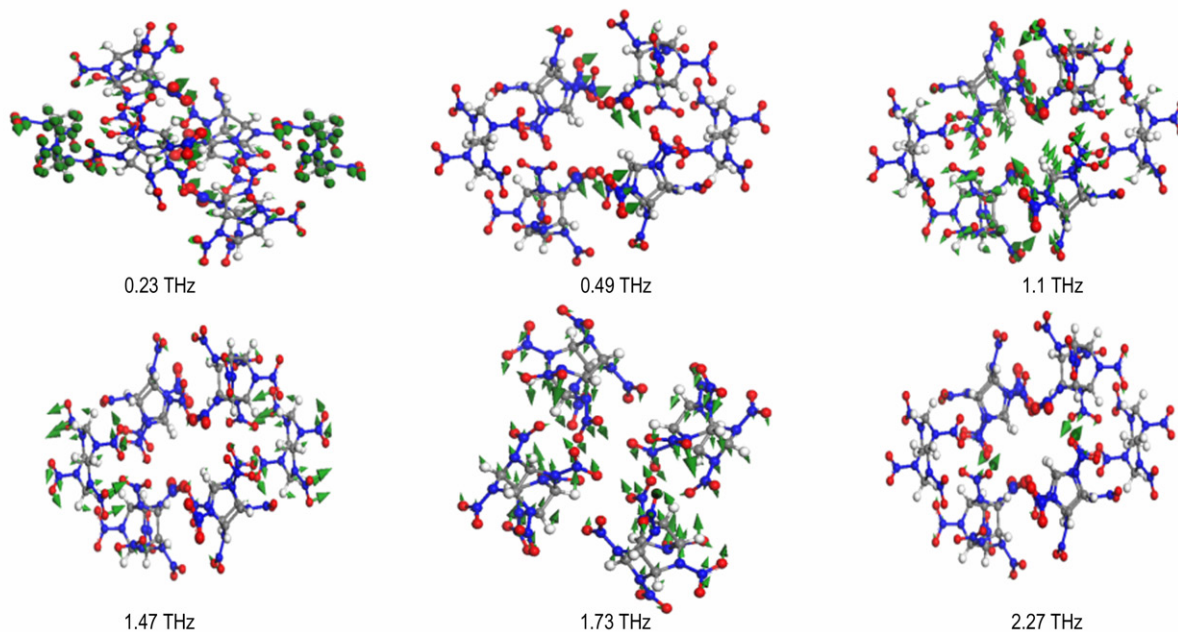


图 4 CL-20/HMX 共晶主要 THz 谱的振动模式

Fig. 4 Vibrational mode of the major THz spectra of CL-20/HMX cocrystal

## 4 结论

采用分子动力学与量子力学相结合的方法, 对  $\beta$ -HMX 和不同晶型 CL-20 以及共晶 CL-20/HMX 的

THz 光谱进行理论模拟, 并分析其特征峰所对应的振动归属以及与分子间相互作用的关系。模拟得到的  $\beta$ -HMX 及  $\beta$ -、 $\varepsilon$ -和  $\gamma$ -CL-20 的 THz 光谱与实验值吻合很好, 对振动模式的指认和分析确认了晶体中主要的

分子间相互作用在 THz 上的响应。

模拟得到的 CL-20/HMX 共晶在 0.23, 0.49, 1.1, 1.47, 1.73, 2.27 THz 处有明显的吸收峰, 除了在 0.23 THz 处的晶格振动峰外, 其它吸收峰主要起源于分子间的 C—H $\cdots$ O 氢键、O $\cdots$ O 和 N $\cdots$ O 相互作用。其中 1.1, 1.47, 1.73 THz 这三个峰为 C—H $\cdots$ O 氢键, 2.27 THz 为 O $\cdots$ O 相互作用以及少量的 N $\cdots$ O 相互作用。对共晶形成起主要作用的异相分子间 C—H $\cdots$ O 氢键, 反映在 1.73 THz 处。这些区别于共晶组分的特征吸收峰, 由 CL-20/HMX 共晶独特的晶体结构、分子构象以及分子间相互作用共同决定。

#### 参考文献:

- [1] 牧凯军, 张振伟, 张存林. 太赫兹科学与技术[J]. 中国电子科学研究院学报, 2009, 4(3): 221–230.  
MU Kai-jun, ZHANG Zhen-wei, ZHANG Cun-lin. Terahertz science and technology[J]. *Journal of China Institute of Electronics*, 2009, 4(3): 221–230.
- [2] 张琪, 方虹霞, 张慧丽, 等. 太赫兹光谱和密度泛函理论(DFT)分析咪唑妥因和尿素共晶体[J]. 化学学报, 2015, 73: 1069–1073.  
ZHANG Qi, FANG Hong-xia, ZHANG Hui-li, et al. Co-crystal between nitrofurantoin and urea investigated by Terahertz spectroscopy and density functional theory[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73: 1069–1073.
- [3] 黄为军, 柴玉泽. 探索太赫兹—专访首都师范大学太赫兹实验室主任张存林[J]. 中国科学, 2010(11): 86–89.  
HUANG Wei-jun, CHAI Yu-ze. Explore the terahertz—An interview with terahertz ZHANG Cun-lin, director of the laboratory of capital normal university[J]. *China Science*, 2010(11): 86–89.
- [4] 刘可, 张泉, 陈智群, 等. 共晶含能材料研究进展[J]. 化学分析计量, 2014, 23(5): 139–142.  
LIU Ke, ZHANG Gao, CHEN Zhi-qun, et al. Research progress of cocrystal energetic materials[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2014, 23(5): 139–142.
- [5] 陶俊, 王晓峰, 赵省向, 等. CL-20/HMX 共晶与共混物的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2016, 24(4): 324–330.  
TAO Jun, WANG Xiao-feng, ZHANG Sheng-xiang, et al. Molecular dynamics simulation of CL-20/HMX cocrystal and blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(4): 324–330.
- [6] 高晓敏, 魏智勇, 张明, 等. 有应用前景的低感高能炸药研究进展[J]. 高分子通报, 2012(2): 1–8.  
GAO Xiao-min, WEI Zhi-yong, ZHANG Ming, et al. Review of prospect explosives with high energy and low sensitivity [J]. *Polymer Bulletin*, 2012(2): 1–8.
- [7] Onas Bolton, Leah R Simke, Philip F Pagoria, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20:HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12: 4311–4314.
- [8] Chaoyang Zhang, Xiangui Xue, Yaofeng Cao, et al. Toward low-sensitive and high-energetic co-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20-based energetic-energetic co-crystals[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(26): 5905–5916.
- [9] 张安帮, 曹耀峰, 马宇, 等. 含能共晶堆积结构的理论研究[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 848–857.  
ZHANG An-bang, CAO Yao-feng, MA Yu, et al. Theoretical research on packing structure of energetic cocrystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 848–857.
- [10] Christopher T Konek, Brian P. Mason, Joseph P. Hooper, et al. Terahertz absorption spectra of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane (HMX) polymorphs [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 489: 48–53.
- [11] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas, D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 249–255.
- [12] H. Sun. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7338–7364.
- [13] Xiao-Juan Xu, He-Ming Xiao, Ji-Jun Xiao, et al. Molecular Dynamics simulations for pure  $\epsilon$ -CL-20 and E-CL-20-Based PBXs [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7203–7207.
- [14] Andrey Pereverzev, Thomas D. Sewell, Donald L. Thompson. Molecular dynamics study of the pressure-dependent terahertz infrared absorption spectrum of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -RDX [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 139: 1–7.
- [15] Rafael Ramírez, Telesforo López-Ciudad, Padma Kumar P, Dominik Marx. Quantum corrections to classical time-correlation functions: hydrogen bonding and anharmonic floppy modes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121: 3973–3983.
- [16] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [17] Lu Shi, Xiao-Hui Duan, Li-Guo Zhu, et al. Directly insight into the inter- and intramolecular interactions of CL-20/TNT energetic cocrystal through the theoretical simulations of THz spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(8): 1160–1167.
- [18] Jian Chen, Yunqing Chen, Hongwei Zhao, et al. Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1–2.8 THz [J]. *Optical Society of America*, 2007, 15(19): 1–8.
- [19] David J. Cook, Brian K. Decker, Gami Maislin, et al. Through container THz sensing: applications for explosives screening[J]. *SPIE*, 2004, 5354: 55–62.
- [20] Ying Hu, Ping Huang, Lantao Guo, et al. Terahertz spectroscopic investigations of explosives [J]. *Physics Letters A*, 2006, 359(6): 728–732.
- [21] Yang Zhe, Yin Qingyan, Li Hongguang, et al. Measurement precision analysis for Terahertz absorption spectrum of explosive materials by using Terahertz transmission spectroscopy [J]. *SPIE*, 2013, 8909(2): 1–17.
- [22] Masae Takahashi. Terahertz vibrations and hydrogen-bonded networks in crystals [J]. *Crystals*, 2014, 4(2): 74–103.
- [23] Pereverzev A., Sewell T D. Effect of vacancy defects on the Terahertz spectrum of crystalline pentaerythritol tetranitrate [J]. *AIP Conf Proc*, 2012, 1426(1): 1187–1190.

## Theoretical Studies for THz Spectra of CL-20/HMX Cocrystal

AN Qing, DUAN Xiao-hui, SHI Lu, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory Cultivation Base for Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** The improvement of physicochemical properties of explosives by the way of cocrystallization has become a research hotspot in the field of energetic materials, the formation of cocrystal explosive is mostly driven by the intermolecular interactions, and their energy level transitions are located in the detection range of THz spectra. In this work, taking hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20)/cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX) cocrystal as the model system, the THz spectra of cocrystal components  $\beta$ -HMX, CL-20, and CL-20/HMX cocrystal were theoretically studied by combining the methods of molecular dynamics simulation and quantum mechanics. The assignment and analysis of vibration modes for characteristic peaks were carried out. The response of different intermolecular interactions in THz spectra was confirmed. Results show that compared with the cocrystal components CL-20 and HMX, the new characteristic absorption peaks of CL-20/HMX cocrystal located at 0.25, 0.49, 1.1, 1.47, 1.73, 2.27 THz and 3.7 THz respectively are found. Among them, the absorption peaks at 1.1, 1.47 THz and 1.73 THz are caused by intermolecular C—H...O hydrogen-bond, whereas the absorption peak at 1.73 THz is mainly assigned as the heterogeneous intermolecular hydrogen bonds.

**Key words:** hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20)/cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX) cocrystal; Terahertz (THz) spectrum; hydrogen bond

CLC number: Tj55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.001



## 《含能材料》“损伤与点火”征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏观(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部