

文章编号: 1006-9941(2015)05-0454-05

α -HMX 的太赫兹波吸收特性及理论计算

杜宇^{1,2,3}, 李敬明^{1,2}, 宗和厚^{1,2}, 杨占峰¹, 张伟斌^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院太赫兹科学技术中心, 四川 绵阳 621999; 3. 中国工程物理研究院北京研究生部, 北京 100088)

摘要: 为完善多晶型 HMX 光谱学表征, 利用太赫兹时域光谱技术开展了 α -HMX 的太赫兹光谱实验与分析研究。得到了 α -HMX 的太赫兹吸收光谱与吸收特征峰。以密度泛函理论多种函数模型为基础, 开展了 α -HMX 的分子振动频率计算工作, 并对比了各函数模型下的计算值与实验值。结果表明, 计算所得 α -HMX 分子振动频率与太赫兹实验光谱有较好的一致性, 太赫兹吸收光谱中的特征峰的形成与分子振动密切相关。 α -HMX 晶体 0.82 THz 吸收频率是由一对硝基对称摆动形成, 1.51 THz 吸收频率是由另一对硝基对称摆动形成, 而 1.93 THz 吸收频率的形成来源于硝基的摆动、扭动以及 C—H 键的扭动等行为。

关键词: 奥克托今(HMX); 多晶型; 太赫兹波; 吸收光谱; 密度泛函理论

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.010

1 引言

HMX 是综合性能优良的典型单质炸药, 分子式为 $C_4H_8N_8O_8$, 有 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型, 属于典型的同质多晶型含能材料^[1]。HMX 各晶型均可通过不同的冷却速度在反应溶液中重结晶制得, 且各自性质差别很大^[2]。在常温下, β -HMX 最为稳定, 具有高能量、高密度和感度较低的特点, 已广泛应用于炸药配方设计^[3]。同时有研究表明, 在特定的温度、压力刺激等作用下, HMX 各晶型之间会发生相互转变, 分子结构发生一定的变化, 对其化学物理性能造成影响^[4-6], 因此, 开展 HMX 的分子结构及行为变化、晶型转换等研究对于 HMX 的实际使用具有重要的指导作用。

分子结构的表征方法主要以传统光谱学为主, X 射线衍射、红外光谱、拉曼光谱等技术可获得如晶体结构、分子内振动等丰富的分子内结构信息, 近年来飞速发展的太赫兹时域光谱技术 (Terahertz Time-domain Spectroscopy, THz-TDS) 也在分子结构表征领

域展现出良好的应用前景。由于分子之间的弱相互作用、大分子的骨架振动、晶体中晶格的低频振动等行为所对应的吸收频率、能量与太赫兹波相当^[7], 因此利用 THz-TDS 技术能有效表征这些分子结构的变化情况, 可与红外光谱技术形成互补, 在表征大分子结构、骨架振动等行为方面, 比红外等传统光谱学更具优势, 对认识物质的分子结构性能具有重要意义。

目前, 包括首都师范大学在内的国内外多个科研团队^[7-12] 已陆续开展了 β -HMX 的太赫兹光谱检测研究, 获得了 β -HMX 的太赫兹谱线, 明确了 β -HMX 的太赫兹特征吸收峰位置在 1.79 THz 附近, 并对谱线中吸收峰形成的原因进行了初步指认。本研究在 HMX 常见晶型的太赫兹研究基础上, 进一步开展了 α -HMX 的太赫兹吸收光谱检测与解谱工作, 获得了 α -HMX 的太赫兹吸收光谱, 并通过理论计算探讨了 α -HMX 的分子振动模型以及太赫兹光谱吸收的形成机理, 为 HMX 晶型转换理论等研究提供重要的实验手段与技术支撑。

2 实验方法与样品制备

2.1 太赫兹时域光谱测试方法

实验在西南科技大学完成, THz-TDS 系统使用光导天线作为太赫兹辐射源, 探测晶体为 ZnTe 晶体, 飞秒激光器产生的光脉冲中心波长为 800 nm, 半宽 8.9 nm, 系统光路图如图 1 所示。为减少空气中水分

收稿日期: 2014-03-19; 修回日期: 2014-06-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助(11204279), 中国工程物理研究院太赫兹科学技术中心资助(T2014-005-0103)

作者简介: 杜宇(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事无损表征与评价研究。e-mail: combatdu@gmail.com

通信联系人: 张伟斌(1972-), 男, 研究员, 主要从事无损表征与评价研究。e-mail: weibinzhang1@163.com

子对实验结果的影响,太赫兹光路部分保持封闭,并向其中充入干燥空气,控制探测环境温度为 23.5 °C,相对湿度低于 1%。

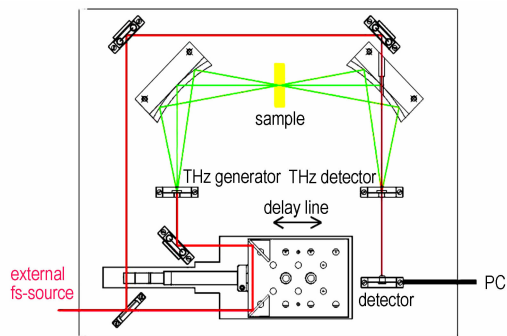


图 1 THz-TDS 系统光路图
Fig.1 Schematic diagram of optical path for THz-TDS system

实验首先分别采集自由空间太赫兹脉冲的时域波形(参考信号, REF)和透射样品之后的时域波形(样品信号),然后对两组信号进行快速傅里叶变换,得到相应的频域信号,利用朗伯定律^[13]获得样品太赫兹波强度的相对吸收系数,其数学公式为:

$$A = -\ln(I_{\text{sample}}/I_{\text{reference}}) \quad (1)$$

式中, A 是样品的相对吸收系数, I_{sample} 是样品信号的太赫兹波频谱强度, a. u., $I_{\text{reference}}$ 是参考信号的太赫兹波频谱强度, a. u.。对同一样品取 3 次测试结果的平均值进行数据处理与分析,以降低实验误差。

2.2 样品制备

本实验研究对象为实验室制备的高质量 α-HMX 晶体,晶体直径小于 0.1 mm,采用压片法制备样品。由于聚乙烯粉末(PE)在 0.1 ~ 2.5 THz 范围内没有特征吸收,因此在制样时向炸药样品中添加了市售分析纯级 PE 以减少样品过量带来的强吸收影响;同时,为了减少样品的散射影响^[14],还对混合样品粉末进行了充分的研磨,直至表面无明显反射光。最终样品中炸药晶体含量约 20%,利用油压机压片成型,压片模具 Φ3 mm,压力约为 70 kN,样品尺寸约为 Φ13 mm×1 mm,重量 0.2 g。

为验证 PE 对太赫兹的透过性,进行了 PE 与干燥空气的太赫兹波信号比对实验。图 2 为 PE 样品与干燥空气的时域、频域光谱信号对比,由图 2 可知,太赫兹波在透过 PE 材料时,几乎没有产生吸收,也并没有独特的吸收峰出现。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

经过实验数据采集与快速傅里叶变换,α-HMX 的

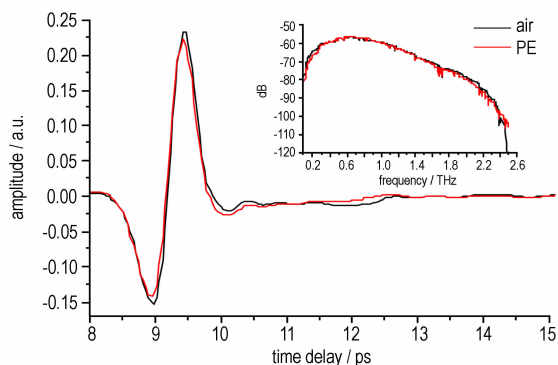


图 2 PE 样品与干燥空气的太赫兹时频信号
Fig.2 THz pulse of PE sample and dry air

太赫兹时频信号如图 3 所示。经过公式(1)计算,即可得到 α-HMX 的吸收光谱(见图 4)。从图 4 可看出,α-HMX 的太赫兹吸收光谱有三处明显的特征吸收峰,其频率位置位于 0.82, 1.51, 1.93 THz。这与文献[8-12]中提到 β-HMX 在 1.79 THz 位置附近的吸收峰并不相同。这说明两种晶型 HMX 的分子式虽然同为 C₄H₈N₈O₈,但这两者之间的太赫兹光学特性仍然有明显的差别。

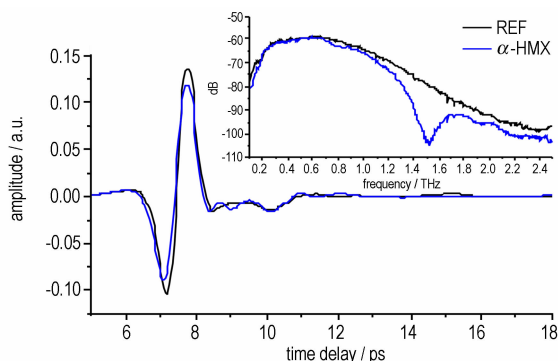


图 3 α-HMX 的太赫兹时频信号
Fig.3 THz pulse of α-HMX

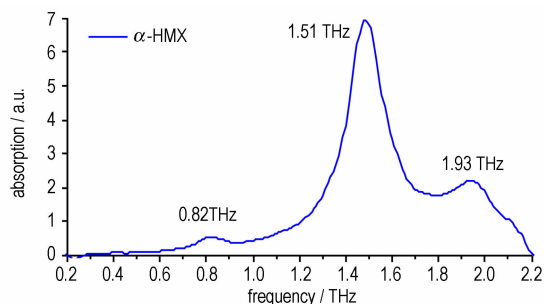


图 4 α-HMX 的太赫兹吸收光谱
Fig.4 THz absorption spectrum of α-HMX

3.2 DFT 计算与分析

为进一步解析炸药晶体太赫兹吸收光谱的特征峰,开展了 α -HMX 的分子振动模型理论计算工作,计算由 Gaussian09 软件以及 Materials Studio 软件 Dmol³ 模块完成,获得了 α -HMX 的分子振动频率。计算中,单分子模型的计算由 Gaussian09 软件完成,其函数设置为 B3LYP (Becke 3 exchange functional and Lee-Yang-Parr correlation functional),基组设置为 B-31G(d,p);同一晶胞内具有不同对称度的分子模型计算由 Dmol³ 软件完成,其设置分别为局域密度泛函近似 (Local Density Approximate, LDA) 中的 PWC (Perdew-Wang 1992 functional)、VWN (Vosko-Wilk-Nusair 1980 functional) 函数以及广义梯度近似 (General Gradient Approximate, GGA) 中的 PW91 (Perdew-Wang 1991 functional)、BP (Becke exchange functional and Perdew-Wang's 1992 functional)、PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 functional)、BLYP (Becke exchange functional and Lee-Yang-Parr correlation functional)、BOP (Becke exchange functional and Tsuneda-Hirao functional)、VWN-BP

(BP functional with the local correlation replaced by VWN functional)、RPBE (the revised PBE functional)、HCTH (Handy functional) 函数等,基组均设置为 DNP (double numerical with d and p nolarization),这与 Gaussian09 中 B-31G(d,p) 设置相对应。计算建模所用 α -HMX 分子结构参数来自剑桥晶体数据库 (CCDC Cambridge Crystallographic Data Centre)^[15],检索号 520239,晶格参数为:空间群 FDD2 ($Z=8$), $a=15.140 \text{ \AA}$, $b=23.890 \text{ \AA}$, $c=5.913 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 。 α -HMX 的分子结构图如图 5 所示,计算结果的低频部分 (太赫兹部分) 见表 1。

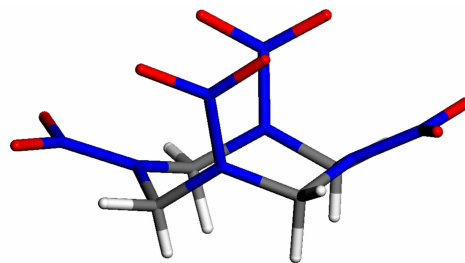


图 5 α -HMX 分子结构示意图

Fig. 5 The molecular structure of α -HMXL

表 1 α -HMX 振动频率低频部分计算值

Table 1 Calculated values of α -HMX (low frequency)

B3LYP/6-31G(d,p)	PWC	VWN	PW91	BP	PBE	BLYP	BOP	VWN-BP	RPBE	HCTH
0.8595	0.8274	0.8241	0.5388	0.1341	0.5916	0.5694	0.2292	0.1245	0.2082	0.6453
1.5015	0.8799	0.8748	1.0275	0.4455	1.0128	1.1373	0.4878	0.4518	0.4992	1.227
1.6173	1.9728	1.968	1.8507	0.9438	1.8387	1.4007	0.8808	0.9486	0.9537	1.3986
1.6521	2.235	2.2362	1.9053	1.425	1.8822	1.5885	1.4031	1.4313	1.4028	1.9521
2.1759	2.5053	2.5056	2.0232	1.4553	2.0688	1.7784	1.6284	1.4553	1.4598	2.109
2.7795	2.6637	2.6628	2.0943	1.7418	2.1027	2.0961	1.6761	1.7475	1.5837	2.3391
2.9391	2.8608	2.8635	2.6187	2.0355	2.5167	2.3982	1.9665	2.04	1.9905	2.5299
3.1698	3.666	3.6672	2.8614	2.2641	2.9001	2.7909	2.3067	2.2686	2.2689	2.7693

图 6 为 α -HMX 振动频率计算结果与实验所得太赫兹吸收光谱的对比,其中计算结果为柱状图,实验结果为线图。由图 6 可知,实验获得的 0.82, 1.51 THz 位置的特征峰与 Gaussian09 中的 B3LYP/6-31G(d,p) 计算结果相符,而 1.93 THz 处则与 HCTH、VWN、PWC 等函数计算所得的振动频率很接近。计算所得分子振动频率与太赫兹实验光谱具有较好的一致性,表明了太赫兹吸收光谱中特征峰的形成与分子振动密切相关。

图 6 同时表明,理论计算结果与实验结构并不能完全一一对应,分析原因是多方面的。首先,利用 Dmol³ 软件开展的密度泛函计算基于从头算理论,所

得结果均为分子模型在绝对零度条件下的结构参量,并由此计算得到其振动频率,这与实际的实验环境是有所不同的;其次,由于分子之间的弱相互作用、大分子的骨架振动、晶体中晶格的低频振动等行为所对应的吸收频率通常都位于太赫兹波段,因此实验获得的太赫兹吸收光谱应当是由分子内振动、分子间相互作用乃至晶格振动、声子模式等综合作用的结果,而本文理论建模主要采用了单分子模式以及晶胞内具有不同对称性的多分子模式,并未完全考虑分子间相互作用及晶格运动;同时,多种密度泛函理论的函数计算各自的偏差也表明,选择不同函数,采用不同估算方式也会得到不同的计算结果。

3.3 THz 光谱吸收特征峰指认

利用软件可视化模块对 α -HMX 晶体的太赫兹吸收光谱特征峰形成原因进行了指认。结果表明, α -HMX 晶体的三处太赫兹特光谱吸收峰中, 0.82 THz

吸收频率是由一对硝基对称摆动形成, 1.51 THz 吸收频率是由另一对硝基对称摆动形成, 而 1.93 THz 吸收频率的形成更为复杂, 包含了硝基的摆动、扭动以及 C—H 键的扭动等。各特征峰的指认情况如图 7 所示。

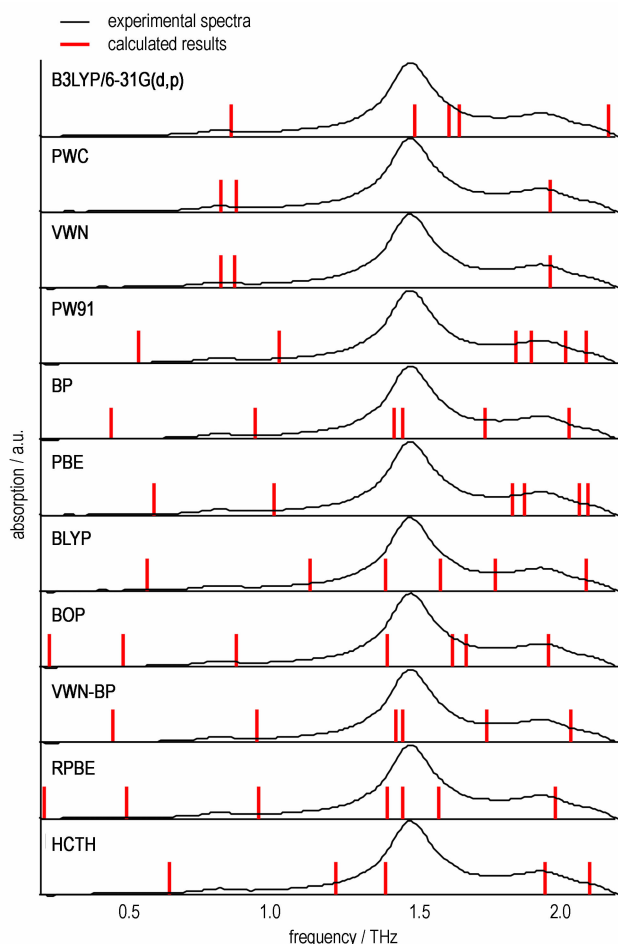


图 6 α -HMX 的太赫兹吸收光谱实验结果(线图)与计算结果(柱图)对比

Fig. 6 Comparison of the experimental (line) and calculated (column) THz absorption spectrum of α -HMX

4 结论

利用太赫兹时域光谱技术开展了 α -HMX 在太赫兹波段的吸收光谱研究。实验得到了 α -HMX 在 0.2 ~ 2.2 THz 范围内的吸收特征峰, 结果表明在该波段, α -HMX 与 β -HMX 具有不同的太赫兹光学吸收特性, 其中常见的 β -HMX 晶体的太赫兹吸收峰位于 1.79 THz, 而 α -HMX 的吸收峰位置位于 0.82, 1.51, 1.93 THz。

利用 DFT 理论开展了 α -HMX 在 0.2 ~ 2.2 THz 范围内的分子振动频率计算工作。理论计算结果与实验结果一致性较好, 表明太赫兹吸收光谱中特征峰的

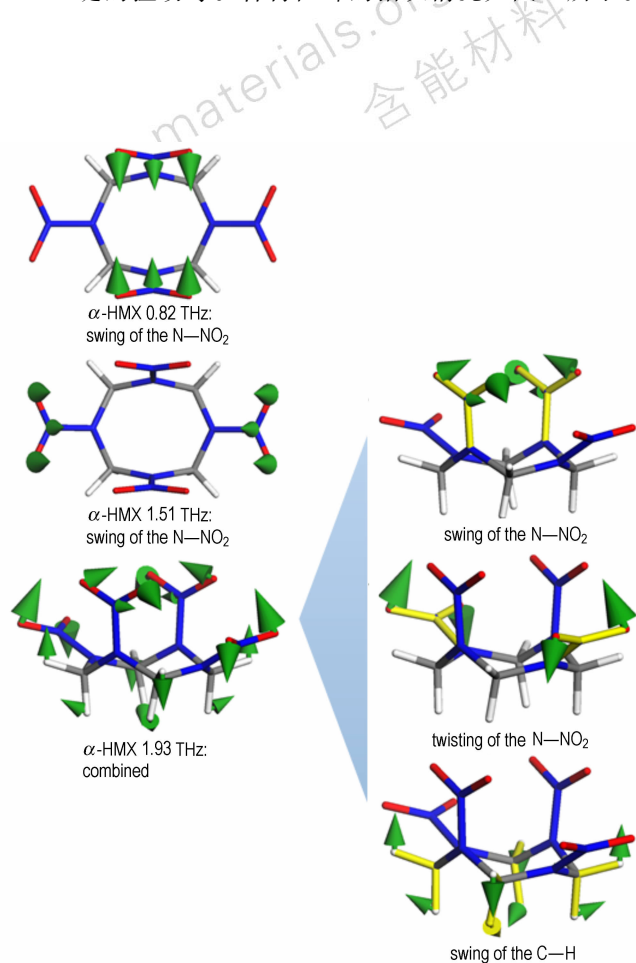


图 7 α -HMX 太赫兹光谱吸收特征峰的指认

Fig. 7 The assignments of THz absorption peaks for α -HMX

形成与分子振动密切相关。通过软件可视化功能完成了太赫兹光谱吸收特征峰归属的指认: α -HMX 晶体 0.82 THz 吸收频率是由一对硝基对称摆动形成, 1.51 THz 吸收频率是由另一对硝基对称摆动形成, 而 1.93 THz 吸收频率的形成包含了硝基的摆动、扭动以及 C—H 键的扭动。太赫兹这一有效的晶体结构表征手段可为进一步了解含能材料分子结构变化, 如分子晶型转变等现象提供有力的技术支撑。

致谢: 感谢中国工程物理研究院化工材料研究所李洪珍研究员与杨宗伟研究员为本项目提供样品, 本项目实验部分在西南科技大学太赫兹实验室完成, 特表示感谢。

参考文献:

- [1] Weese R K, Maienschein J L, Perrino C T. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ solid-solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 401: 1-7.
- [2] 薛超, 孙杰, 宋功保, 等. HMX 的 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 753-757.
XUE Chao, SUN Jie, SONG Gong-bao, et al. Review on $\beta \rightarrow \delta$ phase transition of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 753-757.
- [3] 舒远杰. 高能硝酸炸药的热分解[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 124-141.
SHU Yuan-jie. Thermal decomposition of nitamine high explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 124-141
- [4] Levitas V I, Henson B F, Smilowitz L B, et al. Solid-solid phase transformation via internal stress-induced virtual melting, significantly below the melting temperature, application to HMX energetic crystal[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(20): 10105-10119.
- [5] Choong-Shik Yoo, Hyunchoe Cynn, Equation of state, phase transition, decomposition of β -HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressures[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(28): 10229-10235.
- [6] Hare D E, Forbes J W, Reisman D B. Isentropic compression loading of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) and pressure-induced phase transition at 27 GPa[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(6): 949-951.
- [7] 牧凯军. 爆炸物的太赫兹光谱研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2008: 1-16 & 33-42.
MU Kai-jun. Terahertz spectrum studies of explosives[D]. Beijing: Capital Normal University, 2008: 1-16 & 33-42.
- [8] Hooper J, Mitchell E, Konek C, et al. Terahertz optical properties of the high explosive β -HMX[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 467: 309-312
- [9] Allis D G, Prokhorova D A, Korter T M. Solid-state modeling of the terahertz spectrum of the high explosive HMX[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(5): 1951-1959.
- [10] 姚宝岱, 王高. 钝感 RDX 及 HMX 炸药的太赫兹光谱分析[J]. 光电技术应用, 2010, 20(6): 11-13.
YAO Bao-dai, WANG Gao. Analysis of terahertz spectrum of explosives RDX and HMX[J]. *Electro-optic Technology Application*, 2010, 20(6): 11-13.
- [11] Fitch M J, Leahy-Hoppa M R, Ott E W, et al. Molecular absorption cross-section and absolute absorptivity in the THz frequency range for the explosives TNT, RDX, HMX, and PETN[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 443(4): 284-288.
- [12] HU Ying, HUANG Ping, GUO Lan-tao, et al. Terahertz spectroscopic investigation of explosives[J]. *Physics Letters A*, 2006, 359: 728-732.
- [13] 许景周, 张希成. 太赫兹科学技术和应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007: 69-71.
- [14] 冯瑞姝, 李微微, 周庆莉, 等. 利用太赫兹时域光谱技术对环三亚甲基三硝胺(RDX)振动谱的研究[J]. 应用光学, 2009, 30(6): 907-910.
FENG Rui-shu, LI Wei-wei, ZHOU Qing-li, et al. Vibrational spectrum of RDX investigated with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Journal of Applied Optics*, 2009, 30(6): 907-910.
- [15] Allen F H, Kennard O. 3D search and research using the Cambridge Structural Database[J]. *Chemical Design Automation News*, 1993, 8(1): 1&31-37.

Absorption Characteristics and Theoretical Calculation of Terahertz Wave for α -HMXDU Yu^{1,2,3}, LI Jing-ming^{1,2}, ZONG He-hou^{1,2}, YANG Zhan-feng¹, ZHANG Wei-bin^{1,2}

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, 621999, China; 2. Terahertz Research Center, CAEP, Mianyang, 621999, China; 3. Department of Graduate Students, CAEP, Beijing, 100088, China)

Abstract: To improve the characterization of the polycrystalline HMX spectroscopy, the terahertz spectrum experiment and analysis study of α -HMX were carried out using a terahertz time-domain spectroscopy. The terahertz absorption spectrum and characteristic absorption peaks of α -HMX were obtained. Based on a variety of function model of density functional theory, the calculation work of the molecular vibration frequency of α -HMX was performed. The consistency of calculated result under the various function models with the experimental data was compared. Results show that the 0.82 THz absorption frequency of α -HMX crystal is formed by the symmetrical swing of a pair of nitro groups. The 1.51 THz absorption frequency is formed by the symmetrical swing of another pair of nitro groups. The formation of 1.93 THz absorption frequency is derived from the swing and twisting of nitro groups, and a twisting of the C-H group etc. behaviors

Key words: octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX); polymorphs; terahertz wave; absorption spectrum; density functional theory

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.010