

分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响

彭亚晶 蒋艳雪

Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure, and vibration characteristics of Hexogon energetic material

Peng Ya-Jing Jiang Yan-Xue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 243102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.243102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B_nY ($n=1-11$) 团簇的结构和电子性质

Structural and electronic properties of the B_nY ($n=1-11$) clusters

物理学报.2014, 63(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243101>

TiO₂ 纳米管电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of TiO₂ nanotubes

物理学报.2014, 63(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.243102>

IrB 和 IrB₂ 力学性质的第一性原理计算

First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB₂

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

Pd_nAl[±] ($n=1-8$) 二元团簇的密度泛函理论研究

A density functional theory study of small bimetallic Pd_nAl[±] ($n=1-8$) clusters

物理学报.2014, 63(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113101>

Pt_nAl ($n=1-8$) 小团簇的密度泛函理论研究

A density functional theory study of small bimetallic Pt_nAl ($n=1-8$) clusters

物理学报.2014, 63(2): 023103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023103>

分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料 几何结构、电子结构及振动特性的影响*

彭亚晶^{1)2)†} 蒋艳雪¹⁾

1)(渤海大学物理系, 锦州 121013)

2)(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

(2015年8月7日收到; 2015年10月1日收到修改稿)

含能材料中的微观缺陷是导致“热点”形成并相继引发爆轰的重要因素。然而, 由于目前人们对材料内部微观缺陷的认识不足, 限制了对含能材料中“热点”形成微观机理的理解, 进而阻碍了含能材料的发展和应用。为了洞悉含能材料内部微观缺陷特性及探索缺陷引发“热点”的形成机理, 利用第一性原理方法研究了分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺(RDX)含能材料的几何结构、电子结构及振动特性的影响, 探讨了微观缺陷对初始“热点”形成的基本机理。采用周期性模型分析了分子空位缺陷对RDX几何结构、电子能带结构、电子态密度及前线分子轨道的影响。采用团簇模型分析了分子空位缺陷对RDX振动特性的影响。结果发现, 分子空位缺陷的存在使其附近的N—N键变长, 分子结构变得松弛; 使导带中很多简并的能级发生分离, 电子态密度减小, 并使由N-2p和O-2p轨道形成的导带底和价带顶均向费米面方向移动, 降低了能带隙值, 增加了体系活性。前线分子轨道及红外振动光谱的计算分析表明, 分子缺陷使最高已占分子轨道电荷主要集中在缺陷附近的分子上, 且分子中C—H键和N—N键能减弱。这些特性表明, 分子空位缺陷的存在使体系能带隙变小, 并使缺陷附近的分子结构松弛, 电荷分布增多, 反应活性增强; 在外界能量激发下, 缺陷附近分子将变得不稳定, 分子中的C—H键或N—N键较易先发生断裂, 发生化学反应释放能量, 进而成为形成“热点”的根源。

关键词: 空位缺陷, 含能材料, 电子结构, 振动特性**PACS:** 31.15.es, 71.20.-b, 78.30.-j**DOI:** 10.7498/aps.64.243102

1 引言

含能材料是一类成分复杂、敏感度低的特殊物质。通常人们需要对其潜在的危险性给予高度重视, 例如, 对摩擦或撞击的敏感、热不稳定性和其他成分的不兼容等导致的意外起爆, 可对军事人员、材料和基础设施造成重大损害^[1,2]。含能材料在国防军事、工业及民用等领域具有广泛的应用性。为了使含能材料更好地满足各领域的应用需求, 提高它的安全可靠性已成为研究重点^[3-5]。研究表

明, 含能材料的起爆特性受多种因素的影响, 如化学组分、分子和晶体结构、物理状态以及外界能量刺激方式等^[6-8]。其中, 晶体结构中的缺陷, 如空位, 杂质, 位错和孔洞等是导致起爆的一个重要因素。在外界能量扰动下, 晶体内部的微观缺陷将造成能量的局域化而形成高温“热点”, “热点”可引发局部的化学反应并进一步促进含能材料的燃烧或爆轰^[9,10]。当含能材料中含有大量缺陷时, 其对外界热或冲击的敏感度将显著下降^[11,12]。这表明缺陷的存在将对材料的热稳定性和化学物理性质有较大的影响。而深入理解缺陷对含能晶体的电子结构

* 国家自然科学基金(批准号: 21203012)、辽宁省优秀人才支持计划(批准号: LJQ2013118)和北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(批准号: KFJJ14-08M)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: pengyajing@126.com

及振动特性的影响是分析“热点”形成机理的基础,也是理解和控制含能材料起爆的必要途径。

由于实验上对微观缺陷的辨认较难,致使第一性原理及分子动力学方法成为人们认识含能材料中微观缺陷效应的有效方法^[13]。目前,人们已经开展了一些关于含能晶体内微观缺陷对其周围晶格及电子结构特性影响的理论研究。Kuklja等^[14–16]运用第一性原理的方法对含空位和位错的缺陷晶体的电子结构性质进行了研究,结果表明空位缺陷的存在会导致晶体光学带隙变窄,并降低了其绝缘体相态向金属相态转变的临界压力^[14,15];刃位错的产生也会导致晶体内局部内应力增加和光学带隙变窄,使电子被激发的概率增大,促使含能分子的链式反应直到爆轰^[16]。Tsai等^[17]指出缺陷是一些具有高应变能、可以削弱点阵力学强度的局部点,缺陷处的结构较松弛,这种松弛过程将缺陷周围的部分应变能转化为松弛的原子和分子的动能,引起局部加热。Boyd等^[6]利用分子动力学方法表明空位表面处分子的束缚能减小,活性增加。这表明缺陷表面的分子行为也极有可能引发“热点”。尽管一些晶体缺陷引发“热点”形成的机理已被提出,但并没有一个统一的定论来解释所有的实验现象。一些微观过程仍没有被澄清^[18,19],例如,晶体缺陷是怎样影响其周围分子构型及振动特性发生变化的?能带系是怎样变窄的?“热点”的形成过程是首先发生化学反应还是温度先升高?因此,有必要进一步研究缺陷对晶体的几何结构、电子结构及振动特性的影响,以期理解缺陷引发“热点”形成的微观机理,为含能材料的安全利用提供必要的微观信息。

本文首先采用周期性模型,利用第一性原理密度泛函理论详细地研究分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺(RDX)晶体的几何结构、电子结构及振动特性的影响规律。重点分析了空位缺陷对RDX晶体的几何结构、电子能带结构、电子态密度、前线分子轨道等性质的影响。采用团簇模型计算完美体系和缺陷体系的红外振动光谱,分析了空位缺陷对周围分子振动特性的影响,为缺陷导致“热点”形成的基本机理提供了必要的微观信息。

2 模型构建与计算方法

RDX是一种分子晶体,在常温常压下处于 α 晶相,即晶体中的RDX分子呈现AAE型^[20]。实

验表明, α -RDX的晶体结构参数为^[21,22]:正交晶系,正交群为 $Pbca$,晶格常数为 $a = 13.182 \text{ \AA}$, $b = 11.574 \text{ \AA}$, $c = 10.709 \text{ \AA}$,晶胞角度为 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在每个RDX晶胞中,有8个RDX分子,共有168个原子。本文以该结构参数为基础,利用Materials Studio (MS)软件建立了RDX超晶胞($1 \times 2 \times 1$),并在超晶胞中去除一个RDX分子,构建了含有一个分子空位的缺陷超晶胞。利用MS软件包中基于密度泛函理论的DMOL3模块,对RDX分子、晶胞、完美超晶胞以及分子空位缺陷超晶胞进行几何结构优化,寻找其稳定结构。在超晶胞结构基础上计算其能带结构、电子态密度、前线分子轨道。计算中考虑了电子之间的交换相关作用,即采用了密度泛函理论(DFT)中的广义梯度近似方法及Perdew-Burke-Ernzerhof泛函^[23],并选用3.5 DNP基组,计算的精确度为Fine,收敛标准为总能量的偏差小于 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,最大应力的偏差小于 0.001 eV/\AA ,最大位移的偏差小于 0.002 \AA 。由于RDX超晶胞的原子数较多,计算量较大,所以只选取了Gamma-point,即 $k = 1 \times 1 \times 1$ 。

为了分析RDX晶体中缺陷附近分子或原子的振动特性,在完美超晶胞及缺陷超晶胞结构的基础上去掉周期性,构建团簇模型,并在DFT理论的B3LYP/6-31g水平上进行频率计算,获得两种体系的红外振动光谱及相同振动频率下体系内部分子的振动特性。

3 计算结果与分析

3.1 几何结构

RDX分子、晶胞、完美晶体以及缺陷晶体的优化结果分别如图1(a)–(d)所示。缺陷晶体中各分子所在位置的编号如图1(e)所示,其中分子6被去除,形成分子空位缺陷。由图1(b)可知,RDX晶胞中的8个分子中有四个分子的硝基($-\text{NO}_2$)结构取向朝上,另外四个分子的硝基结构取向朝下。RDX晶胞正是由这四组彼此反向互锁的分子组成。表1给出了计算的RDX晶胞参数与实验数据的比较。可见,计算的晶胞参数与实验数据基本一致,表明了计算结果的可靠性。

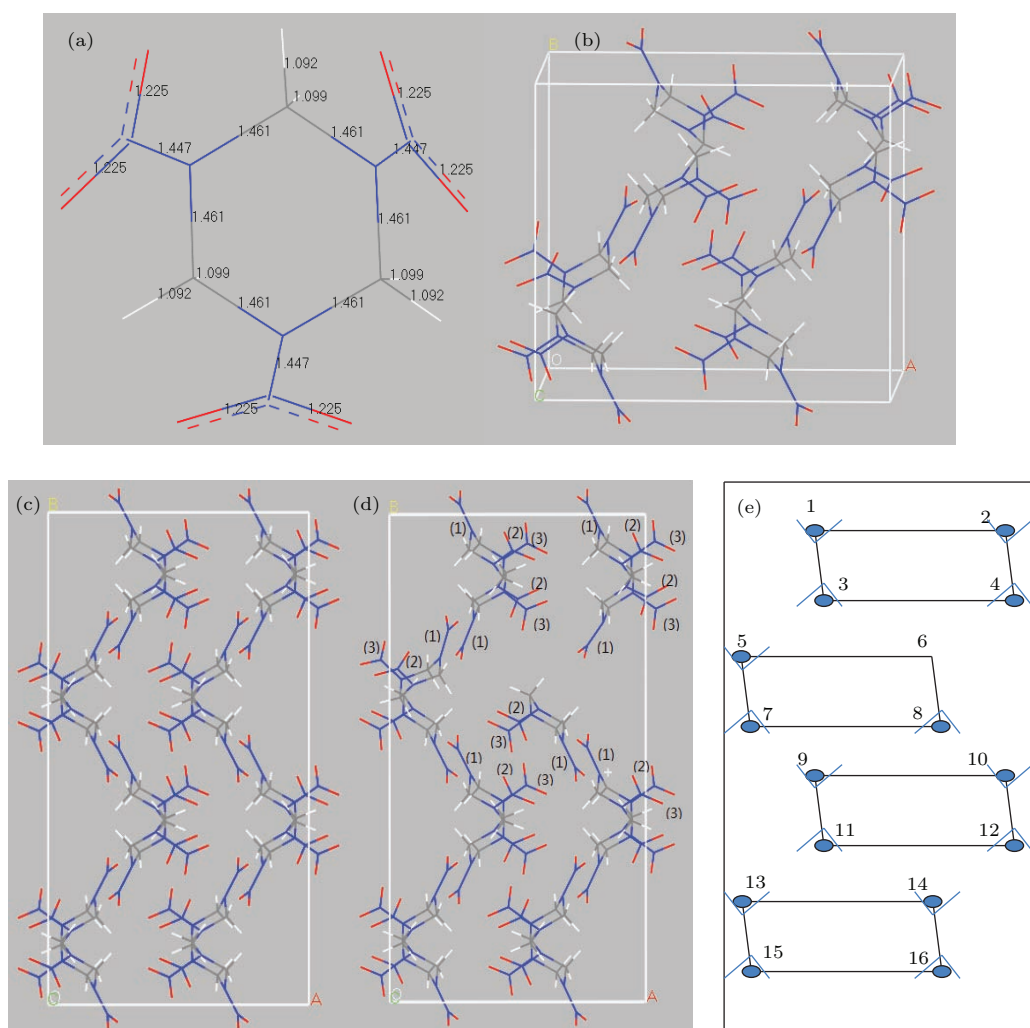


图1 (网刊彩色) RDX分子(a), RDX晶胞(b), RDX完美晶体(c), RDX缺陷晶体(d)和缺陷晶体内分子位置示意图(e); 图(d)中的(1), (2), (3)为RDX分子中三个N-NO₂基团的编号

Fig. 1. (color online) RDX molecule (a), RDX unit cell (b), perfect RDX crystal (c), defective RDX crystal (d), and the diagram on molecular position in the defective crystal (e); the (1), (2), (3) are the numbers for the three N-NO₂ groups in RDX molecule.

表1 RDX晶胞的几何优化和实验测量的结构参数的比较

Table 1. Comparison of the calculated structural parameters of RDX unit cell with the data from experimental measurements.

	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha = \beta = \gamma/(\text{°})$
实验	13.182	11.574	10.709	90
计算	14.136	11.905	11.751	90

研究表明, RDX晶体中分子间的内聚力主要来源于硝基与附近分子的静电相互作用^[15]. 为了分析分子缺陷对周围分子的几何结构的影响, 我们分别对完美晶体和缺陷晶体中缺陷附近的分子1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10的三个硝基键长进行了比较, 结

果列于表2. 可见, 分子1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10中靠近缺陷位置编号为(2), (3), (1), (1), (1), (3), (3)和(1)的N—N键长分别由1.419, 1.419, 1.371, 1.371, 1.371, 1.419, 1.426和1.371 Å增大到1.425, 1.431, 1.376, 1.389, 1.376, 1.421, 1.436和1.393 Å. 这表明RDX晶体中分子空位缺陷使其附近分子结构变得松弛.

3.2 电子结构特性

3.2.1 RDX及其缺陷体系能带结构

为了分析分子空位缺陷对RDX晶体电子结构特性的影响, 图2(a)和图2(b)分别给出了RDX完美晶体及其缺陷晶体的能级分布. 分析表明, RDX

完美晶体能带隙为3.51 eV, 其与实验值3.4 eV 相接近^[24]. 可见, 当体系中存在分子空位缺陷时, 导带中很多简并的能级发生分离并且导带底能级向费米面移动, 使RDX能带隙从3.51 eV 缩小

为2.97 eV, 即能带隙减小了0.54 eV. 能带隙的减小表明了含空位缺陷的RDX体系稳定性减小, 其在受到外界的热或冲击激发下更容易发生化学反应.

表2 缺陷附近分子中的三个N-NO₂基团键长与完美晶体中相应键长的比较
Table 2. Comparison of the bond lengths of the three N-NO₂ groups near the defect with that in the perfect crystal.

N-NO ₂ 基团	键	键长/Å		N-NO ₂ 基团	键	键长/Å			
		完整体系	缺陷体系			完整体系	缺陷体系		
分子1	(1)	N—N	1.371	1.374	分子2	(1)	N—N	1.371	1.375
		N—O	1.236	1.234			N—O	1.236	1.234
		N—O	1.241	1.241			N—O	1.241	1.240
	(2)	N—N	1.419	1.425		(2)	N—N	1.426	1.430
		N—O	1.228	1.227			N—O	1.227	1.226
		N—O	1.232	1.231			N—O	1.229	1.228
	(3)	N—N	1.426	1.423		(3)	N—N	1.419	1.431
		N—O	1.227	1.226			N—O	1.228	1.225
		N—O	1.229	1.232			N—O	1.232	1.231
分子3	(1)	N—N	1.371	1.376	分子4	(1)	N—N	1.371	1.389
		N—O	1.236	1.238			N—O	1.236	1.232
		N—O	1.241	1.238			N—O	1.241	1.238
	(2)	N—N	1.419	1.426		(2)	N—N	1.426	1.416
		N—O	1.228	1.229			N—O	1.227	1.228
		N—O	1.232	1.231			N—O	1.229	1.233
	(3)	N—N	1.426	1.426		(3)	N—N	1.419	1.431
		N—O	1.227	1.229			N—O	1.228	1.226
		N—O	1.229	1.230			N—O	1.232	1.228
分子5	(1)	N—N	1.371	1.375	分子8	(1)	N—N	1.371	1.370
		N—O	1.236	1.241			N—O	1.236	1.236
		N—O	1.241	1.239			N—O	1.241	1.242
	(2)	N—N	1.419	1.414		(2)	N—N	1.426	1.421
		N—O	1.228	1.227			N—O	1.227	1.226
		N—O	1.232	1.234			N—O	1.229	1.234
	(3)	N—N	1.426	1.436		(3)	N—N	1.419	1.421
		N—O	1.227	1.222			N—O	1.228	1.228
		N—O	1.229	1.232			N—O	1.232	1.231
分子9	(1)	N—N	1.371	1.366	分子10	(1)	N—N	1.371	1.393
		N—O	1.236	1.237			N—O	1.236	1.228
		N—O	1.241	1.242			N—O	1.241	1.235
	(2)	N—N	1.419	1.418		(2)	N—N	1.426	1.421
		N—O	1.228	1.228			N—O	1.227	1.228
		N—O	1.232	1.233			N—O	1.229	1.231
	(3)	N—N	1.426	1.436		(3)	N—N	1.419	1.415
		N—O	1.227	1.222			N—O	1.228	1.229
		N—O	1.229	1.230			N—O	1.232	1.233

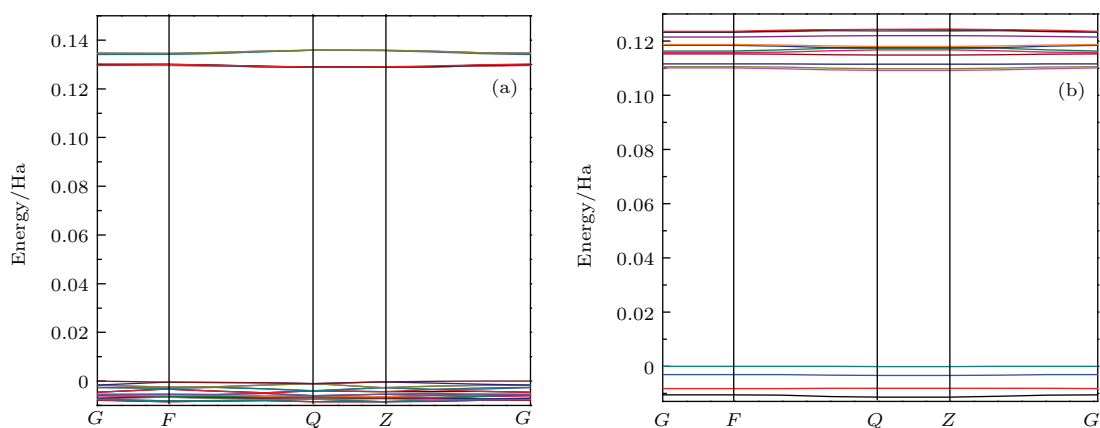


图2 (网刊彩色) RDX完美晶体(a)和缺陷晶体(b)的能带结构

Fig. 2. (color online) Energy band structures of perfect (a) and defective (b) RDX crystals.

3.2.2 RDX及其缺陷体系态密度

计算给出了两种体系的总能量、最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能量及能隙值,列于表3.可见,缺陷导致HOMO轨道能量升高约0.012 a.u.左右,而LUMO轨道能量降低约0.008 a.u.左右,表明了价带顶能级升高,而导带底能级降低,能带隙变小.

图3给出了RDX完美晶体与缺陷晶体的总态密度与各轨道分态密度.通过比较分析可知,费米面附近电子态密度主要由N, O原子的2p轨道电子所贡献.为便于观察,图4给出了费米面附近总态密度的放大图.显然,分子缺陷的存在,使电子态密度值有所减小且态密度中心向低能方向有较小偏移.

表3 RDX完美晶体和缺陷晶体的总能量, HOMO, LUMO能量和带隙值

Table 3. The total energies, energy values of HOMO, LUMO and gap for perfect and defective RDX crystals.

体系	能量/a.u.	HOMO/a.u.	LUMO/a.u.	GAP/eV	Δ GAP/eV
完美晶体	-14373.21336	-0.25736	-0.12779	3.51	—
缺陷晶体	-13474.84715	-0.24561	-0.13547	2.97	0.54

3.2.3 前线分子轨道

图5(a), (b)和图5(c), (d)分别为完美晶体和空位缺陷晶体的前线轨道的电子云分布.由图可知,对于完美晶体, HOMO和LUMO轨道电子云分布在晶体中绝大部分原子上,几乎所有的原子都参与了对HOMO和LUMO轨道的贡献,表明了RDX完美晶体有很好的稳定性.然而,当晶体中出现分子空位缺陷时,电子云分布则发生了明显的变化.对于缺陷晶体, HOMO轨道的电子或空穴主要集中在缺陷附近的分子10上,而LUMO轨道的电子或空穴主要集中在空位附近的分子1上.表明缺陷的存在使其附近分子10的反应活性增强;在外界冲击、压缩、高温等能量刺激下,该分子中电子极易跃迁到分子1中,实现激发,进而引发局部的化

学反应,形成“热点”.

3.3 振动特性

为了分析分子缺陷对RDX振动特性的影响,我们采用团簇模型,利用Gaussian软件中B3LYP/6-31g方法对RDX完美及缺陷体系进行了频率分析.图6为计算获得的两种体系的红外(IR)振动吸收光谱.由图可知,完美体系中四个较强的峰1, 2, 3, 4所在的波数分别为924, 1252, 1316和1524 cm^{-1} ,其与实验获得的红外光谱^[25]峰位920, 1270, 1390和1590 cm^{-1} 基本一致.表4为对该四处吸收峰的振动特性的归属.显然,在缺陷的影响下,峰1和峰2的吸收强度减小,而峰3和峰4的吸收强度有所增加,表明缺陷的存在分别

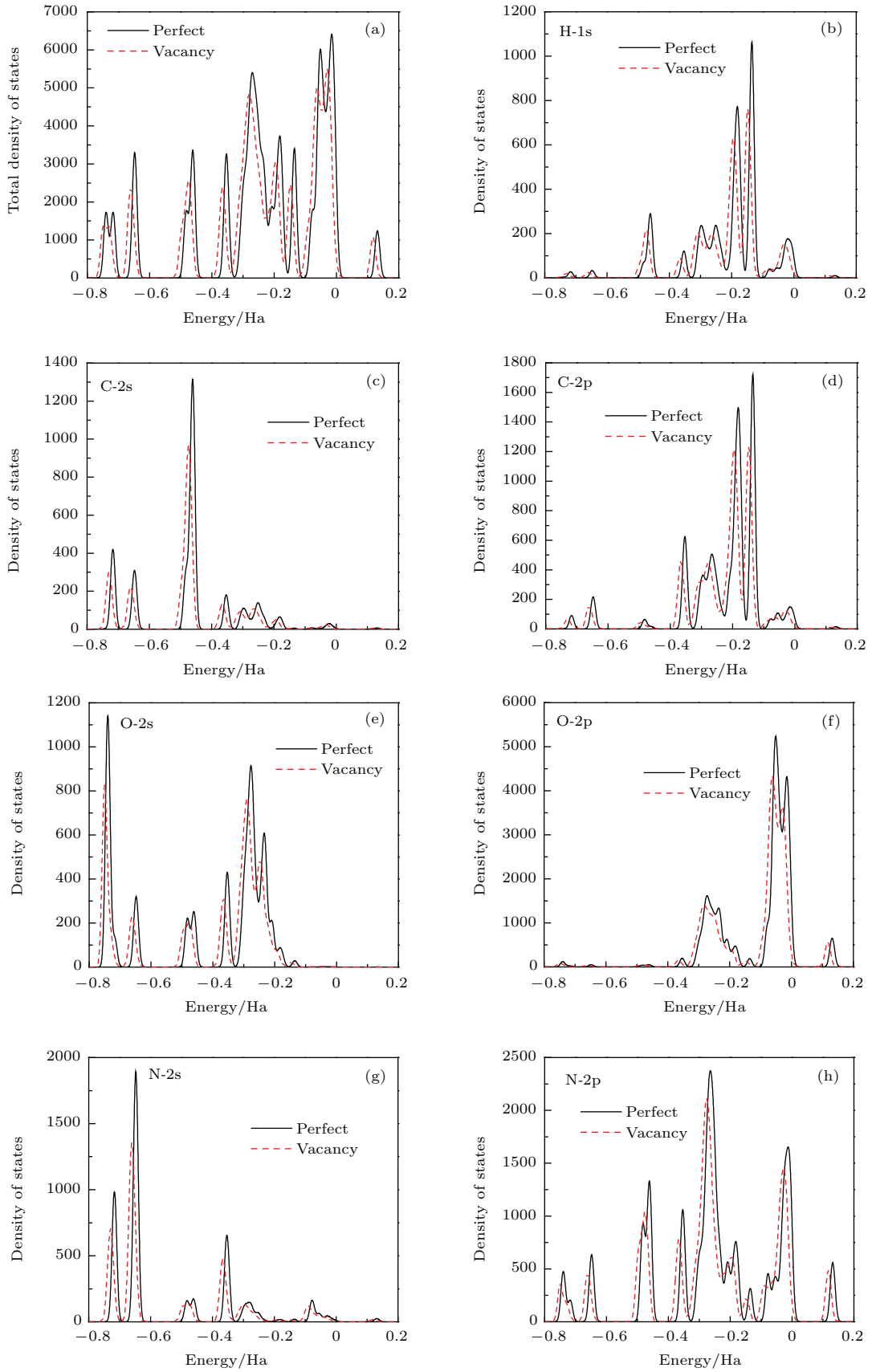


图3 (网刊彩色) RDX 完美体系与空位缺陷体系的总电子态密度 (a) 及分态密度 (b)—(h)

Fig. 3. (color online) Total electron density of states (a) and partial density of states (b)—(h) of perfect (black solid) and vacancy-defective (red dotted) RDX crystals.

使CH₂面内摇摆、N—N键伸缩以及CH₂扭转、N—N键伸缩振动的数量减小,而相应地增加了CH₂面内摇摆、扭转及N—N键伸缩的混合振动数量以及CH₂剪式振动、N—O键不对称伸缩振动数量.此外,峰2和峰3的峰位分别由完美体系中

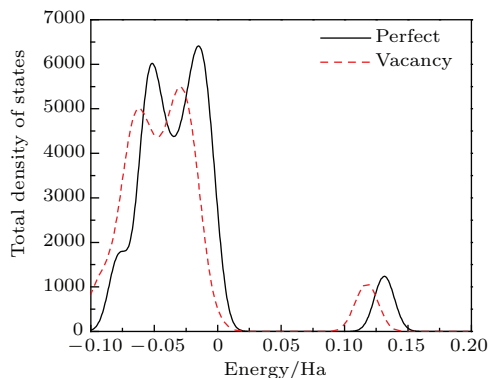


图4 RDX完美晶体和空位缺陷晶体在费米面附近总电子态密度

Fig. 4. Total electron density of states near Fermi surface of perfect and vacancy-defective RDX crystals.

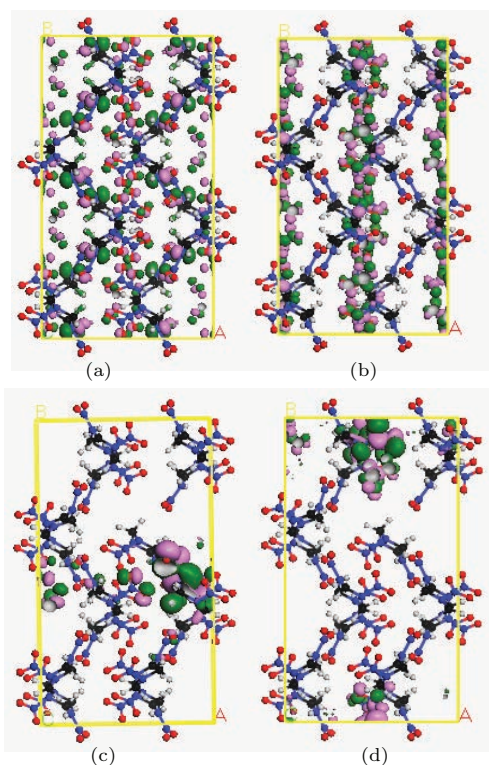


图5 (网刊彩色) RDX完美晶体和缺陷晶体的HOMO, LUMO轨道电子云分布图 (a) RDX完美晶体, HOMO; (b) RDX完美晶体, LUMO; (c) RDX缺陷晶体, HOMO; (d) RDX缺陷晶体, LUMO

Fig. 5. (color online) The distributions of electron cloud in HOMO, LUMO orbitals for the perfect and defective RDX crystals: (a) Perfect RDX crystals, HOMO; (b) perfect RDX crystals, LUMO; (c) defective RDX crystals, HOMO; (d) defective RDX crystals, LUMO.

的1252和1316 cm⁻¹向低频方向移动变为1204和1308 cm⁻¹,表明分子空位缺陷的存在降低了CH₂的扭转、面内摇摆和N—N键的伸缩振动频率.因此, RDX分子中C—H键及N—N键能减小,是最有可能出现断裂并发生化学反应的位置.

众所周知,体系振动频率越低越不稳定.图7给出了完整体系和空位缺陷体系在同一较低振动频率(不稳定)处的分子振动情况.由图7可见,当晶体中出现分子空位时,空位附近的分子振动幅度较大,变得不稳定,有空位崩塌的趋势.因此,在外界能量加载下,空位附近分子较易变形或移动,出现空位塌陷,从而导致热量的积聚,形成“热点”.

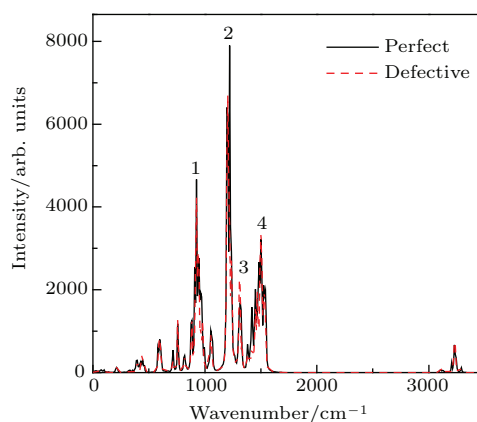


图6 利用团簇模型在B3LYP/6-31g水平上计算的RDX分子空位缺陷体系与完美体系的红外振动光谱

Fig. 6. Calculated IR vibration spectrum of perfect and vacancy-defective RDX systems obtained by cluster model at the level of B3LYP/6-31g.

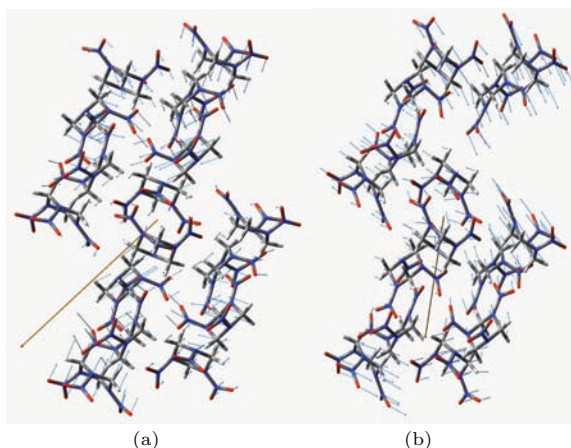


图7 (网刊彩色) RDX完美体系(a)和空位缺陷体系(b)分别在较低振动频率14.98和14.55 cm⁻¹处的分子振动特性

Fig. 7. (color online) Molecular vibration characteristics of the perfect RDX system (a) and the vacancy-defective system (b) at the low vibration frequency 14.98 and 14.55 cm⁻¹, respectively.

表4 完美体系和缺陷体系红外振动吸收光谱峰的归属
Table 4. Ascriptions for the IR vibration spectra peaks of perfect and defective RDX systems.

体系	峰1		峰2		峰3		峰4	
	波数 /cm ⁻¹	主要振 动类型	波数 /cm ⁻¹	主要振 动类型	波数 /cm ⁻¹	主要振 动类型	波数 /cm ⁻¹	主要振 动类型
完美 体系	924	CH ₂ 面内 摇摆, N—N 伸缩	1252	CH ₂ 扭转, N—N 伸缩	1316	CH ₂ 扭转、面 内摇摆, N—N 伸缩	1500	CH ₂ 剪式振动, N—O 键不对称 伸缩
缺陷 体系	924	CH ₂ 面内 摇摆, N—N 伸缩	1204	CH ₂ 扭转, N—N 伸缩	1308	CH ₂ 扭转、面 内摇摆, N—N 伸缩	1500	CH ₂ 剪式振动, N—O 键不对称 伸缩

4 结 论

本文利用周期性模型和团簇模型对 RDX 完美体系及含分子空位的缺陷体系进行了模拟计算, 探讨了空位缺陷对 RDX 几何构型、电子结构及振动特性的影响规律. 重点分析了空位缺陷对其周围的分子构型, RDX 体系的能带结构、电子态密度, 前线分子轨道的电子云分布以及红外振动光谱的影响. 结果表明, 分子空位的存在使其附近的 N—N 键长变长, 结构松弛; 空位缺陷使 RDX 的导带底及价带顶均向费米面移动, 减小了能带隙, 增加了体系的反应活性. 前线分子轨道的计算表明, 分子空位使 HOMO 轨道的电子云分布集中到缺陷附近的分子上, 增加了该分子的反应活性; 同时, 红外振动光谱分析指出了空位缺陷使 RDX 分子中的 C—H 键及 N—N 键变弱, 在化学反应中较易断键; 空位的存在使其附近的 RDX 分子振动强度增加, 易出现崩塌. 这些均表明, 空位缺陷将增加 RDX 的感度; 在外界能量加载条件下, 缺陷附近分子变得更不稳定, 并极易发生 C—H 或 N—N 断键的化学反应, 从而释放能量形成“热点”.

参考文献

- [1] Bouma R H, Duvalois W, van der Heijden A E 2013 *J. Microscopy* **252** 263
- [2] LaBarbera D A, Zikry M A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 243502
- [3] Guo F, Zhang H, Hu H Q, Cheng X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046501
- [4] Peng Y J, Liu Y Q, Wang Y H, Zhang S P, Yang Y Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 655 (in Chinese) [彭亚晶, 刘玉强, 王英惠, 张淑平, 杨延强 2009 物理学报 **58** 655]
- [5] Wang W T, Hu B, Wang M W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 060601 (in Chinese) [王文亭, 胡冰, 王明伟 2013 物理学报 **62** 060601]
- [6] Boyd S, Murray J S, Politzer P 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 204903
- [7] Schackelford S A 2008 *Central Europ. J. Energ. Mater.* **5** 75
- [8] Brill T B, James K 1993 *Chem. Rev.* **93** 2667
- [9] Walley S M, Field J E, Greenaway M W 2006 *Mater. Sci. Technol.* **22** 402
- [10] Duan X H, Li W P, Pei C H, et al. 2013 *J. Mol. Model.* **19** 3893
- [11] Margetis D, Kaxiras E, Elstner M, Frauenheim T, Manaa M R 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 788
- [12] Brown J A, LaBarbera D A, Zikry M A 2014 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **22** 055013
- [13] Liu Z C, Wu Q, Zhu W H, Xiao H M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 10568
- [14] Kuklja M M, Kunz A B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8427
- [15] Kuklja M M, Kunz A B 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 35
- [16] Kuklja M M, Stefanovich E V, Kunz A B 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3417
- [17] Tsai D H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7497
- [18] Kuklja M M 2014 *Adv. Quantum Chem.* **69** 71
- [19] Kuklja M M, Kunz A B 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2215
- [20] Rice B M, Chabalowski C F 1997 *J. Phys. Chem. A* **46** 8720
- [21] Choi C S, Prince E 1972 *Acta Cryst. B* **28** 2857
- [22] Cheng H P, Dan J K, Huang Z M, Peng H, Chen G H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 163102 (in Chinese) [程和平, 但加坤, 黄智蒙, 彭辉, 陈光华 2013 物理学报 **62** 163102]
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Whitley V H 2005 *Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter* Baltimore, Maryland, USA, July 31–August 5, 2005 p1357
- [25] Pan Q, Zheng L 2007 *Chin. J. Energ. Mater.* **15** 676 (in Chinese) [潘清, 郑林 2007 含能材料 **15** 676]

Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure, and vibration characteristics of Hexogon energetic material*

Peng Ya-Jing^{1)2)†} Jiang Yan-Xue¹⁾

1) (Department of Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

2) (State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

(Received 7 August 2015; revised manuscript received 1 October 2015)

Abstract

Micro-defects in an energetic material is an important factor for the formation of “hot spots” and successive explosive detonation. However, an understanding of the micro-mechanism of forming “hot spots” is limited and the development and application of energetic materials are hindered due to the less knowledge of micro-defects inside the materials. In order to understand the characteristics of micro-defects and explore the basic mechanism of forming “hot spots” caused by defects, the effects of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure and vibration characteristics of Hexogon (RDX) energetic materials are studied using the first-principle method, and the basic formation mechanism of initial “hot spot” is discussed. The effects of molecular vacancy defect on the RDX geometrical structure, electronic band structure, electronic density of states and frontier molecular orbitals are analyzed using the periodic model, while the influences of molecular vacancy defect on the vibration characteristics of RDX systems are calculated using the cluster model. Infrared vibration spectra and vibration characteristics of the internal molecules at the same vibration frequency for the perfect and defective RDX systems are obtained. It is found that vacancy defect makes the N—N bond near the defect long, and the molecular structure loose; some degenerate energy levels in the conduction band present separation and the electronic density of states decreases; the bottom of the conduction band and the top of the valence band contributed by N-2p and O-2p orbitals shift to the Fermi surface, which reduces the energy band gap and increases the activity of system. At the same time, the calculations of the frontier molecular orbitals and the infrared vibration spectra show that the molecular defect makes the charge distributions of highest occupied molecular orbital concentrated mainly in the molecule near the defect, and the C—H and N—N bond energies decrease. For the defective system, some molecules around vacancy have large vibration amplitude towards the vacancy direction. This will be likely to cause hole to collapse and realize the conversion of energy. These characteristics indicate that the presence of molecular vacancy defect causes the energy band gap to decrease, the structures of the molecules near the defect become loose, the charge distribution increases and the reaction activity augments. When the defective system is loaded by external energy, the molecules near the defect are expected to be unstable. The C—H or N—N bonds in those molecules are more prone to rupture to cause chemical reaction and release of energy, which is expected to be responsible for the forming of “hot spot”. These results provide some basic micro-information about revealing the formation mechanism of “hot spots” caused by molecular vacancy defects

Keywords: vacancy defect, energetic materials, electronic structure, vibration characteristics

PACS: 31.15.es, 71.20.-b, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.64.243102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21203012), the Liaoning Excellent Talents Program, China (Grant No. LJQ2013118), and the Foundation of State Key Laboratory of Explosion Science and Technology of Beijing Institute of Technology, China (Grant No. KFJJ14-08M).

† Corresponding author. E-mail: pengyajing@126.com