

FOX-7 转晶行为的太赫兹光谱及理论计算研究

孟增睿 张伟斌 杜宇 尚丽平 邓琥

Terahertz spectrum and simulation of the phase transformation of FOX-7

Meng Zeng-Rui Zhang Wei-Bin Du Yu Shang Li-Ping Deng Hu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 073302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.073302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.073302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

前后向子分段相位差频率估计法

A novel phase difference frequency estimator based on forward and backward sub-segmenting

物理学报.2014, 63(21): 214304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.214304>

光声池中微弱光声信号检测

Weak photoacoustic signal detection in photoacoustic cell

物理学报.2013, 62(20): 204303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.204303>

用节点变分的代数方法研究双原子体系的完全振动能谱和离解能

Investigations of vibrational levels and dissociation energies of diatomic systems using a variational algebraic method

物理学报.2012, 61(13): 133301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.133301>

Ni 原子倾斜轰击 Pt(111) 表面低能溅射现象的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of low-energy sputtering of Pt (111) surface by oblique Ni atom bombardment

物理学报.2011, 60(8): 088301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.088301>

## FOX-7转晶行为的太赫兹光谱及理论计算研究\*

孟增睿<sup>1)2)</sup> 张伟斌<sup>1)3)†</sup> 杜宇<sup>1)3)</sup> 尚丽平<sup>4)</sup> 邓琥<sup>2)</sup>

1)(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

2)(西南科技大学信息工程学院, 绵阳 621010)

3)(中国工程物理研究院太赫兹科学技术研究中心, 绵阳 621900)

4)(西南科技大学极端物质特性实验室, 绵阳 621010)

(2014年10月10日收到; 2014年11月9日收到修改稿)

1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯 (FOX-7) 是一款新型高能钝感炸药, 为了研究温度变化对其分子结构特性的影响, 利用太赫兹时域光谱技术对持续升温 (298 K→393 K) 过程中 FOX-7 在 0.2—2.5 THz 频率范围内的吸收光谱进行了在线探测, 结果发现随着样品温度的升高, FOX-7 的吸收谱带发生变化, 于 384 K 时出现一个新的吸收特征峰, 且该吸收峰的峰强逐渐升高. 基于密度泛函理论 (DFT), 对样品在 298 K 和 393 K 温度下的晶体结构进行了小于 2.5 THz 范围内吸收频谱的模拟计算, 完成了对 FOX-7 两种晶型实验吸收特征峰的指认. 分析表明 FOX-7 的分子结构会受温度的影响而发生改变, 互为异构晶型的基团表现出的振动模式不同, 温度 384 K 时 FOX-7 开始发生  $\alpha \rightarrow \beta$  晶型转变, 且该晶型转变过程是可逆的, 新出现的 1.12 THz 特征峰在 393 K 时的振动是由  $-\text{NO}_2$  和  $-\text{NH}_2$  的摆动及各自的扭动所致.

关键词: FOX-7, 晶型转变, 太赫兹时域光谱, DFT

PACS: 33.20.Tp, 43.58.Kr, 83.10.Rs, 83.10.Tv

DOI: 10.7498/aps.64.073302

## 1 引言

1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯 (FOX-7) 感度接近三氨基三硝基苯 (TATB), 能量与黑索金 (RDX) 相当, 分子稳定性高, 是现今合成的新型高能钝感炸药中可以作为配方炸药应用的理想候选物和组分之一<sup>[1,2]</sup>. 目前国内外对 FOX-7 已经开展了 X 射线衍射 (XRD), 差式扫描量热法 (DSC) 等分子特性表征方法<sup>[3-5]</sup>, 获得了该材料的晶体结构及热性质如热分解温度 (220 °C), 晶型转变时的温度 ( $\alpha \rightarrow \beta$  发生在 113 °C) 等特性<sup>[6]</sup>, 而 FOX-7 有关振动在太赫兹频段具有的光谱特性, 尤其是温度<sup>[7,8]</sup> 对其太赫兹光谱特性及晶体结构<sup>[9]</sup> 的影响都没能准确的表示出来, 因此开展 FOX-7 在升温过程中的太赫兹光谱变化研究对于认识其分子结

构特性具有重要的意义. 目前, 太赫兹时域光谱技术<sup>[10,11]</sup> (THz-TDS) 已经被国内外多个科研团队应用完成了 RDX, HMX, TNT, DNT 等<sup>[12-14]</sup> 多种爆炸物, 爆炸物示踪剂<sup>[15]</sup>, 金属氧化物<sup>[16]</sup> 及含能离子盐<sup>[17]</sup> 的太赫兹光谱表征, 获得了各自的太赫兹特征吸收谱. 在对实验数据的验证及吸收峰形成物理机理的分析上, 密度泛函理论 (DFT) 提供了很好的理论基础, 并应用于炸药<sup>[18-20]</sup>、生物分子<sup>[21,22]</sup> 及琥珀腈等<sup>[23]</sup> 材料的分子振动的光谱研究.

本文利用 THz-TDS 开展了 FOX-7 从温度 298 K 升到 393 K 过程中太赫兹光谱的研究, 首次获得 FOX-7 在 0.2—2.5 THz 范围内的太赫兹吸收谱线. 基于 DFT 对 393 K 温度状态下 FOX-7 的晶体结构进行了模拟计算, 探讨了 FOX-7 太赫兹吸收谱在升温过程中发生变化及该材料吸收特征峰形成的原

\* 中国工程物理研究院太赫兹科学技术中心 (批准号: T2014-005-0103) 和国防技术基础项目 (批准号: Z202013T001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weibinzhang1@163.com

因, 进一步为其分子结构变化及晶型转换( $\beta \rightarrow \gamma$ )的研究提供重要的实验手段与技术支持。

## 2 样品与方法

### 2.1 样品制备

FOX-7由中国工程物理研究院化工材料研究所提供。将炸药晶体粉末与聚四氟乙烯(PTFE)粉末按质量比1:9的比例混合均匀, 并充分研磨, 然后利用压片机将混合粉末压成厚度约1 mm, 直径13 mm, 重量为0.2 g的片状样本, 压力10 MPa, 保压时间3 min。加入PTFE粉末进行压药是因为PTFE粉末在0.2—2.5 THz波段没有特征吸收(如图1所示), 可以降低样品中FOX-7含量过高造成的强吸收影响, 而且PTFE粉末的熔点为327 °C, 在加热过程中不会熔化。

### 2.2 太赫兹时域光谱测试及数据处理方法

实验采用的太赫兹时域光谱测试系统为流体物理研究所自行搭建, 示意图如图2所示, 其中飞秒激光器的输出激光中心波长800 nm, 脉宽35 fs,

重复频率74 MHz, 输出功率大于250 m W, 光电导天线的偏置电压为95 V。图3为图2中的加热装置, 其中a, c分别为进水口和出水口, b为电源接口, d为加热平台, e为样品卡槽, 温升区间为25—120 °C。在持续升温的探测过程中, 将加热装置垂直置于探测光路之间, 加热平台温度上升到95 °C之前, 温度上升的梯度设置为30 °C, 在转晶温度附近缩小温度上升梯度, 分别于100 °C, 111 °C, 113 °C和120 °C时进行数据采集, 全程保持探测环境封闭, 并充入干燥氮气, 确保探测环境的湿度在3%以下。

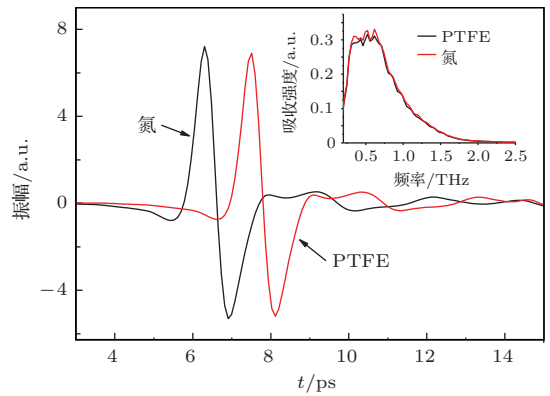


图1 (网刊彩色) PTFE样品与氮气的太赫兹信号

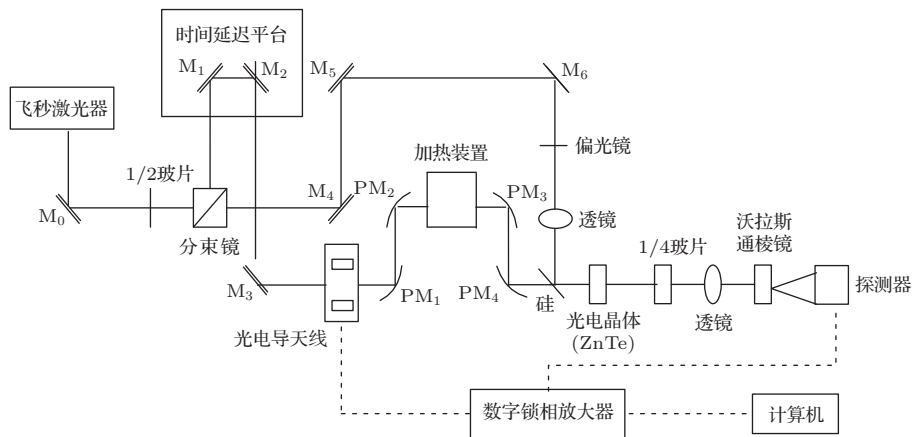


图2 太赫兹时域光谱系统示意图

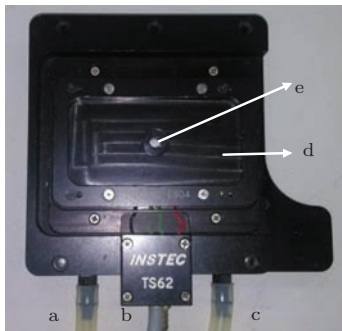


图3 加热装置

实验数据处理以文献[24]提出的太赫兹时域光谱技术提取材料光学常数的模型为依据, 以纯PTFE压片为参考样, 基于朗伯定律获得样品太赫兹波强度的相对吸收系数, 公式表示如下:

$$a(\omega) = -\ln \frac{A_s}{A_r}, \quad (1)$$

其中,  $a(\omega)$ 为样品的相对吸收系数,  $A_s$ 和 $A_r$ 分别为样品信号和参考信号的频谱强度, 单位a.u.。分别对实验采集到的参考样品的信号和透射样品之

后的样品信号, 进行快速傅里叶变换处理, 得到相应的频谱, 然后按(1)式计算, 即得到样品的吸收系数.

### 2.3 计算方法

本文模拟计算采用密度泛函理论, 基于Materials Studio 6.0量子化学软件, 开展了298 K( $\alpha$ -FOX-7), 393 K( $\beta$ -FOX-7)状态下FOX-7晶体结构的频率计算, 建模采用FOX-7晶体结构的参数来源于剑桥晶体数据库<sup>[25]</sup>,  $\beta$ -FOX-7晶胞参数为  $a = 6.974(< 1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.635(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.648(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ , 模拟设置选择广义梯度近似(GGA)中的BP函数, 基组设置为DNP, 收敛精度为“Fine”.  $\alpha$ -FOX-7晶胞参数为  $a = 6.934(< 1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.623(< 1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.312(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.01^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ , 模拟设置选择局域密度泛函近似(LDA)中的VWN函数, 基组设置为DND, 收敛精度为“Fine”. 计算结果均无虚频出现, 表明最终结果稳定,

## 3 结果与分析

### 3.1 实验结果与分析

升温过程中, FOX-7在0.2—2.5 THz频率范围内的太赫兹吸收光谱如图4所示, 298 K时FOX-7呈现两处太赫兹吸收特征峰, 分别位于1.59, 2.13 THz处, 吸收波谱在384 K时发生变化, 于1.12 THz处出现一个新的吸收特征峰, 说明该温度时刻样品发生了晶型转变, 即FOX-7从 $\alpha$ 晶型转变为 $\beta$ 晶型, 且随着样品温度的升高, 1.12 THz特征峰的峰强逐渐升高, 峰宽有变宽的趋势. 不同温度点所测的吸收谱中, 峰位2.13 THz未发生频移, 而原1.59 THz对应于393 K时的1.65 THz处吸收峰, 峰位受温度影响发生了一定的频移. 分析原因有多方面: 其一, 随着样品温度的升高, 样品晶体结构发生变化, 图5(a), (b)分别为温度298 K, 393 K时样品晶体几何优化后相同的面所计算出的二面角,  $\alpha$ ,  $\beta$ 晶型的二面角分别为 $-6.212^\circ$ ,  $22.564^\circ$ , 很明显晶型的变化会导致样品分子振动所呈现出的吸收频谱不同; 其二,  $\alpha$ 晶型转化为 $\beta$ 晶型的过程中基团组分(如 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{NH}_2$ )的变化, 可能导致分子结构对称性降低, 从而影响吸收峰的吸收强度; 此外分子振动过程中偶极距变化的大小也会

导致吸收谱带的改变. 当样品温度降至298 K时, 如图6所示, 温度降至298 K时FOX-7的太赫兹谱(reversible)与升温前没有多大变化, 说明样品 $\alpha \rightarrow \beta$ 晶型转变过程是可逆的.

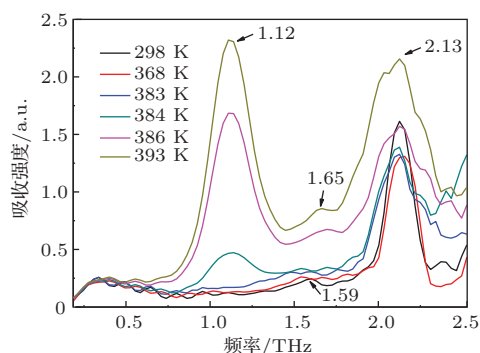


图4 (网刊彩色) 不同温度下FOX-7的吸收谱

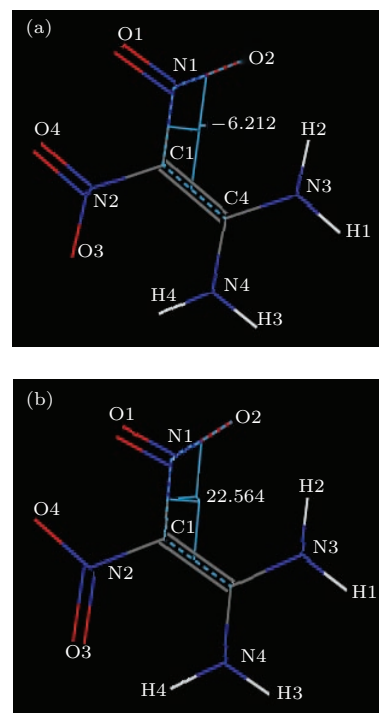


图5 (网刊彩色) 不同晶型FOX-7的二面角 (a)  $\alpha$ -FOX-7; (b)  $\beta$ -FOX-7

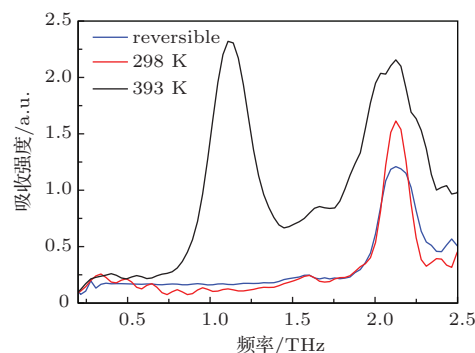


图6 (网刊彩色) FOX-7的可逆验证

表1 FOX-7 振动频率计算值 (THz)

晶型	基组设置	计算频率/THz					
$\beta$ -FOX-7	BP/DNP	1.016	1.123	1.203	1.261	1.762	2.014
		2.046	2.134	2.315	2.448	2.496	
$\alpha$ -FOX-7	VWN/DND	1.153	1.524	1.556	1.584	1.917	2.090
		2.200	2.223	2.388	2.494		

### 3.2 DFT 计算结果

计算频率结果中小于 2.5 THz 部分如表 1 所示, 对比发现, FOX-7 两种晶型晶胞的计算频率与实验所测数据有较好的一致性, 其中  $\beta$  晶型计算频率中 1.123, 1.762, 2.134 THz 处分别对应于实验数据中的 1.12, 1.65, 2.13 THz,  $\alpha$  晶型计算频率中 1.584, 2.090 THz 和实验数据中的 1.59 THz 和 2.13 THz 处吸收峰符合较好.

### 3.3 吸收特征峰的指认

基于模拟结果, 借助 Materials Studio 6.0 软件可视化模块分别对 FOX-7 两种晶型的太赫兹吸收特征峰形成机理进行了指认. 如图 7 所示, 温度 393 K 状态下实验所测太赫兹吸收特征峰振动模式分别对应图 7 (a), (b), (c), 图中绿色箭头的大小代表基团振动的强弱, 由于频率计算值 1.762 THz 相对实验值 1.65 THz 有较大的偏差, 故此处振动模式的分析有待进一步讨论. 温度 298 K 状态下实验测得的两处吸收特征峰 1.59, 2.13 THz 对应的振动模式如图 8 (a), (b) 所示. 两种晶型吸收特征峰的指认情况如表 2 所示.

表2 FOX-7 太赫兹吸收特征峰的指认

温度 (晶型)	计算频率/THz	振动模式
298 K ( $\alpha$ -FOX-7)	1.584	主要为 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 的摆动所致
	2.090	$-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 的摆动以及各自的扭动
393 K ( $\beta$ -FOX-7)	1.123	$-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 的摆动, $-\text{NO}_2$ 和 N—H 键的扭动
	1.762	$-\text{NH}_2$ 围绕链接 $-\text{NO}_2$ 的 C 原子摆动, 伴随 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 大幅度的扭动
	2.134	主要为 $-\text{NO}_2$ 的大幅度摆动所致

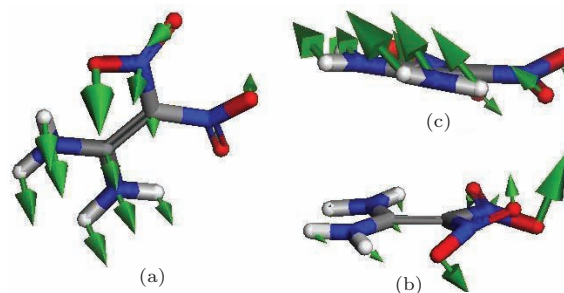


图7 (网刊彩色)  $\beta$ -FOX-7 在不同吸收特征峰处的振动模式 (a) 1.123 THz; (b) 2.134 THz; (c) 1.762 THz

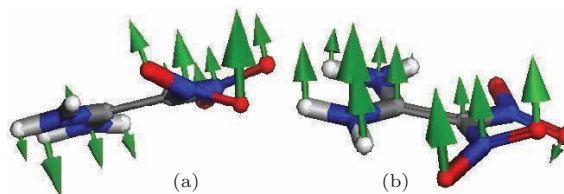


图8 (网刊彩色)  $\alpha$ -FOX-7 在不同吸收特征峰处的振动模式 (a) 1.584 THz; (b) 2.090 THz

## 4 结 论

利用太赫兹时域光谱技术开展了温度对 FOX-7 在加热过程中分子结构特性影响的研究, 得到不同温度样品的太赫兹吸收光谱, 发现 FOX-7 于 384 K 时开始在 1.12 THz 处出现新的特征峰, 即在此温度样品发生晶型转变, 并随着样品温度的升高, 该处吸收峰的强度逐渐增强, 这一趋势符合  $\alpha$ -FOX-7 到  $\beta$ -FOX-7 逐渐转化到全部转化的过程, 且  $\alpha \rightarrow \beta$  晶型转变过程是可逆的.

利用密度泛函理论对 298 K, 393 K 状态下 FOX-7 的晶体结构进行了太赫兹低频段振动频率的模拟计算, 模拟结果与实验数据有很好的一致性. 借助 Materials Studio 6.0 量化软件可视化模块完成了 FOX-7 太赫兹特征吸收峰振动模式的指认, 分析认为: 1) FOX-7 两种晶型在太赫兹低频段的吸收峰振动模式主要由  $-\text{NO}_2$  和  $-\text{NH}_2$  的摆动或扭动造成; 2) 材料不同晶型结构表现出的基团振动

模式不同,新出现的1.12 THz处吸收特征峰的产生是—NO<sub>2</sub>和—NH<sub>2</sub>的摆动及各自的扭动造成.

研究得到了化工材料研究所李洪珍研究员,杨宗伟副研究员的支持以及流体物理研究所刘乔副研究员及课题组成员所提供的帮助,特此表示感谢.

## 参考文献

- [1] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, Wellmar U, Bemm U 1998 *Tetrahedron* **54** 11525
- [2] Huang B, Qiao Z Q, Nie F D, Cao M H, Su J, Huang H, Hu C W 2010 *J. Hazard Mater.* **184** 561
- [3] Xu K Z, Song J R, Zhao F Q, Ma H X, Gao H X, Chang C R, Ren Y H, Hu R Z 2008 *J. Hazard Mater.* **158** 333
- [4] Anniyappan M, Talawar M B, Gore G M, Venuqopalan S, Gandhe B R 2006 *J. Hazard Mater.* **137** 812
- [5] Ren X L, Zuo X G, Xu K Z, Ren Y H, Huang J, Song J R, Wang B Z, Zhao F Q 2011 *B Korean Chem. Sol.* **32** 2267
- [6] Kempa P B, Herrmann M 2005 *Part. Part. Syst. Char.* **22** 418
- [7] Pellizzeri S, Korter T M, Zubieta J 2011 *J. Mol. Struct.* **1003** 21
- [8] Qiao W, Stephan D, Hasselbeck M, Liang Q, Dekorsy T 2012 *Opt. Express* **20** 19769
- [9] Oppenheim K C, Korter T M, Melinger J S, Grischkowsky D 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 12513
- [10] Delaney S P, Witko E M, Smith T M, Korter T M 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 8051
- [11] Delaney S P, Pan D, Galella M, Yin S X, Korter T M 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 5017
- [12] Allis D G, Prokhorova D A, Korter T M 2006 *J. Phys. Chem.* **A110** 1951
- [13] Fitch M J, Leahy-Hoppa M R, Ott E W, Osiander R 2007 *Chem. Phys. Lett.* **443** 284
- [14] Li R, Zeitler J A, Tomerini D, Parrott E P J, Gladden L F, Day G M A 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 5329
- [15] Ewelina M W, Timothy M K 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 6879
- [16] Wang C L, Tian Z, Xiong Q R, Gu J Q, Liu F, Hu M L, Chai L, Wang Q Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7857 (in Chinese) [王昌雷, 田震, 邢岐荣, 谷建强, 刘丰, 胡明列, 柴路, 王清月 2010 物理学报 **59** 7857]
- [17] Pellizzeri S, Delaney S P, Korter T M, Zubieta J 2013 *J. Mol. Struct.* **1050** 27
- [18] Allis D G, Zeitler J A, Taday P F, Korter T M 2008 *Chem. Phys. Lett.* **463** 84
- [19] Huang L, Shabaev A, Lambrakos S G, Massa L 2013 *Vib. Spectrosc.* **64** 62
- [20] Wu Q, Zhu W, Xiao H 2013 *J. Mol. Model* **19** 4039
- [21] Wang W N, Li Y B, Yue W W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 0781 (in Chinese) [王卫宁, 李元波, 岳伟伟 2007 物理学报 **56** 0781]
- [22] Wang W N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7640 (in Chinese) [王卫宁 2009 物理学报 **58** 7640]
- [23] Nickel D V, Delaney S P, Bian H T, Zheng J R, Korter T M, Mittleman D M 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 2442
- [24] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M 2001 *J. Opt. Soc. Am. A: Opt. Image Sci. Vis.* **18** 1562
- [25] Allen F H, Kennard O 1993 *Chemical Design Automation News* **8** 1&31

# Terahertz spectrum and simulation of the phase transformation of FOX-7\*

Meng Zeng-Rui<sup>1)2)</sup> Zhang Wei-Bin<sup>1)3)†</sup> Du Yu<sup>1)3)</sup> Shang Li-Ping<sup>4)</sup> Deng Hu<sup>2)</sup>

1) (Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

2) (School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

3) (Terahertz Research Center, CAEP, Mianyang 621900, China)

4) (Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

( Received 10 October 2014; revised manuscript received 9 November 2014 )

## Abstract

1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) is a novel explosive of high energy and low sensibility. In order to study the effect of temperature changes on the molecular structural characteristics of the explosive, its absorption spectra in the frequency range of 0.2—2.5 THz at a constant rate of heating from 298 K to 393 K are detected by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). Results show that a number of characteristic absorption peaks with different intensities appear at 1.59—2.13 THz when the temperature is 298 K, while the absorption spectra change with the increase of temperature of the explosive sample; a new characteristic absorption peak located at 1.12 THz appears at 384 K, and its absorption peak intensity gradually increases, but disappears when the temperature drops to 298 K. The absorption spectra of FOX-7 molecular crystal at 298 and 393 K within the 0.2—2.5 THz region based on density functional theory (DFT) are also simulated by using Materials Studio 6.0 software in this article, and the simulated results agree well with the experimental data. In addition, the vibrational modes of the characteristic peaks of two kinds of crystalline in the experimental absorption spectra are analyzed and identified, showing that the formation of the characteristic absorption peaks is closely related to the molecular vibration, and the molecular structure may change under the influence of temperature, and the tautomeric polymorphism of the crystalline has different vibrational modes. This article indicates that the process of phase transformation of FOX-7 starts from 384 K, and this process is reversible; the characteristic absorption peak at 1.12 THz is composed of two kinds of vibrations (the swinging and torsional vibrations of the nitro and amido groups).

**Keywords:** FOX-7, phase transformation, terahertz time-domain, DFT

**PACS:** 33.20.Tp, 43.58.Kr, 83.10.Rs, 83.10.Tv

**DOI:** 10.7498/aps.64.073302

\* Project supported by the Terahertz Research Center, CAEP (Grant No. T2014-005-0103), and the National Defense Foundation of China (Grant No. Z202013T001).

† Corresponding author. E-mail: [weibinzhang1@163.com](mailto:weibinzhang1@163.com)