

TATB 晶体声子谱及比热容的第一性原理研究

蒋文灿 陈华 张伟斌

First-principles study of the phonon spectrum and heat capacity of TATB crystal

Jiang Wen-Can Chen Hua Zhang Wei-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 126301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.126301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下 γ' -Fe₄N 晶态合金的声子稳定性与磁性

Phonon stability and magnetism of γ' -Fe₄N crystalline state alloys at high pressure

物理学报.2015, 64(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156301>

高压下有序晶态合金 Fe₃Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常

Low energy phonon instabilities and magnetic abnormalities in ordered crystalline state alloys of Fe₃Pt at high pressure

物理学报.2015, 64(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146301>

高压下金属 Ba 的结构稳定性以及热动力学的第一原理研究

First principles investigations of the structural stability and thermal dynamical properties of metal Ba under high pressure

物理学报.2012, 61(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.146301>

TATB晶体声子谱及比热容的第一性原理研究*

蒋文灿¹⁾²⁾ 陈华¹⁾ 张伟斌^{1)†}

1)(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

2)(中国工程物理研究院研究生部, 绵阳 621900)

(2016年3月1日收到; 2016年4月5日收到修改稿)

利用第一性原理并结合vdW-DF2范德瓦耳斯力校正研究了TATB($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$)晶体声子谱及比热容. 采用冷冻声子法计算了TATB晶体声子谱和声子态密度, 发现在2.3 THz附近TATB声子态密度最大, 证实了太赫兹光谱实验观察到的2.22 THz附近的强吸收峰. 基于声子态密度研究了振动模式对比热容的贡献, 分析结果表明, 常温下0—27.5 THz频段振动模式贡献了比热容的93.7%. 同时比较了升温过程中振动模式对比热容的贡献, 指出TATB热分解的引发键是C—NO₂键断裂的可能性更大.

关键词: TATB, 声子谱, 比热容, 范德瓦耳斯力校正

PACS: 63.20.D-, 63.22.Np, 67.25.bd

DOI: 10.7498/aps.65.126301

1 引言

1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯(TATB, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$)是一种广泛应用的高性能单质钝感炸药, 其晶体及分子结构^[1]见图1. 作为美国能源部唯一批准的可单独用于核武器中的单质钝感炸药, 大量的研究工作集中于TATB炸药的电子结构^[2,3]、高压行为^[4,5]、爆轰过程^[6,7]及力学性能等^[8,9]方面, 但缺乏对其晶格动力学的研究, 因此与之密切相关的物理化学性质尚未得到深入理解, 包括TATB晶体特殊稳定性、热力学性质(如晶体比热)、输运性质(如热传导、声传播)和温度效应(如热膨胀)等^[10]. 声子谱是晶格动力学的基础, 可用于固体含能材料爆燃传播^[11]、冲击与非冲击起爆^[12–14]、初始热分解反应机理研究^[15], 因为这些过程伴随着热能的释放与转移, 而声子是热能释放转移的最初载体^[12].

晶格比热容(以下简称比热容)是研究上述过程重要的热力学参数, 表征了热能的流动情况, 可通过声子谱直接计算得到. 2013年, Kraczek和

Chung^[16]通过分子动力学计算了高能炸药黑索金(RDX)的声子谱和比热容并研究了初始热分解机理, 研究表明, 引起N—N键断裂的热能主要来源于直接路径, 而不是目前普遍接受的间接路径. 通过晶格振动传热并引起键断裂的方式称为直接路径^[17], 而通过低频分子振动(或称入口模)传热, 进而引起“多声子向上泵送”(multiphonon up-pumping)使热能其他振动中重新分配, 导致分子键断裂称为间接路径^[17]. 早期对间接路径已做了大量研究^[17–19], 但受到理论计算方法以及实验条件的限制, 并不能获得较高精度的声子谱以及晶格比热容.

随着理论水平的提高, 目前已能够通过密度泛函理论(DFT)^[20,21]并结合冷冻声子或者线性响应方案^[22]获得晶体完整的声子谱曲线进而用于晶格动力学研究^[23–27], 通过DFT或者DFT并结合范德瓦耳斯力作用计算含能材料声子谱以及热力学性质已有相关报道^[16,28–31], 但TATB声子谱及比热容仍缺乏相关研究. 由于DFT无法准确描述含能材料分子间相互作用^[32], Wu等^[29]以及Long和Chen^[30]的计算结果表明DFT结合范德瓦耳斯

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号: 2013A0302013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weibinzhang@caep.cn

力作用能够很好地预测HMX晶体体积和热力学性质. vdW-DF2是2010年由Lee等^[33]提出的范德瓦耳斯力校正方法, 相关研究表明^[3]这种修正方案能够很好地表征TATB晶体结构, 而本课题组也在前期工作中^[34]通过计算TATB状态方程以及振动光谱初步验证了此修正方案的可行性. 因此, 本文将进一步利用密度泛函理论并结合vdW-DF2方案计算TATB晶体声子谱, 利用声子态密度获得TATB晶体比热随温度变化曲线, 并基于声子谱分析声子对比热的贡献.

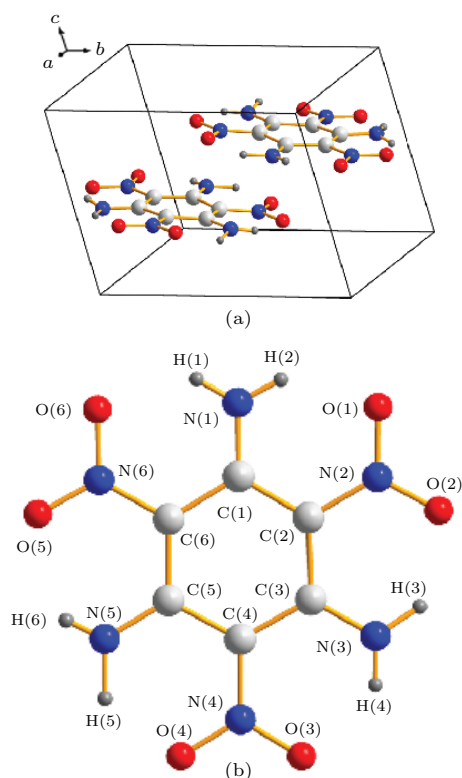


图1 (a) TATB晶体; (b) 分子结构

Fig. 1. (a) Crystal structure of TATB; (b) molecule structure of TATB.

2 计算方法

理论计算运用VASP软件进行^[35], 初始晶体结构参考Cady和Larson^[1]的X射线衍射(XRD)实验数据, 基于广义梯度近似(GGA)的投影缀加平面波(projector augmented wave, PAW)赝势, 引入vdW-DF2^[33]修正范德瓦耳斯力. 截断能设置为600 eV, k 点取为 $2 \times 2 \times 2$, 截断能和 k 点选择保证每个原子最大受力变化不超过0.01 eV/Å, 结构优化以及状态方程计算电子弛豫的标准为 1×10^{-6} eV/atom, 原子最大受力不超过1 meV/Å.

采用状态方程拟合得到TATB平衡晶胞体积并进行几何结构优化, 为进一步提高计算精度, 收敛标准提高到原子最大受力不超过0.1 meV/Å, 电子弛豫标准为 1×10^{-8} eV/atom. 建立 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞并利用冷冻声子法计算TATB晶体力常数矩阵, 共有384个原子, 力常数矩阵计算 k 点保持 $2 \times 2 \times 2$ 不变, 利用Phonopy软件^[36]对力常数矩阵进行对角化处理并获得声子谱曲线, 计算时波矢取值密度为 $20 \times 20 \times 20$, 积分路径为 $G(0\ 0\ 0) \rightarrow F(0\ 0.5\ 0) \rightarrow Q(0\ 0.5\ 0.5) \rightarrow Z(0\ 0\ 0.5) \rightarrow G(0\ 0\ 0) \rightarrow B(0.5\ 0\ 0)$.

3 计算结果与讨论

3.1 TATB晶体声子谱

3.1.1 TATB零压晶体结构

TATB零压晶体结构通过拟合三阶Birch-Murnaghan方程^[37]得到, 计算公式为

$$P(V) = \frac{3K_0}{2} \left[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left((V/V_0)^{-2/3} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

其中, $P(V)$ 是晶胞体积为 V 时体系的内部压力, K_0 和 K'_0 分别为零压等温体积模量及其一阶偏导, V_0 为平衡位置晶胞体积, 通过固定体积优化不同 V/V_0 下的晶胞参数与原子位置, 结合(1)式即可拟合出 K_0 , K'_0 和 V_0 . 在获得平衡晶胞体积 V_0 后, 即可通过固定体积优化获得零压晶体结构, 图2是根据三阶Birch-Murnaghan方程拟合出的TATB晶体等温状态方程曲线. 对比发现, 本文计算结果与Olinger和Candy^[38]以及Stevens等^[39]X射线衍射(XRD)实验结果符合较好.

在优化平衡晶胞体积获得平衡晶胞参数的基础上, 进一步计算了TATB晶体的密度及晶格能, 其中晶格能 E_{lat} 的计算公式为

$$E_{\text{lat}} = E_{\text{mol}} - \frac{1}{n} E_{\text{bulk}}, \quad (2)$$

上式中 E_{mol} 为单分子总能, E_{bulk} 为晶体每个单胞的总能, n 为单胞中分子数目. 表1列出了本文(vdW-DF2)计算TATB的晶胞参数、晶体密度以及晶格能结果. 分析数据发现, 本文计算的TATB晶胞参数和晶体密度与Cady和Larson^[1]的XRD

实验^[1]最大偏差不超过3%, 晶体密度与Cady和Larson^[1]实验数据十分接近, 偏差为0.16%, 晶格

能理论计算结果也与实验^[40]获得的升华焓数据符合很好.

表1 TATB 零压晶胞参数、晶体密度和晶格能理论计算与实验数据对比

Table 1. Computed and experimental lattice parameters, crystal density, lattice energy for TATB at zero-pressure.

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	E_{lat}/eV
Exp. ^[1]	9.010	9.028	6.812	108.590	91.820	119.970	1.938	1.740 ¹⁾
This work	9.140	9.160	6.780	107.180	94.040	119.990	1.935	1.890
DFT-D2 ^[3]	9.071	9.087	6.557	109.400	91.780	119.950	2.000	1.510
DFT-D3(BJ) ^[3]	9.065	9.081	6.762	108.720	91.920	119.980	1.932	1.530
vdW-DF2 ^[3]	9.104	9.127	6.720	107.820	93.260	119.960	1.925	1.910
vdw-DF2-C09 ^[3]	9.039	9.057	6.591	109.300	91.630	119.950	2.000	1.370
MD ^[41]	9.160	9.210	6.660	106.290	95.920	120.140	1.923	1.790 ²⁾
ReaxFF-lg ^[42]	9.150	8.960	6.288					
DFT-D2 ^[43]	8.976	9.075	6.381	108.900	91.900	119.900	2.070	

注: 1) Rosen 等^[40] 升华焓实测值; 2) 金钊等^[41] 升华焓理论计算值.

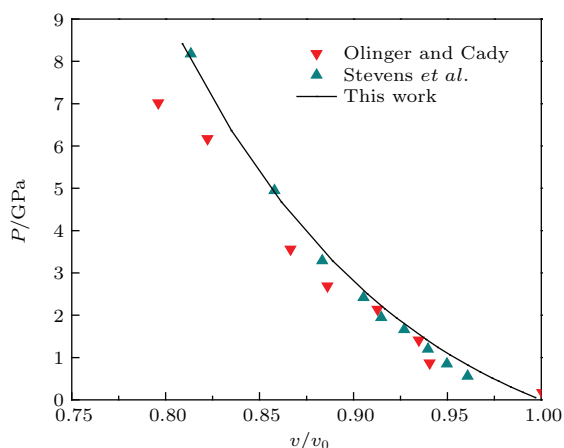


图2 本文(vdW-DF2)计算TATB晶体状态方程与Olinger和Cady^[38]以及Stevens等^[39]实验数据对比

Fig. 2. Comparison of Equation of state for TATB determined by Olinger and Cady^[38], Stevens *et al.*^[39] and this work (vdW-DF2) fitted to the Birch-Murnaghan equation of state.

3.1.2 TATB 晶体声子谱

TATB 晶体声子谱的计算结果见图3, 分析发现, 三条声学支中有两条在布里渊区中心点附近出现了虚频, 最大虚频为0.71 THz. 需要指出的是, 虚频现象同样存在于Long和Chen^[30]对高性能炸药奥克托金(HMX)声子谱计算结果(α -HMX为1.59 THz, β -HMX为2.13 THz), Cui等^[31]对 β -HMX声子谱计算(3.00 THz), 以及Velizhanin

等^[28]对极猛炸药太恩(PETN)声子谱计算结果(约0.6 THz)中, 虚频可能由小曲率势中的几何优化导致^[30], 减小虚频可采用更大的超胞、提高原子受力精度以及采用增减位移法.

根据群论相关知识^[44], TATB晶体每个单胞中含有48个原子, 因此共有144种振动模式, 除去三个声学模, 含有72种拉曼活性振动模和69种红外活性振动模. 因为目前缺乏TATB晶体声子谱实验数据, 且红外光谱实验能够观察到TATB晶体的振动峰很少^[45], 而拉曼光谱实验能够给出更多的振动峰. 由于拉曼光谱实验仅能观察到G点(即布里渊区中心点)附近拉曼活性振动模的振动频率, 因此本文提取了声子谱G点的拉曼活性振动频率并与现有拉曼光谱实验^[46]测得的振动峰和Liu等^[47]密度泛函理论(DFT)计算得到的振动频率进行对比(见表2). 分析发现, 在288—1549 cm^{-1} 之间(即8.64—46.47 THz), 本文采用DFT并结合vdW-DF方法计算结果与实验数据以及Liu等^[47]的结果符合较好, 但在3325—3439 cm^{-1} 之间(即99.75—103.17 THz), 理论计算结果与实验数据最大偏差达到136 cm^{-1} (4.08 THz), 较大偏差同样出现在Liu等^[47]DFT计算结果中, 原因可能与理论计算方法本身有关.

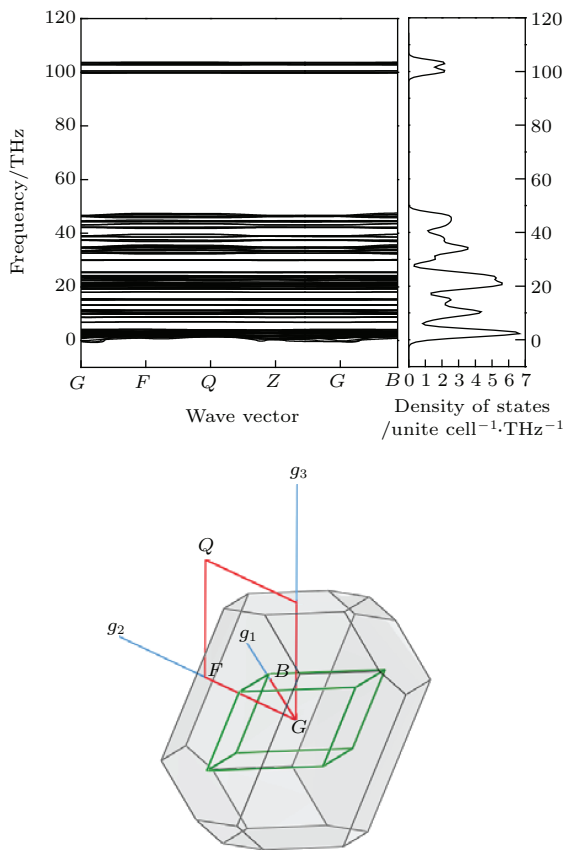


图3 TATB 晶体声子谱和声子态密度以及声子谱计算对应的积分路径
Fig. 3. Phonon spectrum and total phonon density of states of TATB crystal and the corresponding integration path.

分析声子态密度发现(见图3), TATB 晶体中振动模式主要出现在0—50.1 THz和 96.6—106.7 THz 频段, 50.1—96.6 THz 频段最大 声子态密度为0.002 unite cell⁻¹·THz⁻¹, 表明振动 模式出现的概率极小. 贾传强等^[48] 太赫兹光谱 实验发现 TATB 在 2.22 THz 附近出现了很强的吸收 峰, 但理论计算分子振动光谱却并未发现, 本文声 子态计算结果表明在 2.3 THz 处 TATB 声子态密度 最大, 证实了 2.22 THz 处太赫兹光谱实验结果. 另 外, 根据声子谱计算了 TATB 晶体中不同类型原子 对振动态密度的贡献, 结果见图4. 分析发现, 在 振动频率超过 47.8 THz 后, 氧原子对振动态密度 的贡献接近零(低于 0.007 unite cell⁻¹·THz⁻¹), 而 其他原子对振动态密度的贡献相对更多, 表明在 振动频率为 47.8—50.1 THz 之间, 振动模式主要与 苯环骨架振动(C—C)和氨基振动(NH₂) 相关. 在 96.6—106.7 THz 频段, 氢原子振动概率较大, 氮原 子出现一定概率振动, 氧原子和碳原子并未振动, 表明在 96.6—106.7 THz 主要以氨基(NH₂) 中氢原 子振动为主.

表2 TATB 晶体部分拉曼活性振动频率与拉曼实验数 据^[46] 以及 Liu 等^[47] 理论计算结果对比
Table 2. Part of Raman active vibrational frequencies in TATB crystal compared with experiment^[46] and Liu *et al.*^[47].

Mode	This work /cm ⁻¹	Liu <i>et al.</i> ^[47] /cm ⁻¹	Exp. ^[46] /cm ⁻¹	Symmetries
Q27	288	292	296	E'
Q30	289	295	297	E'
Q32	331	312	332	E''
Q33	332	318	334	E''
Q36	359	370	369	E'
Q38	362	371	371	E'
Q42	382	391	391	A ₂ '
Q44	440	436	445	E'
Q46	441	438	449	E'
Q50	518	520	524	E'
Q64	680	704	704	E'
Q65	696	708	705	E'
Q88	846	870	871	E'
Q89	851	874	875	E'
Q91	996	1026	1028	E'
Q94	1001	1032	1031	E'
Q105	1154	1215	1215	E'
Q107	1162	1219	1219	E'
Q109	1244	1320	1312	E'
Q111	1250	1327	1318	E'
Q119	1407	1446	1447	E'
Q127	1542	1575	1566	A ₁ '
Q129	1548	1586	1593	E'
Q130	1549	1596	1601	E'
Q134	3325	3313	3204	E'
Q138	3351	3334	3213	A ₁ '
Q142	3439	3436	3303	E'

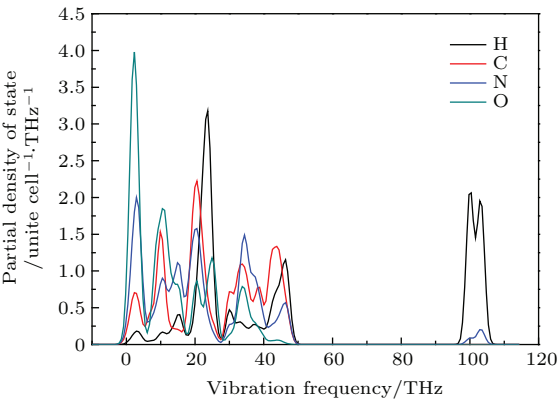


图4 TATB 晶体各类原子对振动态密度的贡献
Fig. 4. Contributions of each kind of atoms to the phonon density of states in TATB at 0 K.

3.2 TATB 晶体比热容

利用声子态密度计算了 TATB 晶体比热容随温度变化曲线, 由于 TATB 晶体熔化温度在 604 K 左右, 因此温度范围设定为 0—600 K, 计算结果见图 5. 由于到目前为止缺乏高温 TATB 晶体比热数据, 这里仅与 1976 年 Olinger 和 Cady [38] 在 293 K 测量的实验值 (495.7 J/(mol·K) [38]) 进行对比, 与从图 5 中提取 293 K 时的比热值 511.5 J/(mol·K) 符合, 两者偏差为 3.19%.

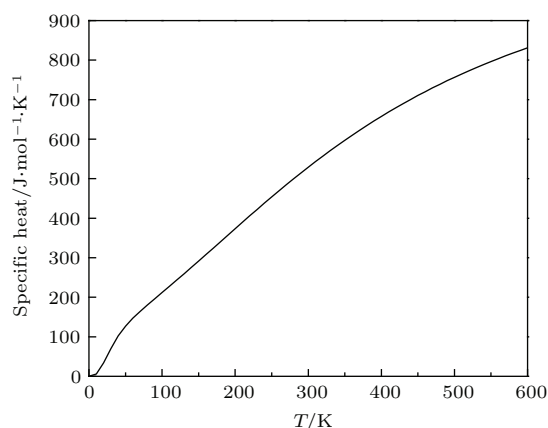


图 5 不同温度下 TATB 晶体比热容理论计算结果

Fig. 5. Specific heat of TATB crystal at different temperatures.

为了研究振动模式对比热容的贡献, 首先进行了频段划分, 这里仅就涉及的相关概念进行简单介绍 [12,14,18,49]. 首先引入刚性分子近似, 假定分子晶体的振动模式可以分成外振动 (Hill 和 Dlott [49] 以及 Kraczk 和 Chung [16] 称为 “lattice phonons”) 和内振动, 外振动的振动频率低于 ω_c , 而内振动的振动频率高于 ω_c . 一般将 $\omega_c—2\omega_c$ 之间的振动模式称为入口模, 也称低频分子振动, 但一定条件下可将 $2\omega_c$ 提高到能量阈值, 由于引起分子键断裂的振动模式通常出现在 30—60 THz 频段, 因此入口模也可定义为在 $\omega_c—30$ THz 之间的振动模式. 入口模数量即统计在 $\omega_c—2\omega_c$ 之间的振动模式数目, 入口模数量是研究冲击起爆能量转移过程的重要参数: 外界能量转移到 30—60 THz 频段分子内振动模式并引起分子键断裂. 另外有研究表明入口模数量还与炸药的感度相关 [50,51]. 由于冲击起爆的能量转移过程还需考虑热传导和声子寿命, 我们将在后续工作中开展进一步研究, 本文仅统计了入口模数目并与已有研究进行初步对比. ω_c 的选取原则一般以声子带随布里渊区变化梯度, 即 $\nabla_k \omega_{kj}$ 来衡

量, 一般而言内振动的 $\nabla_k \omega_{kj}$ 接近于零, 而外振动的 $\nabla_k \omega_{kj}$ 不可忽略且会导致声子带重叠, 因此 ω_c 一般选取第一个明显的声子带带隙处的振动频率.

结合声子谱和声子态密度发现, 第一个明显的声子带带隙出现在 6.1 THz 处, 因此将 0—6.1 THz 视为外振动区. 将 6.1—106.7 THz 定义为内振动区, 其中, 6.1—12.2 THz ($\omega_c—2\omega_c$) 之间的振动模式为入口模, 这里定义为内振动 A 区. Ye 等 [50] 假定 TATB 的 ω_c 为 200 cm^{-1} (即 6.0 THz) 并根据拉曼和红外光谱实验统计了 200—700 cm^{-1} (即 6.0—21.0 THz) 之间的入口模数量, 本文依据声子谱获得的 ω_c 为 6.1 THz, 与 Ye 等 [50] 接近, 为了便于比较, 根据声子态密度统计了 6.0—21.0 THz 的入口模数量. 表 3 总结了本文及其他理论统计结果, 通过对比发现, 本文获得的 6.0—15 THz 范围入口模数量明显多于 Ye 等 [50] 利用 B3LYP/6-31G(d) 方法对 TATB 分子的计算结果, 但低于 Ge 等 [51] 利用 B3P86/6-31g(d,p) 方法得出口模数量. 6.0—21.0 THz 范围总的入口模数量与 Ye 等 [50] 结果相近, 6.0—15.0 THz 较 Ye 等 [50] 得到更多入口模数量的原因可能是 TATB 晶体中振动受到了分子间相互作用的扰动. 将 12.2—27.5 THz 定义为内振动 B 区. TATB 声子谱在 27.5 THz 出现了明显的声子带分裂, 因此将 27.5—50.1 THz 定义为内振动 C 区.

表 3 声子谱统计得到的 6.0—21.0 THz 频段入口模数量与其他理论结果对比

Table 3. Number of doorway modes compared with other calculated results in the frequency range of 6.0—21.0 THz.

	Doorway region		
	6.0—15.0 THz	6.0—18.0 THz	6.0—21.0 THz
This work	25	29	42
Ye <i>et al.</i> [50]	11	23	41
Ge <i>et al.</i> [51]	47	56	79

同时对 300 K 时不同频段振动模式对比热容的贡献进行了分析 (见图 6), 发现外振动区振动模式贡献的比热容为 192.0 J/(mol·K), 内振动 A 区振动模式贡献的比热容为 113.0 J/(mol·K), 内振动 B 区振动模式贡献的比热容为 183.6 J/(mol·K), 内振动 C 区振动模式贡献的比热容为 33.1 J/(mol·K), 50.1—106.7 THz 振动模式贡献的比热容为

0.002 J/(mol·K), 因此可忽略不计. 外振动区、内振动 A 区和内振动 B 区振动模式总的比热容贡献比例为 93.7%, 表明对 TATB 晶体比热容贡献最大的振动模式频段为 0—27.5 THz, 而引起分子键断裂的内振动 C 区对比热容贡献较小, 因此推测冲击起爆或非冲击起爆过程中, 能量转移引起的分子键断裂可能经历了“多声子向上泵送”过程.

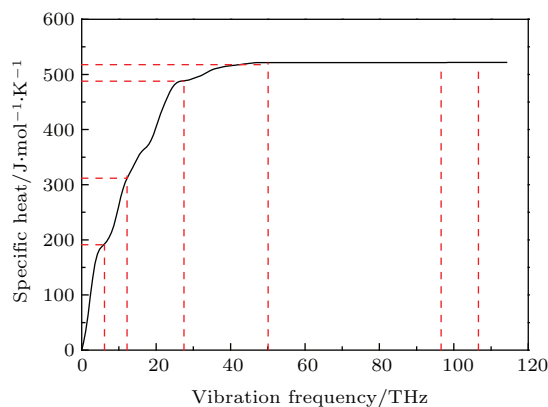


图6 300 K 不同频率所有振动模式对比热容的贡献, 图中虚线之间对应的频段分别为 0—6.1 THz (外振动区), 6.1—12.2 THz (内振动 A 区), 12.2—27.5 THz (内振动 B 区), 27.5—50.1 THz (内振动 C 区), 50.1—96.6 THz 和 96.6—106.7 THz

Fig. 6. Cumulative contributions of vibration modes to the specific heat. The dotted line corresponding frequency of 0–6.1 THz (external vibration), 6.1–12.2 THz (internal vibration A), 12.2–27.5 THz (internal vibration B), 27.5–50.1 THz (internal vibration C), 50.1–96.6 THz and 96.6–106.7 THz.

在温度升高过程中声子数目将会发生变化, 假定在达到热平衡过程时声子呈单调变化且没有波动(即谐振近似^[52]), 计算了升温过程中各频段的振动模式对比热容的贡献比例(以下分别简称为外振动区比例、内振动 A 区比例、内振动 B 区比例和内振动 C 区比例), 计算结果见图 7. 可见随着温度增加, 外振动区比例明显减小, 内振动 A 区和内振动 B 区比例变化并不明显, 内振动 C 区比例明显增大, 内振动 C 区的振动模式主要与热分解分子键断裂相关, 因此随着温度进一步升高, 内振动 C 区比例将进一步提高, 与此同时随着“多声子向上泵送”过程的完成, 外界能量将在内振动 C 区进一步累积并引发分子的键断裂.

为了进一步探究 TATB 分子键的断裂方式, 计算了 300—600 K 升温过程中在 27.5—50.1 THz 频段各类原子振动模式对比热容的贡献比例, 计算结果见图 8. 分析可知 300—600 K 温度范围此频段

各类原子的振动模式对比热容的贡献比例由高到低排序依次为碳原子、氮原子、氢原子和氧原子, 其中碳原子和氮原子所占比例明显高于氧原子, 表明在温度升高过程中热能会更多地转移到碳原子和氮原子上.

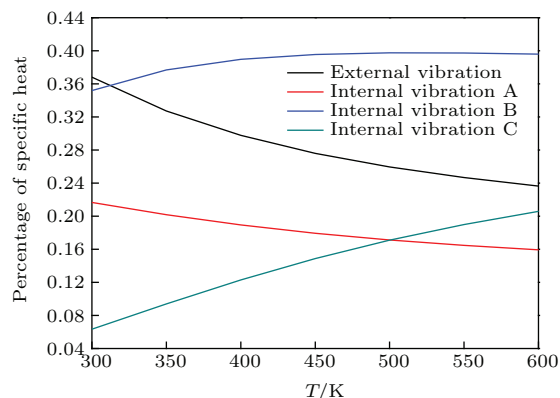


图7 温度升高过程各振动频段对比热容的贡献比例
Fig. 7. Temperature-dependent percentage of specific heat from designated ranges of the frequency spectrum.

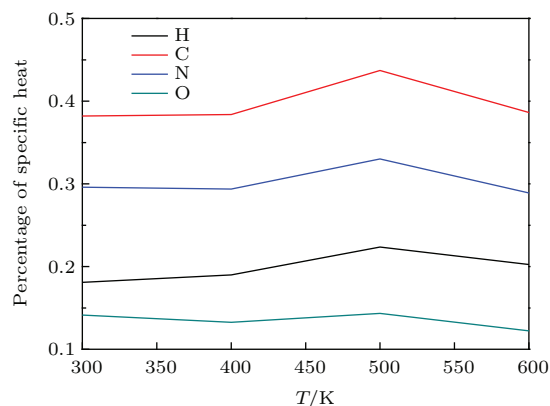


图8 温升过程 27.5—50.1 THz 频段各类原子的振动模式对比热容的贡献比例
Fig. 8. Temperature-dependent specific heat contributions from different atomic vibration in the range of 27.5—50.1 THz.

集居数是反映键相对强弱的重要参数, 姬广富^[2]在 B3LYP/6-31G** 水平下计算了 TATB 分子中各化学键的集居数, 计算结果表明 C—NH₂, C—C 和 C—NH₂ 键的集居数高于 C—NO₂, 表明 C—NO₂ 键上电子分布较少, 键相对较弱, 因此可能为热解引发键. 本文根据平衡晶胞参数计算了 TATB 晶体中各键的集居数, 结果见表 4. 研究表明, 与碳原子形成的所有键中(不考虑相邻层作用), C—N(NO₂) 键的集居数明显低于 C—N(NH₂) 和 C—C 键, 又因为 27.5—50.1 THz 频段碳原子和

氮原子所占比热较大, 表明 TATB 热分解过程中 C—N(NO₂) 键断裂的可能性更大. 另外需要注意的是, 尽管氢原子和氮原子对比热贡献低于碳原

子, 但 N—H 键的集居数是所有化学键中最低的, 因此近期 Wu 等^[54]提出的加压过程 TATB 分子热分解为氢转移方式也是可能存在的.

表 4 TATB 晶体中化学键的集居数
Table 4. Bond population in TATB crystal.

Bond	C—N(NO ₂)	C—N(NH ₂)	C—C	N—H	N—O
Population	0.83	1.00	1.01	0.65	0.67

4 结 论

本文基于密度泛函理论并结合 vdW-DF2 范德瓦耳斯力校正方案研究了 TATB 晶体声子谱及比热容. 采用半经验状态方程拟合了 TATB 晶体状态方程并获得了零压平衡晶胞参数、晶体密度和晶格能, 通过冷冻声子法计算了 TATB 晶体声子谱以及比热容, 理论计算结果与现有实验数据符合较好, 表明 vdW-DF2 校正方案能够较好地表征 TATB 晶体结构与性质. 对声子谱研究发现, TATB 晶体最大声子态密度的振动频率为 2.3 THz, 证实了 2.22 THz 处太赫兹光谱实验观察到的强吸收峰. 基于声子态密度计算了 TATB 晶体中入口模数量并且研究了振动模式对比热容的贡献. 研究发现, 常温下 0—27.5 THz 频段振动模式对比热容的贡献占总比热的 93.7%. 随着温度升高, 外振动区振动模式对比热容的贡献比例明显减小, 而 27.5—50.1 THz 频段内振动区对比热容的贡献比例明显增加. 分析 27.5—50.1 THz 频段各类原子的振动模式对比热容的贡献比例发现, 碳原子和氮原子的振动模式对比热容贡献更大. 分析 TATB 晶体中各键的集居数发现, C—N(NO₂) 是与碳原子形成的化学键中集居数最低的键, 结合原子的振动模式对比热容的贡献表明, TATB 热分解的引发键很有可能是 C—NO₂ 键的断裂.

参考文献

- [1] Cady H H, Larson A C 1965 *Acta Crystallogr.* **18** 485
- [2] Ji G F 2002 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [姬广富 2002 博士学位论文 (南京: 南京理工大学)]
- [3] Fedorov I A, Zhuravlev Y N 2014 *Chem. Phys.* **436** 1
- [4] Liu H 2006 *Ph. D. Dissertation* (Shichuan: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [刘红 2006 博士学位论文 (四川: 西南交通大学)]

- [5] Ojeda O U, Çağın T 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 12085
- [6] Gorshkov M, Grebenkin K, Zherebtsov A, Zaikin V, Slobodenyukov V, Tkachev O 2007 *Combust. Explo. Shock* **43** 78
- [7] Bourasseau E, Maillet J B, Desbiens N, Stoltz G 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 10729
- [8] Xiao J J, Huang Y C, Hu Y J, Xiao H M 2005 *Sci. China Ser. B Chem.* **48** 504
- [9] Budzevich M M, Landerville A C, Conroy M W, Lin Y, Oleynik I I, White C T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113524
- [10] Dove M T 1993 *Introduction to Lattice Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press) pp1–2
- [11] Burnham A K, Weese R K, Wemhoff A P, Maienschein J L 2007 *J. Therm. Anal. Calorim.* **89** 407
- [12] Dlott D D 2011 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 575
- [13] Tarver C 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 4845
- [14] Dlott D D 2003 *J. Theor. Comput. Chem.* **13** 125
- [15] Henson B F, Smilowitz L B 2010 *Shock Wave Science and Technology Reference Library* Berlin Heidelberg 2010 pp45–128
- [16] Kraccek B, Chung P W 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 074505
- [17] Coffey C, Toton E 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 949
- [18] Dlott D, Fayer M D 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 3798
- [19] Tokmakoff A, Fayer M, Dlott D D 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1901
- [20] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [21] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [22] Baroni S, Gironcoli S D, Corso A D, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [23] Li X X, Tao X M, Chen H M, Ouyang Y F, Du Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 366
- [24] Feng S K, Li S M, Fu H Z 2014 *Chin. Phys. B* **23** 420
- [25] Yu Y, Chen C L, Zhao G D, Zhao X L, Zhu X H 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 100
- [26] Zhang X J, Chen C L, Feng F L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 520
- [27] Pu C Y, Ye X T, Jiang H L, Zhang F W, Lu Z W, He J B, Zhou D W 2015 *Chin. Phys. B* **3** 275
- [28] Velizhanin K A, Kilina S, Sewell T D, Piryatinski A 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 13252
- [29] Wu Z, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 204509
- [30] Long Y, Chen J 2014 *Philos. Mag.* **94** 2656
- [31] Cui H L, Ji G F, Chen X R, Zhu W H, Zhao F, Wen Y, Wei D Q 2009 *J. Phys. Chem. A* **114** 1082

- [32] Sorescu D C, Rice B M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6734
- [33] Lee K, Murray É D, Kong L, Lundqvist B I, Langreth D C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 081101
- [34] Jiang W C, Chen H, Zhang W B 2016 *Chin. J. Energ. Mater.* (in Chinese) [蒋文灿, 陈华, 张伟斌 2016 含能材料] (in press)
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [36] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [37] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [38] Olinger B W, Cady H H 1976 *Conference: 6. Symposium on Detonation* San Diego, California, August 24–27, 1976 p224
- [39] Stevens L L, Velisavljevic N, Hooks D E, Dattelbaum D M 2008 *Propell. Explos. Pyrot.* **33** 286
- [40] Rosen J M, Dickinson C 1969 *J. Chem. Eng. Data* **14** 120
- [41] Jin Z, Liu J, Wang L L, Cao F L, Sun H 2014 *Acta Phys.-Chem. Sin.* **30** 654 (in Chinese) [金钊, 刘建, 王丽莉, 曹风雷, 孙淮 2014 物理化学学报 **30** 654]
- [42] Liu L, Liu Y, Zybin S V, Sun H, Goddard III W A 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 11016
- [43] Valenzano L, Slough W J, Perger W 2012 *Shock Compression of Condensed Matter-2011: Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter* Chicago, Illinois, June 26–July 1, 2011 pp1191–1194
- [44] Xu W T 1999 *Group Theory and Its Applications in Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) pp218–221 (in Chinese) [徐婉棠 1999 群论及其在固体物理中的应用 (北京: 高等教育出版社第 218—221 页)]
- [45] Pravica M, Yulga B, Liu Z, Tschauner O 2007 *Phys. Rev. B* **76** 64102
- [46] Mcgrane S, Shreve A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5834
- [47] Liu H, Zhao J, Ji G, Wei D, Gong Z 2006 *Phys. Lett. A* **358** 63
- [48] Jia C Q, Song T, Liu X Y, Zhang Z W, Jiang G 2013 *Chin. J. Energ. Mater.* **21** 434 (in Chinese) [贾传强, 宋涛, 刘晓亚, 张振伟, 蒋刚 2013 含能材料 **21** 434]
- [49] Hill J R, Dlott D D 1989 *J. Chem. Phys.* **89** 830
- [50] Ye S, Tonokura K, Koshi M 2003 *Combust. Flame* **132** 240
- [51] Ge S H, Cheng X L, Wu L S, Yang X D 2007 *J. Mol. Struct.* **809** 55
- [52] Huang K, Han R Q 1966 *Solid States Physics* (Beijing: People's Education Press) pp79–82 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1966 固体物理学 (北京: 人民教育出版社) 第 79—82 页]
- [53] Xiao H M, Fan J F, Gu Z M, Dong H S 1998 *Chem. Phys.* **226** 15
- [54] Wu Q, Chen H, Xiong G, Zhu W, Xiao H 2015 *J. Phys. Chem. C* **29** 16500

First-principles study of the phonon spectrum and heat capacity of TATB crystal^{*}

Jiang Wen-Can¹⁾²⁾ Chen Hua¹⁾ Zhang Wei-Bin^{1)†}

1) (Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 1 March 2016; revised manuscript received 5 April 2016)

Abstract

The widely used energetic material 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) is an extremely powerful explosive and known for its extraordinary insensitivity to external stimuli (i.e., shock, friction, impact). TATB crystal exhibits graphitic-like sheets with significant inter- and intra-molecular hydrogen bondings within each layer and weak van der Waals (vdW) interactions between layers. Although TATB has been extensively studied both theoretically and experimentally, a fully understanding of its unique detonation phenomenon at a microscopic level is still lacking. Before establishing the exact pathway through which the initial energy is transferred, a fundamental knowledge of both the lattice vibrations (phonons) and molecule internal vibrations must be gained at the first step. Recently, it has been demonstrated that density functional theory (DFT) is inadequate in treating conventional energetic materials, within which dispersion interactions appear to be major contributors to the binding forces. In the present work, phonon spectrum and specific heat of TATB crystal are calculated in the framework of DFT with vdW-DF2 correction, which has been validated in our previous studies of the equation of state, structure and vibration property of TATB crystal under pressures in a range of 0–8.5 GPa. Structure optimization is preformed at zero-pressure, followed by calculating the equation of state, crystal density and lattice energy. The computed results are found to fit well with the experimental and other theoretical values. Frozen phonon method is used to calculate the phonon spectrum and phonon density of states. We find that the phonon density of states reaches its maximum at a vibration frequency of 2.3 THz, which is in good agreement with the strong absorption peak at 2.22 THz observed by THz spectroscopy. The assignment of several Raman active vibrations of TATB above 7.5 THz is given, and a comparison with other published results is also made in this study. Furthermore, the contributions of different phonon vibration modes to the specific heat are derived from the phonon density of states. The number of “doorway” modes (i.e., the low frequency molecular vibrations that is critical to detonation initiation) of TATB in a range of 6.0–21.0 THz is estimated based on the phonon density of states. It is shown that the phonon modes in a range of 0–27.5 THz would contribute 93.7% of the total specific heat at room temperature. By combining a Mulliken population analysis of TATB with the relative contribution of phonon vibration modes to the specific heat at 300–600 K, we conclude that C—NO₂ bond might be the trigger bond of TATB during thermolysis.

Keywords: TATB, phonon spectrum, specific heat, van der Waals correction

PACS: 63.20.D-, 63.22.Np, 67.25.bd

DOI: 10.7498/aps.65.126301

^{*} Project supported by the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013A0302013).

[†] Corresponding author. E-mail: weibinzhang@caep.cn