

黑索金的非弹性中子散射及第一性原理计算

刘本琼 宋建明 张伟斌 罗伟 王燕 夏元华 宗和厚 高国防 孙光爱

Inelastic neutron scattering and *ab initio* studies of cyclotrimethylenetrinitramine

Liu Ben-Qiong Song Jian-Ming Zhang Wei-Bin Luo Wei Wang Yan Xia Yuan-Hua Zong He-Hou Gao Guo-Fang Sun Guang-Ai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 047802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.047802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 晶态合金的声子稳定性与磁性

Phonon stability and magnetism of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 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 Fe<sub>3</sub>Pt 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 Fe<sub>3</sub>Pt at high pressure

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

轮烯衍生物电子结构及三阶非线性光学性质的理论研究

Electronic structures and second hyperpolarizabilities of annulenes derivatives

物理学报.2015, 64(12): 127801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127801>

## 黑索金的非弹性中子散射及第一性原理计算\*

刘本琼<sup>1)</sup> 宋建明<sup>1)</sup> 张伟斌<sup>2)</sup> 罗伟<sup>1)</sup> 王燕<sup>1)</sup> 夏元华<sup>1)</sup>  
宗和厚<sup>2)</sup> 高国防<sup>2)</sup> 孙光爱<sup>1)†</sup>

1) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 中子物理学重点实验室, 绵阳 621900)

2) (中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

(2015年9月2日收到; 2015年11月29日收到修改稿)

黑索金(环三亚甲基三硝胺, RDX,  $C_3H_6O_6N_6$ )是一种非常重要的次级炸药, 因其高能量密度及对外界刺激的低感度而具有广泛的军事和工业应用. 为了能在生产、运输、存储以及使用中对其行为进行有效控制, 人们对它的化学性质、力学性质, 尤其是起爆进行了大量的研究. 炸药的起爆是一个非常复杂的过程, 其中最主要的问题之一就是能量是如何从连续介质尺度的刺激转移到原子尺度引起吸热分解的. 根据冲击波致爆的非平衡态 Zel'dovich-von Neumann-Doering 模型, 声子作为最初的热载体在整个过程中起着非常重要的作用. 实验上, 非弹性中子散射技术是研究晶体中原子和分子运动动力学的有力手段, 尤其是对于包含了大部分声子晶格模式的低频区域来说极具优势. 利用非弹性中子散射技术测得了 RDX 在  $10\text{--}104\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动谱, 结合固态量子化学计算, 对所测的 12 个振动模式进行指认. 研究结果有助于人们对起爆详细机理的认识.

**关键词:** 黑索金, 非弹性中子散射, 声子模式, 入口模式

**PACS:** 78.70.Nx, 63.20.-e, 78.30.Jw

**DOI:** 10.7498/aps.65.047802

## 1 引言

人类对于爆炸现象的认识已上千年, 然而, 若要从微观和力学的角度出发来理解起爆 (initiation, 导致爆炸的初期效应) 过程仍面临困难. 之所以很难确定起爆的特定路径, 问题的复杂性就在于人们不能用完全不同的时间和长度尺度将最初的冲击波导致的激发与随后爆震波中分子的分解区分开来. 鉴于爆炸最终导致分子的分解, 冲击波的能量势必会传播到分子的内部自由度. 至于冲击波的机械能是通过振动亦或是电子的路径传播到分子激发的, 目前仍然颇具争议. 根据爆震波的非平衡态 Zel'dovich-von Neumann-Doering 模型, 当冲击波开始在晶体中传播时, 过量的热能和机械能首先转移到声子晶格模式. 这些声子模式被激发, 并在约 1 ps 的时间内迅速达到平衡, 声子准温度达好几万

度. 紧接着, 声子晶格模式与最低频率振动模式 (入口模式, doorway modes) 发生非谐耦合, 使得能量向上传播到分子中的更高频振动模式, 最终导致化学键的断裂. Dlott 和 Fayer<sup>[1]</sup> 以及 Tokmakoff 等<sup>[2]</sup> 将该过程叫做“多声子向上抽运”(multiphonon up-pumping) 过程. 对于冲击波引起的振动激发, 确定晶格与分子振动非谐性是至关重要的. 然而, 在彻底弄清晶格模式与内振动模式之间的非谐耦合机制, 并将其应用于爆炸理论之前, 必须先从实验上确定次级炸药的静态振动性质, 即对其晶格及内振动模式有基本而确切的了解. 本文利用非弹性中子散射 (inelastic neutron scattering, INS) 技术研究含能材料黑索金 (环三亚甲基三硝胺, RDX) 的振动特性, 它是一种非常重要的高能猛炸药, 主要作为高聚物粘结炸药 (PBX)、传爆药和固体推进剂配方中的氧化剂或固体填料, 在军事和工业领域具有

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11305150) 和中国工程物理研究院科技发展基金 (批准号: 2013A0302013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [guangaisun\\_80@163.com](mailto:guangaisun_80@163.com)

很广泛的应用。

振动谱被广泛用于研究含能材料的结构信息和动力学相互作用. 研究分子振动的通常方法是光学技术, 如红外<sup>[3]</sup>和拉曼谱仪. 从概念上说, INS技术与拉曼散射类似, 通过测量辐照能量的变化来反映材料中的激发. 两者最主要的区别在于中子直接与样品中的核而非电子发生相互作用. 这种相互作用依赖于核作用力, 因而与样品中含有的特定核素密切相关. 表1列出了氢、碳、氮、氧四种元素的中子散射截面及散射长度. 氢原子的散射比其他原子核的散射要强很多, 因此在含氢样品中测得的信号主要来源于氢的贡献. INS技术是探测材料低频振动模式的极有力手段, 原因之一在于中子的能量与分子振动激发相当, 因此在一个非弹性事件中的能量变化比很大. 鉴于热中子的波长与分子中的核间距相当, 中子散射并不受选择定则的限制, 即原则上对于INS技术而言, 所有的振动都是可测的. 对于复杂分子而言, 中子振动谱在晶格模式区域最具有效性, 因为对于这些模式, 分子更像是统一体一样运动, 其情形类似于单原子晶体中的原子. 因此, 低频区域的振动谱尤为重要, 因其包含了大部分的晶格模式(分子间振动), 且低频的分子内振动对晶格中的杂质或者分子构象中的变化比高频振动更为敏感<sup>[4]</sup>. 在实验上, 利用INS技术测量低频振动区域(低于 $300\text{ cm}^{-1}$ )较容易; 而红外和拉曼谱仪则相对较难, 由于仪器的原因, 截止波数一般在 $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , 即使该区域可被测量, 在红外或拉曼谱中也会存在一些天平动和平动模式非常微弱的情况<sup>[5]</sup>.

表1 中子散射截面与散射长度

Table 1. Neutron scattering cross sections and scattering lengths.

元素	相干截面 (barns)	相干散射长度 (fermis, fm)	非相干截面 (barns)	吸收截面 (barns)
氢	1.8	-3.74	80.3	0.33
碳	5.6	6.64	0.001	0.005
氮	11.0	9.36	0.5	1.9
氧	4.2	5.80	0.001	0.0002

单位:  $1\text{ fm}=10^{-13}\text{ cm}$ ,  $1\text{ barn}=10^{-24}\text{ cm}^2$

关于RDX的分子和晶格振动性质, 人们做了大量的理论<sup>[6]</sup>和实验研究. 例如, Miao等<sup>[7]</sup>基于密度泛函理论计算了压强对 $\alpha$ -RDX的振动谱以及分子几何学的影响. Kraczek和Chung<sup>[8]</sup>进行了晶

格动力学计算, 研究了 $\alpha$ -RDX中到底是晶格声子(频率低于截止频率 $\omega_c = 119\text{ cm}^{-1}$ , 包含了分子的平动和天平动, 以及可忽略的分子键变形)还是内声子(频率高于振动谱中的第一条能隙 $\omega_c$ , 主要由分子的内振动组成, 以及可忽略的分子平动和天平动)主导N—N键的热激发, 结果表明晶格声子贡献了更多的能量. 在实验方面, Stevens等<sup>[9]</sup>所在的研究小组测得了室温下RDX在 $5\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外谱<sup>[10]</sup>, 并将奥克托金(环四亚甲基四硝胺, HMX)与RDX红外谱进行了比较, 对一些共有的振动性质及其与起爆之间可能存在的关联做了分析. Rey-Lafon等<sup>[11]</sup>测得了RDX在 $10\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外谱和拉曼谱, 其中5个较高的频带被指认为是内振动、硝基官能团的扭转以及环的面外弯曲振动. 此外, 研究该区域内出现的晶格振动还能为晶体中分子间作用力以及内聚能提供有用的信息. 他们的结果表明, 单胞中分子间存在较强的相互作用. 最近, Ciezak和Trevino<sup>[12]</sup>利用美国国家标准技术研究院的一台过滤分析中子谱仪(FANS)测量了RDX的INS谱, 并发现了4个可能的“入口模式”, 这些模式的基频贡献都来自硝基官能团的旋转, 为分子分解时N—N键是最初断裂的键提供了依据.

本文利用INS技术对RDX在 $10\text{--}104\text{ cm}^{-1}$ 范围内的振动谱进行了测量, 结合固态量子化学计算, 对所观测到的12个振动模式进行了指认, 并预测在 $100\text{--}148\text{ cm}^{-1}$ 区域或许存在多个可能的“入口模式”, 这些模式被认为是初始冲击波的能量从含能材料的外部自由度传到分子的外部自由度之间的桥梁.

## 2 实验

RDX的INS实验在中国绵阳研究堆(CMRR)的冷中子三轴谱仪“鲲鹏”(如图1所示)上完成. 对于INS, 三轴谱仪是最通用又实用的谱仪, 人们通过精确可控的方式几乎可以探测到能量空间和动量空间中的任意坐标. 冷中子三轴谱仪主要由单色器、样品台、分析器和探测器组成. 样品台可绕单色器旋转, 分析器可绕样品台旋转, 探测器可绕分析器旋转. 中子源发射出的连续中子能谱通过单色器之后变为单一能量的入射中子(波矢 $\mathbf{k}_i$ ), 经样品散射之后, 利用分析器分析散射中子能量(波矢 $\mathbf{k}_f$ ),

在中子散射过程中遵循能量守恒定律

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2) \quad (1)$$

以及动量守恒定律

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f), \quad (2)$$

其中,  $m_n$  是中子质量,  $\mathbf{Q}$  为散射矢量. 在中子散射实验中, 最基本的量是每秒钟沿  $(\theta, \phi)$  方向入射到立体角  $d\Omega$  以内, 终态能量在  $E'$  到  $E' + dE'$  之间的散射中子数目除以入射中子通量, 即双微分散射截面,  $d^2\sigma/(d\Omega d\omega)$ , 其与动力学结构因子  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  成正比:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} N \left( \frac{\sigma}{4\pi} S(\mathbf{Q}, \omega) \right) d\Omega d\omega, \quad (3)$$

其中  $\sigma$  是散射截面. 动力学结构因子含有样品的结构以及动力学方面的信息, 可以分为两部分: 一是相干部分,  $S_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, \omega)$ , 源于原子运动的自关联和互关联; 另一部分是非相干部分,  $S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ , 主要描述单原子运动. 在 RDX 体系中, 来自氢原子的非相干中子散射是主要的散射过程, 因此可以做如下近似:

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) \approx N_{\text{H}} b_{\text{inc,H}}^2 S_{\text{H}}(\mathbf{Q}, \omega). \quad (4)$$



图1 冷中子三轴谱仪“鲲鹏”

Fig. 1. The cold triple-axis spectrometer KUNPENG.

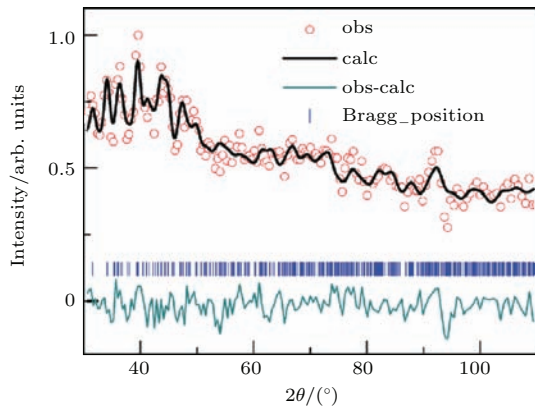


图2 常温下 RDX 的中子衍射谱

Fig. 2. Neutron diffraction patterns of RDX at room temperature.

实验样品为 50 g 左右的 RDX 晶体的精细粉末, 置于纯铝样品盒中. RDX 粉末由中国工程物理研究院化工材料研究所制备, 实验前一直存放在干燥箱中. 在进行 INS 实验之前, 先进行了 RDX 的中子衍射实验, 测量结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 中子衍射实验图谱与理论图谱符合较好. 在接下来的 INS 测量过程中, 样品盒放置在闭循环氦制冷机内, 温度保持在  $T = 10$  K, 固定出射能量  $E_f = 5$  meV 以及散射角度  $2\theta_S = 60^\circ$  和  $2\theta_S = 118^\circ$ , 转动单色器改变入射能量进行扫描.

### 3 测量结果与分析

RDX 存在三种晶形,  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$ . 常温常压下, RDX 的晶体结构已通过 X 射线衍射实验<sup>[13]</sup> 和中子衍射实验<sup>[14]</sup> 确定.  $\alpha$ -RDX 为正交结构, 属于  $Pbca$  空间群, 每个晶胞中有 8 个分子, 如图 3 所示. 分子中的 3 个硝基官能团不等效, 其中两个位于轴心方向上, 另一个位于赤道上, 整体形成一个环椅构象. 其晶体结构的复杂性使得晶格模式的详细指认变得非常困难. Haycraft 等<sup>[10]</sup> 发现, 一些具有不同对称性的光学声子的能量非常相近, 在它们的指认误差范围 ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ) 以内. 类似地, Rey-Lafon 等<sup>[11]</sup> 也报道了简并的光学声子. 他们进行简并指认的原因尚不清楚, 而本次实验测量和数据也不能提供相关证据. 值得注意的是, 在  $\beta$ -HMX 的拉曼散射研究中, 研究人员也发现了意外简并的光学声子. 若是这种意外简并现象在其他硝铵基含能材料中也存在的话, 那么在声子-声子耦合中, 简并性或许对理解起爆的振动机制是非常有意义的.

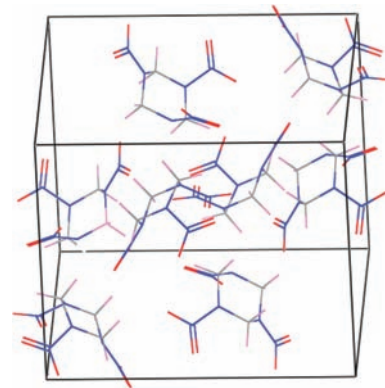


图3 RDX 的晶格结构 (其中, 红色, 氧; 蓝色, 氮; 灰色, 碳; 粉色, 氢)

Fig. 3. Crystal structure of RDX. Legend: oxygen, red; nitrogen, blue; carbon, gray; hydrogen, pink.

实验测得的RDX INS谱如图4和图5所示,一共观测到了9个晶格振动模式,3个内振动模式.此外,利用DMol<sup>3</sup>模块开展固态量子化学计算,分别利用广义梯度近似下的BLYP和BP泛函,并选用包含d, p轨道极化泛函的“dnp”双数值基组.实验及理论计算的振动频率及模式的指认归纳于表2中.

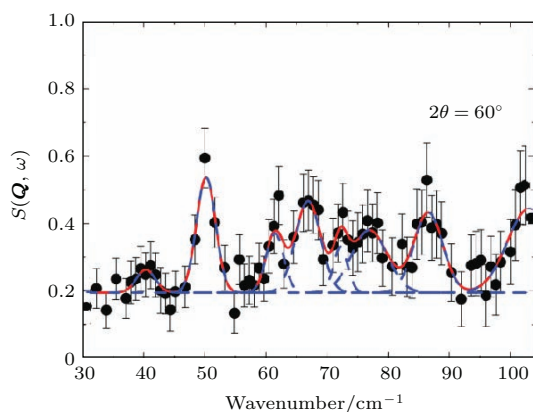


图4 RDX的低频INS谱( $T=10\text{ K}$ ,  $2\theta_S = 60^\circ$ )

Fig. 4. The low frequency INS spectrum of RDX ( $T = 10\text{ K}$ ,  $2\theta_S = 60^\circ$ ).

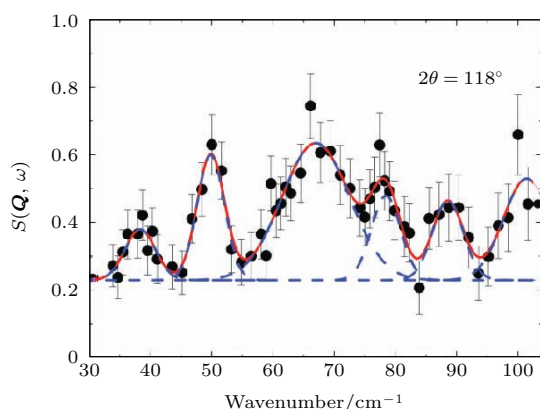


图5 RDX的低频INS谱( $T = 10\text{ K}$ ,  $2\theta_S = 118^\circ$ )

Fig. 5. The low frequency INS spectrum of RDX ( $T = 10\text{ K}$ ,  $2\theta_S = 118^\circ$ ).

分子晶体的晶格振动源于分子的平移和旋转运动,因此晶格振动常被认为是平移振动和转动振动,其中转动振动又常被叫做天平动.一般来说,与分子内振动相比,晶格振动发生在较低的频率,这是因为分子间作用力比原子间作用力要小得多.根据图4和图5,可以看到一个很宽的声音带上的振动模式.在声音带的边缘是一个非常清晰的峰,位于 $38.3\text{ cm}^{-1}$ 附近,它与位于 $40.3\text{ cm}^{-1}$ 的振动模式被指认为天平动.位于 $50.2\text{ cm}^{-1}$ 的模式具有很强的振动强度,也被指认为天平动,这与Rey-Lafon等<sup>[11]</sup>, Owens和Iqbal<sup>[15]</sup>,以及Dreger和Cupta<sup>[16]</sup>

的RDX拉曼光谱分析结果一致;但是关于该振动模式的精确指认也存在争议, Ciezak和Trevino<sup>[12]</sup>开展了RDX的INS实验,在能量转移为 $50\text{ cm}^{-1}$ 处观测到一个勉强可分辨的尖峰,并认为该振动模式归因于轴心的硝基官能团的面外摇摆,对称性指认为 $A'$ .

关于 $61.5\text{ cm}^{-1}$ 的振动模式,已有的实验研究<sup>[10,11,15,16]</sup>较为一致地将其指认为平动. Ciezak和Trevino<sup>[12]</sup>将其指认为 $33\text{ cm}^{-1}$ 晶格模式的第一泛频.然而,无论是Ciezak等的INS实验,还是本文实验均未能观测到位于 $33\text{ cm}^{-1}$ 的晶格模式.在 $67.0\text{ cm}^{-1}$ 观测到很强的INS特征,也被指认为晶格振动,但Ciezak等将其归因于轴向 $\text{NO}_2$ 的面外摇摆.位于 $72.2$ 和 $76.9\text{ cm}^{-1}$ 的振动模式被指认为平动,与文献<sup>[10, 11, 16]</sup>的分析结果一致.在Ciezak和Trevino<sup>[12]</sup>的INS测量中,由于信噪比的原因,在 $70\text{--}75\text{ cm}^{-1}$ 范围内并没有观测到明显的振动峰,只能粗略地认为以 $74\text{ cm}^{-1}$ 为中心的位置存在振动跃迁,并将其指认为轴心 $\text{NO}_2$ 的面外摇摆.本文实验中观测到位于 $78.5\text{ cm}^{-1}$ 附近的强烈的振动强度,可能是晶格模式,这与Boutin等<sup>[4]</sup>的INS实验观测到位于 $80\text{ cm}^{-1}$ 的晶格模式相一致,但Ciezak等则认为位于 $79\text{ cm}^{-1}$ 的模式是硝基官能团的旋转.位于 $86.6, 88.6, 101.4\text{ cm}^{-1}$ 的3个模式均为内振动模式,与Haycraft等<sup>[10]</sup>、Rey-Lafon等<sup>[11]</sup>的分析一致.位于 $103\text{ cm}^{-1}$ 的振动模式应该是晶格模式,这一指认与Owens和Iqbal<sup>[15]</sup>的拉曼散射实验中关于 $102\text{ cm}^{-1}$ 的晶格模式指认相一致.

根据文献<sup>[12]</sup>,位于 $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 区域的振动模式尤为重要,主要是因为“入口模式”位于这一范围内.所谓的“入口模式”,是源于声子晶格模式与基频振动的组频,被认为仅发生在由最低能量晶格模式的第一泛频到最高能量晶格模式的第一泛频之间的这一能量范围内. Rey-Lafon等<sup>[11]</sup>观测到声子能量范围是在 $20\text{--}74\text{ cm}^{-1}$ ,即“入口模式”的所在范围应该是 $40\text{--}148\text{ cm}^{-1}$ .在 $100\text{--}148\text{ cm}^{-1}$ 这一范围内, Ciezak和Trevino<sup>[12]</sup>一共观测到了4个振动,分别是 $101, 133, 140$ 和 $145\text{ cm}^{-1}$ ,并认为这4个模式的基频部分都含有硝基官能团的转动.根据Luty等<sup>[17]</sup>的研究,硝基官能团以N—N键裂开的方式发生离解,这一步在化学分解中至关重要,即在爆炸时最先断裂的键正是将硝基官能团与周围分子连接在一起的N—N键.

表2 RDX的振动模式(单位:  $\text{cm}^{-1}$ )  
Table 2. Vibrational modes of RDX ( $\text{cm}^{-1}$ ).

INS	BLYP/dnp	BP/dnp	文献 [11]	文献 [15]	文献 [10]	文献 [16]	INS [12]	INS [4]	指认
38.3	—	38.57	37	—	37.4	38	—	35	晶格模式
40.3	41.58	40.42	—	—	40.0	—	—	—	晶格模式
50.2	51.95	50.17	51	50.3	49.6	51	48	—	晶格模式
61.5	61.66	62.25	60	59.2	59.5	60	63	—	晶格模式
67.0	66.3	65.74	68	68	—	69	—	—	晶格模式
72.2	73.52	71.71	70	71.5	71.9	72	—	—	晶格模式
76.9	77.27	77.13	74	—	73	76	—	—	晶格模式
78.5	81.6	81.27	76	—	—	—	—	80	晶格模式
86.6	85.56	85.51	86	—	87.1	—	86	—	$\text{NO}_2$ 面外摇摆振动
88.6	88.66	86.7	90	—	90	90.0	—	—	$\text{NO}_2$ 面外摇摆振动
101.4	99.59	100.05	104	—	105.6	—	—	—	$\text{NO}_2$ 面内摇摆振动
103	104.45	102.62	—	102	—	—	—	—	晶格模式

注: “—”表示未被观测到.

本文实验中, 由于谱仪自身能量转移范围的限制, 在该区域只能观测到2个振动模式, 分别位于101.4和103  $\text{cm}^{-1}$ . Ciezak 等认为101  $\text{cm}^{-1}$ 的振动是22  $\text{cm}^{-1}$ 晶格模式与79  $\text{cm}^{-1}$ 基频振动的组频, 但事实上在他们的实验中并未观测到低于48  $\text{cm}^{-1}$ 的晶格模式, 且位于79  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动模式到底是硝基官能团的旋转还是晶格模式也存在争议. 在指认基频时, 除了观察到频带的强度较强, 还要考虑该振动是否能够通过其他已观测频带的频率之和、积、差得到. 在本文INS实验中, 已观测到位于40.3  $\text{cm}^{-1}$ 处的晶格模式, 所以位于78.5  $\text{cm}^{-1}$ 的振动更有可能是40.3  $\text{cm}^{-1}$ 晶格模式的第一泛频, 这种指认与Boutin等<sup>[4]</sup>的结果一致. 实验观测到的泛频一般要低于理论计算值, 这与振动量子数增大时的振动能级间距非谐收缩是一致的<sup>[10]</sup>. 因此, 我们认为目前还不能给出101.3  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动模式是“入口模式”这一定论. 另外, 根据“入口模式”的定义, 它是源于晶格模式与基频振动的组频, 因此在100—148  $\text{cm}^{-1}$ 范围内, 我们可以根据现有的实验结果做出一些预测, 即在该范围内可能存在8个“入口模式”: 124.9, 126.9, 128.9, 136.8, 138.8, 139.7, 141.7以及148.1  $\text{cm}^{-1}$ , 分别是晶格模式38.3, 40.3, 50.2, 61.5  $\text{cm}^{-1}$ 与基频振动86.6, 88.6, 101.4  $\text{cm}^{-1}$ 的组频. 值得注意的是, 位于126.9, 128.9, 138.8, 139.7和148.1  $\text{cm}^{-1}$ 的

5个振动模式在拉曼实验中<sup>[10]</sup>均已被观测到, 分别对应于127.0, 129.0, 138.9, 139.9以及148.2  $\text{cm}^{-1}$ . 此外, Rey-Lafon 等<sup>[11]</sup>观测到位于139.7  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动模式(140  $\text{cm}^{-1}$ ); Dreger 等<sup>[16]</sup>也观测到位于148.1  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动模式(149  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 4 结 论

结合固态密度泛函方法, 对RDX的低温INS谱进行了分析. 在低频区域(10—104  $\text{cm}^{-1}$ )共指认了9个晶格模式和3个内振动模式. 这些振动模式的精确指认对于寻找“入口模式”起着非常关键的作用. 尽管受谱仪能量转移范围的限制, 未能探测到104—148  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的振动谱, 但根据现有结果可以预测在该范围内可能存在8个“入口模式”, 分别为晶格模式38.3, 40.3, 50.2, 61.5  $\text{cm}^{-1}$ 与内振动模式86.6, 88.6, 101.4  $\text{cm}^{-1}$ 的组频, 并且位于126.9, 128.9, 138.8, 139.7和148.1  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动模式均已被拉曼实验所测得. 所有这些“入口模式”的基频振动部分都含有一个或者多个硝基官能团的摇摆振动, 从实验角度上支持在分解过程中最先断裂的键是N—N键这一理论.

此外, 压强以及温度加载情况下的振动频率测量可以为分子晶体中的结合力提供更多的信息. 例如, 通过高压测量可以确定模式格林艾森系数 $\gamma$ , 这对理解模式的非谐性尤为重要. 实际上, 有机晶

体的模式格林艾森标度关系,  $\Delta\nu/\nu = -\gamma\Delta V/V$  是否适用于 RDX 有待验证. 而且, 研究晶格动力学随晶格压缩以及升温的变化情况或能为分子层面上理解放热反应是如何开始的提供一些线索. 外振动模式的频率受温度的影响, 主要因素包含两方面: 一是单胞的体积随温度而变化, 即所谓的“内禀依赖性”; 二是声子占据数随温度的变化, 这是由于模式势能的非谐性导致模式的频移而引起的, 即所谓的“外来依赖性”. 在获悉材料的热膨胀系数和压缩率之后, 研究外振动模式随压强和温度的变化情况, 可以明确地将内禀和外来贡献区分开来. 接下来将进一步开展相关工作.

感谢美国华盛顿州立大学冲击物理研究所的 Zbigniew Dreger 博士提供重要文献 [11].

## 参考文献

- [1] Dlott D D, Fayer M D 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 3798
- [2] Tokmakoff A, Fayer M D, Dlott D D 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1901
- [3] Sun J, Bousquet D, Forbert H, Marx D 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 114508
- [4] Boutin H P, Prask H J, Trevino S 1966 *Study of Low Frequency Molecular Motions in Explosives by Slow Neutron Inelastic Scattering* (Dover: Picatinny Arsenal Dover NJ Feltman Research Labs)
- [5] Mitchell P C H, Parker S F, Ramirez-Cuesta A J, Tomkinson J 2005 *Vibrational Spectroscopy with Neutrons* (Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.) p4
- [6] 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]
- [7] Miao M S, Dreger Z A, Winey J M, Gupta Y M 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12228
- [8] Kraczek B, Chung P W 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 074505
- [9] Stevens L L, Haycraft J J, Eckhardt C J 2005 *Cryst. Growth Des.* **5** 2060
- [10] Haycraft J J, Stevens L L, Eckhardt C J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 053508
- [11] Rey-Lafon M, Trinquocoste C, Cavagnat R, Forel M T 1971 *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **68** 1573
- [12] Ciezak J A, Trevino S F 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5149
- [13] McCrone W 1950 *Anal. Chem.* **22** 954
- [14] Choi C S, Prince E 1972 *Acta Crystallogr. B* **28** 57
- [15] Owens F J, Iqbal Z 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 4242
- [16] Dreger Z A, Gupta Y M 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3893
- [17] Luty T, Orden P, Eckhardt C J 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 1775

# Inelastic neutron scattering and *ab initio* studies of cyclotrimethylenetrinitramine\*

Liu Ben-Qiong<sup>1)</sup> Song Jian-Ming<sup>1)</sup> Zhang Wei-Bin<sup>2)</sup> Luo Wei<sup>1)</sup>  
Wang Yan<sup>1)</sup> Xia Yuan-Hua<sup>1)</sup> Zong He-Hou<sup>2)</sup> Gao Guo-Fang<sup>2)</sup>  
Sun Guang-Ai<sup>1)</sup>†

1) (Key Laboratory of Neutron Physics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

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

( Received 2 September 2015; revised manuscript received 29 November 2015 )

## Abstract

As an important secondary explosive, cyclotrimethylenetrinitramine (RDX,  $C_3H_6O_6N_6$ ) is extensively used in military and industrial applications due to its high energy density and low sensitivity to external stimulations. Considerable attention has been devoted to the study of the detonation initiation, with particular interest in the mechanism by which energy is transferred from a shock wave to the internal molecular vibrations so as to begin endothermic decomposition. During the whole process, phonons as the primary carriers of heat may play an important role. Experimentally, inelastic neutron scattering (INS) technique provides a means of studying the dynamics of motions of atoms and molecules in the crystal, especially in the low frequency region which contains most phonon lattice modes. In this work, neutron diffraction pattern of polycrystalline RDX under ambient condition has been measured and compared with the calculated results, showing reasonable agreement and thus confirming the structure of RDX. Subsequently, the vibrational INS spectrum of RDX has been measured at  $T = 10$  K over the region of  $10\text{--}104\text{ cm}^{-1}$  by using cold neutron triple-axis spectrometer. On the basis of the solid-state density functional calculations with the generalized gradient approximation (BLYP and BP functionals), it is possible to perform normal-mode analysis, which agrees with previous assignments. A total of 9 phonon lattice modes and 3 internal vibrations have been identified. Eight possible “doorway modes” may be predicted in the energy range between  $100$  and  $148\text{ cm}^{-1}$ , which arise from the combinations of phonon lattice modes  $38.3, 40.3, 50.2, 61.5\text{ cm}^{-1}$  and fundamental vibrations  $86.6, 88.6, 101.4\text{ cm}^{-1}$ . The doorway modes are the proposed bridge by which the energy of initial shockwave can pass from the external degrees of freedom into those of the molecule. It is shown that all of these eight modes have fundamental vibrational components that consist of nitro-group deformation vibrations. This point is of particular importance and supports the theory that the initial bond broken in detonation is the N—N bond. This work may shed light on the mechanism of detonation initiation from a microscopic viewpoint.

**Keywords:** cyclotrimethylenetrinitramine, inelastic neutron scattering, lattice modes, doorway modes

**PACS:** 78.70.Nx, 63.20.-e, 78.30.Jw

**DOI:** 10.7498/aps.65.047802

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11305150) and the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013A0302013).

† Corresponding author. E-mail: [guangaisun\\_80@163.com](mailto:guangaisun_80@163.com)