

几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究

赵嘉琳 程开 于雪克 赵纪军 苏艳

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state

Zhao Jia-Lin Cheng Kai Yu Xue-Ke Zhao Ji-Jun Su Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 203301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210670

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210670>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

Br₂分子在360-610 nm的光解离动力学研究

Photodissociation dynamics of Br₂ in wavelength range of 360–610 nm

物理学报. 2017, 66(19): 193301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.193301>

基于原子轨道基的实时密度泛函理论:方法及应用

Real-time time dependent density functional theory with numerical atomic orbital basis set: methodology and applications

物理学报. 2018, 67(12): 120201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180487>

经式8-羟基喹啉铝的光谱与激发性质密度泛函

Density functional theory calculation of spectrum and excitation properties of mer-Alq₃

物理学报. 2020, 69(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191453>

HD⁺分子的强场光解离动力学及其量子调控的理论研究

Theoretical study of dissociation dynamics of HD⁺ and its quantum control with an intense laser field

物理学报. 2019, 68(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190400>

几种典型含能材料光激发解离的 含时密度泛函理论研究*

赵嘉琳¹⁾ 程开^{2)†} 于雪克¹⁾ 赵纪军¹⁾ 苏艳^{1)‡}

1) (大连理工大学, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2021年4月9日收到; 2021年6月11日收到修改稿)

硝基类炸药作为主要的含能材料在极端条件下引爆可释放巨大能量, 深入研究硝基类炸药光激发后的载流子动力学过程, 将有助于揭示含能材料复杂的超快爆轰物理机制. 本文利用含时密度泛函理论和分子动力学计算方法, 研究了典型的硝基类炸药, 包括硝基甲烷 (NM)、环三亚甲基三硝胺 (RDX) 和三氨基三硝基苯 (TATB) 分子的光激发解离过程, 观察了含能分子瞬时的结构变化和分子能级随时间的演化过程. 结果显示, 含能分子在 200 fs 范围内发生解离, 激发载流子的能量通过电声耦合以热能的形式传输给原子, 从而导致 C—H, N—H 或 N—N 化学键的断裂, 从甲基、亚甲基或氨基中解离出的氢原子会与近邻的硝基形成新的基团. 在这一过程中, 激发电子和空穴附近的能级也随着时间演化发生明显变化, 表明电子耦合也在解离过程中发挥了作用. 我们的研究加深了含能材料激发态结构弛豫和激发能级演化的认识, 并对光诱导反应及含能材料激光点火初始步骤提供了新的理解.

关键词: 硝基类炸药, 含时密度泛函, 激发载流子, 光解离

PACS: 33.80.Gj, 71.10.Li, 82.20.Gk

DOI: 10.7498/aps.70.20210670

1 引言

含能材料 (EMs) 是一种储有大量化学能的有机化合物, 可在光、电、热、机械撞击、冲击波等外界加载条件下释放巨大能量^[1–3]. 其中, 激光起爆因受环境干扰小且安全高效, 成为现阶段解决高能低感炸药起爆的重要方式^[4–6], 在军事、航空、航天等领域具有重要的应用. 激光起爆主要利用单色激光源引发含能材料反应, 该过程伴随着一系列复杂的超快物理化学过程, 如电子跃迁、能量转移、基团的瞬态转变及化学键断裂等^[3,7–10], 通常在 ps 甚

至 fs 时间尺度内发生. 实验工作者通常使用时间分辨技术结合飞行时间质谱 (TOFMS)^[11], 激光诱导荧光光谱 (LIF)^[12]、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)^[13] 等手段研究含能材料的超快瞬时起爆过程.

目前, 广泛应用的含能材料主要是硝基类炸药. 硝基的 π 反键轨道是一个未被占据的低能轨道, 含能分子在受激发时电子主要被激发到该轨道上, 因此, 硝基会显著影响含能分子的光致解离过程. 硝基甲烷 (NM) 作为一种低感度的爆轰剂, 是研究常规炸药起爆和后续化学反应机理的理想体系^[14]. 在纳秒紫外光的诱导下, NM 分子硝基上的激发电子触发 NM 炸药的分解, 并引起一系列的

* 国家自然科学基金 (批准号: 12004303)、国防基础科研科学挑战专题 (批准号: TZ2016001) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: DUT20ZD207) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chengkai_xiyou@163.com

‡ 通信作者. E-mail: su.yan@dlut.edu.cn

链式反应^[15–18]. 有证据表明, NM 分子在光热等外界条件诱导下引发爆炸的链式反应第一步是 C–N 共价键断裂, 并形成含有不成对电子的硝基自由基中间态^[5]. 环三亚甲基三硝胺 (RDX) 作为炸药和燃料有着广泛的应用^[3,19], Gares 等^[20] 利用深紫外共振拉曼光谱测量了 RDX 在 229 nm 激光下光解后的产物, 观察到 N–NO₂ 谱带强度的降低以及硝酸根离子 (NO₃⁻) 的形成, 并认为 N–NO₂ 键断裂为激光诱导的主要解离途径; Tang 等^[21] 利用激光电离质量分析装置观测了 RDX 在 266 nm 激光诱导下的解离途径, 也提出了 N–NO₂ 键断裂为 RDX 光解离的主要步骤. 三胺基三硝基苯 (TATB) 是典型的单质高能钝感炸药, 也是一种光敏材料, 能在光照下出现颜色变化, 其原因是 TATB 表面不同自由基的形成^[22–24]. Glascoe 等^[25] 采用超快时间分辨和稳态傅里叶变换红外光谱技术在 532 nm 光脉冲下对 TATB 及其产物进行了检测, 发现在常压下的光诱导分解产物主要为 HCN 和 CO₂, 而在 8 GPa 下光诱导分解产物主要为 H₂O 和 CO₂.

综上, 利用激光诱导和光谱测量的方法对含能材料光诱导后的产物进行测定, 提出了多种可能的分解机制, 但起爆过程中涉及到的与激发态有关的瞬态过程, 如电子激发后的结构和能量变化等一系列超快过程没有给出清晰的物理图像, 这主要是源于含能材料的分解过程极其复杂, 且受时空分辨和光电探测能力的限制以及实验测量的高危险性, 许多现象和细节仍然在实验上无法直接获得.

从头算分子动力学和含时密度泛函理论相结合的方法是一种可靠的激发态计算方法^[26–28], 该方法可有效研究激发载流子传输, 激发态原子结构弛豫和能级演化等^[29]. 例如, 基于含时密度泛函的 Surface hopping 方法, Polyak 等^[30] 对 1,3-环己二烯分子的光解离过程进行了模拟, 发现该分子在激发后的首选反应路径为碳环上连接两个亚甲基的 C–C 键的断裂, 证明了分子解离的驱动力来源于 C–C 键伸缩振动所产生的动能, 整个激发态寿命为 89 ± 9 fs; 基于含时密度泛函的 Ehrenfest 方法, Kolesov 等^[31] 发现偶氮二异丁腈分子在光激发下可分裂成自旋相反的一对异丁腈自由基和一个氮分子, 与实验上通过紫外光激发观测到的解离产物相同, 证明了该方法可有效模拟有机分子的光解过程; 另外, 基于含时密度泛函理论下的透热激发态分子动力学方法, Nelson 等^[32] 模拟了光学活性

材料二乙烯基苯分子光诱导下的结构演化过程, 发现电子密度的重新分布导致了分子的键长发生周期变化, 且在室温 (300 K) 下分子的扭转角在 250 fs 内从 24°减小到 14°, 而在低温 (10 K) 下分子的扭转角在 10 ps 内从 22°减小到 4°. 因此, 我们将含时密度泛函理论用于含能材料体系的激发态研究, 以期获得含能分子受激后的几何结构和能量变化等一系列超快过程的微观物理图像. 本文中, 我们选取硝基甲烷 (NM)、环三亚甲基三硝胺 (RDX) 和三氨基三硝基苯 (TATB) 三种典型含能分子为模型体系, 通过研究含能分子激发态结构弛豫过程中化学键变化和分子能级轨道的演化规律, 阐明激发态原子弛豫的动态过程和内在机理, 并揭示含能分子光解离的超快物理过程^[33,34].

2 计算方法

首先, 采用 SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)^[26,35,36] 软件包对含能分子进行基态结构优化, 获得分子基态时的电荷密度和轨道分布. 计算过程采用 $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ 的晶胞, 电子交换关联函数采用广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Bruke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[37], 为了描述分子间的范德瓦耳斯相互作用, 计算中加入了 DFT-D3 色散修正^[38], 波函数通过一组双极 ζ 轨道的局域基组构造, 计算中使用的截断能为 100 Ry, 并在 Γ 点处进行布里渊区积分. 其次, 基于含时密度泛函理论, 采用孟胜等^[39] 开发的 TDAP (time dependent *ab initio* package) 软件包进行透热分子动力学模拟, 研究三种硝基类炸药 NM, RDX, TATB 分子的激发态弛豫过程. 为了考虑初始温度的影响, 我们通过分子动力学模拟将 NM, RDX, TATB 分子预热到 300 K, 这一过程使用的原子构型为各分子的基态构型; 随后, 选用 NVE 微正则系综模拟含能分子中光激发载流子的能量弛豫过程, 离子实的运动描述采用 Ehrenfest 近似, 时间步长设置为 0.024 fs.

3 结果与讨论

3.1 NM, RDX, TATB 分子的基态几何结构与电子性质

首先, 我们通过结构优化给出了 0 K 下 NM,

RDX, TATB 分子的基态构型, 如图 1 所示. 表 1 也列出了这几种含能分子的详细键长, 并同实验值进行了对比. 总体来说, 计算所得键长与实验测量值误差小于 8%, 表明我们的计算方法能够很好地描述含能分子的基态构型. 但需要强调的是, 实验中主要是对含能材料分子晶体进行测量, 而本文则

是针对含能分子进行模拟.

图 2 为含能分子基态的轨道能级排布, 以及最高占据态轨道 (HOMO) 与最低非占据态轨道 (LUMO) 的电荷密度分布图. 根据 DFT 计算, NM, RDX 和 TATB 分子 HOMO 与 LUMO 之间的能隙分别为 3.06 eV, 3.27 eV 和 2.62 eV, 与之前的

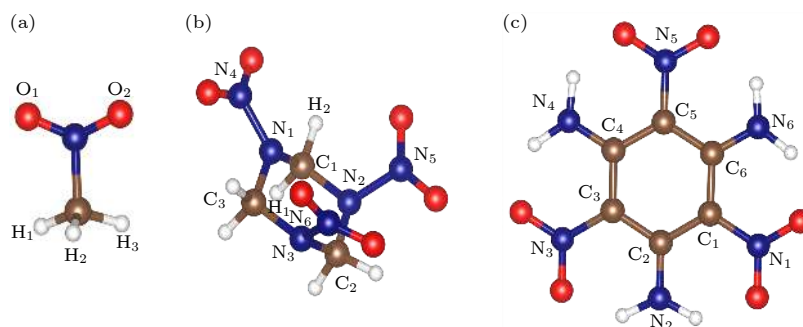


图 1 基态含能分子结构示意图 (a) 硝基甲烷 (NM); (b) 环三亚甲基三硝胺 (RDX); (c) 三氨基三硝基苯 (TATB); 其中蓝色为 N 原子, 红色为 O 原子, 棕色为 C 原子, 白色为 H 原子

Fig. 1. Structure diagrams of (a) nitromethane (NM); (b) cyclotrimethylenetrinitramine (RDX); (c) triaminotrinitrobenzene (TATB) at ground state. Blue ball is N atom, red ball is O atom, brown ball is C atom, and white ball is H atom.

表 1 三种含能分子基态的键长信息
Table 1. Bond lengths of energetic molecules at ground state.

NM		C-N	C-H ₁	C-H ₂	C-H ₃	N-O ₁	N-O ₂
Length/Å	This work	1.547	1.096	1.099	1.099	1.148	1.157
	Exp. ^[40]	1.481	1.093	1.092	1.092	1.223	1.224
RDX		C-N	N ₁ -N ₂	N ₃ -N ₄	N ₅ -N ₆	C ₁ -H ₁	C ₁ -H ₂
Length/Å	This work	1.443	1.443	1.471	1.472	1.182	1.183
	Exp. ^[41]	1.464	1.351	1.352	1.398	1.085	1.087
TATB		C-C	C-N _{nitro}	C-N _{amino}	N-O	N-H	O...H
Length/Å	This work	1.425	1.436	1.318	1.216	1.021	1.646
	Exp. ^[42]	1.441	1.442	1.316	1.243	0.925	1.780

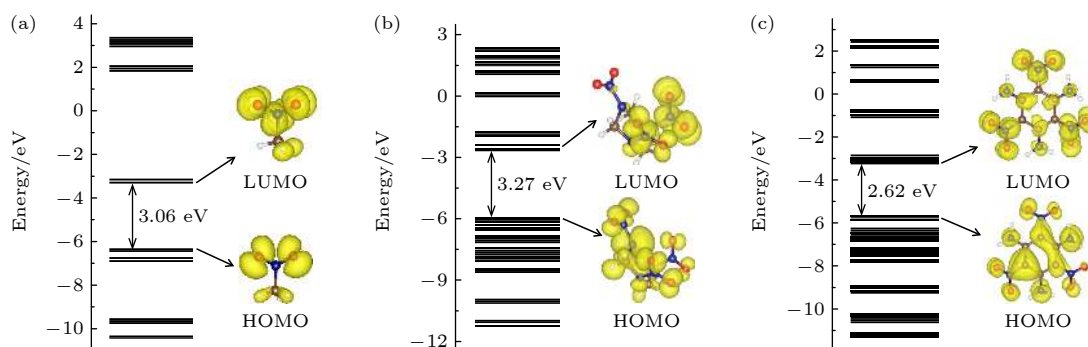


图 2 三种含能分子的基态轨道能级排布及最高占据态轨道 (HOMO) 与最低非占据态轨道 (LUMO) 的电荷密度分布图 (a) 硝基甲烷 (NM); (b) 环三亚甲基三硝胺 (RDX); (c) 三氨基三硝基苯 (TATB)

Fig. 2. The ground state molecular orbital (MO) energy levels and charge density of the highest occupied state orbitals and the lowest unoccupied state orbitals of (a) nitromethane (NM), (b) cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), (c) triaminotrinitrobenzene (TATB).

理论计算值 3.36 eV^[43], 3.44 eV^[44] 和 2.60 eV^[45] 相一致, 小于实验测量值 3.80 eV^[46], 3.60 eV^[47] 和 6.60 eV^[48]. 从电荷密度分布可知, NM分子的 HOMO 轨道主要由硝基上两个氧原子的孤对电子占据, 即 HOMO 轨道为氧原子的非键态, 而 LUMO 轨道的电荷密度主要分布在硝基, LUMO 轨道为硝基的 π 反键态; RDX 分子也具有类似的特征, 即 HOMO 主要分布在硝基的氧原子上, 为氧原子的非键态, LUMO 分布在硝基上, 为硝基的 π 反键态; TATB 分子的 HOMO 与 LUMO 轨道在六元环的碳原子和氨基上的氮原子上均有分布, 此外, HOMO 和 LUMO 同样具有类似于 NM 和 RDX 分子的特点, 即 HOMO 被硝基上为氧原子的孤对电子占据, 而 LUMO 表现出硝基上 π 的反键态特点. 因此, 这三种含能分子的第一激发态都对应于电子从硝基氧原子的非键态到硝基 π 反键态的跃迁.

3.2 光激发后 NM, RDX, TATB 分子结构演化

为研究 NM, RDX, TATB 分子在室温下的激发态行为, 我们首先将含能分子预热至 300 K. 三种含能分子的几何结构在 300 K 时都有不同程度的变化, 其中表 2 重点列出了 RDX 分子与 TATB 分子结构的变化. 为方便讨论, 在 RDX 分子中我们用 α_1 表示 $\angle C_1N_2C_2$, α_2 表示 $\angle N_2C_2N_3$, δ 表示 $C_1-N_2-C_2$ 所成平面与 N_2-N_5 键构成的线面角. 与 0 K 时相比, 300 K 下 RDX 分子的 α_1 , α_2 , δ 分别减小了 1.6°, 5.0°, 5.5°, 表明 RDX 分子的六元环发生了一定程度的扭曲. 在 TATB 分子中, θ 表示 $\angle C_2C_3C_4$, γ_1 表示 $C_2-C_3-C_4$ 所成平面与 C_3-N_3 键构成的线面角, γ_2 表示 $C_1-C_2-C_3$ 所成平面与 C_2-N_2 键构成的线面角. 与 0 K 时相比, 300 K 下 TATB 分子的 θ 只增大了 0.6°, 硝基与氨基的扭转使得 γ_1 与 γ_2 分别减小 6.6°, 4.7°, 呈现出部分扭曲的现象.

根据预热后的分子构型, 我们基于含时密度泛函理论模拟了 NM, RDX, TATB 分子光激发载流子的动力学过程, 此处的激发为第一激发态. 图 3 给出了激发后含能分子不同时刻的原子结构快照, 可以看出含能分子的结构弛豫在电子激发后会立刻发生, 并在 200 fs 内出现明显的解离现象. 具体地, 图 3(a) 中 NM 分子中甲基的 C—H 键随时间演化发生伸缩振动, 同时 C—H 键绕着 C—N 键转动, 40 fs 时甲基上的氢原子会逐渐向硝基上的氧原子靠拢, 并在 95 fs 时解离形成新的中间态; 图 3(b) 显示的 RDX 分子亚甲基上的一个氢原子在 60 fs 时发生解离, 同时, 附近的一个硝基也在 80 fs 时发生解离, 该过程同张伟等^[49] 利用时间质谱分析激光诱导 RDX 的解离产物一致; TATB 分子中芳香环上相邻的硝基和氨基之间的分子内氢键将会影响光诱导下分子的解离途径, 图 3(c) 给出了氨基上的氢原子在 60 fs 时向邻近的氨基靠近, 直至 85 fs 时发生解离, 并与相邻硝基结合形成—HONO 基团, 实现分子内的氢转移并形成一个新的过渡态, 这表明光激发将有利于 TATB 分子上硝基和氨基部分的激活, 而不是苯环的裂解.

为了分析光激发后含能分子上化学键的断裂过程, 我们给出了 NM 分子上连接硝基与甲基上 C—N 键和甲基上 C—H 键的键长随时间的演化, 如图 4(a) 所示. 在前 65 fs C—N 键发生伸缩振动, 键长先增加后减小, 频率为 1240 cm^{-1} , 之后 C—N 键进入新的振荡周期, 平均距离由 1.50 Å 减小到 1.30 Å; 而对于甲基上的三个 C—H 键, 在前 65 fs C—H 键在平衡位置附近振荡, 随后激发电子的能量通过 C—N 键振动从硝基传递到甲基上, 导致甲基上的三个 C—H 键长明显增大, 在 92 fs 时 C—H₃ 键首先达到断裂的临界距离 1.30 Å, 使得 H₃ 原子首先发生解离, 其后 H₁ 和 H₂ 原子也于 104 fs, 105 fs 相继解离. 这与 Nelson 等^[50] 观察到硝基甲烷的光解离过程相一致, 即氢原子先解离并与硝基的一个氧原子行成新的中间态. 图 4(b) 给出了 RDX 分

表 2 300 K 与 0 K 下 RDX 和 TATB 的键角对比
Table 2. Bond angles of RDX and TATB under 300 K and compared with 0 K.

RDX	Angle/(°)			TATB	Angle/(°)		
	0 K	300 K	Change		0 K	300 K	Change
α_1	113.7	112.1	-1.6	θ	118.6	119.2	+0.6
α_2	114.8	109.8	-5.0	γ_1	179.9	173.3	-6.6
δ	140.6	135.1	-5.5	γ_2	179.1	174.4	-4.7

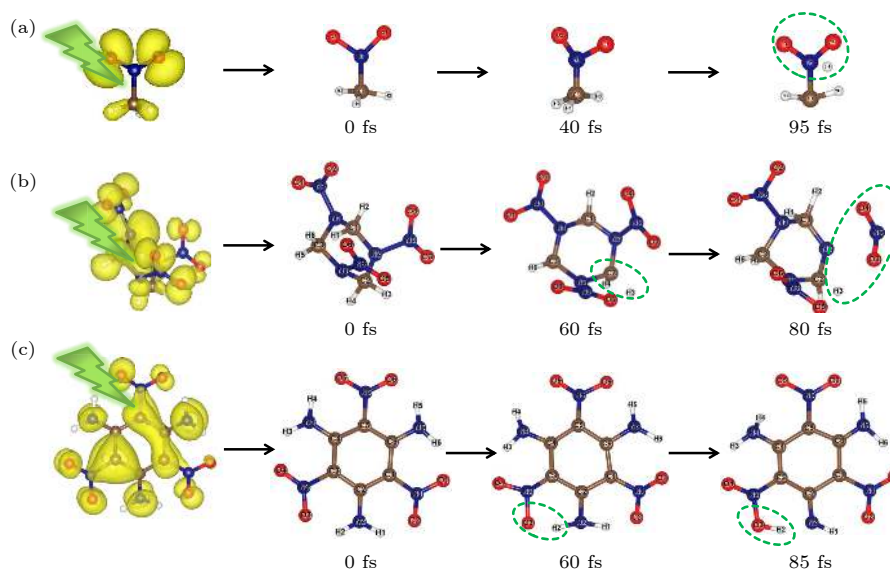


图 3 (a) 硝基甲烷 (NM); (b) 环三亚甲基三硝胺 (RDX); (c) 三氨基三硝基苯 (TATB) 在 300 K 时光致激发后分子结构随时间演化示意图

Fig. 3. Time evolution of molecular structure at 300 K for (a) nitromethane (NM); (b) cyclotrimethylenetrinitramine (RDX); (c) triaminotrinitrobenzene (TATB).

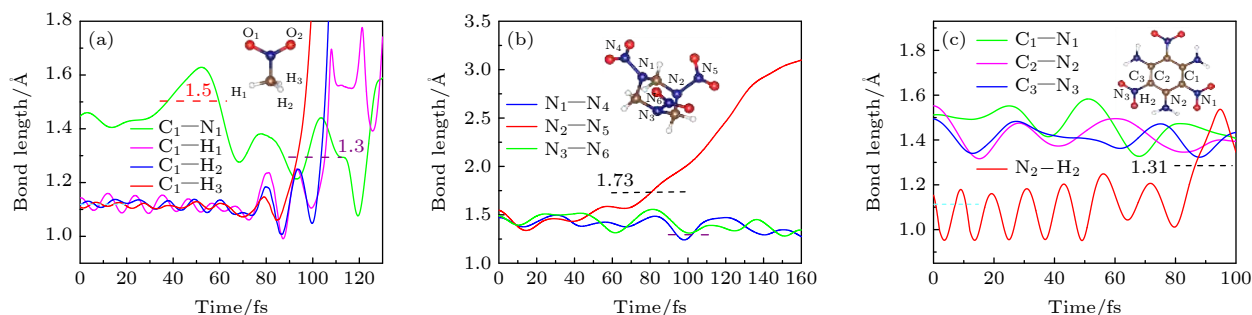


图 4 分子部分键长随时间的演化 (a) 硝基甲烷 (NM); (b) 环三亚甲基三硝胺 (RDX); (c) 三氨基三硝基苯 (TATB)

Fig. 4. Time evolution of bond lengths: (a) Nitromethane (NM); (b) cyclotrimethylenetrinitramine (RDX); (c) triaminotrinitrobenzene (TATB).

子硝基与六元环上氮原子形成的三个 N—N 键的键长随时间的演变。从图中可以看出, 在 160 fs 内, RDX 分子的 N₁—N₄, N₃—N₆ 键在平衡位置附近振荡; 而对于 N₂—N₅ 键, 由于电子主要被激发到 N₅ 原子所在硝基的 π 反键轨道上, 激发电子的能量弛豫到邻近原子上, 使得 N₂—N₅ 键键长显著增大, 并在 78 fs 时发生断裂, N₂—N₅ 键断裂的临界距离为 1.73 Å。对于钝感的 TATB 分子, 如图 4(c) 所示, 由于硝基与亚甲基上能量的重新分布, 六元环骨架发生弯曲振动, 环上的碳原子与硝基或氨基所形成的 C—N 键以 0.20 Å 的振幅在平衡位置振荡, 而氨基上的 N₂—H₂ 键在 80 fs 前于平衡位置振荡, 之后逐渐增长并于 85 fs 时发生解离, N₂—H₂ 键断裂的临界距离为 1.31 Å。

3.3 激发态下 NM, RDX, TATB 分子轨道随时间的演化

为了深入理解光激发后含能分子的结构和键长随时间的演化规律, 我们进一步探究了含能分子光激发后的轨道能级随时间的演化, 如图 5 所示。与基态相比, 图 5(a) 中 NM 分子在起始时刻的 LUMO 所在能级能量从 -3.29 eV 增加到 -3.18 eV, HOMO 所在能级能量从 -6.35 eV 减小到 -7.25 eV, 说明初始温度从 0 K 升高到 300 K, 会使得分子的能级展宽, 同时能级位置发生不同程度的变化。随着时间的演化, 在 0—60 fs 内, HOMO 能级缓慢上升而 LUMO 能级缓慢下降, 此时的振荡周期为 22 fs, 表明激发电子和空穴不断向声子传输能量, 也说明该过程中载流子与声子发生了耦合

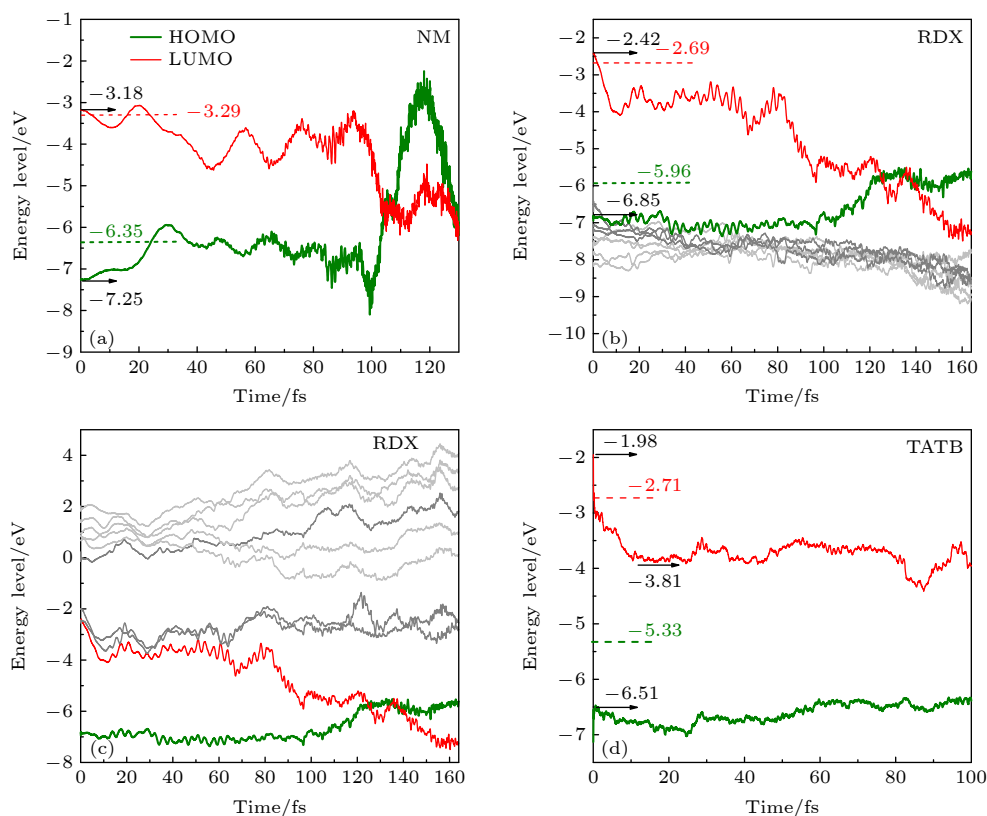


图 5 分子轨道能级随时间的演化图 (a) 硝基甲烷 (NM) 分子 HOMO, LUMO 能级演化; (b), (c) 环三亚甲基三硝胺 (RDX) 分子 HOMO, LUMO 及其附近能级演化; (d) 三氨基三硝基苯 (TATB) 分子 HOMO, LUMO 能级演化. 绿色实线为最高占据态轨道, 对应激发空穴所在能级, 红色实线为最低非占据态轨道, 对应激发电子所在能级, 灰色实线为附近的其他能级

Fig. 5. Time evolution of excited energy level: (a) HOMO and LUMO of Nitromethane (NM); (b), (c) HOMO, LUMO and nearby orbitals of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX); (d) HOMO and LUMO of Triaminotrinitrobenzene (TATB). Green solid line denotes the highest occupied molecular orbital corresponding to the excited hole, red solid line denotes the lowest unoccupied molecular orbital corresponding to the excited electron, gray solid lines denote other molecular orbit.

用, 通过这种耦合作用激发载流子不断向原子或者化学键传输能量, 这正如图 4(a) 所示的在 60 fs 前 C—N 键键长不断增长; 在 60 fs 后 HOMO 能级进一步上升而 LUMO 能级进一步下降, 此时的振荡周期为 22 fs, 激发电子的能量通过 C—N 键的伸缩振动从硝基传输到甲基上, C—N 键伸缩振动振幅减小, C—H 键伸缩振动振幅加剧, 在 95 fs 时, HOMO 能级急剧上升而 LUMO 能级急剧下降, 此时氢原子已发生解离, 最终在 104 fs 时激发电子和空穴能级发生交叠.

同样地, 由于初始温度和能级展宽的影响, 与基态相比, 图 5(b) 中 RDX 分子起始时刻的 LUMO 所在能级能量从 -2.69 eV 增加到 -2.42 eV, HOMO 所在能级能量从 -5.95 eV 减小到 -6.85 eV, RDX 分子被激发后激发电子能级能量整体呈下降趋势, 而其附近非占据态轨道能量呈现上升趋势; 与此同时, 图 5(c) 中激发空穴能级能量整体呈上升趋势,

而其附近占据态轨道能量呈现下降趋势, 表明激发载流子在进行能量弛豫的过程中, 还存在与附近电子态或分子能级的耦合作用, 但最终激发载流子的能量都以热能的形式传输给声子. 在前 60 fs, LUMO 能级缓慢下降而 HOMO 能级变化较小, 能带隙小幅度减小, 这也与图 4(b) 给出的氢原子在 60 fs 时解离相一致; 在 60 fs 后 LUMO 能级下降加速而 HOMO 能级发生明显上升, 此后激发电子能级能量不断降低, 激发空穴能级能量不断升高, 能带隙急剧减小, 并在 122 fs 时激发电子和空穴能级发生交叠.

图 5(d) 为 TATB 分子激发后分子轨道随时间的演化图, 300 K 时, LUMO 所在能级能量从 -2.71 eV 增加到 -1.98 eV, HOMO 所在能级从 -5.33 eV 减小到 -6.51 eV, 光激发后, HOMO 所在能级能量总体呈上升趋势, LUMO 所在能级能量呈下降趋势. 其中在起始 20 fs 内, LUMO 能级能

量快速下降, 从 -1.98 eV 下降到 -3.81 eV, 此时 γ_2 减小了 4.0° . 在 $20-90$ fs 范围内, 激发空穴能级能量明显上升, 激发电子能级下降缓慢, 此过程中苯环发生扭曲形变, 氨基上的一个氢原子发生解离并完成分子内的氢转移, 由于分子构型的明显改变, 在 90 fs 后, 激发电子能级表现出了上升的趋势. 相比 NM 和 RDX, TATB 分子的激发能级演化有明显的较低频率 (声子频率) 振荡, 表明钝感炸药 TATB 分子中电子态与声子耦合较弱, 更不易被激发解离.

4 结 论

本文利用含时密度泛函理论和分子动力学计算方法, 研究了典型的硝基类炸药 NM, RDX, TATB 分子光激发解离的超快过程. 三种分子的带边激发主要涉及电子从硝基上氧原子的非键态到硝基上 π 反键态的跃迁. 含能分子的结构弛豫在电子激发后立刻发生, 并在 200 fs 内发生明显的解离现象. 带边激发后分子的解离途径分别为: NM 分子最先出现了甲基上氢原子的解离, 并向分子上的硝基基团靠拢; RDX 分子最先出现亚甲基上氢原子的解离, 随后 N-N 键断裂产生 NO_2 并和氢原子一同消去; TATB 分子则表现为氨基上 N-H 键断裂并发生分子内的氢转移, 同时苯环发生扭曲形变.

进一步, 通过含能分子第一激发态下 HOMO, LUMO 及其附近轨道能级的演化给出了分子的解离过程的物理解释. 发现初始温度升高到 300 K, 使得分子能级展宽, 能级位置发生不同程度的变化. 随着时间的演化, 激发电子能级不断下降, 激发空穴能级不断上升, 并伴随有不同频率的振荡, 表明电子-声子耦合作用在激发载流子的能量弛豫过程中发挥了重要作用, 激发载流子的能量通过电声耦合以热能形式传输给原子, 从而导致 N-H, C-H 或 N-N 化学键的断裂. 分子发生明显解离或者扭转之后, 激发电子或激发空穴的能级发生不同寻常的变化, 比如 HOMO 与 LUMO 交叉或者 LUMO 轨道的上升, 这与分子构型的明显改变相关联. 在此过程中, 我们还发现 RDX 分子中激发电子附近的能级有上升趋势, 而激发空穴附近能级有下降趋势, 表明电子-电子耦合也在载流子的能量弛豫过程中发挥了作用. 因此, 本文从分子水平

上描述的硝基类炸药被光激发后飞秒尺度内的超快激发态动力学过程, 验证了 Ehrenfest 定理可以有效地模拟光诱导反应的起始步骤, 加深了对含能材料激发态结构演化和光激发解离反应的理解, 为揭示含能材料超快复杂的爆轰过程提供了一种有效的理论手段.

参考文献

- [1] Field J E 1992 *Acc. Chem. Res.* **25** 489
- [2] Zhang S Q, Wang Y Q, Zheng X M 2006 *Acta Phys-Chim Sin.* **22** 1489
- [3] Bhattacharya A, Guo Y, Bernstein E R 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 1476
- [4] Fang X, McLuckie W G 2015 *J. Hazard. Mater.* **285** 375
- [5] Gruzdkov Y A, Gupta Y M 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 8325
- [6] Aduiev B P, Nurmukhametov D R, Belokurov G M, Nelyubina N V, Kalenskii A V, Aluker N L 2017 *Russ. J. Phys. Chem. B* **11** 460
- [7] Jordan M J T, Kable S H 2012 *Science* **335** 1054
- [8] Spighi G, Gaveau MA, Mestdagh JM, Poisson L, Soep B 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 9610
- [9] Parada G A, Markle T F, Glover S D, Hammarstrom L, Ott S, Zietz B 2015 *Chem. Eur. J* **21** 6362
- [10] Zhang W, Sang J, Cheng J, Ge S, Yuan S, Lo G V, Dou Y 2018 *Molecules* **23** 1593
- [11] Rehwoldt M C, Wang H, Kline D J, Wu T, Eckman N, Wang P, Agrawal N R, Zachariah M R 2020 *Combust. Flame* **211** 260
- [12] Cabalo J, Sausa R 2005 *Appl. Optics* **44** 1084
- [13] Mattos E C, Diniz M F, Nakamura N M, Dutra R d C L 2009 *J. Aerosp. Technol. Manag.* **1** 167
- [14] Rom N, Zybin S V, van Duin A C T, Goddard W A, III, Zeiri Y, Katz G, Kosloff R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 10181
- [15] Blais N C, Engelke R, Sheffield S A 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 8285
- [16] Citroni M, Bini R, Pagliai M, Cardini G, Schettino V 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 9420
- [17] Kuklja M M, Aduiev B P, Aluker E D, Krashenin V I, Krechetov A G, Mitrofanov A Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4156
- [18] Guo Y Q, Greenfield M, Bhattacharya A, Bernstein E R 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 154301
- [19] Owens F J, Sharma J 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1494
- [20] Gares K L, Bykov S V, Brinzer T, Asher S A 2015 *Appl. Spectrosc.* **69** 545
- [21] Tang T B, Chaudhri M M, Rees C S, Mullock S J 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 1037
- [22] Williams D L, Timmons J C, Woodyard J D, Rainwater K A, Lightfoot J M, Richardson B R, Burgess C E, Heh J L 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 9491
- [23] Firsich D W 1984 *J. Hazard. Mater.* **9** 133
- [24] Britt A D, Moniz W B, Chingas G C, Moore D W, Heller C A, Ko C L 1981 *Propell. Explos.* **6** 94
- [25] Glascoe E A, Zaug J M, Armstrong M R, Crowhurst J C, Grant C D, Fried L E 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 5881
- [26] Runge E, Gross E K U 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [27] Theilhaber J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12990
- [28] Castro A, Appel H, Oliveira M, Rozzi C A, Andrade X, Lorenzen F, Marques M A L, Gross E K U, Rubio A 2006

- Phys. Status Solidi. B* **243** 2465
- [29] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dos Santos D A, Bredas J L, Logdlund M, Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121
- [30] Polyak I, Hutton L, Crespo-Otero R, Barbatt M, Knowles P J 2019 *J. Chem. theory Comput.* **15** 3929
- [31] Kolesov G, Granas O, Hoyt R, Vinichenko D, Kaxiras E 2016 *J. Chem. theory Comput.* **12** 466
- [32] Nelson T, Fernandez-Alberti S, Chernyak V, Roitberg A E, Tretiak S 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 5402
- [33] Ghosh J, Gajapathy H, Konar A, Narasimhaiah G M, Bhattacharya A 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 204302
- [34] Myers T W, Bjorgaard J A, Brown K E, Chavez D E, Hanson S K, Scharff R J, Tretiak S, Veauthier J M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 4685
- [35] Soler J M, Artacho E, Gale J D, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D 2002 *J. Phys-Condens. Mat.* **14** 2745
- [36] Sugino O, Miyamoto Y 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2579
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [39] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8861
- [40] Gorse D, Cavagnat D, Pesquer M, Lapouge C 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 4262
- [41] Choi C S, Mapes J E, Prince E 1972 *Acta Crystallogr. B* **28** 1357
- [42] Cady H H, Larson A C 1965 *Acta Crystallogr.* **18** 485
- [43] Zhong M, Liu Q-J, Qin H, Jiao Z, Zhao F, Shang H-L, Liu F-S, Liu Z-T 2017 *Eur. Phys. J. B* **90** 115
- [44] Fan J, Su Y, Zheng Z, Zhang Q, Zhao J 2019 *J. Raman Spectrosc.* **50** 889
- [45] Su Y, Fan J, Zheng Z, Zhao J, Song H 2018 *Chin. Phys. B* **27** 056401
- [46] Flicker W M, Mosher O A, Kuppermann A 1979 *Chem. Phys. Lett.* **60** 518
- [47] Whitley V H 2006 *AIP Conf. Proc.* **845** 1357
- [48] Kakar S, Nelson A J, Treusch R, Heske C, van Buuren T, Jimenez I, Pagoria P, Terminello L J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15666
- [49] Zhang W, Shen R, Ye Y, Wu L, Hu Y, Zhu P 2014 *Spectrosc. Lett.* **47** 611
- [50] Nelson T, Bjorgaard J, Greenfield M, Bolme C, Brown K, McGrane S, Scharff R J, Tretiak S 2016 *J. Phys. Chem. A* **120** 519

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state*

Zhao Jia-Lin¹⁾ Cheng Kai^{2)†} Yu Xue-Ke¹⁾ Zhao Ji-Jun¹⁾ Su Yan^{1)‡}

¹⁾ (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian University of Technology), Ministry of Education, Dalian 116024, China*)

²⁾ (*School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China*)

(Received 9 April 2021; revised manuscript received 11 June 2021)

Abstract

Nitro explosive is a main type of energetic material which can release a large amount of energy when detonated under extreme conditions. Further study of the excited state dynamics of photo-induced nitro explosive can provide an effective method to understand the complex process of ultrafast detonation physics. In this paper, the initial step of photodissociation at the first excited electron state of some typical nitro explosives including nitromethane (NM), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and triaminotrinitrobenzene (TATB) is studied using the time-dependent density functional theory and the molecular dynamic method. The transient structures of energetic molecules and time evolutions of excited energy levels are observed. It is found that the structural relaxation of energetic molecules occurs immediately after the electronic excitation, and the entire photoexcitation process comes into being within a range of 200 fs. At the same time, the positions of molecular energy levels change to various degrees with the oscillations of different frequencies, such as the overlap between HOMO and LUMO, which is related to the obvious change of molecular configuration, indicating that the energy of excited carriers transfers to atoms in the form of heat through electron-phonon coupling, and the energy is redistributed through vibration relaxation in the initial stage of photodissociation which causes the chemical bonds of C–H, N–N and N–N to rupture, and the hydrogen atoms dissociated from methyl, methylene or amino groups, and the nearest nitro group to form some new intermediate states. In this process, the energy levels near the excited electron and hole energy also change significantly with time, suggesting that the coupling between electron and electron also plays a role in the dissociation process. Comparing with NM and RDX, the evolution of the excited energy level of TATB has obvious lower-frequency (phonon frequency) oscillations, showing that the coupling between electronic state and phonon of TATB is weak and thus makes it more difficult to dissociate. Our study can deepen the understanding of the structural relaxation of excited states and the time evolution of excitation energy levels in energetic materials, and provide a new understanding of the photoinduced reaction and the initial steps of laser ignition in energetic materials.

Keywords: nitro explosives, time-dependent density functional, excited carriers, photo dissociation

PACS: 33.80.Gj, 71.10.Li, 82.20.Gk

DOI: 10.7498/aps.70.20210670

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004303), the Challenge Project of Basic National Defense Research, China (Grant No. TZ2016001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. DUT20ZD207).

† Corresponding author. E-mail: chengkai_xiyou@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: su.yan@dlut.edu.cn