

TKX-50 太赫兹光谱的理论研究

宋雪燕¹, 李 燕¹, 夏其英^{2*}, 居学海^{1*}

1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094

2. 临沂大学化学化工学院, 山东 临沂 276005

摘 要 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)为新合成的高能炸药。利用密度泛函理论计算研究 TKX-50 及其氘代物的太赫兹光谱, 探讨压强和氘代对 THz 光谱的影响。结果表明, TKX-50 有四个低频峰, 分别是 1.17, 1.19, 2.50 和 2.95 THz; 有六个高频峰, 分别位于 3.87, 4.79, 5.33, 5.75, 6.65 和 7.85 THz。上述特征峰中, 1.17, 3.87, 5.33 和 6.65 THz 吸收强度较大。正则振动模式分析表明 1.17 THz 吸收峰归属于 N—H...O 伸缩振动, 3.87, 5.33 和 6.65 THz 峰则主要属于 NH₃ 摇摆振动。在 0~4.0 THz 波段内, 与 TKX-50 的 1.17, 1.91, 2.50, 2.95 和 3.87 THz 吸收峰相对应的氘代物吸收峰分别是 1.13, 1.85, 2.44, 2.91 和 3.63 THz。氘代导致 TKX-50 的 THz 峰发生红移, 并且吸收峰强度降低。氘代导致 NH₃ 摇摆振动所产生的 4.79 和 5.33 THz 两个峰发生重叠和红移, 变为 4.66 THz。随着压强的变化, 分子间距离的变化大于键长的变化。分子间 O...H 距离通常随压力的增加而减小, 特别是 NO...HN 距离。然而, O—H 和 N—H 键长度随压力的变化呈现不规则地变化。在 1 atm~30 GPa 压力下, 其 4.79, 5.33 和 5.75 THz 峰因压力的诱导作用, 谱带发生红移和重叠, 并伴随吸收强度产生较大变化; 在 30 GPa 时, 重叠为 4.54 THz 一个弱吸收峰。随压强的增加, 6.65 THz 的吸收峰略微蓝移, 而 7.85 THz 的吸收峰先红移后逐渐蓝移。这是因为当压力增加时, 原子间平衡距离减小, 将导致化学键增强; 另外, 当晶体被严重压缩时, NH₃ 的摇摆振动空间位阻变大, 需要克服较大的势能, 导致吸收峰向短波方向移动。低频峰则随压强的变化呈现不规则变化, 主要是因为 N—H 键长度随压力的变化表现为不规则地变化。由于高压下的分子振动受到空间位阻限制, 振幅减小, 其 THz 谱吸收强度随着压力的增加而降低。上述研究不仅揭示 TKX-50 的 THz 光谱特征及其压力和同位素效应, 而且为进一步研究同类含能材料分子在 THz 波段的光学性质及其快速穿透性检测提供理论依据。

关键词 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐; 太赫兹光谱; 密度泛函理论; 压强; 氘代

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3056-05

引 言

太赫兹波(Terahertz, THz)是一种波长在 0.03~3 mm 范围内的电磁波^[1-2], 其对应的频率为 0.1~10 THz。在太赫兹发展的初期, 受太赫兹源和探测器的限制, 太赫兹波一度被称为“THz Gap”。超快激光技术的发展, 极大地促进太赫兹技术的研究和应用。除了具有波粒二象性, THz 光谱还具有低能性、穿透性、瞬态性及指纹谱特征性等独特的优点^[3]。THz 谱在大气污染、无损检测、天文探测、工业探伤、雷达探测等领域有着重要的实用前景。

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)是 2012 年慕尼黑大学 Fischer 等首次合成的一种新型高能炸药^[4]。其标准生成焓($\Delta_f H^\circ = 447 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)高于环四亚甲基四硝胺(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和环三亚甲基三硝胺(RDX)。TKX-50 的密度($1.877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[5]高于 RDX ($1.806 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[6], 但略低于 HMX($1.904 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[7]和 CL-20($2.035 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[8]。在 298 K, TKX-50 的理论爆轰速度($9698 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)高于 CL-20($9380 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 其理论爆轰压力(42.4 GPa)^[4, 9]介于 HMX 和 CL-20 之间。TKX-50 的冲击灵敏度远低于 RDX, HMX 和 CL-20。此外, TKX-50 的合成比较简单, 毒性较低, 有望成为传统炸药的替代品, 在混

收稿日期: 2019-07-10, 修订日期: 2019-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21207066)资助

作者简介: 宋雪燕, 女, 1991 年生, 南京理工大学化工学院硕士研究生 e-mail: 2529531265@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: xiaqiying@163.com; xhju@njust.edu.cn

合炸药和推进剂领域具有潜在应用前景。

由于大多数炸药分子的振动和转动能级都有太赫兹波吸收,可利用 THz 辐射对爆炸物进行研究和识别。例如,2018 年, Azuri 等研究了 TNT 单斜和正交多晶型的太赫兹光谱^[11]。结果表明,晶体构型变化不仅导致振动频率发现改变,并直接影响到振动模式。在 0~3.0 THz 波段内, THz 光谱同时受到分子间和分子内振动的影响,分子间的振动主要在 1.5 THz 以下。对 1,3,5-TNB 的 THz 光谱进行预测,表明适度的化学修饰导致 THz 光谱发生变化。迄今为止, TKX-50 的 THz 光谱还未在理论上或实验上进行研究。为此,我们用量子化学计算研究 TKX-50 及其氘取代物在 0~8.0 THz 波段内的 THz 光谱,以及压强对 TKX-50 的 THz 光谱的影响。通过计算 TKX-50 在 THz 范围内的振动模式,揭示 TKX-50 太赫兹光谱产生的机理和谱线归属,为 TKX-50 太赫兹光谱应用奠定理论基础。

1 计算方法

以 X-射线衍射(CCDC 872232)测定的 TKX-50 晶体结构作为初始结构。TKX-50 的晶胞参数为 $a = 5.441 \text{ \AA}$, $b = 11.751 \text{ \AA}$, $c = 6.561 \text{ \AA}$, $\beta = 95.1^\circ$, 空间群为 $P2_1/c$ 。采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)和 Perdew-Wang (PW91)泛函,对分子结构和晶胞参数进行优化,并进行色散力校正。优化时能量收敛阈值为 $2 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{[12]}$ 。使用 CASTEP 模块进行优化。表 1 是两种方法模拟得到的晶胞参数。与文献中的实验值进行比较, GGA-PW91 模拟的结果与实验值吻合较好,更适合 TKX-50 晶体。进一步采用 GGA-PW91 方法对高压下的晶体几何构型和晶胞参数进行优化。由于氘化不改变离子的电子结构,所以氘化前后的几何结构是相同的。频率的非周期计算采用 Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP)密度泛函理论方法,基组为 6-311+G**, 频率校正因子 0.967 9。频率的计算是在 Gaussian 09 软件中完成。

表 1 常压下两种方法计算得到的 TKX-50 晶胞参数

Table 1 Crystal parameters of TKX-50 calculated by two methods at 1 atm

Method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\text{^\circ})$
Expt. (298 K) ^[4]	5.441	11.751	6.561	95.1
GGA-PBE	5.013	13.339	7.247	100.0
GGA-PW91	5.435	12.246	6.825	95.77

2 结果与讨论

2.1 β -HMX 和 ϵ -CL-20 的 THz 光谱

为了筛选合适的计算方法并验证方法的可靠性,在模拟计算 TKX-50 的 THz 光谱之前,用 B3LYP/6-311+G** 方法模拟计算了类似的含能材料分子 β -HMX 和 ϵ -CL-20 在 0.0~3.0 THz 波段内的 THz 光谱,如图 1(a,b)所示。 β -HMX 在 1.68 和 2.39 THz 处有吸收峰,1.68 THz 峰由—

NO₂ 的摆动引起的,2.39 THz 峰则是一 NO₂ 的摆动和环呼吸振动引起。这与 β -HMX 在 1.80 和 2.50 THz 有吸收峰的实测结果一致^[12]。 ϵ -CL-20 在 0~3.0 THz 范围内的吸收峰有:1.14, 1.68 和 2.31 THz。通过 Gaussian view 分析可以得出 1.14 THz 吸收峰是由—NO₂ 振动引起的,1.68 和 2.31 THz 峰分别是由—NO₂ 振动和—NO₂、—CH 摇摆引起,与实验结果有较好的一致性^[13]。表明用 B3LYP/6-311+G** 方法模拟计算炸药的 THz 光谱具有可靠性。

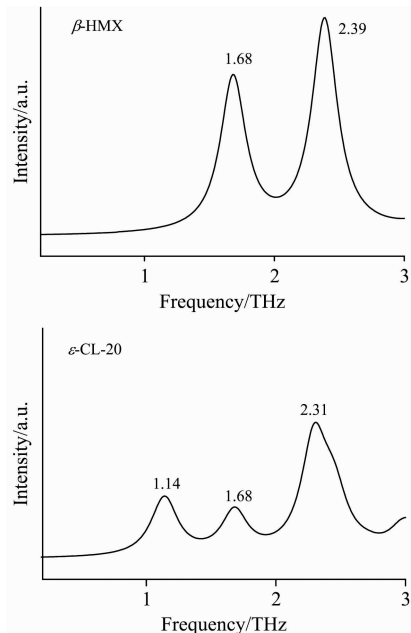


图 1 β -HMX(a)和 ϵ -CL-20(b)的理论模拟 THz 光谱

Fig. 1 Theoretically simulated THz spectra of β -HMX (a) and ϵ -CL-20 (b)

2.2 TKX-50 的 THz 光谱

图 2 是 TKX-50 在 0~8.0 THz 范围内的 THz 光谱。通过 Gaussian view 分析可以得出,四个低频峰分别是 1.17, 1.91, 2.50 和 2.95 THz。其中,1.17 THz 可归属于 N₁₄—H₁₇…O₇ 氢键的伸缩振动,1.91 THz 为 H₁₅, H₁₆, H₁₇ 和 N₁₄形成的 NH₃ 摇摆振动,2.50 THz 可归属于 O₁—H₆…O₁₉ 剪切振动,2.95 THz 归属于 N₁₄—H₁₇…O₇ 面外摇摆振动吸收。位于高频(3.0~8.0 THz)有六个吸收峰。其中,有三个相对较强的峰,分别是 3.87, 5.33 和 6.65 THz。对其进行指认,3.87 THz 为 H₃, H₄, H₅ 和 N₂ 形成的 NH₃ 面外摇摆振动吸收,5.33 和 6.65 THz 归属于 H₁₅, H₁₆, H₁₇ 和 N₁₄形成的 NH₃ 摇摆振动吸收。4.79, 5.75 和 7.85 THz 是三个弱峰,其中,4.79 和 5.75 THz 分别是由环的变形和 C—C 面外摇摆振动引起的,7.85 THz 由 C—C 的扭转, N₁₄—H₁₇…O₇ 剪切和 O₁—H₆…O₁₉ 剪切振动共同引起。图 3 是 TKX-50 四个主要 THz 光谱的振动模式。

2.3 氘取代对 TKX-50 THz 光谱的影响

图 4 是氘代 TKX-50 的 THz 光谱。为便于比较,图 4 还同时列出 TKX-50 的 THz 谱。在 0~4.0 THz 波段内,与 TKX-50 的 1.17, 1.91, 2.50, 2.95 和 3.87 THz 吸收峰相

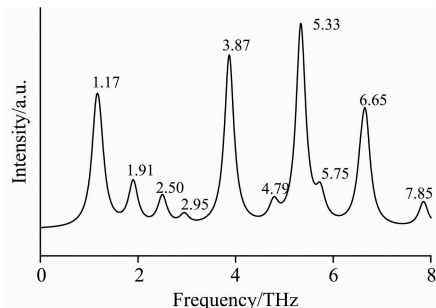


图 2 TKX-50 的理论模拟 THz 光谱

Fig. 2 Theoretically simulated THz spectra of TKX-50

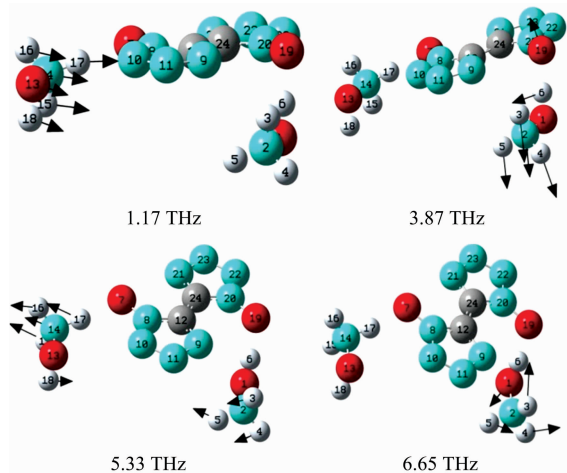


图 3 TKX-50 THz 振动模式

红色表示氧原子, 蓝色氮原子, 灰色碳原子和浅灰色氢原子

Fig. 3 THz vibrational modes of TKX-50

Oxygen in red, nitrogen in blue, carbon in grey and hydrogen in light grey

对应的氘取代吸收峰分别是 1.13, 1.85, 2.44, 2.91 和 3.63 THz。氘取代后, 吸收峰发生了红移。这些吸收峰红移主要是因为氘原子核中有一个质子和一个中子, 其相对原子量为氢的二倍。两个原子的振动频率与质量的平方根成反比。另外, 频率改变导致振动耦合变化。对于 NH_3 的摇摆振动, 其 4.79 和 5.33 THz 处吸收峰, 氘化导致这两个峰发生重叠和红移, 振动频率变为 4.66 THz。同样的, 在 5.0~8.0 THz 波段内, 也有三个吸收峰发生了红移, 分别从 5.75, 6.65 和 7.85 THz 移至 5.70, 5.92 和 7.80 THz。其中 5.75/5.70 THz 吸收峰是由环变形振动所引起; 6.65/5.92 THz 为 NH_3 的摇摆频率, 7.85/7.80 THz 则归属于 C—C 的扭转, H—O 剪式振动频率。整体来看, 氘取代后, THX-50 的 THz 光谱发生红移, 并且吸收强度降低。

2.4 不同压强下 TKX-50 的 THz 光谱

表 2 是不同压强下 TKX-50 的化学键和氢键的长度。可以看出, 随着压强的变化, 分子间距离的改变大于键长的改变。分子间 O...H 距离通常随着压强的增加而减小, 特别是 NO...HN 距离。随着压力的增加, C—C 键长度略微减小。然而, O—H 和 N—H 键长度随压强的改变呈现不规则地变化, 如表 2 所述, 分子间距离和键长的变化引起振动频率的

变化。

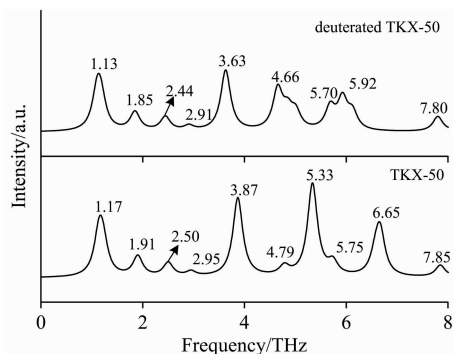


图 4 TKX-50 和氘代 TKX-50 的理论模拟 THz 光谱

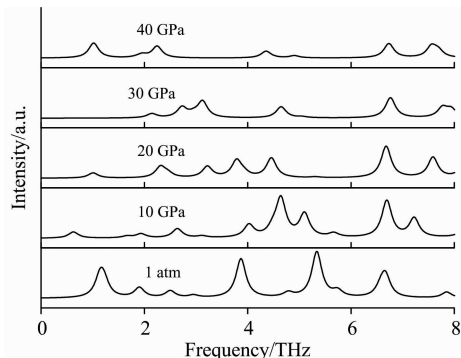
Fig. 4 Theoretically simulated THz spectra of TKX-50 and deuterated TKX-50

表 2 不同压强下 TKX-50 的键长 (Å)

Table 2 Bond lengths (Å) of TKX-50 at different pressures

Pressure /GPa	C—C	O—H	N—H	NO...HN	NO...HO
0.0	1.429	1.027	1.059	1.820	1.594
0.1	1.428	1.026	1.060	1.810	1.599
10.0	1.413	1.034	1.053	1.682	1.472
20.0	1.400	1.032	1.040	1.630	1.445
30.0	1.392	1.031	1.047	1.561	1.420
40.0	1.384	1.027	1.029	1.542	1.437

图 5 是不同压强下 TKX-50 的 THz 光谱。在 1 atm~30 GPa 压强下, 其 4.79, 5.33 和 5.75 THz 峰因压力的变化, 谱带发生红移和重叠, 并伴随吸收强度较大变化; 在 30 GPa 时, 重叠为 4.54 THz 一个弱吸收峰。在 6.0~8.0 THz 波段内, 随压强的增加, 6.65 THz 的吸收峰略微蓝移, 而 7.85 THz 吸收峰先红移后逐渐蓝移。分析认为当施加高压时, 原子间平衡距离随之减小, 与标准压强下的化学键相比, 化学键会增强; 压强的增加也会使 NH_3 振动时的空间位阻变大, 导致振动的势能梯度增加, 从而使吸收峰向短波方向移动。低频峰则随压强的变化呈现不规则变化, 分析认为 N—H 键长度随压强的变化呈现不规则地变化。由于高压下的分子振动受到空间位阻限制, 振幅减小, 其 THz 谱吸收强度随着压

图 5 不同压强下 TKX-50 的理论模拟 THz 光谱
Fig. 5 Theoretically simulated THz spectrum of TKX-50 at different pressures

力的增加而降低。

3 结 论

利用密度泛函理论研究了 TKX-50 和氘代 TKX-50 的 THz 光谱, 以及压强对 TKX-50 的 THz 光谱的影响。结果表明, TKX-50 有四个低频峰, 分别是 1.17, 1.19, 2.50 和 2.95 THz。位于高频区, 有三个较强的峰和三个弱峰。其中, 强峰频率依次为 3.87, 5.33 和 6.65 THz。将 TKX-50

的氢原子替换为氘原子后, 对于 NH_3 的摇摆, 在 4.79 和 5.33 THz 处的峰, 通过氧化转变为 4.66 THz。整体上 TKX-50 的光谱带红移, 并且吸收强度降低。随着压强的增加, TKX-50 的低频峰呈现不规则变化; 6.65 和 7.85 THz 的吸收峰总体上发生蓝移; 而 4.79, 5.33 和 5.75 THz 峰发生红移和重叠。TKX-50 的 THz 吸收强度随压强的增加而降低。上述研究不仅揭示了 TKX-50 的 THz 光谱特征及其压力和同位素效应, 而且为进一步研究基于 THz 谱检测 TKX-50 及其同类分子提供理论依据。

References

- [1] Collet E, Azzolina G, Ichii T, et al. *Physics of Condensed Matter*, 2019, 92(1): 12.
- [2] An Q, Duan X, Shi L, et al. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2017, 25(7): 533.
- [3] XIAO Tian-tian, ZHANG Zhuo-yong, GUO Chang-bin, et al (肖田田, 张卓勇, 郭长彬, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(1): 56.
- [4] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418.
- [5] Lu Z, Xiong Y, Xue X, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(50): 27874.
- [6] Klapötke T M, Witkowski T G, Wilk Z, et al. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 92.
- [7] Zhang Y Y, Li Y A, Hu J J, et al. *Dalton Transactions*, 2019, 48(4): 1524.
- [8] Hang G Y, Yu W L, Wang T, et al. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2018, 137(8): 114.
- [9] Li D, Cao D L, Chen L Z, et al. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 128: 10.
- [10] Azuri I, Hirsch A, Reilly A M, et al. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2018, 14: 381.
- [11] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 12: 2167.
- [12] Choi K, Hong T, Sim K I, et al. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(2): 18.
- [13] Xie Q, Yang H R, Li H G, et al. *Optics and Precision Engineering*, 2016, 24(10): 2392.

Theoretical Study on Terahertz Spectra of TKX-50

SONG Xue-yan¹, LI Yan¹, XIA Qi-ying^{2*}, JU Xue-hai^{1*}

1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276005, China

Abstract Dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) is a newly synthesized high energetic explosives. Density functional theory calculations were carried out to study the terahertz (THz) spectra of TKX-50 and its pressure and isotope effects. The results show that TKX-50 has four peaks in low frequencies of 1.17, 1.19, 2.50 and 2.95 THz, and six absorption peaks at high frequencies of 3.87, 4.79, 5.33, 5.75, 6.65 and 7.85 THz. Among them, four peaks at 1.17, 3.87, 5.33 and 6.65 THz have large absorption intensities. Vibrational analyses of normal modes show that the absorption peak at 1.17 THz belongs to the N—H...O stretching; and those at 3.87, 5.33 and 6.65 THz are attributed to the NH_3 rocking. In the 0~4.0 THz, the absorption peaks of 1.17, 1.91, 2.50, 2.95 and 3.87 THz for TKX-50 correspond to the peaks of 1.13, 1.85, 2.44, 2.91 and 3.63 THz for the deuterated TKX-50, respectively. The deuteration of TKX-50 brings about the red shifts of THz spectra along with the absorption intensities decreasing at the same time. In addition, the peaks at 4.79 THz and 5.33 THz for TKX-50, which are assigned to the rocking of NH_3 , become overlapped and redshifted to 4.66 THz due to deuteration. As the pressure changes, the variations of molecular distances are larger than those of bond lengths. The intermolecular O...H distance generally decreases with increasing pressure, especially the NO...HN distance. However, the lengths of the O—H and N—H bonds irregularly vary with pressures. When the pressure increases from 1 atm to 30 GPa, the peaks at 4.79, 5.33 and 5.75 THz will red shift and overlap, accompanied by a larger change of absorption intensity. Then at 30 GPa, the absorption peaks overlap to a weak peak at 4.54 THz. With increasing pressure, the absorption at 6.65 THz is slightly blue shifted, while the peak at 7.85 THz is red shifted firstly but then gradually blue shifted. This is because the atomic equilibrium distance decreases with increasing pressure, leading to an increase in bond strength; in addition, when the crystal is severely

compressed, the steric hindrance for the NH_3 rocking becomes large, and large potential energy needs to overcome for the rocking, resulting in a blue shift of THz absorption. The low frequency peaks irregularly vary with pressures, mainly because the length of the N—H bond varies irregularly with pressures. Since the vibrational movements of the molecule are constrained by the steric hindrance at high pressures, the THz absorption intensities of TKX-50 decrease with increasing pressure. The above studies not only reveal the THz spectral characteristics of TKX-50 and the effects of pressure and isotope but also provide the theoretical basis for further study of the optical properties in THz region and their application in rapid penetrable detections for similar energetic materials.

Keywords TKX-50; Terahertz spectroscopy; Density functional theory; Pressure; Deuteration

* Corresponding authors

(Received Jul. 10, 2019; accepted Nov. 19, 2019)

(上接 3047 页)

2.4 墙报展示

墙报展示作为本次会议的一种主要形式。墙报要求制作规范,内容体现研究工作的创新点。在准备墙报时注意以下几个方面:

1. 墙报尺寸:高 110 公分×宽 80 公分;
2. 墙报内容不包括中英文摘要和参考文献;
3. 墙报内容以图文为主,层次分明,主要体现研究工作的创新性,主要结果和结论;
4. 墙报右上侧写上论文编号;

拟作墙报展示的代表,在会议注册系统中提交墙报题目和编号。组委会将组织专家对青年学者、博硕士研究生墙报进行评审,并对优秀墙报颁发优秀论文证书和奖金。

三、会议稿件

会议截稿日期为 2020 年 6 月 30 日,请大家按照会议第一轮通知的要求继续投稿。

<http://www.sinospectroscopy.org.cn/readnews.php?nid=94098>

四、会议注册

4.1 会议注册费

2020 年 9 月 20 日以前缴纳注册费:正式代表:1600 元/人;学生代表:1000 元/人;2020 年 9 月 20 日后及现场缴纳注册费:正式代表:1800 元/人;学生代表:1200 元/人,现场缴费将邮寄发票。由于酒店房间是预留,2020 年 9 月 20 日后及现场缴纳注册费的代表将不能保证房间;陪同家属 1000 元/人(没有发票)。

会议注册费收缴方式:

银行汇款,如网银、手机银行、支付宝、微信转账、银行柜台等。

收款单位:四川大学(请注明:2020 光谱+姓名);

帐号:5100 1870 4690 5988 8666;

开户行:建行成都川大支行;

汇款成功后请务必将姓名、参会编号、单位发票抬头、单位税号、汇款金额通过邮箱(atcpubs@scu.edu.cn)告知会务组,以便核实会议注册费发票信息。(如果需要开具增值税发票,请注明并提供单位名称、纳税人识别号、地址、电话、开户行及账号)

发票联系人:张亮 联系邮箱:zhang.liang@scu.edu.cn 联系方式:15902844473

4.2 会议注册系统

请登陆光谱网会议主页:<http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/index.php?mid=24>

注册并提交您的参会信息,包括个人信息、报告题目、墙报题目、住房预定等信息。

4.3 会议住宿

会议酒店:

1. 世外桃源酒店

地址:四川省成都市武侯区科华北路 69 号

酒店房间价格:标间 620 元/间天;大床房 560 元/间天

2. 科华苑宾馆

地址:四川省成都市武侯区科华北路 141 号

酒店房间价格:标间 360 元/间天;大床房 470 元/间天

(下转 3091 页)