

文章编号: 1006-9941 (2016) 07-0625-07

TATB 晶体的状态方程与振动性质的密度泛函理论研究

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, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 利用密度泛函理论(DFT)并结合范德华力校正(vdW-DF2)研究了TATB晶体的状态方程与振动性质。对TATB晶体部分振动模式进行了重新分配。研究了0~8.5 GPa 加压过程TATB晶体振动耦合以及分子间相互作用过程。结果表明,TATB晶体内NH₂和NO₂振动耦合强烈。波数为1100~1500 cm⁻¹时,由于NH₂与NO₂以及苯环振动耦合,振动尤其复杂。随着压力增加,TATB相邻层分子相互弯曲靠近,引起NH₂平面外弯曲振动或摆动与NO₂剪切振动耦合,表明分子间氢键作用增强。

关键词: TATB; 状态方程; 振动性质; 密度泛函理论**中图分类号:** TJ55; O641**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.001

1 引 言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB, C₆H₆O₆N₆)是一种典型的高性能钝感炸药,晶体空间群为P1⁻,每个单胞含有两个TATB分子,呈现类似于石墨状平面π堆积结构^[1](见图1)。TATB晶体层内(a-b平面)存在较强的分子内和分子间氢键作用,而层间(沿c轴方向)由远程范德华力联接。高压是冲击起爆过程必然经历的阶段,但到目前为止,加压过程中TATB分子行为争议较大^[2],因为早期研究表明TATB存在多态性^[3]。状态方程是建立热力学变量之间关系的中间参数,也用于介观物理和连续统一体水平下含能材料结构与性能描述,1965年Olinger和Candy^[1]通过XRD实验拟合得到了TATB晶体状态方程,研究发现在0.1~3.0 GPa 加压过程中a轴和b轴晶胞参数之比a/b保持为常数且γ晶胞角保持120°不变,并假定此结论在高压(3.56~7.02 GPa)也成立。2008年Stevens等人^[4]通过XRD实验也拟合得到了TATB晶体状态方程,发现在8 GPa附近状态方程出现尖点,认为是TATB二聚作用引起。2010年Manaa和Fried^[5]

采用密度泛函理论(DFT)拟合得到了TATB晶体状态方程,计算结果表明分子重排引起晶胞参数出现拐点,但并未发现二聚作用。Ojeda和Cagin^[6]DFT计算结果表明分子重排引起了1.5 GPa附近TATB晶胞参数、能量、振动频率以及弹性系数突变。振动光谱是研究结构与分子间相互作用的重要手段,尽管利用振动光谱研究TATB晶体结构相变的报道相对较多^[6-9],但加压过程振动耦合情况仍缺乏报道,振动模式指认也争议较大^[10],而加压过程振动耦合对于研究冲击加载下反应行为具有重要意义。2014年Sui等人^[10]利用红外光谱实验对TATB部分分子内振动模进行了重新分配,分配结果与早期研究结果^[11-12]差异较大。由于密度泛函理论不能很好地考虑含能材料中范德华力对分子间相互作用的影响^[13],理论预测TATB晶体密度与实验相差较大^[14],而对TATB晶体振动频率计算也主要采用DFT方法^[6,15],因此压力对于TATB分子结构以及振动耦合的影响也有待进一步探究。目前已发展出多种在DFT基础上进行范德华力修正的方案^[16-21]。其中,vdW-DF2法是2010年由Lee等人^[18]提出,2014年Fedorov等人^[22]研究发现vdW-DF2能够很好地预测TATB晶体密度、晶格能以及机械性能,而其他相关研究也表明^[23-25]vdW-DF2能够很好地预测二聚体和分子晶体结构与性能。因此本研究首先利用DFT并结合vdW-DF2法拟合得到TATB晶体状态方程,基于状态方程研究了加压过程TATB晶体结构和振动性质,对TATB晶体部分振动模式进行了重新分配并研究了加压过程中TATB振动耦合情

收稿日期: 2015-10-28; **修回日期:** 2015-12-30**基金项目:** 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助课题(2013A0302013)**作者简介:** 蒋文灿(1990-),男,硕士研究生,主要从事含能材料声子谱研究。e-mail: jiangwc309@163.com**通信联系人:** 张伟斌(1972-),男,研究员,主要从事含能材料性能评价研究。e-mail: weibingzhang1@163.com

况以及分子间相互作用过程。

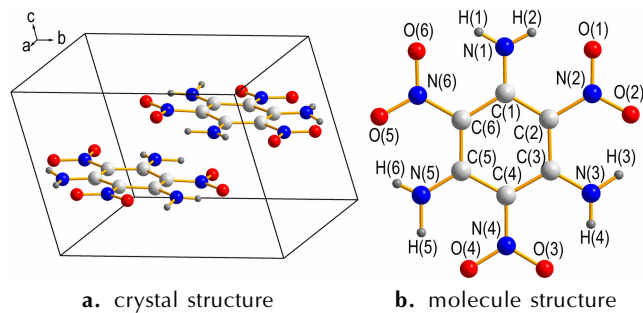


图1 TATB 晶体与分子结构

Fig.1 Crystal and molecule structure for TATB

2 计算方法

理论计算运用 VASP 软件^[26]进行,初始晶体结构 XRD 实验数据^[1],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 修正范德华力。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,原子弛豫标准 1×10^{-5} eV/atom,振动频率通过 DFPT 方法^[27]计算,收敛标准进一步提高,电子弛豫标准为 1×10^{-8} eV/atom,原子最大受力不超过 0.001 eV/Å。

3 结果与讨论

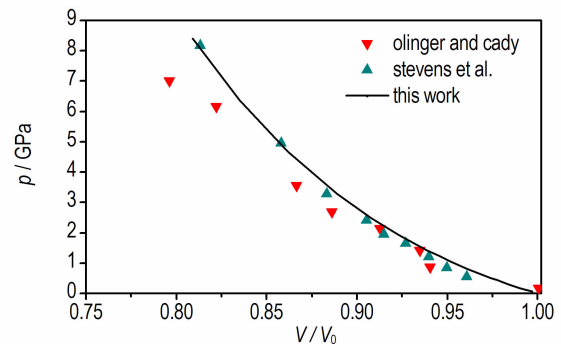
3.1 TATB 晶体状态方程

TATB 晶体状态方程(p - V 曲线)拟合考虑两种半经验状态方程,即 Vinet 方程^[28]和三阶方程^[29],状态方程形式如下:

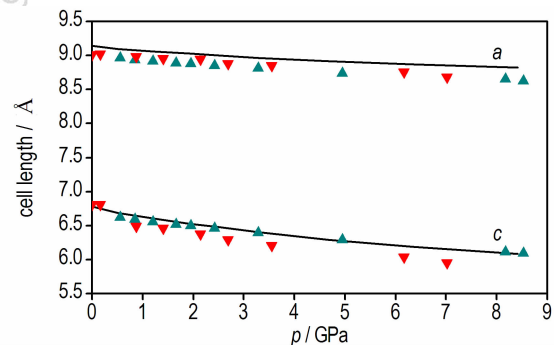
$$p(V) = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \times \exp \left[\frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right) \right] \quad (1)$$

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

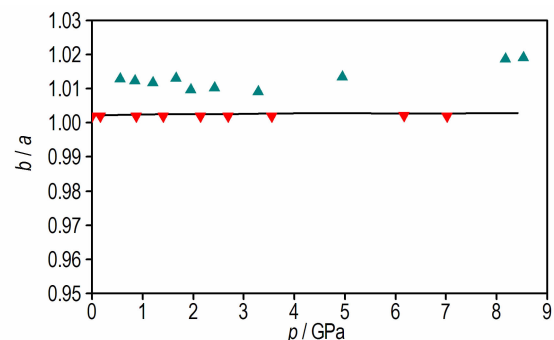
式中, $p(V)$ 代表压力, K_0 和 K'_0 分别为零压等温体积模量及其一阶偏导, V_0 为平衡晶胞体积,根据三阶 Birch-Murnaghan 方程拟合出 TATB 晶体等温状态方程(p - V 曲线)的结果如图 2。通过对比可知,本文计算结果在低压段高估分子间相互作用,但随着压力增



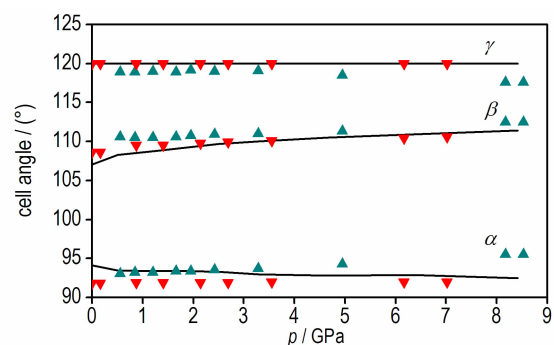
a. equation of state for TATB crystal



b. cell length of a axis and c axis as a function of pressure



c. the ratio of cell parameters of b axis to a axis as a function of pressure



d. cell angle for α , β and γ as a function of pressure

图2 本文计算的 TATB 晶体状态方程以及晶胞参数与 Olinger 和 Cady^[30]以及 Stevens 等^[4]实验数据的对比

Fig.2 Comparison of the equation of state and cell parameters for TATB determined by Olinger and Cady^[30], Stevens et al^[4] and calculated by this work

加,误差逐渐减小。产生误差的原因:一方面可能因为理论计算忽略了零点振动能对总能的贡献,另一方面可能因为理论计算为 0 K,而实验测量则是在室温条件下,实验测量存在一定误差,零点振动能也受晶胞体积和温度影响。零点振动能修正以及高温状态方程需要计算 TATB 晶体声子谱,这也是下一步研究方向。Vinet 方程和三阶 Birch-Murnaghan 方程拟合得到的 K_0 以及 K'_0 结果见表 1。分析表 1 发现,Stevens 等^[4]根据不同压力范围拟合得到的 TATB 晶体零压体积模量 K_0 以及一阶导数 K'_0 差异较大,主要原因在于 8 GPa 附近状态方程出现的尖点^[4]。而本研究 0 ~ 8.5 GPa 范围拟合得到的 K_0 与 Olinger 和 Candy^[30] 以及 Stevens 等^[4] 0 ~ 13.2 GPa 实验结果符合较好;本研究拟合得到的 K'_0 与 Stevens 等^[4] 0 ~ 13.2 GPa 拟合结果符合较好,与 Olinger 和 Candy^[30] 结果有一定差异。

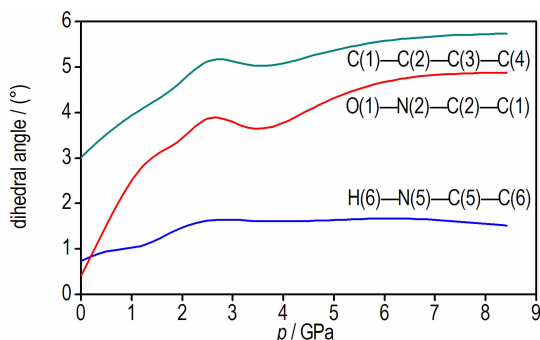


图 3 TATB 分子二面角随压力变化曲线

Fig. 3 Dihedral angle of TATB molecular as a function of pressure

表 1 从各拟合状态方程确定的 TATB 体弹性模量 K_0 及其一阶导数 K'_0

Table 1 Bulk modulus (K_0) and its pressure-derivative (K'_0) determined from various fitted equation of states

method	pressure range/GPa	Birch-Murnaghan		Vinet	
		K_0	K'_0	K_0	K'_0
DFT-D2 ^[31]	0-8	18.7	7.9	-	-
DFT-D2 ^[22]	0-20	13.6	11.7	15.1	9.2
DFT-D3 (BJ) ^[22]	0-20	13.8	8.7	14.3	7.9
MD ^[32]	0-10	11.1	17.2	-	-
SAPT (DFT) ^[33]	0-10	12.4	11.0	-	-
Olinger and Candy ^[30]	0-7.0	16.7	5.7	16.6	5.9
Stevens et al. ^[4]	0-13.2	17.1	8.1	17.5	7.6
Stevens et al. ^[4]	0-5.0	13.6	12.4	14.7	10.0
this work	0-8.5	17.7	8.1	17.9	7.8

由图 2d 可见,加压过程中 TATB 晶体 β 和 γ 晶胞角几乎不变,由图 2b 可见 c 轴晶胞参数压缩性高于 a 轴,

图 2c 可见 a 轴和 b 轴晶胞参数压缩率为常数,这与 Olinger 和 Candy^[30] 以及其他理论计算结果^[22,31] 相符,表明 Olinger 和 Candy^[30] 提出的两个假定是合理的。Ojede 和 Cagin^[6] 利用 DFT 计算结果发现加压过程在 1.5 GPa 附近 TATB 晶体内 c 轴方向氢键作用数明显增加,本研究统计 c 轴方向相邻层氢键作用数发现(截断半径 2.5 Å),8.5 GPa 时氢原子与相邻层氧原子最近距离由 3.040 Å 变化为 2.686 Å,表明氢键接触数量并没有增加。但随着压力进一步增大,c 轴方向氢键作用数可能会增多。由图 3 可见 0 ~ 8.5 GPa 加压过程中苯环二面角 C(1)-C(2)-C(3)-C(4) 由 3° 变为 5.7°,表明压力将会引起碳原子垂直苯环平面的扭转(即折叠)。另外,加压过程中氧二面角 O(1)-N(2)-C(2)-C(1) 由 0.4° 变为 4.9°,而氢原子二面角 H(6)-C(5)-N(5)-C(6) 变化较小,由 0.7° 变化为 1.5°,表明压力引起氧原子平面外扭转。在 2 GPa 附近二面角出现拐点,拐点出现原因有待进一步探索。以上计算结果表明,TATB 在加压过程中出现了两处微结构变化,使 TATB 分子相互弯曲靠近。

3.2 TATB 晶体振动性质

3.2.1 零压 TATB 晶体振动性质

TATB 晶体中含有 48 个原子,根据群论相关知识^[34],共有 144 种振动模,其中 72 种拉曼振动模和 72 种红外振动模,由于红外光谱^[7]能观察到的振动峰较少,而拉曼实验可以给出 TATB 晶体大部分振动峰^[35],且低频段普遍存在晶格振动与分子振动耦合现象,因此对振动频率高于 250 cm⁻¹ 的拉曼振动模式进行了分配,振动模式指认结果见附表(附表可查阅本刊网站)。表 2 列出了与 Liu 等^[15] 分配结果出现差异的振动模式以及下文高压振动性质研究中重点关注的振动模。分析表 2 发现,Q39 和 Q42 处 Liu 等^[15] 对 TATB 分子指认结果分别为 C-NO₂ 伸缩振动与 NO₂ 摆动(表 2 中未列出),但对 TATB 晶体分配结果为 NO₂ 摆动和 C-NO₂ 伸缩振动(见表 2),振动形式完全相反,而本文指认结果与 Liu 等^[15] 对 Q39 和 Q42 处 TATB 分子振动指认结果一致。Q50 处振动模式除 Liu 等^[15] 观察到的 NH₂ 摆动以外,还出现了 NO₂ 摆动,因此振动情况更加复杂。Q65 处振动模式与 Liu 等^[15] 结果完全不同,指认结果为苯环扭动。Q70 处与 Liu 等^[15] 振动分配出现区别,为苯环面外变形振动,而随着振动频率进一步增加,Q72 和 Q74 处苯环面外变形振动变弱,而 NH₂ 面外弯曲振动加强并逐渐变为主要振动形式,此计算结果与 Liu 等^[15] 不同,但

与 Sui 等^[10] 红外实验对 730 cm⁻¹ 处振动分配结果相符(Q72)。Sui 等^[10] 实验观察到 783 cm⁻¹ 附近振动主要为 NO₂ 剪切振动, Liu 等^[15] 结果为 NO₂ 扭曲振动, 而本文结果为 NH₂ 平面外弯曲振动和 NO₂ 剪切振动(Q80, Q81 和 Q84), 与 Sui 等^[10] 实验结果符合更好。1120 cm⁻¹ 处(Q100) Sui 等^[10] 人红外实验结果表明为 C—NO₂ 伸缩振动, 本文指认结果为 C—NO₂ 伸缩振动, 与 Sui 等^[10] 人实验结果相符, 而 Liu 等^[15] 指认结果为 NH₂ 和 NO₂ 振动。另外, TATB 晶体内振动耦合情况明显, 如 Q88, Q89, Q91, Q94, Q95 指认结果表明, Q88 和 Q89 在 NH₂ 摆动和 NO₂ 剪切振动基础上, 可能还含有 C—NO₂ 伸缩, 而随着振动频率增加, 在 Q91、Q94 和 Q95 中出现了明显的 C—NO₂ 伸缩振动, 而苯环伸缩振动也逐渐变得明显, 逐渐变得复杂的振动耦合使振动模分配结果与 Liu 等^[15] 以及 Sui 等^[10] 实验对振动模式分配结果出现差异。如 1030 cm⁻¹ 处(Q94), 本文分配结果为 NH₂ 摆动、NO₂

剪切振动以及 C—NO₂ 伸缩振动, 可能还含有苯环伸缩振动, Liu 等^[15] 结果为 NH₂ 摆动和 C—NO₂ 伸缩振动, Sui 等^[10] 和 Town 等^[12] 均为苯环伸缩振动。更加复杂的振动模式出现在 1086 ~ 1300 cm⁻¹ 之间, 主要表现为苯环振动与 NH₂ 和 NO₂ 振动耦合, 如 Q105 处振动同时包含苯环伸缩振动、NH₂ 剪切振动、NH₂ 摆动以及 C—NO₂ 伸缩振动, Q107 处振动模式指认结果为苯环伸缩, C—NO₂ 伸缩振动, C—NH₂ 伸缩振动与摆动, 可能还含有 NO₂ 的反对称伸缩振动, 而这种复杂振动也可能是多种基频模发生费米共振引起^[10], 随着外界压力增加, 这种复杂的振动耦合很可能引起组分变化并导致振动峰劈裂与合并, 并在加压和减压过程可能表现为不可逆变化。另外, 3000 ~ 4000 cm⁻¹ 振动频率与实验数据^[35] 相差较大(见附表), 最大偏差达到 157 cm⁻¹, 而 Liu 等^[15] DFT-GGA 计算结果在 3000 ~ 4000 cm⁻¹ 之间与实验相比也出现了 130 cm⁻¹ 左右的偏差, 这种偏差可能与 DFT 方法有关。

表 2 TATB 晶体部分拉曼活性模振动频率及其分配

Table 2 Part of Raman active vibration frequencies and their assignment in TATB crystal

mode	vibration frequency/cm ⁻¹	Liu, et al ^[15]	this work
Q30	291	ring twist	ring twist
Q36	362	ring defromation	ring defromation
Q39	381	NO ₂ rock	C—NO ₂ stretch
Q42	384	C—NO ₂ stretch	NO ₂ rock
Q50	522	NH ₂ rock	NH ₂ rock+NO ₂ rock
Q65	700	C—NO ₂ stetch	ring twist
Q70	711	C—NO ₂ torsion	ring distortion
Q72	729	C—NO ₂ torsion	NH ₂ wag
Q74	753	ring distortion+NH ₂ wag	NH ₂ wag
Q76	758	C—NH ₂ torsion	ring distortion+NH ₂ wag
Q78	791	NH ₂ wag	NH ₂ wag
Q80	794	NH ₂ twist	NH ₂ twist+NO ₂ scissor
Q81	797	C—NH ₂ stretch	NH ₂ twist+NO ₂ scissor
Q84	805	NH ₂ twist	NH ₂ twist+NO ₂ scissor
Q86	817	NH ₂ twist	NH ₂ twist
Q88	849	NH ₂ rock + NO ₂ scissor	NH ₂ rock + NO ₂ scissor+C—NO ₂ stretch
Q89	852	NH ₂ rock + NO ₂ scissor	NH ₂ rock + NO ₂ scissor+C—NO ₂ stretch
Q91	1000	NH ₂ rock + C—NO ₂ stretch	NH ₂ rock + C—NO ₂ stretch+ NO ₂ scissor
Q94	1003	NH ₂ rock + C—NO ₂ stretch	NH ₂ rock+ C—NO ₂ stretch+ NO ₂ scissor
Q95	1087	C—NO ₂ stretch	NH ₂ rock+ C—NO ₂ stretch+ NO ₂ scissor
Q100	1120	ring stretch+ C—NH ₂ stretch	ring stretch+ C—NH ₂ stretch+NH ₂ scissor
Q107	1164	ring stretch	ring stretch+ C—NO ₂ stretch+ NH ₂ rock+ C—NH ₂ stretch

3.2.2 加压 TATB 晶体振动性质

由于高压拉曼实验仅给出 100 ~ 900 cm⁻¹ 振动频率随压力变化结果, 又因为 1000 ~ 2000 cm⁻¹ 振动形

式比较复杂, 本文分析了 290 ~ 900 cm⁻¹ 加压过程振动耦合情况, 为了便于比较, 使拉曼实验^[9] 观察到的振动频率数目与理论计算结果数量一致, 结果如图 4。

对比发现, 250 ~ 900 cm^{-1} 频段理论计算振动频率与实验数据符合较好。为了探究压力对 TATB 晶体振动频率的影响, 分析了 Q30、Q36、Q50、Q65 和 Q81 处振动模式同时对 250 ~ 900 cm^{-1} 频段其他振动频率处振动模式进行了指认, 对 0 ~ 8.5 GPa 加压过程振动模式分析发现, 随着压力增加, 除 Q39、Q42、Q86、Q76 和 Q78 以外, 其余振动频率处振动形式基本保持不变, 加压过程在 290 ~ 900 cm^{-1} 之间并未发现振动频率突变。对 Q39 和 Q42 振动模式分析发现, 加压过程中在 1.24 GPa 时 Q39 由 C—NO₂ 伸缩振动变为 NO₂ 摆动, 在 8.5 GPa 时, Q39 变为苯环变形振动, Q42 处振动模式在 1.93 GPa 由硝基摆动变为 C—NO₂ 伸缩振动, 之后随着压力增加, 振动形式不变。需要注意的是, Q39 和 Q42 处均出现了苯环振动, 但这种振动可能由 NH₂ 伸缩振动或者 NO₂ 摆动引起, 也可能在 Q42 处和 Q39 处苯环与其余振动耦合在一起。Q76 处在零压时为 NH₂ 面外摆动和面外弯曲振动与苯环面外扭曲振动, 在 1.42 GPa 时苯环振动减弱, 而在 6.38 GPa 时变为 NH₂ 面外摆动和 NH₂ 面外弯曲振动, 含有 NO₂ 剪切振动, 但并不明显, 在 8.5 GPa 时 NO₂ 剪切振动变得明显。Q78 处 (如图 5) 在零压时为 NH₂ 面外摆动, 但在 0.5 GPa 时还出现了 NH₂ 面外弯曲振动和 NO₂ 剪切振动, 但并不明显, 在 1.24 GPa 时 NH₂ 面外弯曲振动和 NO₂ 剪切振动变得明显。Q86 处振动模式变化比较明显, 在零压时为 NO₂ 面外弯曲振动, 在 4.67 GPa 时为 NH₂ 面外弯曲振动和 NO₂ 剪切振动耦合。分析以上振动模式变化情况发现, 随着压力增加, NH₂ 面外弯曲振动或摆动与 NO₂ 剪切振动耦合, 而对 TATB 分子结构分析结果表明在加压过程中相邻层分子相互弯曲靠近, 表明 TATB 这种微结构变化导致了振动耦合, 分子间氢键作用增强。

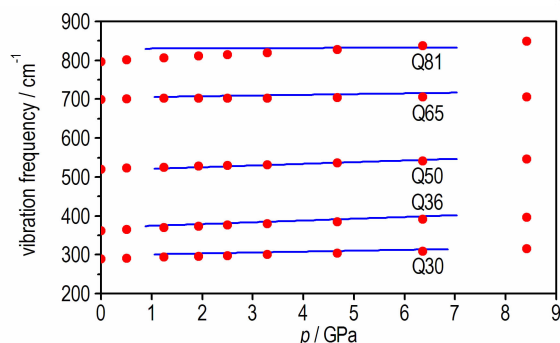


图4 加压过程中 TATB 晶体振动频率的计算结果 (红色圆点) 与实验结果^[9] (蓝色线) 的对比

Fig. 4 Comparison of the calculated values (the red dot) and the experimental ones^[9] (the blue line) for the vibrational frequencies under pressure process of TATB crystal

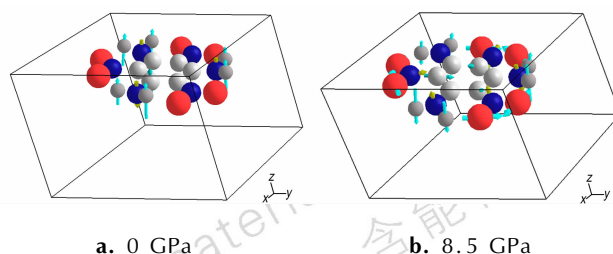


图5 TATB 晶体 0 GPa 和 8.5 GPa 时 791 cm^{-1} 处振动模指认结果 (图中红色代表氧原子, 蓝色代表氮原子, 白色代表氢原子, 黑色代表碳原子)

Fig. 5 The identification results of the vibration mode of TATB crystal at 0 GPa and 8.5 GPa at 791 cm^{-1} . The red ball in picture represents oxygen atom. The blue ball represents nitrogen atom. The white ball represents hydrogen atom. The black ball represents carbon atom

4 结 论

利用 vdW-DF2 研究了 TATB 晶体状态方程以及振动性质, 理论计算结果与实验符合较好, 表明 vdW-DF2 能够较好地表征 TATB 晶体结构与性质。对状态方程研究发现, 加压过程中 TATB 出现了两处微结构变化, 即苯环折叠与硝基扭转, 随着压力增加两者的变化程度增大, 并在 2 GPa 附近出现拐点。对 TATB 晶体部分分子内振动模式进行了重新分配, 研究结果表明在 1100 ~ 1500 cm^{-1} 波数之间 TATB 晶体振动尤其复杂, 氨基与硝基和苯环振动耦合。结合理论拟合的 TATB 晶体状态方程, 研究了压力为 0 ~ 8.5 GPa, 波数为 290 ~ 900 cm^{-1} , TATB 晶体振动耦合情况以及分子间相互作用过程, 研究发现, 随着压力增加, TATB 相邻层分子相互弯曲靠近, 引起氨基平面外弯曲振动或摆动与硝基剪切振动耦合, 表明分子间氢键作用增强。

参考文献:

- [1] Cady H H, Larson A C. The crystal structure of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene [J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 18 (3): 485-496.
- [2] Phillips DS, Schwarz RB, Skidmore CB, et al. Some observations on the structure of TATB [C] // Shock compression of condensed matter-1999. AIP Publishing, 2000: 707-710.
- [3] Kolb J R, Rizzo H F. Growth of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) I. Anisotropic thermal expansion [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1979, 4(1): 10-16.
- [4] Stevens L L, Velisavljevic N, Hooks D E, et al. Hydrostatic compression curve for triamino-trinitrobenzene determined to 13.0 GPa with powder X-ray diffraction [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 286-295.

- [5] Manaa M R, Fried L E. Nearly equivalent inter- and intramolecular hydrogen bonding in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene at high pressure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(3): 2116–2122.
- [6] Ojeda OU Çağ n T. Hydrogen bonding and molecular rearrangement in 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under compression[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(42): 12085–12093.
- [7] Pravica M, Yulga B, Liu Z, et al. Infrared study of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene under high pressure[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(6): 64102.
- [8] Pravica M, Yulga B, Tkachev S, et al. High-pressure far-and mid-infrared study of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(32): 9133–9137.
- [9] Davidson A J, Dias R P, Dattelbaum D M, et al. “stubborn” Triaminotrinitrobenzene; unusually high chemical stability of a molecular solid to 150 GPa[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(17): 174507.
- [10] Sui H, Zhong F, Cheng K, et al. IR vibrational assignments for 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) based on the temperature-dependent frequency shifts[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 114(10): 137–143.
- [11] 刘红, 赵纪军, 龚自正, 等. 原子与分子物理学报, 2007, 24(2), 291–297.
LIU Hong, ZHAO Ji-jun, GONG Zi-zheng, et al. Crystal structure of the TATB crystal under high pressure[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, 24(2): 291–297.
- [12] Towns TG. Vibrational spectrum of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene[J]. *Spectrochimica Acta Part a Molecular Spectroscopy*, 1983, 39(9): 801–804.
- [13] Sorescu DC, Rice BM. Theoretical predictions of energetic molecular crystals at ambient and hydrostatic compression conditions using dispersion corrections to conventional density functionals (DFT-D) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6734–6748.
- [14] 刘红. 含能材料的高压行为和光谱学特性的原子模拟[D]. 四川: 西南交通大学, 2006.
- [15] Liu H, Zhao J, Ji G, et al. Vibrational properties of molecule and crystal of TATB: a comparative density functional study[J]. *Physics Letters A*, 2006, 358(1): 63–69.
- [16] Klimeš J, Bowler DR, Michaelides A. Chemical accuracy for the van der waals density functional[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22(2): 22201.
- [17] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [18] Lee K, Murray É D, Kong L, et al. Higher-accuracy van der waals density functional[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(8): 81101.
- [19] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [20] Dion M, Rydberg H, Schröder E, et al. Van der waals density functional for general geometries [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(24): 246401.
- [21] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(7): 1456–1465.
- [22] Fedorov IA, Zhuravlev YN. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of TATB from first principles calculations[J]. *Chemical Physics*, 2014, 436(7): 1–7.
- [23] Shimajo F, Wu Z, Nakano A, et al. Density functional study of 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine molecular crystal with van der waals interactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(9): 94106.
- [24] Berland K, Hyldgaard P. Analysis of van der waals density functional components: binding and corrugation of benzene and C 60 on boron nitride and graphene [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(20): 205421.
- [25] Dobson JF, Gould T. Calculation of dispersion energies [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24(7): 73201.
- [26] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169.
- [27] Baroni S, De gironcoli S, Dal corso A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515.
- [28] Vinet P, Ferrante J, Smith J, et al. A universal equation of state for solids [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1986, 19(20): L467.
- [29] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. *Physical Review*, 1947, 71(11): 809.
- [30] Olinger BW, Cady HH. Hydrostatic compression of explosives and detonation products to 10 GPa (100 Kbars) and their calculated shock compression: results for PETN, TATB, CO₂, and H₂ O [R]. Los Alamos Scientific Lab., N. Mex. (USA), 1976.
- [31] Budzevich M, Landerville A, Conroy M, et al. Hydrostatic and uniaxial compression studies of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene using density functional theory with van der waals correction [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(11): 113524.
- [32] 金钊, 刘建, 王丽莉, 等. 物理化学学报, 2014, 30(4): 654–661.
JIN Zhao, LIU Jian, WANG Li-li, et al. Development and validation of an all-atom force field for the energetic materials TATB, RDX and HMX [J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2014, 30(4): 654–661.
- [33] Taylor DE. Intermolecular forces and molecular dynamics simulation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) using symmetry adapted perturbation theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(16): 3507–3520.
- [34] 吴国祯. 分子振动光谱学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 98–110.
- [35] Mcgrane S, Shreve A. Temperature-dependent raman spectra of triaminotrinitrobenzene: anharmonic mode couplings in an energetic material [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(12): 5834–5841.

Density Functional Theory Study on Equation of State and Vibration Properties of TATB Crystal

JIANG Wen-can^{1,2}, CHEN Hua¹, ZHANG Wei-bin¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. Graduate School, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: The equation of state and vibration properties of TATB crystal were investigated by using the density functional theory (DFT) and combining with van der Waals force correction (vdW-DF2). The partial vibration modes of TATB crystal were reassigned. Vibration mode coupling and the intermolecular interaction process were studied under pressure process up to 8.5 GPa. Results show that the NO_2 and NH_2 vibrations were strongly coupled in TATB crystal. The vibration in the wave number range of 1100 cm^{-1} to 1500 cm^{-1} is particularly complex because of the coupling of NH_2 with NO_2 and benzene ring vibrations. With increasing pressure, TATB molecules from neighboring layers bend and close to each other, causing a coupling of NH_2 plane twist vibration or wag with NO_2 shear vibration, indicating a strengthening of intermolecular hydrogen bonding.

Key words: TATB; equation of state; vibration properties; density functional theory (DFT)

CLC number: TJ55; O641

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.001



含能材料基因科学学术研讨会在京召开

由中国工程物理研究院化工材料研究所发起主办,化工材料研究所含能材料基因科学研究中心承办的“含能材料基因科学学术研讨会”于2016年5月20日在北京召开。来自中国科协、中科院、军委装备发展部、北京理工大学、南京理工大学、中北大学、西南科技大学、中国钢研科技集团、航天科工集团、兵器科学研究所、中物院计算机应用研究所、中物院流体物理研究所和中物院化工材料研究所的三十余位院士、专家和学者齐聚一堂,就材料基因组计划的国内外发展动向、含能材料基因科学发展构想、含能材料基因表达与编码、数据库建设等前沿热点问题进行了热烈讨论。与会专家表示,将以此次研讨会为契机,在规划论证、联合攻关、数据库建设、人才培养和学术交流方面携手合作,共同推动含能材料基因科学在中国的发展壮大。

(化工材料研究所含能材料基因科学研究中心 供稿)