

文章编号: 1006-9941(2017)07-0540-06

# 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯伽马辐照下变色机制

敖银勇<sup>1</sup>, 陈捷<sup>2</sup>, 宋宏涛<sup>1</sup>, 刘渝<sup>2</sup>, 石建敏<sup>1</sup>, 陈洪兵<sup>1</sup>, 李久强<sup>3</sup>, 彭静<sup>3</sup>

(1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 3. 北京大学化学与分子工程学院放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

**摘要:** 基于密度泛函理论(Density Function Theory, DFT), 对 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)相关产物的热力学参数及激发态进行了计算, 同时利用高分辨电喷雾质谱(ESI-MS)对辐照后的 TATB 进行研究。结果表明: 由 TATB 辐解生成含苯并呋喃结构的产物是热力学自发过程, 激发态的计算结果表明含苯并呋喃结构产物的紫外吸收峰会发生红移, 高分辨电喷雾质谱(ESI-MS)的结果表明 TATB 在辐照过程中生成了含苯并呋喃结构的产物。结合理论计算与实验结果, 确认了 TATB 的主要辐解产物为含亚硝基苯并呋喃结构的产物, 会在 600~700 nm 产生新的吸收峰, 导致 TATB 的颜色由黄色变为绿色。

**关键词:** 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB); 密度泛函理论(DFT); 分子结构; 热力学参数; 变色

中图分类号: TJ55; O641

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.002

## 1 引言

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一种性能优异的单质钝感含能材料, 因其熔点高、耐热性能好、具非线性光学特性等<sup>[1-3]</sup>, 是美国能源部唯一通过十一项安全鉴定的钝感高能单质炸药, 在各种尖端和常规武器领域中有着重要的应用<sup>[4-6]</sup>。

当武器处于外太空、核环境等特殊辐射环境中, 炸药的物理化学性质会发生改变, 因此有必要对炸药的辐射稳定性进行评估<sup>[7-9]</sup>。20世纪40年代末, 美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)和橡树岭国家实验室(ORNL)的J R Holdon等<sup>[10]</sup>首次研究了 $\gamma$ 射线对炸药的影响, 结果表明 $\gamma$ 射线辐照对1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮环己烷、三硝基甲苯、2,4,6-三硝基苯胺等炸药无明显影响, 试样放出的气体量极少, 熔点的变化可忽略不计。美国圣地亚实验室(SNL)<sup>[11]</sup>研究发现 TATB 基钝感高能炸药辐照后颜色发生明显变化, 由黄色渐变为深绿色。Skidmore等<sup>[11]</sup>同样发现被辐

照的 TATB 都呈现一定程度的颜色变化, 且变色程度与剂量正相关。Giefers 等<sup>[12-13]</sup>通过同步辐射对 TATB 的辐射降解开展了较多的研究, TATB 在正常状态下降解缓慢, 辐照对炸药性能影响不大。当样品受到紫外光照射时, TATB 颜色也会发生变化<sup>[14-15]</sup>。

目前, TATB 辐照后的颜色变化机理一直未有明确结论。由于 TATB 分子内部和分子间都存在非常强的氢键<sup>[16]</sup>, 在传统有机溶剂中的溶解度非常小, TATB 在其良溶剂二甲基亚砜(DMSO)<sup>[17-18]</sup>中的溶解度也仅约  $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[19]</sup>。但是, 近年研究人员发现离子液体能够溶解具有强氢键作用的体系<sup>[19]</sup>。Pagoria 等<sup>[20]</sup>发现 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([C<sub>2</sub>mim]Ac)能在一定程度上破坏 TATB 的分子内氢键, 提高 TATB 在溶剂中的溶解度。近年来, 国内多家单位研究人员利用[C<sub>2</sub>mim]Ac/二甲基亚砜的混合溶剂对 TATB 的溶解度进行了系统研究<sup>[22-24]</sup>。因此, 离子液体体系有望用于 TATB 辐解产物的分离研究中。

本研究以 TATB 辐照后的颜色变化为出发点, 利用密度泛函理论对 TATB 的断键行为及相关产物激发态光谱进行计算。基于利用 ESI-MS 对有机小分子辐解机理的研究经验<sup>[25-26]</sup>, 以[C<sub>2</sub>mim]Ac/二甲基亚砜的混合溶剂为溶剂, 通过高分辨电喷雾质谱对 TATB 的产物进行研究, 推测了 TATB 辐照变色的机制。

收稿日期: 2017-01-11; 修回日期: 2017-03-15

基金项目: 中国工程物理研究院核物理与化学研究所创新基金重点项目资助(2015CX04)

作者简介: 敖银勇(1987-), 男, 博士, 主要从事材料辐射效应研究。

e-mail: aoyinyong@126.com

通信联系人: 陈洪兵(1986-), 男, 副研究员, 主要从事材料辐射效应及高分子材料功能改性研究。e-mail: hongbing2014@foxmail.com

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB),纯度>98%,中国工程物理研究院化工研究所;1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([C<sub>2</sub>mim]Ac),纯度>98%,中国科学院兰州化学物理研究所;二甲基亚砜(DMSO),纯度>98%,北京试剂公司。

### 2.2 理论计算

本研究中所有结构的优化及热力学参数的计算均通过 Gaussian 09<sup>[27]</sup> 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上完成,激发态的计算通过 Gaussian 09 在 OLYP/6-311+G(d,p) 水平上完成。获取 TATB 在 298.15 K 条件下的结构、焓(H)、熵(S)、Gibbs 自由能(G)和内能(U)等参数。

### 2.3 样品辐照

用电子天平称取 0.1 g TATB 置于清洁干燥的辐照管内,用锡箔纸封口并编号,随后送至<sup>60</sup>Co-γ 源辐照室中辐照(北京大学化学学院应用化学系)辐照,剂量率 ca. 220 Gy·min<sup>-1</sup>下辐照 1000 kGy。剂量率的测定由 Frick 剂量计进行标定。

### 2.4 高分辨电喷雾质谱(High-resolution ESI-MS)

将辐照的 TATB 溶解在[C<sub>2</sub>mim]Ac 中,然后取少量 TATB/[C<sub>2</sub>mim]Ac 溶于 DMSO 中,通过配备了电喷雾电离源的傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(Solarix XR, Bruker, 德国)进行分析。检测模式为负离子模式,检测范围(m/z): 100~2000,氮气作为雾化和干燥气。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TATB 辐解路径的热力学参数计算

根据光子与有机小分子的作用机制,当 γ 光子与有机小分子相互作用时,有机小分子吸收 γ 光子能量导致化学键断裂,生成激发态分子、电子和自由基,进而引发后续的化学键断裂反应。因此,从 TATB 的化学结构出发,首先研究了 TATB 在辐照过程中各种化学键发生断键的可能性,并给出了相应断键过程中的热力学参数,详细结果见表 1 和图 1。由表 1 可以看出,在真空条件下,TATB 分子发生断键形成自由基是非热力学自发过程,需要额外的能量才能促使断键的发生。通过比较可知,辐照过程中产生自由基的难易程度依次为:·NO<sub>2</sub>(ΔG<sub>g</sub>=218.4 kJ·mol<sup>-1</sup>)>·O(ΔG<sub>g</sub>=377.0 kJ·mol<sup>-1</sup>)>·NH<sub>2</sub>(ΔG<sub>g</sub>=385.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)>

·H(ΔG<sub>g</sub>=412.3 kJ·mol<sup>-1</sup>),因此可知,辐照过程中产生·NO<sub>2</sub>、·O、·NH<sub>2</sub>等自由基的概率较大,其中产生·NO<sub>2</sub>的概率最大。

基于 TATB 可能断键方式,以及相关文献[26]推测,TATB 辐照过程产生的有色产物可能为含有亚硝基(P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub>和P<sub>3</sub>)、苯并呋喃结构(P<sub>4</sub>,P<sub>5</sub>和P<sub>6</sub>)的产物(见图 1)。因此,对优化后的 TATB 及辐解产物的热力学参数进行分析,将计算所得的热力学能变(ΔU<sub>g</sub>)、焓变(ΔH<sub>g</sub>)、Gibbs 自由能变(ΔG<sub>g</sub>)和熵变(ΔS<sub>g</sub>)见表 1,该热力学值反映了 TATB 可能的辐解路径。由表 1 可知,由 TATB 辐解产生含有亚硝基的产物是非热力学自发过程,随着亚硝基结构的增多,Gibbs

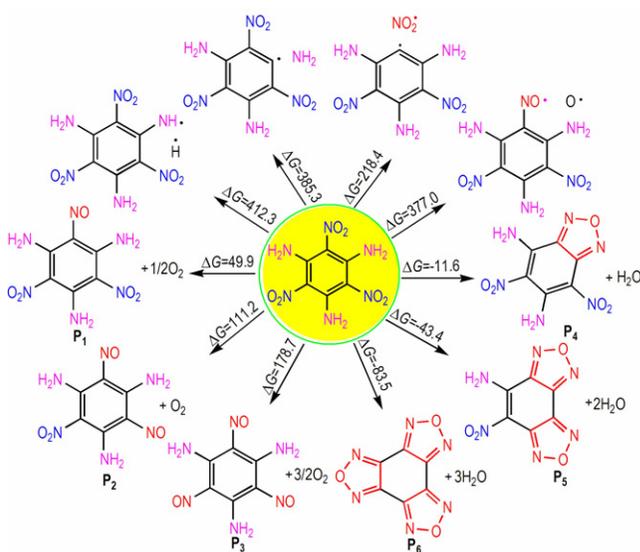


图 1 TATB 可能的辐解方式

Fig. 1 Possible radiolysis route of TATB

表 1 TATB 辐解路径的热力学参数(298.15 K,气相)

Table 1 Thermodynamic parameters for radiolysis route of TATB (298.15 K, gas)

degradation reaction	ΔU <sub>g</sub>	ΔH <sub>g</sub>	ΔG <sub>g</sub>	ΔS <sub>g</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ·+·NO <sub>2</sub>	273.0	275.5	218.4	57.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> ·+·O	413.9	416.4	377.0	39.3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ·+·NH <sub>2</sub>	435.5	438.0	385.3	52.7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ·+·H	444.8	447.3	412.3	34.9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →P <sub>1</sub> +1/2O <sub>2</sub>	69.5	70.8	49.9	20.9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →P <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	151.4	153.8	111.2	42.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →P <sub>3</sub> +3/2O <sub>2</sub>	241.7	245.4	178.7	66.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →P <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	28.3	30.8	-11.6	42.4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →P <sub>5</sub> +2H <sub>2</sub> O	38.6	43.6	-43.4	87.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> →P <sub>6</sub> +3H <sub>2</sub> O	40.4	47.8	-83.5	131.3

Note: ΔU<sub>g</sub> is internal energy, ΔH<sub>g</sub> is the enthalpies, ΔS<sub>g</sub> is the entropies, ΔG<sub>g</sub> is the Gibbs free energies.

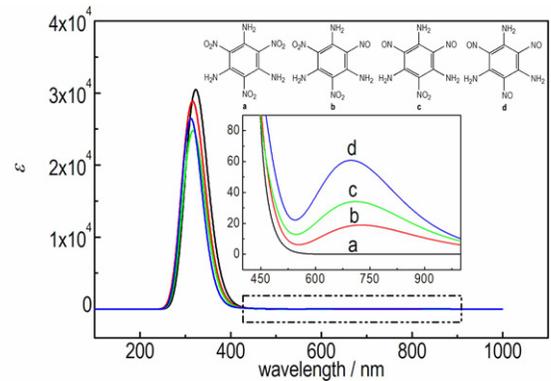
自由能增加,表明该产物越难形成。相反,由 TATB 辐解生成含有苯并呋喃结构的产物是热力学自发过程,表明该产物可能在辐照过程中产生。

### 3.2 TATB 辐解产物激发态的计算

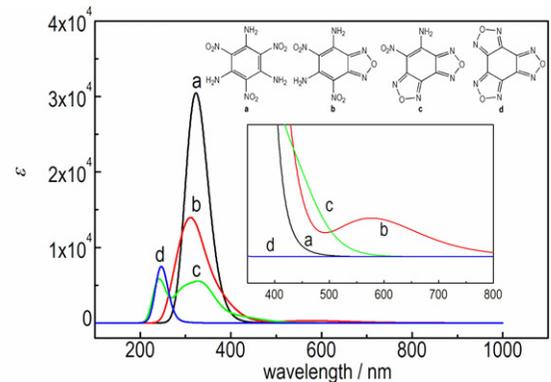
含时密度泛函理论(TDDFT)在激发态性质和电子光谱计算中已经被广泛应用<sup>[29-32]</sup>,对于 TATB 的计算可以给出精确的数据。因此,对 TATB 可能的辐解产物进行了 TDDFT 激发态性质和电子光谱的计算。由于 TATB 的辐照未在溶剂中进行,因此模拟计算过程中仅计算了真空条件下的结果。

表 2 和图 2 为 TATB 激发态计算的结果,在 300 ~ 400 nm 范围内观察到振子强度(oscillator strength)较大的吸收峰。通过对 TATB 的前线轨道进行分析,如图 3,其中 325.68 nm 处对应 TATB 的分子轨道(MO)  $\pi \rightarrow \sigma^*$  跃迁,400.02 nm 处对应 TATB 的分子轨道  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。该计算结果与文献报道实验值的 360 nm 和 430 nm<sup>[33-34]</sup> 有一定偏差,这是由于该计算仅考虑了 TATB 在单分子状态下激发。对 TATB 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁进行分析,其振子强度为 0.0014,由 MO=65 跃迁至 MO=67 贡献了 47.3%,由 MO=66 跃迁至 MO=67 贡献了 16.2%。

基于此,对含有亚硝基( $P_1, P_2$  和  $P_3$ )、苯并呋喃结构( $P_4, P_5$  和  $P_6$ )的产物进行了计算和分析(图 3)。TATB 辐解生成具有一个亚硝基结构的产物  $P_1$  时,在 600 ~ 800 nm 内出现了新的吸收峰,即,峰位置 699.91 nm,对应振子强度为 0.0003,该吸收峰的形成会导致其颜色变为绿色。通过对  $P_1$  的前线轨道进行分析,699.91 nm 处的吸收峰归属于  $P_1$  的  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  跃迁,其中由 MO=62 跃迁至 MO=63 贡献了 21.6%,由 MO=62 跃迁至 MO=64 贡献了 60.9%。进一步分析发现,随着产物中亚硝基基团的增加,700 nm 附近吸收峰的强度增加,由此推测 700 nm 吸收峰是由于亚硝基的形成而产生,这与其分子轨道的分析结果一致。随后,对含苯并呋喃结构产物的激发态光谱进行了分析。结果表明,对于产物  $P_4$ (含一个苯并呋喃结构),在 500 ~ 700 nm 内新产生了一个很强的吸收峰,即,峰位置 577.42 nm 为  $P_4$  的  $\pi \rightarrow \sigma^*$  跃迁,与文献[32]结果接近,对应 MO=61 至 MO=62 的跃迁吸收,该吸收峰的形成表明  $P_4$  同样会导致该产物的颜色发生变化。另外, $P_4$  的 577.42 nm 处吸收峰对应的振子强度(0.0072)大大高于  $P_1$  的 699.91 nm 处吸收峰的振子强度(0.0003),表明  $P_4$  的颜色变化比  $P_1$  的颜色变化更加明显。有趣的是,随着苯并呋喃结构的增



a. nitroso-group-containing radiolysis products



b. benzoxadiazol-containing radiolysis products

图 2 TDDFT 计算方法获得 TATB 相关产物的紫外光谱

Fig. 2 Calculated UV-vis spectra of TATB related products by TDDFT method

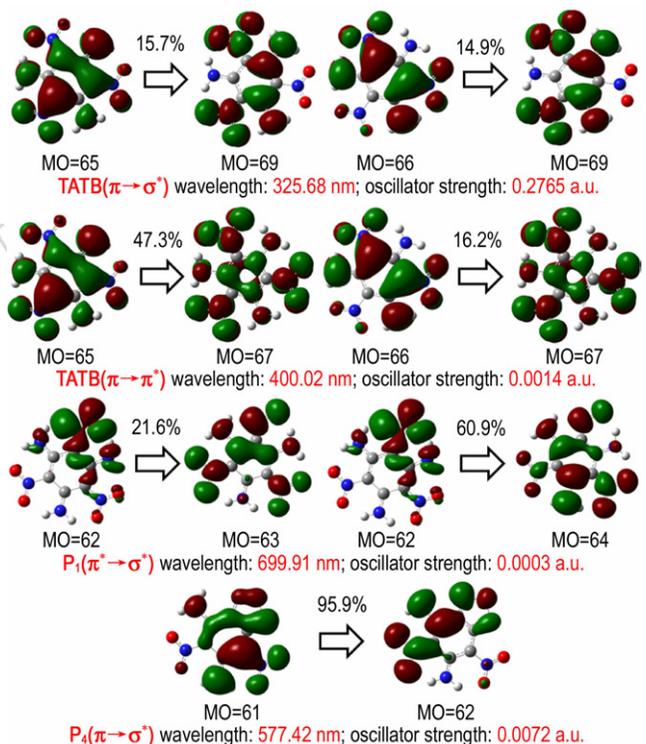
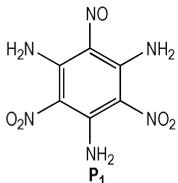
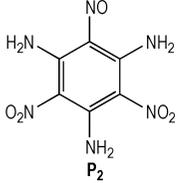
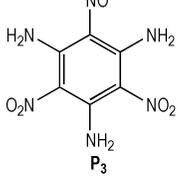
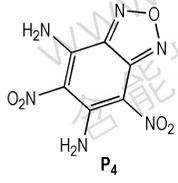


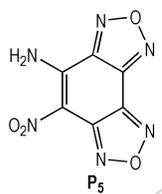
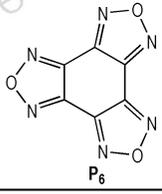
图 3 TATB 相关产物激发态跃迁轨道的分析

Fig. 3 Assignment of molecular orbitals of TATB related products

表 2 基于 TDDFT 方法获得的 TATB 相关产物紫外光谱数据

Table 2 Calculated data of TATB related products based on TDDFT method (298.15 K, gas)

structure	peak/nm	Oscillator strength
 TATB	401.36	0.0010
	400.02	0.0014
	362.52	0.0010
	335.64	0.0323
	328.55	0.1593
	325.68	0.2765
	317.44	0.1818
	313.65	0.0899
	299.53	0.0064
	297.90	0.0052
 P <sub>1</sub>	699.91	0.0003
	416.03	0.0011
	401.80	0.0018
	394.55	0.0006
	365.66	0.0002
	326.07	0.3345
	315.83	0.1885
	306.79	0.1458
	298.69	0.0914
	293.27	0.0336
 P <sub>2</sub>	742.36	0.0004
	670.88	0.0002
	664.76	0.0002
	425.17	0.0016
	403.38	0.0007
	374.27	0.0003
	325.18	0.2275
	321.23	0.1762
	306.69	0.2403
	304.94	0.0098
 P <sub>3</sub>	698.36	0.0015
	424.27	0.0016
	424.25	0.0016
	323.44	0.0737
	323.44	0.0739
	309.95	0.2595
 P <sub>4</sub>	309.94	0.2605
	577.42	0.0072
	379.38	0.0139
	374.16	0.0535
	327.82	0.1708
	305.80	0.1605
	293.32	0.0243
	289.84	0.0309
	276.94	0.0752
	272.28	0.0108
268.22	0.0052	

 P <sub>5</sub>	423.03	0.0185
	340.83	0.1064
	314.44	0.0151
	308.22	0.0196
	289.59	0.0779
	279.92	0.0025
	248.56	0.0457
	246.88	0.0368
	235.75	0.0008
	235.67	0.0751
 P <sub>6</sub>	289.8	0.0013
	289.56	0.0013
	246.82	0.0902
	246.65	0.0910
	242.77	0.0033
	219.43	0.0022

加, P<sub>5</sub>、P<sub>6</sub>的吸收峰出现了“蓝移”现象,即 330 nm 处的吸收峰向 250 nm 移动。由此推断, P<sub>5</sub>和 P<sub>6</sub>中多个咪唑结构的形成破坏了其与苯环的共轭结构,导致其紫外吸收“蓝移”。产物 P<sub>5</sub>和 P<sub>6</sub>在 500~700 nm 内未出现新的吸收峰,因此排除其导致 TATB 辐照致变色的可能性。

### 3.3 TATB 辐解产物的鉴定

通过高分辨 ESI-MS(负离子模式)对辐照前后的 TATB 样品进行分析,如图 4 与表 3 所示。对于未辐照的样品,在 229.119, 357.177, 371.193, 385.209, 399.224, 513.267, 555.314, 569.330 等处检测到了 [C<sub>2</sub>mim]Ac 相关离子及其离子簇的信号。在 257.027,

表 3 TATB 辐照后各信号的归属

Table 3 Designation of radiolytic products of TATB after  $\gamma$ -irradiation

experimental m/z	designation	theoretical m/z
229.119	[ [C <sub>2</sub> mim] + 2CH <sub>3</sub> COO ] <sup>-</sup>	229.119
221.006	[ C <sub>6</sub> HN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	221.006
239.016	[ C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	239.017
257.027	[ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	257.028
357.177	[ 2[C <sub>2</sub> mim] + 3HCOO ] <sup>-</sup>	357.178
371.193	[ 2[C <sub>2</sub> mim] + CH <sub>3</sub> COO + 2HCOO ] <sup>-</sup>	371.194
385.209	[ 2[C <sub>2</sub> mim] + 2CH <sub>3</sub> COO + HCOO ] <sup>-</sup>	385.209
399.224	[ 2[C <sub>2</sub> mim] + 3CH <sub>3</sub> COO ] <sup>-</sup>	399.225
513.267	[ 3[C <sub>2</sub> mim] + 4HCOO ] <sup>-</sup>	513.268
555.314	[ 3[C <sub>2</sub> mim] + 3CH <sub>3</sub> COO + HCOO ] <sup>-</sup>	555.315
569.330	[ 3[C <sub>2</sub> mim] + 4CH <sub>3</sub> COO ] <sup>-</sup>	569.330
615.996	[ 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> + CrO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	615.996
666.020	[ 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> + NH <sub>2</sub> OH + HCrO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	666.020
1033.991	[ 3C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1033.988

615.996, 666.020, 1033.991 等处检测到了 TATB 相关离子及其离子簇的信号, 分别对应  $[C_6H_5N_6O_6]^-$  (理论值: 257.028),  $[2C_6H_6N_6O_6 + CrO_3]^-$  (理论值: 615.996)、 $[2C_6H_6N_6O_6 + NH_2OH + HCrO_4]^-$  (理论值: 666.020)、 $[3C_6H_6N_6O_6 + Cr_2O_6 + CO(NH_2)_2]^-$  (理论值: 1033.988)。

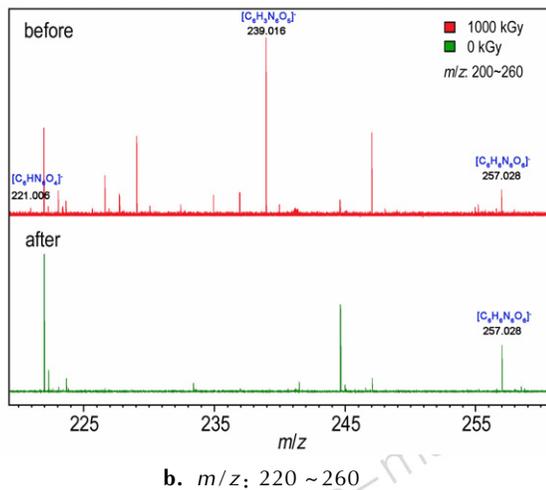
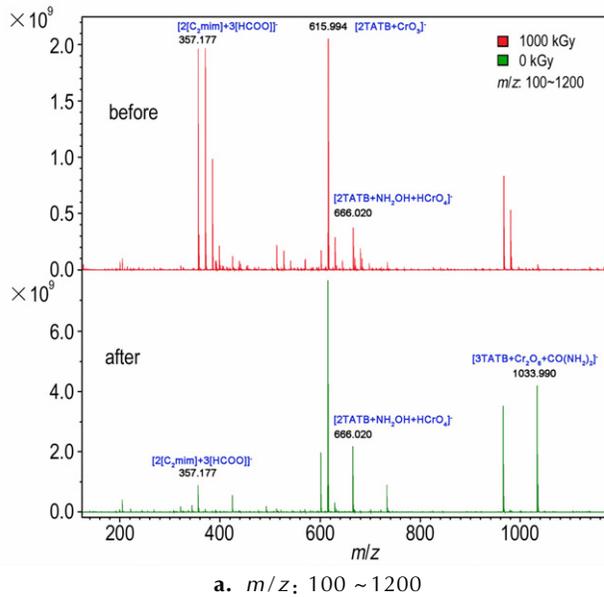


图 4 TATB 辐照前后的高分辨电喷雾质谱图

Fig. 4 High-resolution ESI-MS spectra of TATB before and after irradiation

图 4 为 TATB 辐照前后的高分辨电喷雾质谱图, 表 3 为 TATB 辐照后各信号的归属。从图 4 和表 3 可以看出, 在 239.016 处出现了新的辐解产物峰, 对应的分子式为  $[C_6H_3N_6O_5]^-$  (理论值: 239.017)。同时, 在 221.006 处出现了信号微弱的辐解产物峰, 对应的分子式为  $[C_6H_{11}N_6O_4]^-$  (理论值: 221.006)。通

过对产物结构的分析,  $[C_6H_3N_6O_5]^-$  为含苯并呋喃结构的  $P_4$ ,  $[C_6H_{11}N_6O_4]^-$  对应为含苯并双呋喃结构的  $P_5$ , 其他信号的分析中未发现含亚硝基的辐解产物。由此推断, TATB 在辐照过程中, 主要形成含苯并呋喃结构的产物 ( $P_4$ ), 此外, 还会产生极少量的含苯并双呋喃结构的产物 ( $P_5$ ), 其中含苯并呋喃结构的产物 ( $P_4$ ) 会导致 TATB 的颜色发生变化。

## 4 结论

(1) TATB 在辐照过程中产生  $\cdot NO_2$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot NH_2$  等自由基的概率较大, 主要辐解产物含有亚硝基、苯并呋喃结构。

(2) 利用  $[C2mim]Ac$ /二甲基亚砷的混合溶剂作为溶剂, 通过高分辨电喷雾质谱首次确认了 TATB 的主要辐解产物为苯并呋喃结构化合物。

(3) TATB 辐解生成的苯并呋喃结构的产物会在 600~700 nm 内产生新的吸收峰, 这会导致 TATB 的颜色由黄色变为绿色。

## 参考文献:

- [1] VoigtMartin I G, Li G, Yakimanski A, et al. The origin of nonlinear optical activity of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in the solid state: The crystal structure of a non-centrosymmetric polymorph as determined by electron diffraction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(50): 12830-12831.
- [2] Brill T B, James K J. Kinetics and mechanisms of thermal-decomposition of nitroaromatic explosives [J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(8): 2667-2692.
- [3] Zyss J, Ledoux I. Nonlinear optics in multipolar media-theory and experiments [J]. *Chemical Reviews*, 1994, 94(1): 77-105.
- [4] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.  
DONGH Hai-shan, ZHOU Fen-fen. High energy explosives and correlative physical properties [M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [5] 孙国祥. 高分子混合炸药 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.  
SUN Guo-xiang. Polymer blended explosives [M]. Beijing: National Defense Industrial Press, 1984.
- [6] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.  
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military mixed explosive [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995.
- [7] Kaufman J. The effect of nuclear radiation on explosives [R]. In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1958: 219-225.
- [8] Urizar M, Loughran E, Smith L. The Effects of Nuclear Radiation on Organic Explosives [M]. United States: Explosivstoffe, 1962.
- [9] Urbanski T, Jurecki M, Laverton S. Chemistry and technology of explosives [M]. Pergamon Press New York, NY, 1964.
- [10] Holden J R. Literature Survey on the Effects of Neutron and Electromagnetic Irradiation on Explosives [R]. United States: Naval ordnance lab white oak, 1957.
- [11] Skidmore C, Idar D, Buntain G, et al. Aging and PBX 9502 [R]. United States: Los Alamos National Lab, 1998.

- [12] Giefers H, Pravica M. Radiation-induced decomposition of PETN and TATB under extreme conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(15): 3352–3359.
- [13] Giefers H, Pravica M, Liermann H, et al. Radiation-induced decomposition of PETN and TATB under pressure[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 429(1): 304–309.
- [14] Williams D L, Timmons J C, Woodyard J D, et al. UV-induced degradation rates of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(44): 9491–9494.
- [15] Firsich D W, Guse M P. On the photochemical phenomenon in TATB[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1984, 2(3): 205–214.
- [16] 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.
- [17] Foltz M F, Maienschein J L, Green L G. Particle size control of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene by recrystallization from DMSO [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(7): 1741–1750.
- [18] Foltz M F, Ornellas D L, Pagoria P F, et al. Recrystallization and solubility of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in dimethyl sulfoxide [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(7): 1893–1901.
- [19] ZHANG H, WU J, ZHANG J, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8272–8277.
- [20] Pagoria P F, Maiti A, Gash A, et al. Ionic liquids as solvents [P]. 2009.
- [21] 齐秀芳, 李天涛, 程广斌, 等. TATB 在离子液体-DMSO 复合溶剂体系中的溶解性实验研究[J]. *化学试剂*, 2013(3): 249–251.  
QI Xiu-fang, LI Tian-tao, CHENG Guang-bin, et al. Solvation of TATB in ionic liquid-DMSO combined solvents[J]. *Huaxue Shiji*, 2013(3): 249–251.
- [22] 曹雄, 罗帅, 许丽娟, 等. TATB 的热分解及其在[Emim]Ac/DMSO 溶剂中的热爆炸特性[J]. *火炸药学报*, 2016(1): 52–55.  
CAO Xiong, LUO Shuai, XU Li-juan, et al. Thermal decomposition of tatb and its thermal explosion characteristics in [Emim] Ac/DMSO solvent[J]. *Chinese Journal Explosives & Propellants*, 2016(1): 52–55.
- [23] 朱海翔, 李金山, 徐容, 等. TATB 在 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐/二甲亚砜混合溶剂中的溶解度及结晶[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(2): 19–22.  
ZHU Hai-xiang, LI Jin-shan, XU Rong, et al. Solubility and crystallization of TATB in the mixed solvent of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate/dimethyl sulfoxide[J]. *Chinese Journal Explosives & Propellants*, 2012, 35(2): 19–22.
- [24] AO Y Y, PENG J, YUAN L Y, et al. Identification of radiolytic products of [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] and their effects on the Sr<sup>2+</sup> extraction[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(12): 4299–4305.
- [25] AO Y Y, YUAN W J, YU T L, et al. Radiolysis of crown ether-ionic liquid systems: identification of radiolytic products and their effect on the removal of Sr<sup>2+</sup> from nitric acid [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(5): 3457–3462.
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 (Revision A.02)[CP]. Gaussian, Inc, Wallingford, CT, 2009.
- [26] McDonald J W, Schenkel T, Newman M W, et al. The effects of radiation on (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene) TATB studied by time-of-flight secondary ion mass spectrometry [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19(2–3): 101–118.
- [27] Robinson D. Accurate excited state geometries within reduced subspace TDDFT/TDA [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10(12): 5346–5352.
- [28] Peach M J G, Williamson M J, Tozer D J. Influence of Triplet Instabilities in TDDFT [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(11): 3578–3585.
- [29] Brabec J, Lin L, Shao M Y, et al. Efficient algorithms for estimating the absorption spectrum within linear response TDDFT [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015, 11(11): 5197–5208.
- [30] Baseggio O, De Vetta M, Fronzoni G, et al. Photoabsorption of icosahedral noble metal clusters: an efficient TDDFT approach to large-scale systems [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(23): 12773–12782.
- [31] 陈云阁, 刘英, 王晶禹, 等. 紫外光谱法应用于 TATB 基炸药中 TATB 含量的测量 [J]. *火工品*, 2014(6): 47–50.  
CHEN Yun-ge, LIU Ying, WANG Jing-yu, et al. The application of UV spectrophotometry method to analyze the contents of TATB in PBX explosives [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(6): 47–50.
- [32] XIONG Y, LIU J, ZHONG F C, et al. Identification of the free radical produced in the photolysis of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(34): 6858–6863.

## Mechanism of Radiation-induced Colour Change in 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene under $\gamma$ -Rays

AO Yin-yong<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>2</sup>, SONG Hong-tao<sup>1</sup>, SHI Jian-min<sup>1</sup>, LIU Yu<sup>2</sup>, CHEN Hong-bing<sup>1</sup>, LI Jiu-qiang<sup>3</sup>, PENG Jing<sup>3</sup>

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 3. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The thermodynamic parameters and the excited states of radiolysis products of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) were obtained by density functional theory calculation (DFT). The formation of benzoxadiazol-containing radiolysis products of TATB was found to be a thermodynamically spontaneous process, and the red shift of ultraviolet spectrum for benzoxadiazol-containing radiolysis products was confirmed through excited state calculation. The gamma-ray radiolysis products of TATB were studied by high-resolution electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). Benzoxadiazol-containing radiolysis products of TATB were identified, which lead to the colour change of TATB. Calculated and experimental results revealed that benzoxadiazol-containing compounds were the main radiolysis products of TATB and a new endothermic peak in 600–700 nm, the reason of TATB colour change.

**Key words:** 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); density functional theory (DFT); molecular structure; thermodynamic parameter; colour change

**CLC number:** TJ55; O641

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.002