

文章编号: 1006-9941(2012)05-0643-07

炸药分子和晶体结构与其感度的关系

曹霞^{1,2}, 向斌², 张朝阳¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 归纳总结了炸药分子和晶体结构与其感度之间的关系: 从分子结构中获得的炸药感度的理论判据, 如硝基电荷、取代基间相互作用能、吸电子力、键离解能、键级、前线轨道能级差、键中点静电势和核磁共振化学位移; 以及晶体中的各向异性、 π -堆积结构和氢键对感度的影响作用。另外, 还指出从介观尺度上探讨炸药的感度机制是今后的方向。

关键词: 物理化学; 分子模拟; 分子稳定性; 炸药感度

中图分类号: TJ55; O641

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.025

1 引言

能量和安全性是炸药的两个最重要的性能。由于炸药的能量和安全性直接决定武器的威力和安全性, 所以人们期望能寻找到具有更高能量且感度低的炸药。现代武器的主装药应用最多的仍然是以 NO_2 为致爆基团的 CHNO 类炸药, 然而此类炸药的能量与感度之间存在固有矛盾, 即能量越高, 它们对于振动、撞击、摩擦或热的感度也更高^[1]。所以, 人们正在不断探索能量高、感度低及综合性能优异的新型炸药来满足现代军事武器装备高性能的需求^[2]。事实上, 一些比 HMX 能量更高的化合物早已经合成了, 如六硝基苯 (HNB)、八硝基立方烷 (ONC) 和六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 等。但是, 由于它们的安全性能都不够理想而导致不能广泛应用^[3]。其实, 在实际应用中我们对于炸药的安全性关注更多, 研究炸药的安全性对于炸药的制造、储存、运输和使用都具有十分重要的意义。

炸药的安全性是炸药不同形式的感度的综合表现^[4], 感度越大, 炸药的安全越低。感度一般由实验测得, 但由于爆炸物的特殊性, 在实验中存在着一一定的危险性, 且会消耗较多人力、物力及财力。随着计算机技术的发展以及理论知识体系的不断完善, 越来越多的研

究者通过计算机模拟来代替实验^[5], 对炸药的感度进行研究。由于炸药结构的复杂性, 影响感度的因素有许多, 大体可以分为微观 (如分子和晶体结构等)、介观 (如晶体缺陷、杂质及表界面作用等) 和宏观因素。其中, 影响感度最根本因素是分子和晶体结构。因此, 人们希望通过研究炸药感度与分子和晶体结构之间的关系来认识和掌握炸药对外界能量刺激作用敏感程度的规律, 从而为开发新型钝感高能炸药 (IHE) 提供依据。

2 分子稳定性与感度的关系

炸药分子稳定性是决定炸药感度的本质因素之一, 即分子稳定性越低, 炸药的感度就越高。因此, 通过研究具有相同骨架结构的炸药分子稳定性就可以在在一定程度上推断这类炸药的感度。Depluech 和 Cherville^[6-8] 最早提出了炸药感度与其分子电子结构之间存在一定的相关性。他们认为硝基化合物的冲击波感度与分子的电子结构和 $\text{C}-\text{NO}_2$ 、 $\text{N}-\text{NO}_2$ 及 $\text{O}-\text{NO}_2$ 键的一些性质 (如静电势、键长和键的强度等) 之间有密切联系。随后, 许多与分子稳定性及感度相关的结构参量也相继提出, 如硝基电荷 (Q_{nitro})、取代基间相互作用能 (IE)、吸电子力 (τ)、键离解能 (BDE)、键级 (BO)、前线轨道能级差 (ΔE)、键中点静电势 ($V_{\text{mid,max}}$) 及 NMR 化学位移等。下文将对这几种方法与感度之间的关系进行简要阐述。

2.1 硝基电荷

至今, 应用最广泛的炸药仍然是含硝基炸药。硝基是这类炸药分子的共有基团; 并且对于大多数含硝

收稿日期: 2012-02-14; 修回日期: 2012-05-01

基金项目: 国家自然科学基金 (21173199); 中国工程物理研究院重点基金项目 (2011A0302014); 重庆大学研究生个人科技创新基金 (CD-JXS10220001)

作者简介: 曹霞 (1987-), 女, 在读研究生, 主要从事含能材料理论计算。

通讯联系人: 张朝阳, e-mail: zcy19710915@yahoo.com.cn

基炸药来说, R—NO₂ (R 主要是指 C、N 和 O 原子) 键裂解是它们致爆的根源。由此, 张朝阳^[9-12] 提出了一个非常简单、容易计算得到的量化参量 Q_{nitro} 来预测和评价这类炸药分子的稳定性。

如图 1 所示, 可以看出化合物的 H_{50} 越高, 硝基上的负硝基电荷越多。硝基电荷法还可以用来评估和预测硝基类炸药的一些性质, 如分子稳定性、撞击感度和硝化反应等。硝基上的负电荷越多, 分子越稳定, 硝基化合物的 H_{50} 就越大, 感度就越低, 硝化反应越容易进行。同时, 基于这种思想, 可以利用在其他化合物中所共有的原子或基团 (如 H 原子、—N₃ 基) 的电荷来研究它们相应的一些性质。从以上的叙述也可以看出, 硝基电荷法只是适用于含硝基化合物。

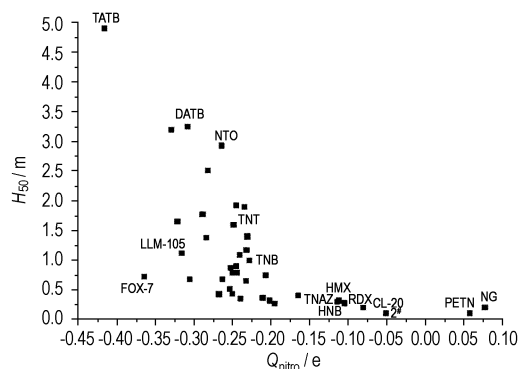


图 1 硝基化合物的硝基电荷和撞击感度, 硝基电荷由 DFT/LDA/PWC 方法计算得出^[10]

Fig. 1 Q_{nitro} and impact sensitivities of some nitro compounds, Q_{nitro} is calculated at the level of DFT/LDA/PWC^[10]

2.2 取代基间相互作用能

当在同一个分子内的基团或原子不处于相邻的位置, 且相互之间非常近或在共轭体系中处于比较适当的位置上时, 这些基团或原子间的相互作用非常大而足以影响整个分子的性质。例如, 氨基和硝基之间的相互作用可以影响分子中的硝基电荷、键长和分子的稳定性。以往针对于这种不直接相连的原子或基团的相互作用, 人们只能给出一个定性的描述。2006 年, 张朝阳^[13] 首次提出了一个定量的、类似于同构反应的方法来计算它们之间的相互作用能。如表 1 所示: IE 越小, H_{50} 越大, 分子越稳定, 感度就越小。

2.3 吸电子力

Bates^[14] 认为四唑的感度与取代基的吸电子能力相关。吸电子力越大, 化合物的感度越高。2004 年, 张朝阳^[15-16] 等提出以化合物中硝基集居总数作为硝

基吸电子力 (τ), 将其作为衡量硝基化合物感度或分子稳定性的一个标准。由表 2 可以看出: τ 越大, 化合物的感度越低。这主要是因为 C—NO₂ 键为分子中最弱的键, 往往是炸药分解的“引发点”, 而硝基是强吸电子基团, 它实际分配电子的多少反映出硝基吸电子的饱和程度, 即硝基已分配的电子越多, 硝基再吸电子能力越弱, 将在很大程度上增强 C—NO₂ 键的稳定性, 从而化合物的感度越低。

表 1 苯的硝基氨基取代物及其撞击感度和计算的 IE 值^[13]

Table 1 The impact sensitivity and calculated IE value of nitro and/or amino substitutes of benzene^[13]

compound	H_{50}/m	IE/kj · mol ⁻¹	compound	H_{50}/m	IE/kj · mol ⁻¹
HNB	0.12	354.43	TNB	1.00	48.46
PNB		253.57	TNA	1.77	5.15
PNA	0.15	220.65	DATB	3.20	-33.22
TETNB	0.27	150.89	TATB	4.90	-53.74
TETNA	0.41	111.86			

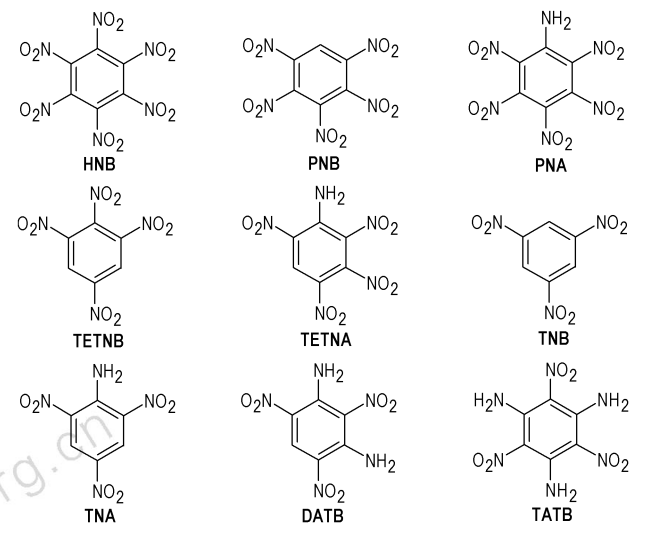


表 2 硝基苯胺类炸药的吸电子力 (τ) 与撞击感度^[15]

Table 2 The electron-attracting ability (τ) and impact sensitivity of nitroaniline explosives^[15]

compound	τ	H_{50}/m	compound	τ	H_{50}/m
PNA	22.57	0.15	DATB	23.05	3.20
TETNA	22.79	0.41	TATB	23.19	4.90
TNA	22.93	1.77			

2.4 键离解能

高能炸药分子中最弱键断裂通常被认为是炸药起爆的一个重要环节, 许多研究发现 C—NO₂、N—NO₂ 和 O—NO₂ 键往往是硝基炸药起爆的引发点。因此,

最弱键的键离解能可以认为是炸药分子结构稳定性最直观的判据,也是目前应用最多、最可靠的判据^[17-19]。Rice^[17]等人研究证明含硝基芳香族炸药分子中最弱的C—NO₂键离解能与炸药感度密切相关,可以用该类炸药中最弱的C—NO₂键离解能来表征炸药的感度。表3中最弱键离解能越大,表明键越不容易断裂,分子越稳定,感度越低。Li^[18]研究了不同分解类型的26种含能C-nitro化合物的撞击感度与其键离解能的关系。他发现类似于三硝基甲苯(TNT)分解机制的C-nitro化合物的撞击感度与零点能校正的BDE(BDE_{ZPE})没有相关性;而对于C—NO₂断裂为分解初始步的化合物,撞击感度就与BDE_{ZPE}紧密相关。

表3 B3LYP/6-31G*方法计算的化合物最弱键的离解能^[17]

Table 3 Calculated bond dissociation energies values at the B3LYP/6-31G* level^[17]

compound	BDE/kj · mol ⁻¹	H ₅₀ /m	compound	BDE/kj · mol ⁻¹	H ₅₀ /m
TNT	246.4	1.60	TNA	278.2	1.77
TATB	290.4	4.90	TETNB	210.5	0.27
DATB	289.5	3.20	TBN	238.5	1.40
HNB	209.6	0.12	TNAP	262.8	1.38
PNA	197.1	0.15	TNB	267.8	1.00
TETNA	201.3	0.41			

2.5 键级

键级的大小反应键的强弱,键级越大,撞击感度越小,则化合物越稳定。键级与键离解能在本质上是一样的,都表示的是化学键的强度。肖鹤鸣^[20]等对一系列苯胺类硝基衍生物进行量化研究,他们用HMO方法求得π键级或者用SCF-CNDO/2方法求得的Mulliken键级或Wiberg键级指出TATB的C—NO₂键键级最大,其感度最小,而五硝基苯胺的键级最小,其感度最大;这与实验测得的H₅₀值^[21]结果一致。文献[22]报道了用CNDO/2法对甲苯和苯酚这两类硝基衍生物进行系统的计算研究。结果表明:随着苯环上—CH₃和—OH的增多,其α—CH键和O—H键的Mulliken键级、双原子作用能及共振积分作用能等电子结构参数依一定规律递变。从而,他们认为α—CH键和O—H键可能是该两类炸药热分解和起爆的引发键^[23]。

2.6 能隙

能隙(ΔE)即最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)的能量之差的绝对值。若ΔE越小,则电子越容易从最高占据轨道(HOMO)向最低空轨道(LUMO)跃迁,化合物稳定性越小,感度越大,从而易

于引发热解和起爆。从表4可以看出,ΔE与H₅₀也存在着一定的相关性^[24]。对于具有类似结构的炸药,其ΔE与H₅₀值之间存在着相同的变化趋势。在表4中的几种化合物中,TATB的ΔE最大,其分子稳定性越强,故而感度越低。

2.7 键中点静电势

March^[25]等人认为,分子中化学键的离解能与相应键区的静电势之间存在着本质的联系。键区的静电势越低,键离解能越高,分子越稳定。P. Politzer和F. J. Owens^[26-27]等指出,分子中化学键的离解能与键中点的静电势最大值(V_{mid,max})成一种近似的反比关系。后来Murray^[28]等研究了单个分子的静电势等量与固体的材料性质之间的关联关系。程新路^[29-31]课题组研究了硝基苯类、硝基甲苯类、硝基苯酚类及硝基苯胺类衍生物的C—NO₂键的中点静电势与撞击感度之间的关系。他们得出:对于硝基苯类、硝基甲苯类、硝基苯酚类衍生物的C—NO₂键的V_{mid,max}越小,分子越稳定,则撞击感度越小;对于硝基苯胺类衍生物要考虑其偶极距,即V_{mid,max}与偶极距的乘积越小,感度越小。V_{mid,max}的计算见式(1)。

$$V_{\text{mid,max}} = \frac{2(Q_R + Q_{\text{N(nitro)}})}{R_{\text{R-nitro}}} \quad (1)$$

式中,Q_R, Q_{N(nitro)}分别为R—NO₂中的R和硝基上的N原子的Mulliken电荷,R_{R-nitro}为R—NO₂的键长。

表4 硝基苯胺类炸药的前线轨道能量、能隙和撞击感度^[24]

Table 4 The energy of HOMO & LUMO, energy gap and impact sensitivity of nitroaniline explosives^[24]

compound	E _{LUMO} /a. u.	E _{HOMO} /a. u.	ΔE/a. u.	H ₅₀ /cm
TATB	-0.1027	-0.2652	0.1625	490
DATB	-0.1190	-0.2642	0.1456	320
TNA	-0.1339	-0.2776	0.1437	177
2,3,4,6-tetranitroaniline	-0.1483	-0.2910	0.1427	41
pentanitroaniline	-0.1633	-0.3004	0.1371	15

2.8 NMR 化学位移

NMR谱可以用来测定有机分子的结构。目前得以应用的有¹H、¹⁷O、¹³C、¹⁴N、¹⁵N这几类原子核的谱图。这些谱图的化学位移是由原子核附近的化学键和电子云的分布状况所决定的。因此,我们可以通过建立化学位移与相应键的强度之间的关系来认识炸药的一些性能。Zeman^[32]的工作值得关注,他将多硝基化合物的撞击与电火花感度,爆炸和热解的特征与其¹³C及¹⁵N NMR化学位移关联起来,得到了非常有意义的

结果。从表 5 可以看出,这几种硝胺类炸药(N—NO₂键为热解引发键)的硝基氮原子的化学位移与热解活化能(E_a)之间存在着线性关系^[33]。 E_a 即炸药中最弱的键分解所需要的能量,它也直接反映了炸药的分子稳定性。也就是说¹⁵N 化学位移越小,反映硝胺类炸药中的 N—N 键越短,分解所需的能量就越多,分子就越稳定。

表 5 硝胺类炸药的¹⁵N 化学位移和活化能^[33]

Table 5 The ¹⁵N chemical shift and activation energy of nitramine explosives

compound	¹⁵ N chemical shift	E_a / kJ · mol ⁻¹
DADN	-23.70	189.1
DPT	-25.30	192.3
DMNA	-25.84	192.5
DNDC	-26.26	198.4
RDX	-32.9	217.6
HMX	-34.7	220.5

2.9 各判据间的交叉及区别

以上介绍的几种参量都是在单分子层次得到的,它们之间既有联系又有区别。对于硝基类炸药来说, Q_{nitro} 、 τ 、BDE、BO 及 $V_{\text{mid,max}}$ 都是依附于分子中最弱的 R—NO₂ 键得出的,并且它们的计算过程都较简单。对于一个未知的分子来说,在使用这些判据时我们必须明确此分子中的最弱键。另外,这些参量本身也可以用来判断分子结构中的最弱键,一般都是通过计算分子中的各个 R—NO₂ 键来确定,对于较大的分子体系的高能炸药来说,这是非常耗时且繁重的。因此, Q_{nitro} 、 τ 、BDE、BO 及 $V_{\text{mid,max}}$ 这几个判据在小分子体系中应用较多;其中,BDE 和 Q_{nitro} 是应用最多的判据。

IE、 ΔE 及 NMR 化学位移的使用则不需要预先知道炸药的分解机制,更适用于比较具有相同骨架结构的分子稳定性。 ΔE 计算方法在这三种判据中最简单,另外还可用来判断晶体体系的稳定性^[34-35]。

许多研究者在分子结构上对感度进行了大量的研究,并且成果也相当可观。但是以上判据在使用过程中也存在着一些缺陷,如它们只能通过比较未知化合物与同类骨架的已有实验值的炸药的分子稳定性强弱来判断未知化合物的感度范围。为了弥补这种不足,一些将多种结构参量联合的方法也就应运而生,并且这些联合的方法对于判别炸药感度更为灵敏。如 Zhi^[36] 等发现多硝基芳香性化合物分子的最低空轨道能量(E_{LUMO})、硝基上的 Mulliken 静电荷之和(Q_{nitro})与化合物中的芳香环(n_1)及环上取代基(n_2)的个数可以用来

预测这类分子的静电火花感度,其计算公式如(2)式。

$$E_{\text{ES}}(\text{J}) = (-1)^{n_1} \omega_1 Q_{\text{nitro}} - n_1 n_2 \omega_2 E_{\text{LUMO}} + \omega_3 \quad (2)$$

3 晶体结构与感度的关系

3.1 炸药晶体感度的各向异性

炸药晶体的各向异性(anisotropy)使得晶体在各个方向上的剪应力、压力、弹性模量及感度等性质各不相同。如太安(PETN)晶体对于撞击感度表现出各向异性,因而引起了人们极大的关注。其楔形实验(Wedge experiment)表明:(110)方向在压力只有 4 GPa 时就可冲击起爆,而(100)方向在压力高达 19.4 GPa 时仍无起爆现象^[37]。有研究^[38]表明:(110)方向上的撞击使晶体中相邻分子间的 O…H 间距减小,使得分子间存在较强的相互作用,而分子间的相互作用所引起的 O—C 键极性增加会促进 O—C 键的异裂,并且异裂后形成的碳正离子的极化作用与(110)方向的撞击作用将同时促进晶体中的分子间相互作用,故而 PETN 在(110)方向的感度高;而在(100)方向的撞击对分子间 O…H 间距几乎不产生影响,对 O—C 键的异裂无促进作用,故此方向上的感度低。

3.2 π -堆积结构与感度的关系

晶体中分子的堆积方式是决定炸药晶体稳定性的主要因素之一,而炸药晶体的稳定性会直接影响炸药的感度。其实,分子结构是决定晶体中分子是如何堆积的最本质的因素。对于一些感度较低的炸药,其分子大多数都是具有共轭结构的,这些分子在堆积过程中会形成一种较稳定的结构—— π -堆积结构。事实上, π -堆积作用存在于许多炸药中并影响着这些炸药的性质,特别是在机械感度方面。

分子中有 π -堆积结构的炸药在外力刺激下能将作用于它们的机械能部分转化成炸药层间的作用能,避免因分子振动加剧而使炸药分解和热点形成而致使炸药爆炸,即 π -堆积结构能对炸药爆炸起到缓冲外界机械刺激的作用。晶体中有层状 π -堆积结构的炸药如 TATB 的机械感度很低;而无 π -堆积结构的炸药如 PETN 和 HNB 的机械感度就很高^[39],如图 2 所示。本课题组也针对一些典型的 π -堆积结构开展许多工作,如具有平面层状 π -堆积结构的 TATB、石墨^[40-42]。计算结果表明:石墨和 TATB 滑移势能分别在 0~19.1 和 0~29.4 MJ·m⁻³。折算成每分子的能量为 0~77 kJ·mol⁻¹,低于一般炸药的热解活化能,可以作为一个钝感剂。

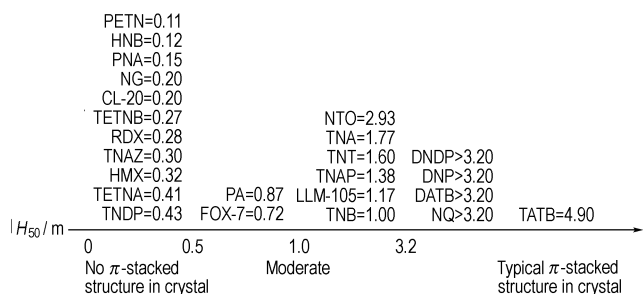


图 2 π -堆积结构与炸药感度的关系^[39]

Fig. 2 Relationship between π -stacked structure and impact sensitivity^[39]

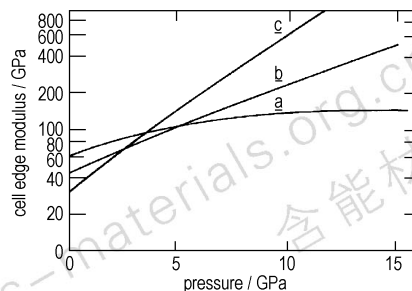
3.3 氢键的作用

分子之间存在着范德华力和静电力及色散力等,有些炸药分子之间还存在着强烈的氢键相互作用。例如 TATB、LLM-105、HMX、硝基甲烷等晶体内部的分子之间能形成氢键,并且这些氢键在一定程度上有助于提高晶体体系的稳定性。

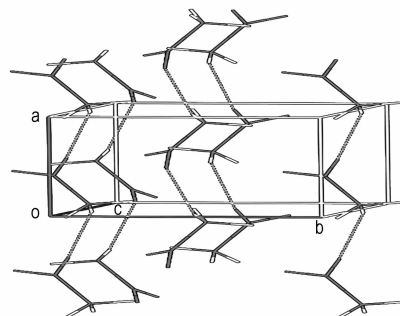
Yarger 和 Olinger^[43]通过高压 X 射线衍射实验发现在压强达到 5 GPa 以上时,硝基甲烷的 a 轴方向的压缩模量增加值不如其它两个方向多,这是由于沿 a 轴方向的分子间氢键的形成,体系内能相对较低,因此该方向上的模量增加值显著小于其它方向(见图 3a)。

Citroni 等^[44]通过 AXDX 和 IR 及 Raman 光谱发现在 15 GPa 的压强下,硝基甲烷晶体中存在着由 bc 平面的氢键 O...H—C 构成的类似网格结构(见图 3b)。这样的网状结构具有缓冲外界刺激的作用,是使具有氢键作用的炸药机械感度低的最主要的原因之一。

氢键的辅助作用使得某些具有 π -堆积结构的炸药分子形成层状的晶体堆积结构,如平面、波浪、T 型、V 型等层状结构。在这些层状结构中,要数平面层状结构的氢键作用是最强的。在平面层状 TATB 晶体中,由于 ab 面的分子内和分子间的强氢键作用,受到外界刺激时在此平面会先发生滑移现象从而缓冲外界的作用力,因此在滑移过程中其分子内的 C—NO₂ 键离解势垒值变化不大。在波浪层状 FOX-7 晶体中,ac 面的分子能形成氢键。在 a 轴方向上滑移时,此波浪层上的分子彼此之间是平行移动的,它们不会交叠在一起;但是在 c 轴方向上的分子是以波浪状的方式堆积,在此方向滑移时上下层的波峰与波谷处的分子会逐渐接近,两层间的硝基相互交叠,使得 C—NO₂ 更容易断裂,因此在 c 轴滑移时其 C—NO₂ 的分解势垒会明显降低^[45],如图 4 所示。



a. The cell edge moduli of nitro methane at the different pressure^[43]



b. The network structure at 15 GPa formed by the intermolecular hydrogen bond of bc plane^[44]

图 3 高压条件下硝基甲烷晶体中的分子间氢键

Fig. 3 Intermolecular hydrogen bond in the nitromethane crystal at high pressure

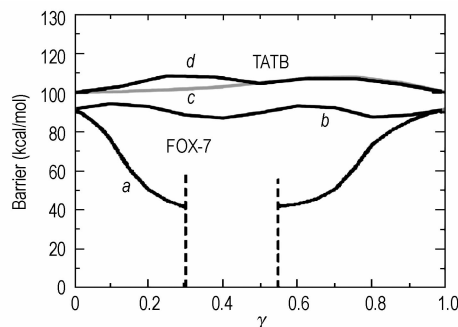


图 4 平面滑移过程中的 C—NO₂ 键的分解势垒。曲线 a 表示 FOX-7 沿 c 轴滑移($\gamma_a = 0, \gamma_c$ 变化); 曲线 b 表示 FOX-7 沿 a 轴滑移(γ_a 变化, $\gamma_c = 0$); 曲线 c 表示 TATB 沿 a 轴滑移(γ_a 变化, $\gamma_b = 0$); 曲线 d 表示 TATB 沿 b 轴滑移($\gamma_a = 0, \gamma_b$ 变化)。图中垂直虚线表示 FOX-7 沿 c 轴滑移时,界面分子发生交迭的范围^[45]

Fig. 4 C—NO₂ scission decomposition barrier as a function of the in-plane shift parameter γ . curve a correspond to FOX-7 shift along the c axis ($\gamma_a = 0, \gamma_c$ is variable); curve b correspond to FOX-7 shift along the a axis (γ_a is variable, $\gamma_c = 0$); curve c correspond to TATB shift along the a axis (γ_a is variable, $\gamma_b = 0$); curve d correspond to TATB shift along the b axis ($\gamma_a = 0, \gamma_b$ is variable). The vertical dashed lines indicate the range where the interfacial FOX-7 molecules overlap for the c shift^[45].

4 结论与展望

众所周知,影响感度的因素有很多,介于实验研究的耗时、耗力及危险的特性,我们可以通过分子模拟的手段更加深入及全面地认识炸药感度的本质问题。目前,已有许多研究者在单分子层次上取得了成功,他们通过建立单一的或者多种联合的与感度相关的结构参数来认识炸药的感度。但是,从单分子水平去了解认识炸药感度的本质问题还是存在着很多不足之处。例如,要了解含能材料及弹药的起爆机制,必须从颗粒介观层次对炸药的安全性进行研究,分析其内部可能存在的热点,评估其安全的最薄弱环节。在模拟过程中,尺度越大就越接近于实际情况;然而我们在感度机制的介观模拟方面极为薄弱。所以,从介观尺度对炸药感度进行深入研究是本领域以后研究的方向。

参考文献:

- [1] Politzer P, Alper H E. Computational chemistry: reviews of current trends[M]. Leszczynski J, ed//World Scientific River Edge, NJ07661, 1999: 271-286.
- [2] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-12.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jia, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-12.
- [3] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004(增刊): 1-12.
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(supplement): 1-12.
- [4] 朱正福, 李长福, 武堃, 等. 火炸药综合感度评估方法研究[J]. 含能材料, 2009, 5(17): 612-615.
ZHU Zheng-fu, LI Chang-fu, WU Kun, et al. Evaluation method of synthetic sensitivity of explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 5(17): 612-615.
- [5] 董喜城, 陈敏伯, 柴鹤庆, 等. 高能量密度材料的分子设计[J]. 计算机与应用化学, 2000, 17(2): 187-191.
DONG Xi-Cheng, CHEN Min-Bo, CHAI Ge-Qing, et al. Molecular design for high energy density materials[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2000, 17(2): 187-191.
- [6] Delpuech A, Cherville J. Molecular electronic structure and initiation of secondary explosives[C]//Proc. 1st Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explos. 1976: 298.
- [7] Delpuech A, Cherville J. Relation entre la structure electronique et la sensibilité au choc des explosifs secondaires nitrés-critère moléculaire de sensibilité. I. Cas des nitroaromatiques et des nitramines[J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 1978, 3(6): 169-175.
- [8] Delpuech A, Cherville J. Relation entre la structure electronique et la sensibilité au choc des explosifs secondaires nitrés. critère moléculaire de sensibilité. II. Cas des esters nitriques[J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 1979, 4(6): 121-128.
- [9] Zhang C, Shu Y, Huang Y, et al. Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(18): 8978-8982.
- [10] Zhang C. Review of the establishment of nitro group charge method and its applications[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 21-28.
- [11] Zhang C. Investigations of correlation between nitro group charges and C-nitro bond strength, and amino group effects on C-nitro bonds in planar conjugated molecules[J]. *Chem Phys*, 2006, 324: 547-555.
- [12] Zhang C. Investigation of the correlations between nitro group charges and some properties of nitro organic compounds[J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 2008, 33(2): 139-145.
- [13] Zhang C. Investigation on the correlation between the interaction energies of all substituted groups and the molecular stabilities of nitro compounds[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(51): 14029-14035.
- [14] Bates L R. The potential of tetrazoles in initiating explosive systems[C]//13th Proc. Symp. Explos. Pyrotech. San Francisco, Calif, 1986: 1-10.
- [15] 张朝阳, 舒远杰, 赵晓东, 等. 分子内氨基对 C-NO₂ 影响的理论研究[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 32-35.
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, ZHAO Xiao-dong, et al. Effects of intramolecular amidos on C-NO₂ bond in nitro compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 32-35.
- [16] 张朝阳, 舒远杰, 董海山, 等. 几种烷烃和烯烃氨基硝基取代物分子内氨基对 C-NO₂ 键影响的理论研究[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 54-57.
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, DONG Hai-shan, et al. Theoretical study on C-NO₂ bond effected by intramolecular amidos[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(1): 54-57.
- [17] Rice B M, Sahu S, Owens F J. Density functional calculations of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules[J]. *J Mol Struct (THEOCHEM)*, 2002, 583: 69-72.
- [18] Li J. Relationships for the impact sensitivities of energetic C-Nitro compounds based on bond dissociation energy[J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(6): 2198-2202.
- [19] 董洁. 含硝基炸药分子的结构与感度研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
DONG Jie. The Relationships between Molecular Structure and Sensitivity of Nitro-explosive[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [20] 肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究, I. 苯胺类硝基化合物[J]. 化学学报, 1985, 43(1): 14-18.
XIAO He-ming, WANG Zun-yao, YAO Jian-min. Quantum chemical study on sensitivity and stability of aromatic nitro explosives[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1985, 43(1): 14-18.
- [21] 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.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. The Property of High-energy Explosive and Its Relatives[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [22] 肖鹤鸣, 李永富, 冯蓓雷, 等. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究, IV. 甲苯和苯酚类硝基衍生物[J]. 华东工学院学报, 1988(2): 21-25.
XIAO He-ming, LI Yong-fu, FENG Pei-lei, et al. Quantum Chemical Study On Sensitivity and Stability of Aromatic Nitro Explosives Nitro Derivatives of Methylbenzenes and Phenols[J]. *Journal of East China Institute of Technology*, 1988(2): 21-25.
- [23] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.

- 社, 1993.
- XIAO He-ming. Molecular Orbital Theory of Nitro-compound [M]. Beijing: Publishing House of Defense Industry, 1993
- [24] 宋华菊. 炸药感度的量子化学研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- SONG Hua-ju. The Quantum Chemistry Research of Explosive sensitivity [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [25] March N H. Electron density theory of atoms and molecules [M]. New York: Academic Press, 1992.
- [26] Politzer P, Murray J S. Relationships between dissociation energies and electrostatic potentials of C—NO₂ bonds: Applications to impact sensitivities[J]. *J Mol Struct*, 1996, 376(1-3): 419-424.
- [27] Owens F J, Jayasuriya K, Abrahmsenet L, et al. Computational analysis of some properties associated with the nitro groups in polynitroaromatic molecules [J]. *Chem Phys Lett*, 1985, 116(5): 434-438.
- [28] Murray J S, Politzer P. Relationships between lattice energies and surface electrostatic potentials and areas of anions [J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102(6): 1018-1020.
- [29] 王开明. 含硝基炸药撞击感度与其分子内静电势关系的研究[D]. 四川: 四川大学, 2001.
- [30] 程新路, 王开明, 张红, 等. 五种典型硝基苯胺类炸药的静电势与撞击感度的关系研究[J]. 原子与分子物理学报. 2002, 19(1): 94-96.
- CHENG Xin-lu, WANG Kai-ming, ZHANG Hong, et al. Relationships between impact sensitivities and the electrostatic potentials for five nitrophenols explosives [J]. *Chinese Journal of Atomic And Molecular Physics*, 2002, 19(1): 94-96.
- [31] 王开明, 张红, 程新路, 等. 硝基甲苯类炸药 C-NO₂ 键中点的静电势[J]. 原子与分子物理学报. 2003, 20(2): 266-270.
- WANG Kai-ming, ZHANG Hong, CHENG Xin-lu, et al. Relationships between impact sensitivities and the electrostatic potentials for nitrotoluene [J]. *Chinese Journal of Atomic And Molecular Physics*, 2003, 20(2): 266-270.
- [32] Zeman S. Chapter 2 A study of chemical micro-mechanisms of initiation of organic polynitro compounds [J]. *Theoretical and Computational Chemistry*, 2003, 13: 25-52.
- [33] Zeman S. Analysis and prediction of the Arrhenius parameters of low-temperature thermolysis of nitramines by means of the ¹⁵N NMR spectroscopy [J]. *Thermochemica Acta*, 1999, 333(2): 121-129.
- [34] 朱卫华, 张效文, 肖鹤鸣. 高能晶体撞击感度理论第一性原理带隙(ΔE_g)判据[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 431-434.
- ZHU Wei-hua, ZHANG Xiao-wen, XIAO He-ming. Theoretical studies of impact sensitivity of energetic crystals-first-principles band gap (ΔE_g) criterion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 431-434.
- [35] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能密度材料的理论设计[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [36] Zhi C, Cheng X. The correlation between electric spark sensitivity of polynitroaromatic compounds and their molecular electronic properties [J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 2010, 35(6): 555-560.
- [37] Dick J J, Mulford R N, Spencer W J, et al. Shock response of pentaerythritol tetranitrate single crystals [J]. *J Appl Phys*, 1991, 70(7): 3572-3587.
- [38] 居学海, 肖鹤鸣. 季戊四醇四硝酸酯晶体能带结构和起爆机理的DFT研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(11): 2035-2038.
- JU Xue-hai, XIAO He-ming. DFT studies on energy band structure and detonation mechanism of pentaerythritol tetranitrate crystal [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(11): 2035-2038.
- [39] Zhang C, Wang X, Huang H. π -stacked interactions in explosive crystals: Buffers against external mechanical stimuli [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26): 8359-8365.
- [40] Zhang C. Computational investigation on the desensitizing mechanism of graphite in explosives versus mechanical stimuli: Compression and glide [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(22): 6208-6213.
- [41] Zhang C. Investigation of the slide of the single layer of the 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene crystal: Sliding potential and orientation [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(51): 14295-14298.
- [42] Zhang C, Cao X, Xiang B. Sandwich complex of TATB/graphene: An approach to molecular monolayers of explosives [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(51): 22684-22687.
- [43] Yarger F L, Olinger B. Compression of solid nitromethane to 15 GPa at 298 K [J]. *J Chem Phys*, 1986, 85(3): 1534-1538.
- [44] Citroni M, Datchi F, Bini R, et al. Crystal structure of nitromethane up to the reaction threshold pressure [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(4): 1095-1103.
- [45] Kuklja M M, Rashkeev S N. Shear-strain-induced chemical reactivity of layered molecular crystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 151913(1-3).

Review on Relationships Between the Molecular and Crystal Structure of Explosives and Their Sensitivities

CAO Xia^{1,2}, XIANG Bin², ZHANG Chao-yang¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The relationships between molecular and crystal structures of explosives and their sensitivities are reviewed. Which include the theory criterions from molecular structures, such as nitro group charge, interaction energy among substitutes, electron-attracting ability, bond dissociation energy, bond order, bond gap between Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lower Unoccupied Molecular Orbital (LUMO), electrostatic potential at the midpoint of the C—NO₂ bond, and nuclear magnetic resonance (NMR) chemical shift; and the impact effect of the anisotropy of crystal, π -stacked structures, and hydrogen bond on sensitivities in crystal packing. And it will be necessary to explore the sensitivities on the mesoscale level in the future.

Key words: physical chemistry; molecular simulation; molecular stability; explosive sensitivity

CLC number: TJ55; O641

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.025