

文章编号: 1006-9941(2018)03-0218-05

FOX-7 团簇中分子间相互作用对其裂解影响的量子化学研究

李小东, 徐哲, 燕翔, 刘磊, 王恒, 王晶禹

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 采用色散校正密度泛函理论的 RI-B2PLYP-D3 和 PW6B95-D3 方法得到了 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的四种气相团簇,以此模拟 FOX-7 分子在晶体结构中的存在状态。绘制了团簇形成过程中各分子相邻处的电子密度差图,从电子密度变化的角度解释了分子间相互作用的形成及来源,研究了凝聚相 FOX-7 分子间相互作用对 FOX-7 裂解机理的影响。结果表明,FOX-7 团簇中分子间相互作用源于电子偏移形成的部分分子间共享电子,分子间相互作用形成的同时也使部分分子内的化学键被弱化,致使 FOX-7 的裂解通道发生改变。采用 PW6B95-D3 理论时,分子间相互作用使各团簇中 FOX-7 的 C—NO₂ 键裂解活化能比单分子状态时普遍降低。不同团簇中分子间相互作用力角度不同,硝基异构反应的过程有所变化,与单分子 FOX-7 相比,团簇 II 硝基异构通道的活化能下降了 210.9 kJ·mol⁻¹,而团簇 IV 硝基异构通道的活化能升高了 39.4 kJ·mol⁻¹。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 裂解; 团簇; 分子间相互作用; 电子密度差

中图分类号: TJ55; O643

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.003

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)能量水平与黑索今(RDX)相当,但感度与三氨基三硝基苯(TATB)等钝感炸药相近,是极具应用前景的高能钝感含能材料。FOX-7 热解理论的基础研究可深入认识其结构与性能的关系,可对含能材料分子设计、实际应用提供理论指导。近年来密度泛函理论已经成为研究含能材料热解机理的有力工具。

研究 FOX-7 的感度时, Helen Dorsett^[1] 在 B3LYP/cc-pVDZ 水平上计算发现, FOX-7 中硝基氧原子与邻近的氨基氢原子之间距离约 1.8 Å, 两基团之间存在的分子内氢键是导致 FOX-7 裂解活化能升高的因素之一。Peter Polizer 等^[2] 在研究乙烯硝基/氨基衍生物分子结构稳定性时,发现 FOX-7 分子中存在的“推-吸电子效应”对其结构稳定具有重要作用。由此可见,分子内基团间的相互作用会导致裂解活化能变化。S.N.Rashkeev 等^[3] 采用第一性原理研究了 FOX-7 晶相电子结构及裂解,发现 FOX-7 晶相与单分子有着截然不同的裂解机理,且理想晶型与存在缺陷

的晶型裂解机理也不相同。不同状态的 FOX-7 有不同的分子间相互作用,可见分子间相互作用也会影响其裂解机理。但是,分子间相互作用对 FOX-7 各裂解通道影响的定量理论研究,至今未见相关报道。

目前,凝聚相 FOX-7 的裂解机理大都采用分子动力学(MD)方法研究,MD 方法依托牛顿力学构建势能函数,无法准确描述与电子运动相关的分子间相互作用,而密度泛函理论可描述多体电子运动,揭示分子间相互作用的本质。本研究采用色散校正密度泛函理论(DFT-D3),用 FOX-7 的二聚体和三聚体模拟其分子在晶体中的存在状态,以此阐述凝聚相 FOX-7 的分子间相互作用,并研究分子间相互作用对 FOX-7 裂解的影响。

2 计算方法

DFT-D3 理论^[4] 采用类似分子力场的方法引入色散项来校正长程交换相关势,解决了传统交换相关泛函描述分子间相互作用时的局限。本研究采用 ORCA 程序^[5],所有计算均利用 DFT-D3 理论的 RI-B2PLYP-D3 和 PW6B95-D3 方法,使用 def2-TZVP 基组和 def2-TZVP/J 辅助基组; BSSE 采用 gCP 法^[6] 结合 DFT/TZVP 水平校正。在得到各团簇稳定构型后,对各团簇裂解通道上的反应物、过渡态和产物进行全参数优化,得到最优几何构型。对所有结构进行频率分

收稿日期: 2017-04-19; 修回日期: 2017-06-15

基金项目: 武器装备预先研究项目(41419120201)

作者简介: 李小东(1978-),男,副教授,主要从事火工药剂技术研究。
e-mail: lixd78@126.com

析,确认反应物和产物在势能面的极小值点,过渡态在一阶鞍点。涉及过渡态的反应计算内禀反应坐标(IRC),使每个过渡态连接的2个极小点是相应的反应物和产物。团簇形成前后的电子密度差图和 Hirshfeld surface 指纹图使用 Multiwfn 程序^[7]绘制。

3 结果与讨论

3.1 团簇构型

为了尽可能真实地研究 FOX-7 分子间相互作用,在 X-ray 衍射法得到的晶体结构^[8]中截取 FOX-7 分子团簇构型,并采用 PW6B95-D3 方法全参数优化,得到如图 1 所示的四种团簇构型。

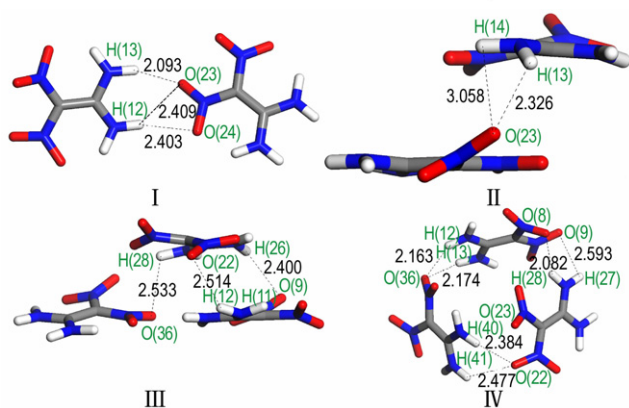


图 1 FOX-7 团簇构型(黑色数字代表原子间距离/Å)

Fig.1 FOX-7 clusters configurations (Black numbers represent the distance between atoms in Å)

I 与 II 是气相 FOX-7 二聚体的两种构型,其中团簇 I 是平面头尾相接模式,从原子间距离来看,存在分子间相互作用的有 H(12) 与 O(24) 及 H(13) 与 O(23),原子间距离分别为 2.403 Å 和 2.093 Å。团簇 II 是平行错位堆积模式,O(23) 与 H(13) 和 H(14) 之间的距离分别为 2.326 Å 和 3.058 Å,极有可能存在分子间相互作用。

III 与 IV 是 FOX-7 三聚体的两种构型,其中团簇 III 可看作是团簇 I 与 II 的叠加模式,更全面地展示了 FOX-7 分子间相互作用。团簇 I, II 和 III 中 FOX-7 分子的存在方式与晶体中极其类似。但是团簇 IV 中三个 FOX-7 分子形成了一种类笼状结构,三个分子头尾相接,从原子距离来看,其间涉及复杂的分子间相互作用。虽然团簇 IV 与晶体中分子的排列方式截然不同,但由于其形成了类笼状的三维结构,其构型可能相对稳定,FOX-7 热解时晶体结构被破坏后,高温高压的

气相状态下极有可能形成此种构型。居学海等^[9]研究 FOX-7 二聚物时也发现了与 I, II 类似的结构,并且计算了二聚物形成过程中的吉布斯自由能,发现与团簇 I 类似的结构在常温下可自发形成。由图 1 可知,FOX-7 分子在团簇中的相互作用方式与晶体结构中基本相同,能基本再现 FOX-7 晶体中分子的存在状态,以研究分子间相互作用对裂解的影响。

3.2 电子密度变化分析

电子密度差图可以反映复合物形成前后复合物所在空间电子密度的变化,可直观展示化学键及分子间相互作用的形成。图 2 为 FOX-7 团簇中分子间相邻处的电子密度差图。

图 2a 是团簇 I 中通过 H(12)、H(13) 和 O(23) 所在平面的电子密度差图。两个 FOX-7 分子接近而形成团簇的过程中,O(23) 附近电子受到氢核的吸引发生了明显的极化,导致部分电子向 H(12) 和 H(13) 偏移,而 H(12) 和 H(13) 附近的电子又受到 O(23) 附近电子的静电排斥而继续向氨基上 N 原子方向偏移。如此,由图 2a 可以看出两个 FOX-7 分子形成团簇的过程中电子有固定的转移方向。而这一系列的电子转移,造成了 H(12) 和 H(13) 与 O(23) 之间出现了一块电子密度增加的区域,形成了部分的共享电子。从气相分子团簇的角度来看,两个 FOX-7 分子通过分子间作用形成了分子团簇体系;从 FOX-7 层状的晶体结构来看,各层内部是通过定向分子间电子转移而形成的稳定结构。原本分子内的电子向分子间偏移,形成分子间相互作用,从能量守恒角度来看,这必然是以削弱分子内部分键为代价的。

图 2b 是团簇 II 中通过 H(13)、H(14) 和 O(23) 所在平面的电子密度差图,O(23) 的电子向 H(13) 方向偏移,H(13) 与 O(23) 之间出现了明显的共享电子区域,产生了分子间相互作用。团簇 II 是二聚物的平行错位堆积模式,分子间相互作用力比较简单,电子由 O(23) 向 H(13) 偏移。

图 2c~图 2e 是团簇 III 中涉及分子间相互作用的各平面的电子密度差图。团簇 III 是 I 与 II 叠加而成,可全面展示晶体状态时 FOX-7 分子间相互作用。由图 2a 分析可知,FOX-7 平面头尾相接模式中,电子有确定的转移方向,此处着重分析层间电子偏移。由图 2c、图 2d 和图 2e 可知,电子分别从 O(9) 向 H(26) 偏移, O(22) 向 H(12) 偏移, O(36) 向 H(28) 偏移。结合图 1(III) 团簇分子构型可知,在团簇形成过程中电子在各层之间相互转移,电子的层间转移并无特定方向。

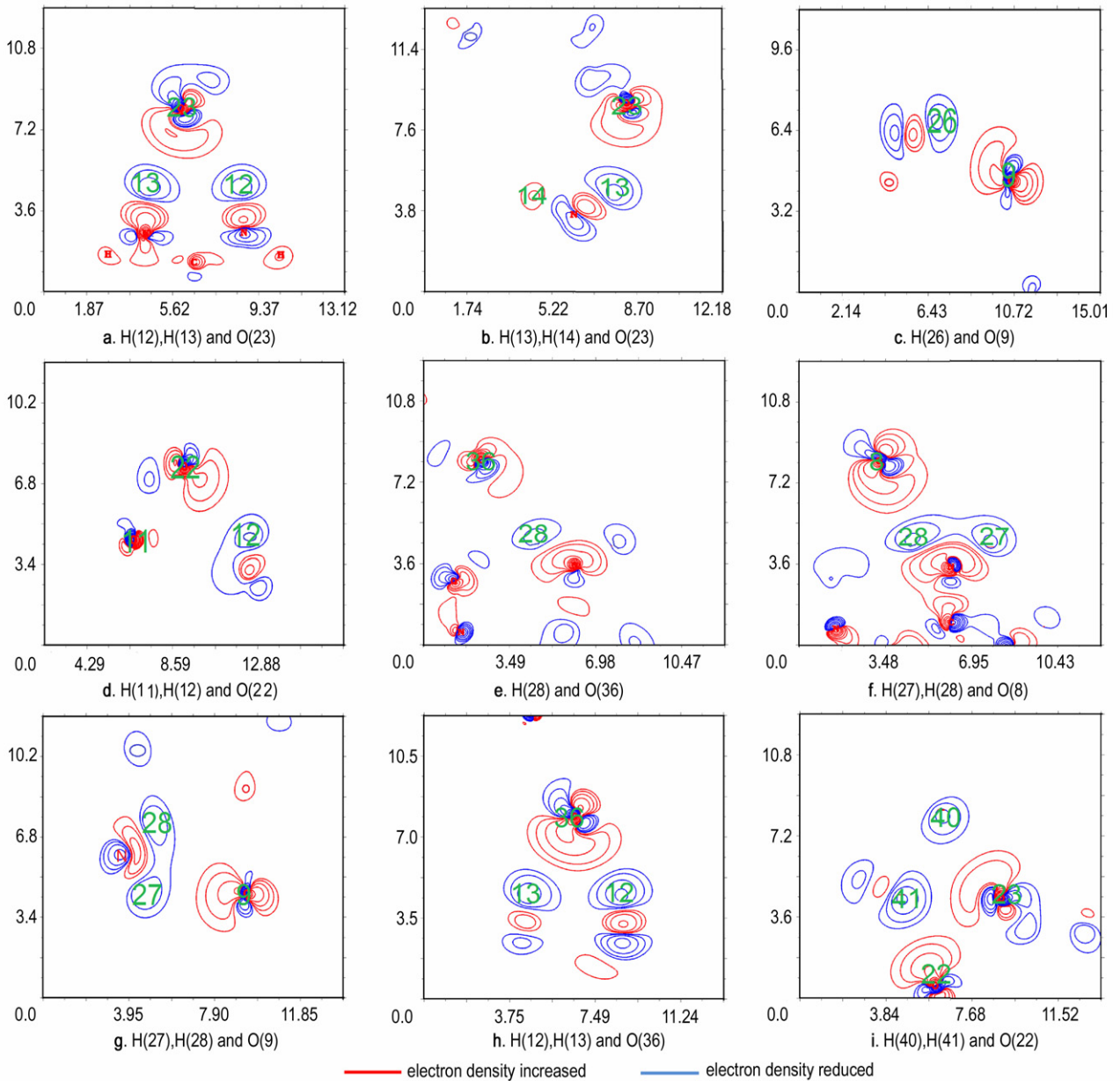


图2 FOX-7 团簇中分子间相邻处电子密度差图(绿色数字代表与图1 对应的原子编号,坐标轴为分子空间相对位置/Bohr)

Fig.2 Electron density difference between adjacent molecules in FOX-7 clusters (The green number represents the atomic number corresponding to Fig.1, coordinate axis represents the relative position of the molecular space/Bohr)

图 2f~图 2i 是团簇 IV 中涉及分子间相互作用的各平面的电子密度差图。分析图中电子偏移方向可知,三个 FOX-7 分子形成类笼状的分子团簇时,电子分别从 O(8) 向 H(28), O(9) 向 H(27), O(22) 向 40 H(41) 和 H(42), O(36) 向 H(12) 和 H(13) 偏移。从图 1(IV) 的角度看,3 个 FOX-7 分子头尾相接形成了类笼状结构,导致电子整体以顺时针方向偏移,产生闭合环状电子流,形成相对稳定分子团簇体系。

3.3 裂解通道活化能

FOX-7 最有可能的初始裂解通道是 C—NO₂ 键均裂和硝基异构^[2], 表 1 为采用密度泛函 PW6B95-D3 和 RI-B2PLYP-D3 理论,计算的四种 FOX-7 分子团簇中 C—NO₂ 键均裂和硝基异构(表 1 中以 ONO 表示)通道的活化能,以此考察分子间相互作用对 FOX-7 裂解活化能的影响。为充分说明分子间相互作用对裂解的影响,团簇 I 和 II 的两种通道计算 O(23) 所在硝

基,团簇Ⅲ计算 O(22) 所在硝基,团簇Ⅳ计算 O(36) 所在硝基。

表 1 不同泛函计算所得活化能

Table 1 Activation energy obtained by different functional calculation $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

method	group	FOX-7	I	II	III	IV
PW6B95-D3	C—NO ₂	294.1	292.7	275.7	271.9	291.4
	ONO	265.2	273.1	54.3	259.9	304.6
RI-B2PLYP-D3	C—NO ₂	299.3	296.7	273.1	273.1	286.2
	ONO	254.7	262.6	47.8	246.8	296.7

在 RI-B2PLYP-D3 和 PW6B95-D3 两种不同方法下,四种团簇各裂解通道的活化能变化趋势一致,以下讨论以 PW6B95-D3 方法为例。由表 1 可知,与单分子 FOX-7 相比,四种团簇 C—NO₂ 键均裂的活化能均有不同程度的降低。团簇Ⅱ计算的 O(23) 所在硝基与团簇Ⅲ计算的 O(22) 所在硝基位置相似,所受到的分子间相互作用也相似。由图 2b 的电子密度分析可知,团簇Ⅱ中 O(23) 的部分电子向 H(13) 偏移,由此导致束缚在 C—NO₂ 键邻域的电子向 N—O 键偏移,而 C—C 键所偏移电子又无法有效补偿,必然使 C—NO₂ 键弱化。所以,团簇Ⅱ、Ⅲ中 C—NO₂ 键均裂活化能分别下降 18.4 和 22.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。团簇Ⅰ与团簇Ⅳ的 C—NO₂ 键均裂活化能受分子间相互作用影响较小。由图 2a 可知,在团簇Ⅰ中,O(23) 发生了电子偏移,与邻近的 H(12) 和 H(13) 同时发生了分子间相互作用,一方面 C—NO₂ 键受到弱化,另一方面 C—NO₂ 键断裂的过程中不可避免的受到了来自邻近 FOX-7 分子的空间位阻,两种作用相互抵消,使团簇Ⅰ的 C—NO₂ 键均裂活化能变化不大。

团簇Ⅰ与团簇Ⅳ硝基异构通道的活化能有所升高,尤其是团簇Ⅳ较单分子升高了 39.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 1)。团簇Ⅱ硝基异构通道的活化能下降了 210.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,团簇Ⅲ变化不明显,较单分子仅降低了 5.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。硝基异构反应首先是整个硝基沿 C—N 轴旋转 90° 左右^[10],由图 2h 可知,在团簇Ⅳ中,O(36) 所在硝基受到的分子间作用力正好束缚了 C—N 轴的旋转,从而使团簇Ⅳ硝基异构通道的活化能大幅升高。而由图 2b 可知,在团簇Ⅱ中 O(23) 所在硝基受到的分子间作用力恰好与 C—N 轴旋转方向一致,且在形成团簇Ⅱ时 O(23) 所在硝基就已经旋转了一定的角度,这才使团簇Ⅱ硝基异构通道活化能大幅下降。

结合图 2 电子密度分析可知,在团簇形成的过程中,各 FOX-7 分子之间形成了部分分子间共享电子,这部分电子由原来的单分子 FOX-7 内部转移到了分子之间,形成分子间相互作用的同时也弱化了分子内的部分化学键。但由于团簇中各基团空间位置和角度的不同,受到不同的空间位阻作用,使 FOX-7 各裂解通道的活化能呈现不同的变化。

4 结 论

(1) 在 RI-B2PLYP-D3 和 PW6B95-D3 方法下,由 FOX-7 晶体结构得到了四种团簇构型,分子在团簇中的相互作用方式与晶体结构中基本相同,能基本再现晶体中 FOX-7 分子的存在状态。

(2) FOX-7 团簇中分子间相互作用源于电子偏移形成的部分分子间共享电子。

(3) 团簇中分子间相互作用的存在使 C—NO₂ 键均裂的活化能较单分子 FOX-7 有所降低。但由于分子间相互作用力角度的影响,在采用 PW6B95-D3 方法时,团簇Ⅱ硝基异构通道的活化能较单分子 FOX-7 下降了 210.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,团簇Ⅳ硝基异构通道的活化能较单分子 FOX-7 升高了 39.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Helen D. Computational studies of FOX-7, a new insensitive explosive, DSTO-TR-1054[R], 2000.
- [2] Peter P, Monica C C, Grice M E, et al. Computational investigation of the structures and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 1998, 452: 75-83.
- [3] Rashkeev S N, Kuklja M M, Zerilli F J. Electronic excitations and decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(9): 1371-1373.
- [4] 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.
- [5] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787-1799.
- [6] Kruse H, Grimme S. A geometrical correction for the inter-and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136: 154101.
- [7] Lu T, Chen F W. Multiwin: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [8] Evers J, Klapötke T M, Mayer P, et al. α - and β -FOX-7, polymorphs of a high energy density material, studied by X-ray single crystal and powder investigations in the temperature range from 200 to 423K[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(13): 4996-5007.

- [9] Ju X H, Xiao H M, Xia Q Y. A density functional theory investigation of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene dimers and crystal [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(19): 10247-10255.
- [10] 李小东, 徐哲, 王晶禹, 等. 带电粒子对 FOX-7 裂解通道影响的密度泛函理论研究[J]. *含能材料*, 2017, 25(01): 26-31.

LI Xiao-dong, XU Zhe, WANG Jing-yu, et al. Density functional study of the effect of charged particles on FOX-7 dissociation channels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(01): 26-31.

Quantum Chemical Study on Effects of Intermolecular Interactions in FOX-7 Clusters on the Dissociation of FOX-7

LI Xiao-dong, XU Zhe, YAN Xiang, LIU Lei, WANG Heng, WANG Jing-yu

(School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

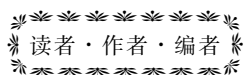
Abstract: Four kinds of gas clusters of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) were obtained by using RI-B2PLYP-D3 and PW6B95-D3 methods with dispersion correction density functional theory. On this account, the existing state of FOX-7 molecules in the crystal structures was simulated. The electron density difference of the neighboring molecules in the process of cluster formation was plotted, and the formation and origin of intermolecular interactions were explained from the point of view of electron density change. The effect of intermolecular interaction of condensed phase FOX-7 on the dissociation mechanism of FOX-7 was investigated. Results show that the intermolecular interactions are due to the partial intermolecular sharing of electrons formed by electron offsets in the FOX-7 clusters. The formation of intermolecular interactions also weakens the chemical bonds in some molecules, resulting in a change in the cleavage channel of FOX-7. Compared with the unimolecule state, the intermolecular interaction makes the cleavage activation energy of C—NO₂ bond in FOX-7 clusters reduce generally when PW6B95-D3 theory is used. Because of different angles of molecular interaction in different clusters, the process of nitro isomer has changed, compared with the unimolecule, the activation energy of nitro isomer channels of cluster II decreases by 210.9 kJ · mol⁻¹, and the activation energy of nitro nitro isomer channel of cluster IV increases by 39.4 kJ · mol⁻¹.

Key words: 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7); dissociation; clusters; intermolecular interaction; electron density differences

CLC number: TJ55; O643

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.003



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点, 呈现出感度低, 综合性能优良的特点, 具有潜在的应用前景, 共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流, 本刊特推出“含能共晶”专栏, 主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部