

文章编号: 1006-9941(2017)11-0939-07

## 外电场影响 HMX/MDNI 复合物感度的理论研究

韩刚<sup>1,2</sup>, 苟瑞君<sup>1</sup>, 张树海<sup>1</sup>, 武春磊<sup>1</sup>, 朱双飞<sup>1</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 应用物理化学国家级重点实验室, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 为研究外电场对炸药感度的影响, 采用量子力学方法在 M06-2X//B3LYP/6-311++G(d,p) 水平上对奥克托今(HMX)/1-甲基-4,5-二硝基咪唑(MDNI) 分别施加不同大小的外电场(-0.010~0.010 a.u.), 得到不同外电场下的稳定构型。分析了各稳定构型的分子间相互作用、引发键解离能、硝基基团电荷、电子密度拓扑、电子密度转移及表面静电势的变化。结果表明: 随着正向外电场的增强, HMX 的引发键键长变短, 解离能增加, 感度降低, 负向外电场时则相反; 采用 B3LYP 方法所得 3 种复合物的解离能与外电场的相关系数分别达到了 0.995、0.977 和 0.982; 负向外电场作用下硝基基团所带负电荷减少, 使炸药感度增加; 电子密度拓扑分析表明, 外电场作用下, HMX 与 MDNI 分子间仍存在微弱的氢键作用; 电子密度转移分析表明正向外电场增强了引发键的强度; 分子表面静电势则进一步表明在正向外电场作用下炸药感度降低, 负向时感度增加。

**关键词:** 感度; 外电场; 电子密度转移; 密度泛函理论; 奥克托今(HMX)/1-甲基-4,5-二硝基咪唑(MDNI)

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.11.009

### 1 引言

现代武器装备的发展对含能材料的性能提出了越来越高的要求, 高能密度化合物感度与能量之间的矛盾严重。如何改善炸药的性能尤其是感度特性一直是国内外学者研究的重点。

在含能材料领域, 已有研究证明外电场可改变分子的结构从而改变某些性能(如感度)。Politzer 等<sup>[1-3]</sup> 研究发现, 不同大小和方向的外加电场对几种典型含能分子的结构和性能都有较大的影响。Ren<sup>[4]</sup> 的研究表明, 外加电场对 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 的 N—O 键和 NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> 的 N—N 键影响显著, 并且有可能改变硝基甲烷的分解反应过程、炸药感度及爆速和爆压<sup>[5]</sup>。基于此, 可知外电场对单体含能分子的性能影响较大。实际应用中, 两种或多种含能组分形成复合体系的情况很多, 然而, 外电场对两种(或多种)含能分子所构成的复合物的影响还未见报道。若对复合体系施加适当的外电场, 则也有可能改善炸药性能, 使其感度降低。因此研究外电场对炸药复合体系性能的影响具有实际意义。

奥克托今(HMX)是一种高能密度材料, 但感度较高因而其应用受到了一定的限制, 目前已有报道表明含 HMX 共晶炸药的感度相对于纯 HMX 有所降低<sup>[6-8]</sup>。1-甲基-4,5-二硝基咪唑(MDNI)是一种新型钝感咪唑类炸药, 易于合成, 有可能与高能敏感炸药形成共晶从而降低高能组分的感度。本课题组前期对 HMX/MDNI 共晶炸药进行了初步的理论研究<sup>[9]</sup>, 发现共晶结构中—CH<sub>3</sub>(MDNI)和—NO<sub>2</sub>(HMX)形成的分子间氢键可使 HMX 的感度降低。由于实验操作的复杂性及危险性, 本研究借助计算机模拟技术对不同外电场下 HMX/MDNI 复合体系进行了优化, 然后从结构、分子间相互作用、引发键强度、硝基基团电荷、电子密度及分子表面静电势等方面研究了不同外电场对复合体系的影响, 以为含能材料的感度调节和爆炸特性实验研究提供一定理论基础。

### 2 计算方法

本研究首先借助 Gaussian 09 软件包<sup>[10]</sup>, 采用 DFT-B3LYP 方法, 在 6-311++G(d,p) 水平下优化得到了 3 种稳定的 HMX/MDNI 复合物(I, II, III)。由于与 MDNI 形成分子间氢键的 HMX 的引发键(N—NO<sub>2</sub>)是我们关注的重点, 所以外电场正方向定义为由 N 指向 NO<sub>2</sub>, 负方向则由 NO<sub>2</sub> 指向 N。对所得的 3 种稳定构型分别施加不同大小的外电场

收稿日期: 2017-05-10; 修回日期: 2017-07-06

基金项目: 应用物理化学国家级重点实验室基金资助

作者简介: 韩刚(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事钝感含能材料理论分析与计算研究。e-mail: yeahhanpei@163.com

通信联系人: 苟瑞君(1968-), 女, 教授, 主要从事武器系统对抗技术和现代爆炸技术研究。e-mail: grjzsh@163.com

( $\pm 0.005$ 和 $\pm 0.010$  a. u.), 在相同水平下获得了外电场作用时的稳定几何构型。然后采用 M06-2X 和 B3LYP 两种方法计算了几种稳定构型的相互作用能 ( $E_{\text{int}}$ ) 和引发键解离能 ( $E_{\text{BDE}}$ ); 对施加外电场和未施加外电场的稳定构型进行电子密度拓扑和电子密度转移分析, 再借助 Multiwfn 软件<sup>[11]</sup> 分析了不同外加电场下硝基基团电荷 ( $Q_{\text{NO}_2}$ ) 及分子结构的表面静电势的变化情况, 以研究外电场对炸药感度的影响。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构分析

在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平下分别对 3 种初始构型施加不同大小的外电场进行优化 ( $-0.010 \sim$

$0.010$  a. u.), 以获得最稳定的构型 (共 15 个), 未施加外电场时优化所得的稳定构型如图 1 所示。构型 I 为  $-\text{NO}_2$  (HMX) 与  $-\text{CH}/-\text{CH}_3$  (MDNI) 作用; 构型 II 为  $-\text{NO}_2$  (HMX) 与  $-\text{CH}_3$  (MDNI);  $-\text{CH}_2$  (HMX) 与  $-\text{NO}_2$  (MDNI) 作用; 构型 III 为  $-\text{NO}_2$  (HMX) 与  $-\text{CH}$  (MDNI),  $-\text{CH}_2$  (HMX) 与  $-\text{NO}_2$  (MDNI) 作用。由图 1 可知, 3 种复合构型中两分子间的  $\text{H}\cdots\text{O}$  距离均在氢键作用范围内, 分别为  $2.363 \sim 2.549$  Å,  $2.344 \sim 2.501$  Å 和  $2.334 \sim 2.633$  Å。在外电场作用下,  $\text{H}\cdots\text{O}$  间距离发生了不同程度的变化, 分别变为  $2.170 \sim 2.670$  Å,  $2.199 \sim 2.606$  Å 和  $2.217 \sim 2.662$  Å, 表明外电场对 HMX/MDNI 复合物中的氢键作用影响程度不同。

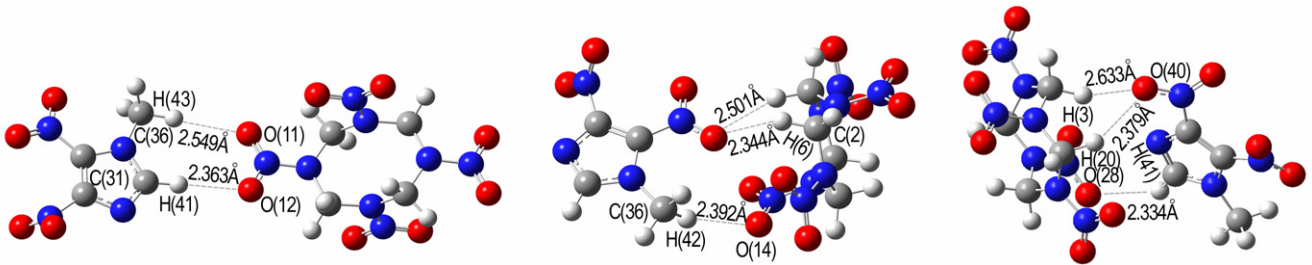


图 1 未施加外电场时 3 种复合物优化后的稳定构型

Fig. 1 Optimized configurations of 3 complexes without external electric field

将所得的 15 个复合物构型中的 HMX 分子引发键键长数据列于表 1 中。从表 1 可以看出, 对于每种构型, 随着正向外电场的增加, I、II 和 III 的引发键键长都有所减小, 分别由  $1.374$ ,  $1.392$ ,  $1.392$  Å 减少至  $1.351$ ,  $1.377$ ,  $1.378$  Å, 表明此时引发键键长有变短的趋势; 负向时则由未施加外电场时的键长分别增加至  $1.445$ ,  $1.430$ ,  $1.451$  Å。引发键长度越短则强度越强, 键长分析表明正向外电场可使引发键强度增加, 增强炸药稳定性, 降低感度; 负向外电场时则可能削弱其稳定性, 这与 Ren<sup>[4]</sup> 对单质炸药所得的研究结果一致。

表 1 不同大小外电场下复合物中 HMX 引发键键长

Table 1 Trigger bond lengths of HMX in complexes with different external electric fields

external electric field /a. u.	L/Å		
	I	II	III
-0.010	1.445	1.430	1.451
-0.005	1.390	1.417	1.416
0	1.374	1.392	1.392
0.005	1.366	1.382	1.392
0.010	1.351	1.377	1.378

#### 3.2 相互作用能和解离能

已有研究表明, 相对于 B3LYP 和 M06-2X, MP2 方法计算所得键解离能误差较大<sup>[12]</sup>, 因此采用 B3LYP 和 M06-2X 两种方法计算了 3 种构型不同外电场作用下的相互作用能 (经 BSSE 校正) 和各自的键解离能 ( $E_{\text{int}}$ )。其中, 分子间相互作用能可表示为:

$$\Delta E = -E_{\text{int}} = -(E_{\text{HMX/MDNI}} - E_{\text{HMX}} - E_{\text{MDNI}} + E_{\text{BSSE}})$$

式中,  $E_{\text{int}}$  为相互作用能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{HMX/MDNI}}$  为复合物的总能量,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{HMX}}$  ( $E_{\text{MDNI}}$ ) 为去除 MDNI (HMX) 后的总能量,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{BSSE}}$  为矫正能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由 Tan<sup>[13]</sup> 的研究可知, 键解离能可表示为:

$$E_{\text{BDE}} = E_{\cdot\text{R}} + E_{\cdot\text{NO}_2} - E_{\text{R-NO}_2}$$

式中,  $E_{\text{BDE}}$  为键解离能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\cdot\text{R}}$ ,  $E_{\cdot\text{NO}_2}$ ,  $E_{\text{R-NO}_2}$  分别表示  $\cdot\text{R}$ ,  $\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{R-NO}_2$  的能量,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由上述公式所得  $E_{\text{int}}$  和  $E_{\text{BDE}}$  的数据列于表 2 中。

由表 2 可知, 相对于未施加外电场时的分子间相互作用能 (经 BSSE 校正), 在 B3LYP 和 M06-2X 两种方法下, 构型 I 的  $E_{\text{int}}$  在外电场作用下均增大; 对于 II 和 III, 则既有增大也有削弱分子间相互作用的情况出现, 表明外加电场对  $E_{\text{int}}$  的影响较为复杂。对于解离

能, M06-2X 方法所得的解离能要比 B3LYP 高, 但外电场对解离能的影响相同: 构型 I、II 和 III 中 N—NO<sub>2</sub> 键的解离能均随正向外电场的增加而增大。解离能越大, 则引发键越强, 感度越低<sup>[14]</sup>。为了清晰地显示其变化情况, 将 HMX 的键解离能 (B3LYP) 随外电场的变化趋势绘于图 2 中, 对 3 种复合物不同外电场下的

解离能分别进行线性拟合, 得到其相关系数分别为:  $R_I^2 = 0.995$ 、 $R_{II}^2 = 0.977$  和  $R_{III}^2 = 0.982$ , 表明解离能受外电场的影响较大, 二者的线性相关度较高。基于此, 在实验条件下, 可以通过适当增大正向外电场来增加炸药的解离能, 从而降低其感度。

表 2 不同大小外电场下的分子间相互作用能 (经 BSSE 校正) 和 HMX 的键解离能

Table 2 Intermolecular interaction energy (with BSSE corrected) and bond dissociation energy of HMX with different external electric fields

external electric field / a. u.	method	$\Delta E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$E_{\text{BDE}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
		I	II	III	I	II	III
-0.010	B3LYP	29.73	46.58	46.97	161.08	174.50	185.52
	M06-2X	45.23	73.00	61.99	216.31	235.89	245.83
-0.005	B3LYP	37.59	33.76	38.24	179.41	191.00	201.08
	M06-2X	54.02	59.01	58.90	238.07	257.36	261.88
0	B3LYP	16.91	29.91	39.78	200.83	214.26	206.02
	M06-2X	21.47	47.49	64.26	259.21	282.01	268.74
0.005	B3LYP	30.46	26.35	31.87	219.74	228.74	217.40
	M06-2X	38.84	31.14	40.44	281.04	294.47	282.43
0.010	B3LYP	47.22	48.96	48.53	246.81	237.44	228.03
	M06-2X	57.19	58.88	57.98	310.54	303.30	293.55

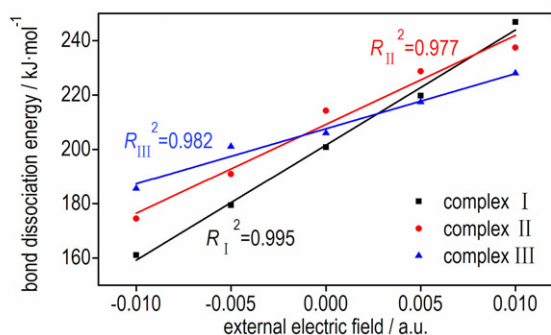


图 2 HMX 的键解离能与外电场关系图

Fig. 2 The relationship between bond dissociation energy ( $E_{\text{BDE}}$ ) of HMX and external electric field

### 3.3 硝基基团电荷

已有研究表明, 可通过硝基基团所带负电荷多少来揭示炸药感度的大小<sup>[15]</sup>。根据以下公式, 计算了 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平下不同外电场作用时形成分子间氢键的硝基基团的电荷并列于表 3 中。

$$Q_{\text{NO}_2} = Q_{\text{N}} + Q_{\text{O}_1} + Q_{\text{O}_2}$$

式中,  $Q_{\text{NO}_2}$  代表硝基基团的电荷, e;  $Q_{\text{N}}$ 、 $Q_{\text{O}_1}$ 、 $Q_{\text{O}_2}$  分别代表硝基基团中 N 和 O 原子上的电荷, e。

硝基基团所带负电荷越多, 炸药越钝感, 负电荷越少, 炸药越敏感。从表 3 可以看出, 相对于未施加外电场的情况, 负方向外电场可使硝基基团所带负电荷减

少: 对于 I, 从 -0.1276 降低至 0.0068; 对于 II, 从 -0.1351 减少至 -0.0458; 对于 III, 从 -0.1502 减少至 -0.0059, 这表明负方向外电场可使炸药的感度增加。外电场为正值时, I 的硝基基团负电荷增加了, 表明此时更多的负电荷聚集在硝基周围, 炸药感度降低; 但 II 和 III 的硝基所带负电荷变化复杂: 随正向外电场增加, 有升有降, 无法通过硝基基团电荷多少判断炸药感度的变化, 这也说明了外电场对炸药感度影响的复杂性, 需要综合其它因素分析考虑。

表 3 复合物中的硝基基团电荷

Table 3 Charges of nitro groups in complexes

external electric field/a. u.	I	II	III
-0.010	0.0068	-0.0458	-0.0059
-0.005	0.0296	-0.0800	-0.0760
0	-0.1276	-0.1351	-0.1502
0.005	-0.1528	-0.1594	-0.0373
0.010	-0.2079	-0.0503	-0.0954

### 3.4 电子密度拓扑

分子中原子 (AIM) 理论<sup>[16]</sup> 可通过表征键临界点处的拓扑性质参数 (如全电子密度  $\rho$  和拉普拉斯值  $\nabla^2\rho$ ) 来分析键的类型与强度。为了揭示外电场作用下, HMX 与 MDNI 分子间作用的本质, 对不同外电场下的

稳定构型进行了电子密度拓扑分析(B3LYP 方法)。结果表明,对于所有构型,其拉普拉斯值  $\nabla^2\rho$  皆大于 0,表明两分子间存在闭壳层相互作用(如氢键)。在  $-0.010 \sim -0.010$  a. u. 外电场作用下,构型 I 的全电子密度  $\rho$  为  $0.0037 \sim 0.0146$  a. u.; 对于构型 II,  $\rho$  为  $0.0035$  a. u.  $\sim 0.0154$  a. u.; 对于构型 III,  $\rho$  的最大值为  $0.0146$  a. u., 最小为  $0.0033$  a. u.。所有构型的全电子密度值都在氢键作用范围内 ( $0.002 \sim 0.04$  a. u.)<sup>[17]</sup>, 表明存在分子间氢键,这与结构分析结果一致。值得注意的是,当外电场为  $-0.005$  a. u. 和  $-0.01$  a. u. 时,3 种构型中都新出现了  $O \cdots N$  或  $O \cdots O$  作用,然而对应的  $\rho$  值普遍偏小(约  $0.0040$  a. u.),表明此时色散作用极其微弱。

### 3.5 电子密度转移

电子密度分布的改变可以被用于研究键强度的变化<sup>[18]</sup>,近年已有研究者借助电子密度转移来分析复合物与单体的引发键强度的变化,从而分析炸药的感受度变化<sup>[19]</sup>,但还未见外电场作用下炸药分子电子密度转移的报道。本研究通过分析不同外加电场下各复合物的电子密度转移情况,得出了外电场对感受度的影响。为了直观的观察炸药感受度的变化,以构型 I 为例,将 I 的电子密度在不同外电场下的变化情况画于图 3 中进行分析,紫色代表电子聚集,黄色代表失去电子。

从图 3 可以看出,不施加外电场时,氢原子(C—H)附近呈黄色而硝基氧(N—NO<sub>2</sub>)被紫色围绕,这是因为 HMX 与 MDNI 形成了分子间氢键,发生了电子转移(氢原子失去电子)所致。HMX 的引发键(N—NO<sub>2</sub>)周围出现了紫色区域,表明电子密度也转

移到了引发键上。值得一提的是,在不同外电场下,构型 I 中引发键周围紫色区域不同,表明不同外电场对电子密度转移的影响不同。正向外电场下,HMX 的引发键周围紫色区域比负向外电场时明显,表明此处聚集了较多的电子(构型 II 和构型 III 也有相同现象)。两原子间电子越集中,其重叠的几率越大,引发键的强度就越高。因此,正向外电场下复合物的引发键强度比负向外电场的高,炸药感受度比负向外电场时的低。这与解离能分析所得出的结论一致。

### 3.6 分子表面静电势

分子表面静电势(ESP)源自分子的总净电荷,是分子的全域性特征,因此分析炸药分子的表面静电势变化对研究炸药的感受度变化更具有指导意义。Politzer<sup>[20]</sup>指出,不仅是引发键,分子表面静电势也应该被用于分析炸药的感受度。已有研究利用 ESP 分析共晶炸药的感受度变化<sup>[9]</sup>,但外电场作用下炸药的 ESP 相关研究还未见报道。图 4 以不同外电场下构型 I 的分子表面静电势变化为例进行分析,相对于无外电场的静电势,外电场存在时,正/负表面静电势最大/小值数值都变大,如表 4 所示,且外电场强度越大变化越大,与图 4 中静电势图颜色变深一致,表明强外电场对电荷迁移影响较大。图 4 中分子连接处的蓝色变浅,正向外电场时甚至变为白色,表明正向外电场对电荷转移的影响较大,构型 II 和 III 也有同样的现象。这主要是因为硝基氧和 C—H 的正负静电势重合,改变了两分子间的静电势,说明外电场作用下炸药的感受度有可能发生变化。

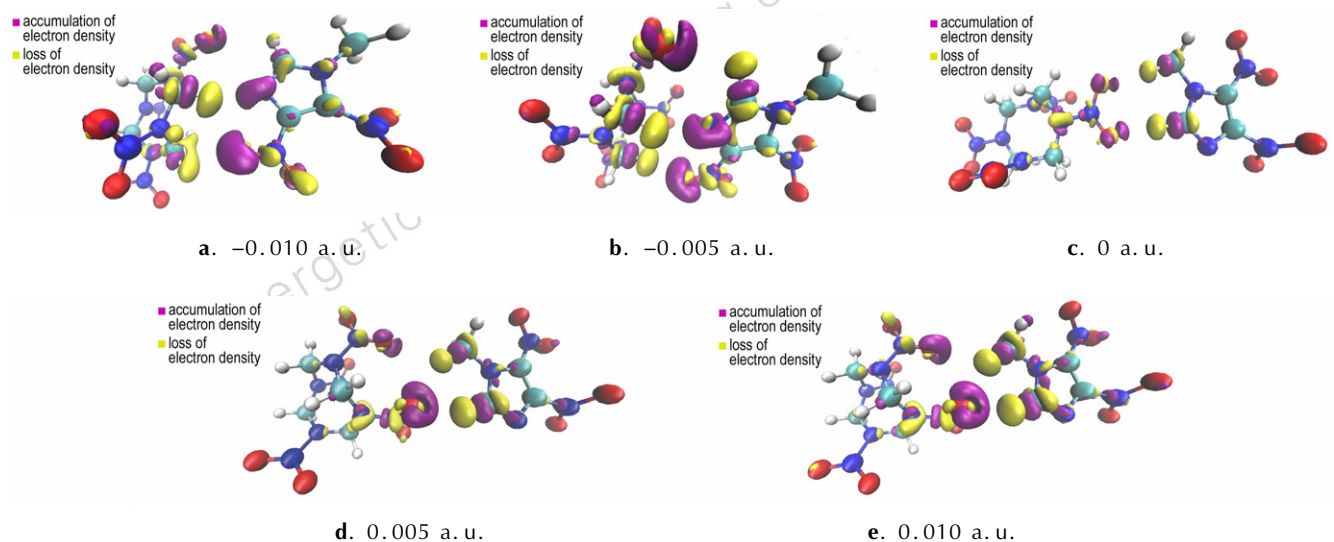


图 3 不同外电场下构型 I 的电子密度转移图

Fig. 3 Shifts of electron density for configuration I with different external electric fields

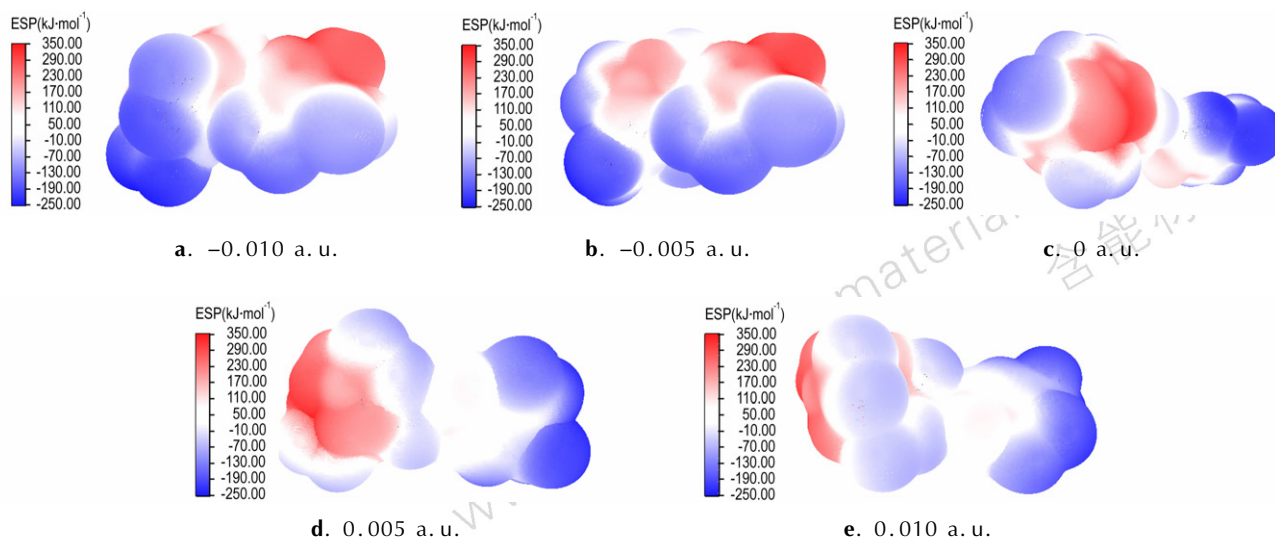


图4 不同外电场下构型 I 的静电势图

Fig.4 Electrostatic surface potentials for configuration I with different external electric fields

表4 复合物的最大/小分子表面静电势

Table 4 The maximum and minimum electrostatic surface potentials of complexes

external electric field/a. u.	$V_{\max}/V_{\min}$		
	I	II	III
-0.010	297.591/-219.124	324.101/-212.426	315.394/-205.146
-0.005	235.371/-170.837	275.131/-167.385	255.174/-157.498
0	261.454/-141.750	215.074/-118.646	206.125/-118.813
0.005	302.838/-186.364	283.161/-175.854	267.345/-189.301
0.010	349.184/-224.844	297.336/-228.007	293.901/-227.413

Note:  $V_{\max}$  and  $V_{\min}$  are the maximum and minimum electrostatic surface potentials, respectively.

表5 N—NO<sub>2</sub>键的局域正静电势极值Table 5 The maximum local positive electrostatic surface potential of selected N—NO<sub>2</sub> bond

external electric field/a. u.	$V_{s, \max}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	I	II	III
-0.010	154.674 (-4.059)	182.489 (16.619)	177.900 (20.184)
-0.005	119.591 (-39.142)	172.180 (6.31)	196.870 (39.154)
0	158.733	165.870	157.716
0.005	140.859 (-17.874)	162.054 (-3.816)	147.478 (-10.238)
0.010	125.457 (-33.276)	143.227 (-22.643)	73.166 (-84.55)

Note:  $V_{s, \max}$  is the maximum local positive electrostatic surface potential, values in parentheses are increments compared with  $V_{s, \max}$  of no external electric field.

此外, Politzer 等<sup>[21]</sup>指出, C/N—NO<sub>2</sub>键周围的局域正静电势极值点  $V_{s, \max}$  与感度存在正相关关系, 即  $V_{s, \max}$  值越大, 感度越高, 将涉及到氢键的 N—NO<sub>2</sub>键的  $V_{s, \max}$  列于表5中。由表中数据可以看出, 相对于未施加外电场时的极值, 在不同大小外电场作用下, 构型 I 的  $V_{s, \max}$  都减小了, 表明感度降低; 对于构型 II 和 III, 虽然变化幅度不同, 但负向外电场都使  $V_{s, \max}$  增大, 且正向外电场都使相应的  $V_{s, \max}$  减小, 说明负向外

电场使复合物 II 和 III 中的 HMX 感度增加了, 而正向外电场则使其感度降低, 这与前面的分析一致。然而, 必须指出: 炸药感度变化复杂, 受到多种因素的影响, 必须全面考虑。

## 4 结论

在 M06-2X//B3LYP/6-311++G(d,p) 水平下对 3 种 HMX/MDNI 复合物施加了不同的外加电场 (-0.010 ~ 0.010 a. u.), 分析了不同外电场下复合物

中的引发键键长、解离能、电子密度拓扑、电子密度转移和分子表面静电势的变化, 得到如下结论:

(1) 随着正向外电场的增加, HMX/MDNI 复合物中 HMX 的引发键变短, 负向外电场增加时, 引发键则变长; 引发键解离能与外加电场存在正相关关系, 正向外电场增加则引发键解离能增加, 炸药的感度相应降低。

(2) 电子密度拓扑分析表明, 当施加负向外电场时, 3 种 HMX/MDNI 复合物中均出现了色散作用  $O \cdots O/N$ , 但  $\rho$  值仅为约 0.0040 a. u., 说明此时色散作用极其微弱; 而  $O \cdots H$  对应的  $\rho$  值介于 0.002 ~ 0.04 a. u., 表明仍然存在微弱的氢键作用。

(3) 电子密度转移分析一方面说明了两分子间电子转移受到了外加电场的影响; 另一方面, 复合物在正向外电场作用下, 其引发键周围紫色区域(电子聚集)更加明显, 电子重叠几率增加, 引发键强度增强。这与引发键解离能分析一致。

(4) 不同外电场下 HMX/MDNI 复合体系的  $V_{\max}$  和  $V_{\min}$  变化表明强外电场对电子迁移的影响较大; HMX 引发键 ( $N-NO_2$ ) 的局域正静电势极值点  $V_{s,\max}$  的变化说明, 负向外电场趋于增加炸药感度, 而正向外电场则可降低炸药的感度。

#### 参考文献:

- [1] Politzer P, Murray J S, Concha M C, et al. Effects of electric fields upon energetic molecules: nitromethane and dimethylnitramine [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2007, 4(4): 3-21.
- [2] Politzer P, Murray J S. Computed effects of electric fields upon the C—NO<sub>2</sub> and N—NO<sub>2</sub> bonds of nitromethane and dimethylnitramine [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2009, 109(1): 3-7.
- [3] Politzer P, Murray J S, Lane P. Computational determination of effects of electric fields upon “trigger linkages” of prototypical energetic molecules [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2009, 109(3): 534-539.
- [4] REN Fu-de, CAO Duan-lin, SHI Wen-jing, et al. A theoretical prediction of the possible trigger linkage of CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> and NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> in an external electric field [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2015, 21: 145.
- [5] REN Fu-de, CAO Duan-lin, SHI Wen-jing. A dynamics prediction of nitromethane → methyl nitrite isomerization in external electric field [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2016, 22: 96.
- [6] LIN He, ZHU Shun-guan, ZHANG Lin, et al. Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, 113(10): 1591-1599.
- [7] LIN He, ZHU Shun-guan, LI Hong-zhen, et al. Structure and detonation performance of a novel HMX/LLM-105 cocrystal explosive [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2013, 26(11): 898-907.
- [8] LIN He, ZHU Shun-guan, ZHANG Lin, et al. Synthesis and first principles investigation of HMX/NMP cocrystal explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 31(4): 261-272.
- [9] HAN Gang, GOU Rui-jun, REN Fu-de, et al. Theoretical investigation into the influence of molar ratio on binding energy, mechanical property and detonation performance of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclo octane (HMX)/1-methyl-4,5-dinitroimidazole (MDNI) cocrystal explosive [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1109: 27-35.
- [10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP]//Revision A.01, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2009.
- [11] LU Tian, CHEN Fei-wu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [12] Budyka M F, Zyubina T S, Zarkadis A K. Correlating ground and excited state properties: a quantum chemical study of the photodissociation of the C—N bond in N-substituted anilines [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2002, 594(1-2): 113-125.
- [13] TAN Bi-sheng, LONG Xin-ping, PENG Ru-fang, et al. Two important factors influencing shock sensitivity of nitro compounds: bond dissociation energy of X—NO<sub>2</sub> (X=C, N, O) and mulliken charges of nitro group [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 908-912.
- [14] SONG Xiao-shu, CHENG Xin-lu, YANG Xiang-dong, et al. Relationship between the bond dissociation energies and impact sensitivities of some nitro-explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(4): 306-310.
- [15] ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18): 8978-8982.
- [16] Bader R F W. *Atoms in Molecules: A quantum Theory* [M]. New York: Oxford University Press, 1990.
- [17] Nishiyama Y, Langan P, Wada M, et al. Looking at hydrogen bonds in cellulose [J]. *Acta Crystallographica Section D*, 2010, 66: 1172-1177.
- [18] Scheiner S, Kar T. Red-versus blue-shifting hydrogen bonds: are there fundamental distinctions? [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(9): 1784-1789.
- [19] QIU Wei, REN Fu-de, SHI Wen-jing. A theoretical study on the strength of the C—NO<sub>2</sub> bond and ring strain upon the formation of the intermolecular H-bonding interaction between HF and nitro group in nitrocyclopropane, nitrocyclobutane, nitrocyclopentane or nitrocyclohexane [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2015, 21: 114.
- [20] Politzer P, Murray J S. Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20: 222-2230.
- [21] Politzer P, Murray J S. Relationships between dissociation energies and electrostatic potentials of C—NO<sub>2</sub> bonds: applications to impact sensitivities [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1996, 376: 419-424.

## Theoretical Investigation into the Effects of External Electric Fields upon the Sensitivity of HMX/MDNI Complex

HAN Gang<sup>1,2</sup>, GOU Rui-jun<sup>1</sup>, ZHANG Shu-hai<sup>1</sup>, WU Chun-lei<sup>1</sup>, ZHU Shuang-fei<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. National Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** To investigate the effects of external electric field on sensitivity of HMX/MDNI, different external electric fields ( $-0.010$ – $0.010$  a. u.) were employed on M06-2X // B3LYP/6-311 ++G (d, p) level by quantum mechanics method. The intermolecular interaction, trigger bond energy, electron density topological, electron density shifts and electrostatic surface potential of complexes were considered with different external electric fields. It shows that trigger bond length is shorter and bond dissociation energy is larger with the increasing of external electric field along the positive direction, while the trend is opposite along the negative direction. The correlation coefficients for 3 complexes (by B3LYP) are 0.995, 0.977 and 0.982, respectively.  $Q_{\text{NO}_2}$  are decreasing with the negative external electric fields, indicating the sensitivity is increasing. Electron density topological analysis shows that there are weak hydrogen bond interactions between HMX and MDNI with external electric fields. Electron density shifts analysis shows that positive external electric field strengthens the trigger bond. Electrostatic surface potential indicates that sensitivity of explosive is decreasing in the positive external electric field, while increasing in the negative direction.

**Key words:** sensitivity; external electric field; electron density shifts; density functional theory; HMX/MDNI

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.11.009