

文章编号: 1006-9941(2017)01-0026-06

带电粒子对 FOX-7 裂解通道影响的密度泛函研究

李小东, 徐 哲, 王晶禹, 王新全

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘 要: 为研究带电粒子(H_3O^+ , OH^- , NO_2^+ and NO^+)对 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)裂解通道的影响,采用密度泛函理论的 B3LYP、B3PW91 和 PBE0 泛函理论在 6-31++G(d, p)基组下优化出了 H_3O^+ 、 OH^- 、 NO_2^+ 和 NO^+ 分别与 FOX-7 的复合物,从成键方式和静电势变化的角度分析了复合方式。在相同水平下,计算了各复合物不同裂解通道的活化能,并基于键长、键级、成键方式等电子结构参数的变化分析了活化能变化的本质。结果表明,在 B3LYP/6-31++G(d, p)水平上, OH^- 使两种构型 C—NH₂ 键的离解能分别下降了 260.7 kJ·mol⁻¹ 和 74.3 kJ·mol⁻¹, H_3O^+ 、 NO_2^+ 和 NO^+ 使 C—NO₂ 键的离解能下降 44~260 kJ·mol⁻¹,带电粒子使大部分复合物 C—C 键的离解能提高,但对硝基异构的活化能影响甚微,由过渡态分析可知,这源于硝基异构的过渡态具有的极其相似的几何构型。四种带电粒子都扰乱了单分子 FOX-7 相对稳定的结构,降低了 FOX-7 后续裂解的能垒,影响了 FOX-7 裂解中后期自加速反应的进程。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 裂解; 带电粒子; 密度泛函; 静电势

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.004

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是 1998 年瑞典 FOI 公布的新型含能材料^[1]。FOX-7 的能量水平(爆速 9090 m·s⁻¹,爆压 36.6 GPa)与 RDX(爆速 8800 m·s⁻¹,爆压 34.7 GPa)相当;但感度(撞击感度 126 cm,摩擦感度 >36 cm)与 TATB(撞击感度 170 cm,摩擦感度 >36 cm)^[2-3]等钝感炸药相近;一经公布就引起了全世界含能材料领域研究人员的极大兴趣。深入研究 FOX-7 的裂解机理,对于认识其结构与性能大有裨益,第一性原理计算已成为研究含能材料裂解机理的有效手段。Peter Polizer 等^[4]在 B3P86/6-31+G**水平上计算了乙烯的硝基/氨基衍生物的分子结构稳定性,提出 C—NO₂ 键均裂可能是 FOX-7 分子裂解的引发反应。Helen Dorsett^[5]在 B3LYP/cc-pVDZ 水平上计算后提出了四种可能的初始裂解通道:硝基异构、C—NO₂ 键均裂、分子间氢转移和呋喃环成环机理。Asta Gindulyte 等^[6]使用 MP2、MP4、G2、B3LYP 等方法比较了各种初始裂解通道的能垒后,发现硝基异构的能垒较低(在 B3LYP/6-31+(d,p)

水平时为 59.7 kJ·mol⁻¹),且在初始反应通道为硝基异构的基础上计算了后续反应。Martin Civiš 等^[7]用同步热分析—红外—质谱联用技术,研究了 FOX-7 的裂解机理,发现了部分 Asta Gindulyte 等^[6]理论计算中预测的中间产物和最终产物,并且在实验过程中还发现了 H_3O^+ 、 NO^+ 等带电粒子。之后,Zheng Z Y 等^[8]在 FOX-7 凝聚相裂解的分子动力学模拟中也发现了 NO^+ 、 NO_2^+ 、 OH^- 等带电粒子。

虽然关于 FOX-7 的裂解机理有众多的理论计算,但之前的第一性原理计算大都设定在气相单分子的理想条件下,很少考虑实际情况下 FOX-7 所处的环境。在真实环境中 FOX-7 不可能同步裂解,而是涉及繁杂的离子、自由基裂解过程^[7-8],这些带电粒子、自由基在裂解中的作用以前的理论计算中几乎没有提及。本研究从成键方式、静电势的角度考察了 H_3O^+ 、 OH^- 、 NO_2^+ 和 NO^+ 等粒子与 FOX-7 的作用方式,采用密度泛函理论计算了四种带电粒子对尚未分解的 FOX-7 裂解过程的影响,以期完善 FOX-7 裂解中后期自加速反应过程的机理。

2 计算方法

采用密度泛函理论的 B3LYP、B3PW91 和 PBE0 (即 Gaussian 03 中的 PBE1PBE)三种泛函理论,在

收稿日期: 2016-06-01; 修回日期: 2016-08-17

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

6-31++G(d,p) 基组下,对各反应通道上的反应物、中间体、过渡态和产物进行全参数优化,得到最优几何构型;并采用自然键轨道(NBO)理论分析了相关结构的键级和成键方式。在相同的水平下对所有结构进行频率分析,使反应物、中间体和产物在势能面的极小值点,过渡态在一阶鞍点。所有活化能计算均经过零点能(ZPE)校正,所有过渡态采用内禀反应坐标(IRC)计算,以确认每个过渡态连接的2个极小点是相应的反应物和产物。所有电子结构及能量计算均采用 Gaussian 03 程序包^[9]。

3 结果与讨论

3.1 构型优化与静电势分析

选取 B3LYP、B3PW91 和 PBE0 三种泛函理论,使用 6-31++G(d,p) 基组,让四种带电粒子从各个方向上进攻 FOX-7,全参数优化得到了 H_3O^+ 、 OH^- 、 NO^+ 和 NO_2^+ 分别与 FOX-7 构成的复合体,每种粒子形成的复合体选取两种能量最低的构型作为研究对象。由于三种泛函所得最优构型基本相同,下面在 B3LYP/6-31++G(d,p) 水平下讨论,图 1 为 B3LYP/6-31++G(d,p) 水平下优化得到的各复合体的构型。

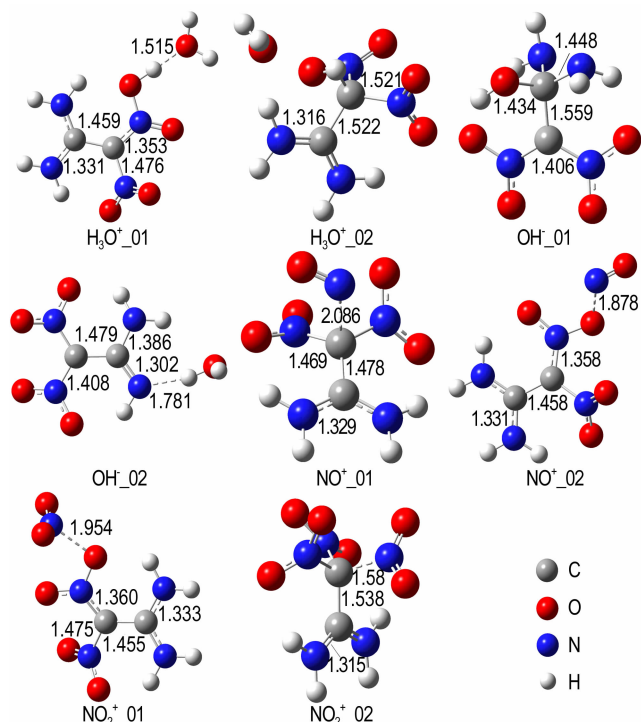


图 1 在 B3LYP/6-31++G(d,p) 水平下优化的各带电粒子与 FOX-7 复合体的构型

Fig. 1 Optimized configurations of the H_3O^+ , OH^- and FOX-7 complexes at B3LYP/6-31++G(d,p) level

由图 1 可知, H_3O^+ 和 OH^- 通过直接成键的方式与 FOX-7 结合。 H_3O^+ 与 FOX-7 接近后, H^+ 脱离 H_2O 后连接在 FOX-7 的不同位置,使分子内的电子结构重新排布,形成了 H_3O^+_01 和 H_3O^+_02 。 OH^- 与 FOX-7 接近后,若夺取氨基上的一个质子,则 FOX-7 变成了带负电的 OH^-_02 构型,若 OH^- 直接进攻 C(1) (连接氨基的为 C(1),连接硝基的为 C(2),下同),则形成了 OH^-_01 。

从复合体中分子间的距离来看, NO^+ 和 NO_2^+ 是通过弱相互作用与 FOX-7 复合。静电势(ESP)分析已广泛应用到氢键,卤键等分子间弱相互作用力的研究中^[10-11],应用 Multiwfn 程序^[12]对 NO^+ 和 NO_2^+ 分别与 FOX-7 形成的复合结构进行波函数分析,在 DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) 水平上所得各构型的静电势分布,如图 2 所示。

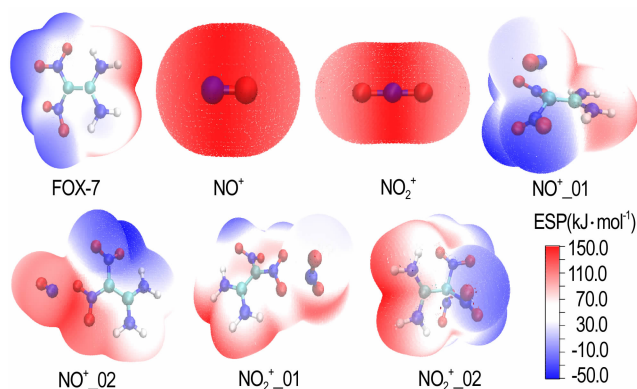


图 2 FOX-7、 NO^+ 、 NO_2^+ 及其复合物分子表面静电势分布
Fig. 2 Molecular electrostatic potential distribution for structures of FOX-7, NO^+ , NO_2^+ , NO^+_01 , NO^+_02 , $\text{NO}_2^+_01$, $\text{NO}_2^+_02$

由图 2 可知,在 FOX-7 单分子中,负静电势主要分布在硝基的氧原子上,正静电势集中分布在氨基的氢原子附近,在碳原子附近几乎成电中性。 NO^+ 与 FOX-7 作用后在 NO^+_01 中,负静电势区域明显集中在与 NO^+ 相对一侧硝基的碳原子上,正静电势区域显著增多。甚至在 NO^+_02 构型中,与 NO^+ 相邻的硝基氧原子附近也显示为正静电势,致使负静电势区域十分集中。 NO_2^+ 与 FOX-7 作用方式与 NO^+ 相似,也使正静电势区域显著扩大,负静电势区域更加集中。总之, NO^+ 、 NO_2^+ 与 FOX-7 作用后,分子表面静电势分布发生了明显的改变。

不论是直接成键,还是弱相互作用导致静电势改变,其本质都是由于带电粒子与 FOX-7 接触后,原有电子排布受到扰乱,从而改变了 FOX-7 原有的电子结

构,而电子结构的改变必然会直接影响键的裂解能等反应性能。

3.2 活化能及势能面

使用密度泛函理论计算在四种带电粒子的影响下各反应通道活化能的变化,并构建各反应通道的势能面。具有明显过渡态的反应,活化能为过渡态与反应物的能量差。当反应为生成自由基的键断裂反应时求其离解能(BDE),此时离解能亦可视为特殊的活化能^[13],首先对键断裂后形成的两部分分别进行全参数

优化,经频率分析零点能校正后,得到两部分的能量之和,再与键断裂之前的能量做差可得到离解能。

表1为采用B3LYP、B3PW91和PBE0三种泛函,在6-31++G(d,p)基组下计算所得各构型不同裂解通道的活化能,可以看到三种泛函所得数据基本一致,对计算结论无实质性影响,以下讨论未经说明时均为B3LYP/6-31++G(d,p)水平。从表1可知C—NO₂键裂解和硝基异构的活化能与文献报道^[6]基本一致,证明计算模型与计算方法可行。

表1 不同泛函计算所得活化能

Table 1		Activation energy obtained by different functionals										kJ · mol ⁻¹
		FOX-7 ^[6]	FOX-7	OH ⁻ _01	OH ⁻ _02	H ₃ O ⁺ _01	H ₃ O ⁺ _02	NO ⁺ _01	NO ⁺ _02	NO ₂ ⁺ _01	NO ₂ ⁺ _02	
B3LYP	C—NO ₂	263.2	261.6	300.3	294.2	207.5	104.5	4.8	217.2	211.4	84.1	
	ONO	247.3	246.1	254.6	245.1	230.2	238.5	240.1	228.0	229.2	222.4	
	C—NH ₂	—	430.2	169.5	355.9	480.5	261.8	425.5	477.7	466.9	519.8	
	C—C	—	478.7	716.7	672.1	207.2	564.1	556.3	589.9	570.9	572.3	
B3PW91	C—NO ₂	—	271.5	310.8	308.2	224.2	114.5	5.3	224.7	219.5	91.9	
	ONO	—	248.1	257.3	247.1	234.9	243.4	247.1	228.7	229.7	225.5	
	C—NH ₂	—	442.1	180.6	365.9	479.9	272.1	440.8	488.3	479.7	529.0	
	C—C	—	496.5	732.7	686.8	228.5	567.6	563.7	598.9	578.9	576.6	
PBE0	C—NO ₂	—	286.7	325.6	318.2	238.6	127.1	9.5	239.7	233.7	107.1	
	ONO	—	255.2	265.4	254.6	242.1	250.5	249.7	236.8	237.3	236.0	
	C—NH ₂	—	454.7	191.6	378.1	492.8	295.4	454.2	500.9	482.8	544.3	
	C—C	—	517.5	755.6	706.3	232.4	584.4	584.2	617.5	594.9	597.8	

图3是FOX-7与H₃O⁺复合构型裂解通道的势能面,图3中将H₃O⁺_01、H₃O⁺_02构型的能量设定为0,绿线表示两种构型裂解的最低能量路径,C—C_01表示H₃O⁺_01的C—C键裂解, isomer_02表示H₃O⁺_02的硝基异构,下同。

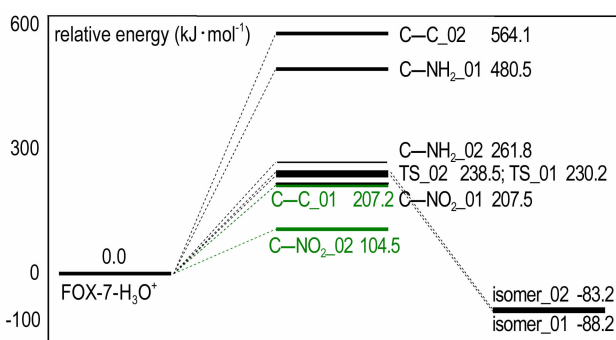


图3 FOX-7与H₃O⁺复合体系裂解通道的势能剖面

Fig. 3 Potential energy surface of FOX-7-H₃O⁺ complex dissociation channels

由图3可知,与单分子FOX-7裂解相比,H₃O⁺_01中活化能下降最多的通道为C—C键离解,经大幅度

降低271.5 kJ · mol⁻¹后,C—C键离解成为H₃O⁺_01裂解的最小能量路径。在H₃O⁺_01中,C—C键由FOX-7中的1.426 Å增长到1.459 Å,而周围的2个C—NH₂键均减小了0.01 Å,与H₃O⁺作用的硝基所在的C—N键更是缩小了0.08 Å。NBO分析可知,在FOX-7单分子中C—C键成键方式为C1 sp^{1.7}+C2 sp^{1.44}和C1 p+C2 p,C—C键之间总共束缚了3.654个电子。而在H₃O⁺_01中C—C键成键方式为C1 sp^{1.89}+C2 sp^{1.45},总共束缚了1.97个电子。H₃O⁺的存在使原本被束缚在C—C键中的电子被正电荷吸引而转移。正是由于这些因素综合作用才使原本很难裂解的C—C键成为H₃O⁺_01中最易裂解的键。

H₃O⁺_02构型是H⁺脱离H₂O后进攻C(2)形成的,其中C—C键增长了0.096 Å,两个C—NO₂键分别增长了0.122 Å和0.088 Å,而C—NH₂键则缩短了0.031 Å。在单分子FOX-7中,C—C键的Wiberg键级为1.217,C—NO₂键的键级为1.07,C—NH₂键的键级为1.477。而在H₃O⁺_02中,三个键级分别变为0.97,0.91,和1.65。可以看出,C—NO₂键的键长增长最

多,键级最小。从而,C—NO₂键的均裂成了 H₃O⁺_02 构型裂解的最小能量通道,裂解能为 104.5 kJ·mol⁻¹,比单分子 FOX-7 降低了 157.1 kJ·mol⁻¹。

图 4 为 FOX-7 与 OH⁻ 复合体裂解通道的势能剖面,由图 4 可知,在 OH⁻_01 的裂解中只有 C—NH₂ 键离解能是下降的,其余三种反应通道的能垒都有不同程度的提高。在单分子 FOX-7 中 C—NH₂ 键的组成为 sp^{2.18}+sp^{1.8},而在 OH⁻_01 中为 sp^{2.88}+sp^{2.36}。显然在 OH⁻_01 的 C—NH₂ 键中,p 轨道成分增多,s 轨道成分减少,轨道由 sp² 杂化向 sp³ 过渡,电子离域性较大的 π 键消失,变为单纯的 σ 键。因此,在 OH⁻_01 中 C—NH₂ 键的离解能降低。

OH⁻ 夺取 FOX-7 氨基上的一个质子,剩余的就是整体带负电的 OH⁻_02。此结构相当于 FOX-7 失去了一个 H⁺,多余的一个负电荷被本来位于正电势区域的氨基吸引而重新分布,形成了离域电子。化学键的本质就是电子被束缚在原子核之间,并与之相互作用,所以离域电子的存在使分子结构更加稳定。除硝基异构的活化能稍有减小外,其余三类反应的能垒均有大幅提高。其中 C—C 键均裂能垒甚至提高了 193.4 kJ·mol⁻¹。

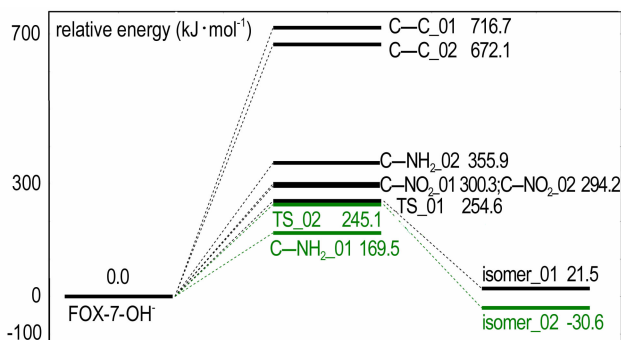


图 4 FOX-7 与 OH⁻ 复合体裂解通道的势能剖面

Fig. 4 Potential energy surface of FOX-7-OH⁻ complex dissociation channels

在 NO⁺_01 中 NO⁺ 的氮原子与 C(2) 的距离为 2.086 Å,NO⁺ 是通过弱相互作用与 FOX-7 复合的。在 NO⁺ 的影响下,C—NO₂ 键的键长从 1.433 Å 增长到 1.469 Å,原先集中于 C—NO₂ 基团的电子在 NO⁺ 的吸引下向 C(2) 偏移,使硝基几乎脱离了原 FOX-7 结构,C—NO₂ 键裂解能仅为 4.8 kJ·mol⁻¹,如图 5 所示。NO⁺ 对原本就位于正电势区域的 C—NH₂ 键影响不大,仅使裂解能下降了 5 kJ·mol⁻¹。电子向 C(2) 转移使 C—C 键增强,裂解能提高了 77.6 kJ·mol⁻¹。在 NO⁺_02 中,NO⁺ 中的氮原子接近硝基上的氧原

子,距离为 1.878 Å,同样为弱相互作用。在 NO⁺ 的影响下使 FOX-7 分子中的负静电势区域向一侧的硝基集中,受其影响,临近的氨基也呈现部分的负静电势性质,这使氨基的 C—N 键具有了部分离域 π 键的性质,离解能提高。

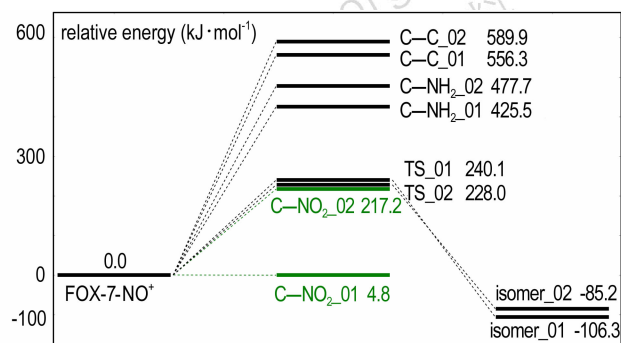


图 5 FOX-7 与 NO⁺ 复合体裂解通道的势能面

Fig. 5 Potential energy surface of FOX-7-NO⁺ complex dissociation channels

FOX-7 与 NO₂⁺ 复合体裂解通道的势能剖面如图 6 所示,可知 NO₂⁺ 对 FOX-7 各裂解通道活化能升降趋势的影响与 NO⁺ 一致。在由 NO⁺、NO₂⁺ 分别与 FOX-7 构成的 4 种复合体中,C—NO₂ 键的离解能都有大幅降低。在 NO⁺_01 和 NO₂⁺_02 中都是 NO⁺、NO₂⁺ 中的氮原子接近 C(2),使原本 FOX-7 结构中的 C—NO₂ 键长显著增长,碳原子的 sp² 杂化逐渐过渡为 sp³ 杂化,使离解能降低。

由上述分析可知,虽然四种带电粒子对各裂解通道的活化能影响不尽相同,但可以看出,在所有构型中硝基异构通道的活化能变化都不大,大多约 20 kJ·mol⁻¹。金朋刚等^[14] 在采用原位热红外光谱技术对 FOX-7 热解过程的产物进行原位在线检测时发现,反应初期 NO 最先出现,随后 NO₂ 等产物才出现,但之后 NO₂ 的含量急剧增长,很快就超过了 NO。这表明 FOX-7 裂解的引发反应为硝基异构,裂解中期 C—NO₂ 键均裂成为主反应通道。宗和厚等^[15] 计算 FOX-7 不同裂解通道的速率常数时也发现,随着反应的进行 C—NO₂ 键均裂的速率常数很快超过了硝基异构的速率常数。从本文计算结果来看,反应初期硝基异构为最小能量通道,首先反应释放 NO; 反应中期随着各种裂解产物的出现,C—NO₂ 的离解能大幅减小,而硝基异构的活化能受后续反应产物的影响较小,所以裂解中期 C—NO₂ 键均裂成为主反应通道,理论计算与实验结果^[14] 一致。

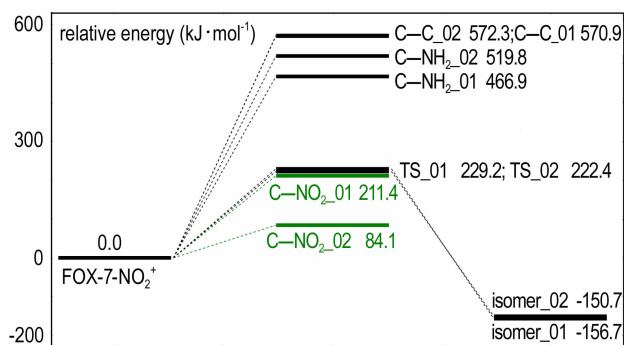


图6 FOX-7与 NO_2^+ 复合体裂解通道的势能剖面

Fig. 6 Potential energy surface of FOX-7- NO_2^+ complex dissociation channels

3.3 硝基异构过渡态分析

根据过渡态理论,反应过渡态位于势能面的一阶鞍点,一端连着反应物,另一端连着产物,处于化学键断裂和生产的中间状态,能量比反应物和产物都高。由此可知过渡态在反应中扮演着重要的角色,分析过渡态的结构可深入认识反应的过程,若过渡态结构与反应和产物均很接近,则活化能必然较低;否则,活化能就高。由上述计算可知,硝基异构通道的活化能受带电粒子的影响较小,采用B3LYP泛函时活化能为220~250 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与单分子FOX-7的裂解时硝基异构的活化能(246.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)没有明显差异,硝基异构通道活化能相对稳定的性质与其对应的过渡态结构必然相关。在所计算的四种裂解通道中,硝基异构是唯一具有明显过渡态的裂解通道,图7是在B3LYP/6-31++G(d,p)水平下所得各复合体硝基异构通道的过渡态结构。由图7可知,8种复合体硝基异构通道的过渡态结构及其相似,C—N键的键长集中在1.50~1.58 Å,C—O键的键长在1.71~1.86 Å,硝基中的O—N与FOX-7的C—C轴夹角基本都为90°,过渡态结构的相似就是活化能基本一致的本质原因。

从过渡态结构还能推测异构反应的动态过程,以 H_3O^+ _01硝基异构为例,在 H_3O^+ _01中,发生异构的C— NO_2 键的键长为1.48 Å,在C— NO_2 片段中C原子与O原子的距离为2.31 Å,硝基中的O—N与FOX-7的C—C轴夹角为44.5°。而在 H_3O^+ _01硝基异构的过渡态中,C— NO_2 键的键长为1.58 Å,C原子与O原子的距离为1.74 Å,O—N与C—C轴夹角为87.6°。由此可知硝基异构的过程为,首先硝基片段以C—N键为轴旋转43.1°,然后C—N键从1.48 Å伸长到1.58 Å的同时C原子与O原子的距离从2.31 Å缩短到

1.74 Å,形成过渡态,之后C—N键彻底断裂,C—N键形成,产物逐渐生产。

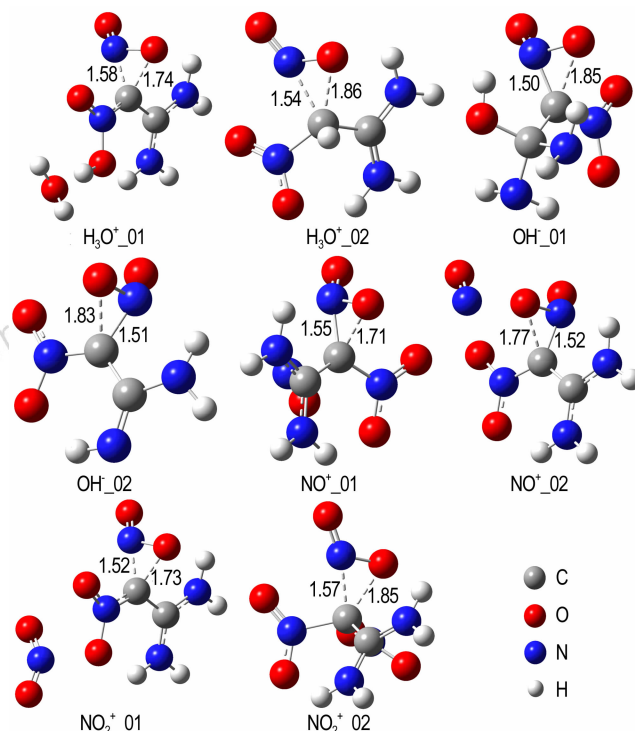


图7 在B3LYP/6-31++G(d,p)水平下所得各复合体硝基异构通道的过渡态结构

Fig. 7 The transition state structure of the nitro isomerism channel of each complex at B3LYP/6-31++G(d,p) level

4 结论

(1)在DFT-B3LYP/6-31++G(d,p)水平上 H_3O^+ 和 OH^- 通过直接成键的方式与FOX-7结合, NO^+ 和 NO_2^+ 通过静电作用与FOX-7结合。

(2)带电粒子使FOX-7的裂解活化能比单分子状态时得以降低。带负电荷的 OH^- 对正电势集中的氨基影响比较大, OH^- 使 OH^- _01和 OH^- _02两种构型的C— NH_2 键离解能分别下降了260.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和74.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;带正电荷的 H_3O^+ 、 NO^+ 和 NO_2^+ 使C— NO_2 键的离解能下降44~260 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3)在所计算的四种裂解通道中硝基异构的活化能受带电粒子的影响最小,在采用B3LYP泛函时活化能在220~250 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,与单分子FOX-7的裂解时硝基异构的活化能(246.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)差异不大,由过渡态分析可知,这是由各复合体硝基异构通道的过渡态具有极其相似的几何构型所致。

综上所述,带电粒子的存在扰乱了原本相对稳定的FOX-7分子共轭体系,使部分基团的键被加强,而

部分键被弱化。而对于炸药分子裂解来说,只要有一个键被弱化就相当于催化了裂解反应。从一个全新的视角审视 FOX-7 裂解中后期的自加速过程,更进一步可以尝试解释炸药分子“相对稳定”的化学本质。

参考文献:

- [1] Nikolai V L, Jan B, Abraham L, et al. Synthesis and reaction of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525-11536.
- [2] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. FOX-7 晶体的制备和热性质[J]. 火炸药学报, 2009, 32(04): 6-9.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Preparation and thermal properties of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(04): 6-9.
- [3] 付小龙, 樊学忠, 李吉祯, 等. FOX-7 研究新进展[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(14): 112-119.
FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, et al. The new progress of FOX-7 [J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(14): 112-119.
- [4] 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 (Theoretical Chemistry)*, 1998, 452: 75-83.
- [5] Helen D. Computational studies of FOX-7, a new insensitive explosive, DSTO-TR-1054[R], 2000.
- [6] Asta G, Lou M, Lu L H, et al. Proposed mechanism of 1,1-diamino-dinitroethylene decomposition: a density functional theory study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103: 11045-11051.
- [7] Martin C, Svatopluk C, Kristyna S, et al. Laser ablation of FOX-7: proposed mechanism of decomposition [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 1069-1077.
- [8] Zheng Z Y, Xu J C, Zhao J J. First-principles studies on the thermal decomposition behavior of FOX-7 [J]. *High Pressure Research*, 2010, 30(2): 301-309.
- [9] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. Gaussian 03 [CP] // Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford, CT. 2004.
- [10] 吴艳光, 罗运军, 葛震. GAP 型交联改性双基推进剂黏合剂的力学性能 [J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 66-69.
WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE Zhen. Mechanical properties of the binder for GAP based cross-linked modified double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(2): 66-69.
- [11] 杨文升, 苟瑞君, 张树海, 等. HMX/NQ 共晶分子间相互作用的密度泛函理论研究 [J]. 火炸药学报, 2015, 38(6): 72-77.
YANG Wen-sheng, GOU Rui-jun, ZHANG Shu-hai, et al. Study on the intermolecular interaction of HMX/NQ cocrystal explosive by density functional theory [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(6): 72-77.
- [12] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [13] 肖鹤鸣, 朱卫华, 肖继军, 等. 含能材料感度判别理论研究——从分子、晶体到复合材料 [J]. 含能材料, 2012, 20(5): 514-527.
XIAO He-ming, ZHU Wei-hua, XIAO Ji-jun, et al. Theoretical studies on sensitivity criterion of energetic materials—from molecules, crystals, to composite materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 514-527.
- [14] 金朋刚, 常海, 陈智群, 等. FOX-7 的热分解动力学和机理研究 [J]. 火工品, 2006(2): 20-24.
JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Study on the thermal decomposition kinetics and mechanism of FOX-7 [J]. *Initiators & Propellants*, 2006(2): 20-24.
- [15] 宗和厚, 黄奕刚, 舒远杰, 等. FOX-7 热分解起始机理及 NO₂ 对其催化效应的理论研究 [J]. 含能材料, 2006, 14(6): 425-428.
ZONG He-hou, HUANG Yi-gang, SHU Yuan-jie, et al. Theoretical study on the initial thermal decomposition and catalysis effects of NO₂ on FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 425-428.

Density Functional Study of the Effect of Charged Particles on FOX-7 Dissociation Channels

LI Xiao-dong, XU Zhe, WANG Jing-yu, WANG Xin-quan

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

Abstract: To investigate the effects of charged particles (H_3O^+ , OH^- , NO_2^+ and NO^+) on the dissociation channel of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7), the complexes of H_3O^+ , OH^- , NO_2^+ and NO^+ respectively with FOX-7 were optimized using B3LYP, B3PW91 and PBE0 functional theory of density functional theory in 6-31++G(d, p) basis sets. The composite mode was analyzed from bonding styles and electrostatic potential. At the same level, the activation energies of the different dissociation channels of the complexes were calculated, and the nature of change in activation energies were analyzed based on the changes of the electronic structure parameters such as bond length, bond order and bonding styles. Results show that at B3LYP/6-31++G(d, p) level, OH^- makes the dissociation energies of the two configurations of C—NH₂ bond decrease by 260.6 kJ · mol⁻¹ and 74.3 kJ · mol⁻¹, respectively. H_3O^+ , NO_2^+ and NO^+ make the dissociation energies of C—NO₂ bond decrease by 44-260 kJ · mol⁻¹. The charged particles make the dissociation energy of C—C bond of the most complexes increase, but have little effect on the activation energy of nitro isomerism. By the analysis of the transition state, one may know that this is due to the extremely similar geometry of the transition state of the nitro isomerism. The four kinds of charged particles disturb the relatively stable structure of FOX-7, reduce the energy barrier of the subsequent dissociation, and affect the self-acceleration reaction process in the late stage of FOX-7 dissociation.

Key words: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); dissociation; charged particle; density functional theory; electrostatic potential

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.004