

О СВЯЗИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTRONIC STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HIGH EXPLOSIVES

А. А. Рыкунов

A. A. Rykounov

Российский федеральный ядерный центр – ВНИИ технической физики
им. академ. Е. И. Забабахина
(Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute of Technical Physics)

Предложен новый метод определения из первых принципов энтальпий сублимации взрывчатых веществ (ВВ), основанный на совместном использовании расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT) с дисперсионными поправками и квантово-топологической теории молекулярной и кристаллической структуры (QTAIMC). Путём сопоставления с имеющимися экспериментальными данными показана применимость данного метода для расчётов энтальпий сублимации штатных ВВ (RDX, HMX, TATB, PETN). Впервые рассчитано значение энтальпии сублимации для устойчивой полиморфной модификации перспективного ВВ 5-нитро-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-она (NTO).

We propose a new method for determining high explosives (HE) sublimation enthalpies from first principles. The method combines calculations from dispersion-corrected density functional theory (DFT) and from the quantum-topological theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC). Its applicability was validated through comparison between sublimation enthalpy calculations for standard explosives (RDX, HMX, TATB and PETN) and available experimental data. For the first time the value of sublimation enthalpy is calculated for a stable polymorphic modification of a promising HE compound – 5-nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-one (NTO).

Энтальпия сублимации, ΔH_{sub} , является одной из важнейших термодинамических характеристик конденсированного состояния вещества. В случае конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) можно выделить целый ряд причин, обуславливающих необходимость её точного определения.

Во-первых, ΔH_{sub} входит в качестве асимптотического параметра в уравнения состояния ВВ.

Во-вторых, сублимация является одним из факторов изменения гранулометрического состава ВВ при хранении, что оказывает влияние на их свойства, в частности, чувствительность к иницированию.

В-третьих, согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса, энтальпия сублимации определяет изменение давления насыщенных паров вещества с температурой. Поэтому информация о ней необходима для создания и повышения надёжности техник обнаружения частиц ВВ в скрытых взрыв-

ных устройствах, в том числе, самодельных. Это обстоятельство в условиях возросшей угрозы террористических актов обусловило существенное увеличение числа как экспериментальных, так и расчётных работ по определению ΔH_{sub} и давлений насыщенных паров ВВ в последние годы.

В-четвертых, исследования сублимационных свойств ВВ имеют экологический аспект, поскольку медленная сублимация самих ВВ, примесных компонентов и побочных продуктов их производства оказывает долгосрочное влияние на почву, воду и воздух. Вторичные ВВ являются наиболее важным классом энергетических материалов, которые могут сублимировать при комнатной температуре. Таким образом, понимание процессов сублимации чистых органических ВВ необходимо для исследования токсических эффектов на окружающую среду при их хранении и утилизации.

В последние несколько десятков лет к огромному массиву экспериментальных данных по измерению ΔH_{sub} стали добавляться расчётные результаты. Первые численные значения получались, как правило, в рамках эмпирических аддитивных схем или методе корреляций «структура – свойство» (QSPR). Проблема аддитивных методов, основанных на предположении, что величина физико-химической характеристики может быть представлена в виде линейной комбинации вкладов структурных фрагментов, заключается в том, что они не могут точно предсказывать энтальпии сублимации для большинства органических веществ, кроме углеводов, так как ΔH_{sub} не является по своей природе аддитивной величиной [1]. С другой стороны, уравнения, получаемые методом QSPR, многопараметрические, и их довольно сложно интерпретировать с физической точки зрения. Кроме того, очевиден главный недостаток эмпирических подходов – невозможность экстраполировать получаемые схемы на новые соединения, особенно в тех случаях, когда интересующий объект принадлежит к относительно малоизученному классу веществ, для которого не накоплено достаточного количества экспериментальных данных. Разнообразие современных ВВ очень велико, кроме того постоянно ведутся работы по синтезу новых соединений, обладающих, например, улучшенными детонационными характеристиками или меньшей чувствительностью по отношению ко внешним факторам. Поэтому сложно переоценить важность разработки первопринципной методики, позволяющей с вы-

сокой точностью оценить значение ΔH_{sub} для произвольного кристаллического ВВ.

В данной работе для оценки энтальпий сублимации предлагается подход, основанный на комбинированном использовании теории функционала плотности с дисперсионными поправками и квантово-топологической теории молекулярной и кристаллической структуры Р. Бейдера (QТАИМС) [2]. В качестве объектов исследования были выбраны четыре штатных ВВ (рис. 1): β -1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазаацклооктан (октоген, HMX), тетранитрат пентаэритрита (ТЭН, PETN), 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол (ТАТВ) и α -1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаацклогексан (гексоген, RDX). Кроме того, в качестве иллюстрации использования метода для расчётов энтальпии сублимации ВВ с известной кристаллической структурой, но неизвестной из эксперимента ΔH_{sub} , был выбран стабильный α -полиморф 5-нитро-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-она (NTO). Структурные и термодинамические свойства двух полиморфных модификаций данного перспективного ВВ были ранее определены нами из первых принципов [3].

Основной характеристикой в QТАИМС является электронная плотность (ЭП), $\rho(\mathbf{r})$, которая вычисляется из многоэлектронной волновой функции. ЭП является скалярной функцией трёх координат, а её важнейшее топологическое свойство – это наличие локальных максимумов в положениях ядер. Естественным способом описания скалярного поля является его характеристика в терминах критических точек, в которых первая производная $\rho(\mathbf{r})$ обращается в нуль ($\nabla\rho(\mathbf{r}_c)=0$).

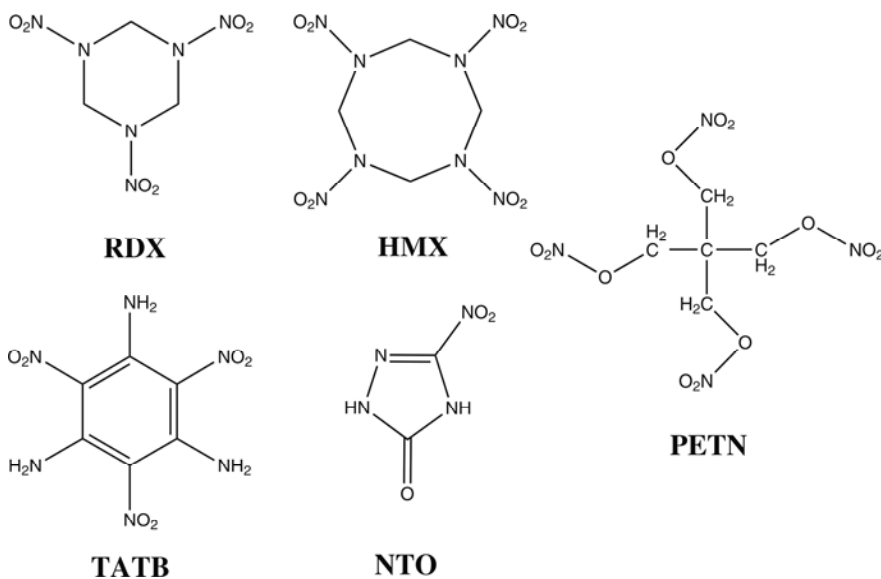


Рис. 1. Структурные формулы ВВ, исследованных в работе

Дальнейшая классификация критических точек может быть осуществлена путём вычисления матрицы вторых производных ЭП по координатам (матрицы Гессе) и её последующей диагонализации. Ранг критической точки, ω , или число ненулевых собственных значений диагонализированной матрицы Гессе, для химически стабильных систем обычно равен трём. Помимо ранга, критическая точка характеризуется сигнатурой, σ , – простой алгебраической суммой знаков собственных значений. Для критической точки с рангом 3 возможно четыре варианта значения сигнатуры, согласно которому производится их классификация. Тип критической точки обозначается в виде (ω, σ) . С точки зрения химии, наиболее интересны критические точки типа $(3, -1)$, называемые критическими точками связи и характеризующиеся двумя отрицательными и одним положительным значением кривизны. Минимальное значение ЭП принимает вдоль двух градиентных траекторий, начинающихся на ядрах атомов и заканчивающихся в данной критической точке. Эти две выделенные траектории называются связевыми путями.

Поскольку все химические свойства определяются распределением электронной плотности, неудивительно, что величина самой ЭП и связанных с ней характеристик в критических точках коррелирует со многими структурными и термодинамическими свойствами. Это обстоятельство породило целое направление в теоретической химии, связанное с поиском новых характеристик или их совокупностей (дескрипторов), связывающих локальные свойства ЭП в критических точках с макроскопическими свойствами вещества.

Так, группой Эспинозы был предложен подход [4, 5], позволяющий вычислять энергию решетки молекулярного кристалла, E_{latt} , связанную с энтальпией сублимации простым соотношением

$$-\Delta H_{sub} = E_{latt} + 2RT + 9/8R\theta_D \quad (1)$$

(R – универсальная газовая постоянная, T – температура, θ_D – температура Дебая), на основе значений плотности кинетической энергии, G , в критических точках связей. В отличие от многих других подходов, для вычисления ΔH_{sub} в нём используется кристалл, а не изолированная молекула в вакууме. Кроме того, значение E_{latt} может быть оценено из первых принципов, без привлечения какой-либо эмпирической информации. Вклад слагаемого $9/8R\theta_D$, представляющего энергию нулевых колебаний в дебаевском приближении, в энтальпию сублимации достаточно мал, кроме то-

го, модель Дебая, строго говоря, неприменима для сильно анизотропных молекулярных кристаллов [6], поэтому при анализе расчётных значений ΔH_{sub} , этот член обычно не принимается во внимание. Влияние слагаемого $2RT$ также невелико, и оно также часто опускается, что приводит к простому выражению $-\Delta H_{sub} \approx E_{latt}$. При определении ΔH_{sub} кристаллических ВВ мы использовали соотношение

$$E_{latt} = 0,429(7)G \quad (2)$$

из работы [5], просуммировав плотности кинетической энергии во всех критических точках межмолекулярных связей, образуемых выбранной молекулой ВВ в кристалле.

Расчётная схема оптимизации всех пяти выбранных кристаллических структур была сходной, и, как было показано ранее [3, 7], обеспечивает достаточный теоретический уровень для правильного описания структурных особенностей кристаллов ВВ. Вычисления проводились в пакете программ Quantum ESPRESSO [8], реализующем расчёт свойств периодических структур в псевдопотенциальном приближении, используя базисные наборы плоских волн. Для представления основных электронных оболочек были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы (ПП), взятые из библиотеки ПП Quantum ESPRESSO. Они позволяют несколько уменьшить величину базисного набора, по сравнению с другими видами ПП. Энергия отсечки волновой функции, характеризующая размер базиса, составляла 100 Ry. Критерием получения оптимальной структуры являлось достижение разности полных энергий элементарных ячеек на последовательных циклах оптимизации $1,0 \cdot 10^{-7}$ Ry и сил на атомах $1,0 \cdot 10^{-6}$ Ry/Bohr. Использовался обменно-корреляционный функционал PBE и дисперсионные поправки в форме, предложенной Гримме [9] (DFT-D2). Стоит отметить, что выбор формы поправки был обусловлен хорошим согласием с экспериментально определенными параметрами решётки, полученным ранее для NTO и TATB, хотя и не является единственным возможным. Сетки k -точек, характеризующие дискретизацию в обратном пространстве, были следующими: $2 \times 2 \times 2$ для α -RDX, $5 \times 3 \times 4$ для β -HMX, $3 \times 3 \times 2$ для TATB, $4 \times 4 \times 5$ для PETN и $4 \times 2 \times 1$ для α -NTO. Критериями выбора размерности сетки являлась сходимость полной энергии на уровень 0,1 mRy/атом при сохранении минимальности её размеров.

В качестве начальных, были выбраны геометрические параметры элементарных ячеек из рентгенодифракционных экспериментов. Оптимизация проводилась с полной релаксацией при заданном нулевом давлении, то есть изменялись как длины векторов ячейки и её объем, так и координаты атомов. Порог сходимости по давлению составлял 0,5 кбар.

Далее из оптимизированной бесконечной периодической структуры выбиралась молекула. Основываясь на геометрических критериях, находились её ближайшие соседи, формирующие первую координационную сферу. Выбранная молекула вместе со своей первой координационной сферой составляла молекулярный кластер, который «вырезался» из кристалла. Полное число молекул в кластере различалось для разных ВВ и составляло 13 для α -RDX, 12 для β -HMX, 14 для TATB, 11 для PETN и 15 для α -NTO.

Затем для полученных молекулярных кластеров проводился расчёт многоэлектронных волновых функций при фиксированных геометрических параметрах в локализованном двухэкспоненциальном базисном наборе Попла с включением поляризационных функций на всех атомах 6-31G**. Расчёты были проведены с использованием обменно-корреляционного функционала PBE. Также, для оценки влияния выбора формы обменно-корреляционного функционала на получаемые значения ΔH_{sub} для четырёх структур (TATB, PETN, RDX и HMX) многоэлектронные волновые функции вычислялись с использованием гибридного функционала B3LYP.

Из полученных многоэлектронных волновых функций определялось распределение электрон-

ной плотности в молекулярных кластерах исследуемых соединений. Далее вычислялся набор топических квантово-топологических дескрипторов в критических точках связей, таких как электронная плотность, её лапласиан и плотность кинетической энергии.

Для примера, на рис. 2 показан кластер TATB вместе с образуемыми связевыми путями. Из этого рисунка видно, что как в пределах графитоподобного молекулярного слоя, так и между слоями возникают многочисленные взаимодействия, каждое из которых может быть охарактеризовано точкой типа (3,-1). Также стоит обратить внимание, что между атомами водорода аминогруппы и атомами кислорода нитрогруппы возникают внутримолекулярные водородные связи, различимые на молекулярном графе.

Затем из всей совокупности критических точек связей отбирались лишь лежащие на связевых путях, соединяющих атомы центральной молекулы с атомами других молекул слоя. Внутримолекулярные ковалентные и водородные связи, как не вносящие вклада в энтальпию сублимации, не учитывались. Сумма кинетических энергий во всех критических точках делилась на два во избежание двойного суммирования, а затем по формуле (2) определялась энтальпия сублимации целевой структуры.

Данные по энтальпиям сублимации, полученные в данной работе, в сравнении с экспериментальными работами приведены в табл. 1. Формула (2) для определения ΔH_{sub} была получена на основе расчётов изолированных молекул в вакууме, что соответствует нулевой температуре. В связи с этим, интерес представляет проверка применимо-

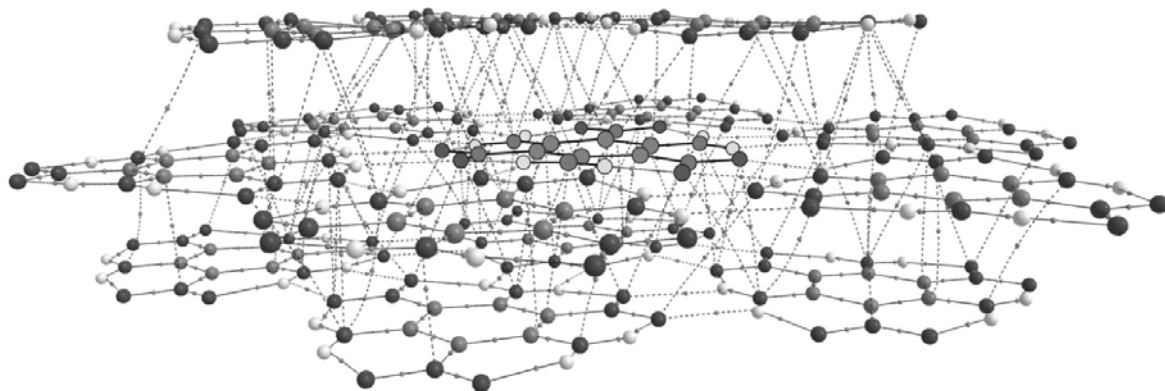


Рис. 2. Молекулярный кластер TATB вместе с критическими точками связи (маленькие окружности) и связевыми путями (штриховые и сплошные линии). Центральная молекула, межмолекулярные взаимодействия которой анализировались, выделена

Таблица 1

Экспериментальные и расчётные значения энтальпий сублимации. Расчётные значения получены с использованием обменно-корреляционного функционала PBE

Соединение	ΔH_{sub} (эксперимент), ккал/моль	Температура, К	ΔH_{sub} (расчёт), ккал/моль	ΔH_{sub} (расчёт + $2RT$), ккал/моль
α -RDX	31,11 [10]	349,85	27,7461 (-10,8%)	29,1365 (-6,3%)
	26,80 [11]	397,15	27,7461 (+3,5%)	29,3245 (+9,4%)
	29,62 [12]	342,65	27,7461 (-6,3%)	29,1079 (-1,7%)
	32,10 [13]	395,35	27,7461 (-13,6%)	29,3174 (-8,7%)
	27,25 [14]	333,15	27,7461 (+1,8%)	29,0702 (+6,7%)
β -HMX	41,89 [10]	386,60	42,9295 (+2,5%)	44,4660 (+6,2%)
	38,48 [13]	447,15	42,9295 (+11,6%)	44,7067 (+16,2%)
TATB	40,21 [10]	426,45	33,7457 (-16,1%)	35,4406 (-11,9%)
PETN	36,30 [11]	390,65	39,2504 (+8,1%)	40,8030 (+12,4%)
	33,14 [12]	301,15	39,2504 (+18,4%)	40,4473 (+22,0%)
	35,95 [13]	366,45	39,2504 (+9,2%)	40,7068 (+13,2%)
	29,88 [14]	338,15	39,2504 (+31,4%)	40,5943 (+35,9%)
	33,51 [15]	395,65	39,2504 (+17,1%)	40,8229 (+21,8%)
	33,50 [16]	323,15	39,2504 (+17,2%)	40,5347 (+21,0%)
	33,40 [17]	309,15	39,2504 (+17,5%)	40,4791 (+21,2%)
	37,62 [18]	367,00	39,2504 (+4,3%)	40,7089 (+8,2%)
α -NTO			26,0558	

сти данного выражения при включении поправки на конечную температуру $2RT$ согласно выражению (1). Так как экспериментальные работы по измерению энтальпии сублимации проводятся в некотором диапазоне температур, нами для вычисления этой поправки использовалось усредненное значение T . Соответствующие скорректированные значения ΔH_{sub} приведены в последнем столбце таблицы 1.

Ввиду большого разброса экспериментальных величин, в некоторых случаях рассчитанные энтальпии сублимации отличаются от эксперимента на несколько десятков процентов, хотя в абсолютном выражении различия, чаще всего, невелики и сопоставимы с таковыми, получаемыми в рамках различных экспериментальных методик. Наилучшее согласие наблюдается для представителей класса нитраминов (RDX и HMX). В случае RDX включение поправки $2RT$, в среднем, уменьшает относительные отклонения от экспериментальных значений, для HMX ситуация обратная. Скорректированное значение ΔH_{sub} для RDX хорошо согласуется с энергией решетки из работы [19] (-30,90 ккал/моль), полученной на основе расчётов изолированных молекул.

Энтальпия сублимации PETN в расчёте систематически завышена, а включение температурной поправки лишь усугубляет ситуацию. Наилучшее согласие наблюдается с работой [18]. Отклонение величины ΔH_{sub} может быть объяснено

из следующих соображений. Молекула PETN является конформационно гибкой, и оптимизированная структура несколько отличается от наблюдаемой в рентгенодифракционном эксперименте поворотом нитрогрупп относительно ординарной эфирной связи. Это изменение, по-видимому, приводит к стабилизации (и соответствующему понижению полной энергии) за счёт усиления межмолекулярных взаимодействий. Увеличение силы водородных связей влечёт за собой повышение величины G , что приводит к завышению значения энтальпии сублимации. Можно ожидать, что с ростом температуры нитрогруппы переориентируются, сеть водородных связей несколько изменится, а величина ΔH_{sub} приблизится к измеренной экспериментально. Проверку этого предположения можно осуществить методами квантовой молекулярной динамики, что, однако, выходит за рамки данной работы.

Расчитанная энтальпия сублимации TATB оказывается несколько заниженной, что, вероятно, является следствием неполного учёта дисперсионного вклада в энергию. В результате, некоторые взаимодействия могли быть не обнаружены посредством квантово-топологического анализа. Тепловая поправка несколько улучшает согласие с экспериментом, однако рассчитанная ΔH_{sub} всё равно оказывается заниженной, хотя и лучше согласующейся с экспериментом, по сравнению с

величинами, полученными в работах [20] и [21] методами классической молекулярной динамики.

Для α -НТО отсутствует экспериментальная информация по измерениям энтальпии сублимации. С учётом отмеченного для кристалла ТАТВ занижения величины ΔH_{sub} и структурного сходства кристаллов двух ВВ, можно предположить, что экспериментально измеренное значение будет несколько выше расчётного и составит порядка 30 ккал/моль.

Результаты расчётов, приведенные в табл. 1, были получены с использованием обменно-корреляционного функционала РВЕ. Также для четырёх комплексов ВВ нами был протестирован эффект выбора формы обменно-корреляционного функционала на получаемые значения энтальпии сублимации. Для этого проводился расчёт полной энергии и многоэлектронной волновой функции супрамолекулярных комплексов, взятых из оптимизированных кристаллов, с использованием гибридного функционала ВЗЛР. Оказалось, что расчётные значения ΔH_{sub} получаются систематически выше, чем вычисленные с функционалом РВЕ, хотя отличия и невелики. Энтальпии сублимации (без учёта тепловой составляющей) в данном приближении равны 28,1136, 43,6558, 35,9675 и 40,1510 ккал/моль для RDX, HMX, ТАТВ и РЕТН, соответственно.

Список литературы

1. Арнаутова Е. А., Захарова М. В., Пивина Т. С., Смоленский Е. А., Сухачев Д. В., Щербухин В. В. Методы расчёта энтальпии сублимации органических молекулярных кристаллов // Изв. РАН. Сер. Химическая. 1996. № 12. С. 2872–2881.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001.
3. Rykounov A. A. Structural and thermodynamic properties of two polymorphic modifications of the insensitive high explosive 5-nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one (NTO) under finite pressures and temperatures from *ab initio* calculations // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. P. 7653–7662.
4. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strength revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170-173.
5. Mata I., Alkorta I., Espinosa E., Molins E. Relationships between interaction energy, intermolecular distance and electron density properties in hydrogen

bonded complexes under external electric fields. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 507. P. 185–189.

6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, Ч. 1. М.: Наука, 1976. С. 224.

7. Rykounov A. A. Investigation of the pressure dependent thermodynamic and elastic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene using dispersion corrected density functional theory // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 215901.

8. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 395502.

9. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27. P. 1787–1799.

10. Rosen J. M., Dickinson C. Vapor Pressures and Heats of Sublimation of Some High Melting Organic Explosives. // J. Chem. Eng. Data. 1969. Vol. 14. P. 120–124.

11. Edwards G. The vapour pressure of cyclotrimethylene-trinitramine (cyclonite) and pentaerythritol-tetranitrate // Trans. Faraday Soc. 1953. Vol. 49. P. 152–154.

12. Dionne B. C., Rounbehler D. P., Achter E. K., Hobbs J. R., Fine D. H. Vapor pressure of explosives // J. Energ. Mater. 1986. Vol. 4. P. 447–472.

13. Cundall R. B., Palmer T. F., Wood C. E. Vapour pressure measurements on some organic high explosives. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condens. Phases. 1978. Vol. 74. P. 1339–1345.

14. Gershanik A. P., Zeiri Y. Sublimation Rate of Energetic Materials in Air: RDX and PETN // Propellants Explos. Pyrotech. 2012. Vol. 37. P. 207–214.

15. Hikal W. M., Weeks B. L. Sublimation kinetics and diffusion coefficients of TNT, PETN, and RDX in air by thermogravimetry // Talanta. 2014. Vol. 125. P. 24–28.

16. Pitchimani R., Burnham A. K., Weeks B. L. Quantitative Thermodynamic Analysis of Sublimation Rates Using an Atomic Force Microscope // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. P. 9182–9185.

17. Burnham A. K., Qiu S. R., Pitchimani R., Weeks B. L. Comparison of kinetic and thermodynamic parameters of single crystal pentaerythritol tetranitrate using atomic force microscopy and thermogravimetric analysis: Implications on coarsening mechanisms // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 104312.

18. Lau K. H., Hildenbrand D. L., Crouch-Baker S., Sanjurjo A., Sublimation Pressure and Vapor Mo-

lecular Weight of Pentaerythritol Tetranitrate // J. Chem. Eng. Data. 2004. Vol. 49. P. 544–546.

19. Podeszwa R., Rice B. M., Szalewicz K. Predicting Structure of Molecular Crystals from First Principles // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. P. 115503.

20. Rai N., Bhatt D., Siepmann J. I., Fried L. E. Monte Carlo simulations of 1,3,5-triamino-2,4,6-

trinitrobenzene (TATB): Pressure and temperature effects for the solid phase and vapor-liquid phase equilibria // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129. P. 194510.

21. Gee R. H., Roszak S., Balasubramanian K., Fried L. E. Ab initio based force field and molecular dynamics simulations of crystalline TATB // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. P. 7059–7066.