

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>对 HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键解离能的影响

王罗新 刘勇 屠新林\* 李松年 王晓工

(清华大学化学工程系, 高分子研究所, 北京 100084)

**摘要:** 采用密度泛函理论的 B3P86/6-31G\*\*方法, 优化了  $\beta$ -HMX 环四甲撑四硝胺及其与 H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>分别形成的复合物的稳定结构, 计算了  $\beta$ -HMX 以及复合物中最弱的 N—NO<sub>2</sub> 键解离能. 结果发现, HMX 与 H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形成复合物后, 使 HMX 的构型产生较大变化; 与 H<sup>+</sup>结合后, HMX 的一个 N—NO<sub>2</sub> 键显著伸长, 键级变小; 但与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形成复合物后, HMX 中键级最小的 N—NO<sub>2</sub> 键长变化不大. 键解离能计算表明, 同  $\beta$ -HMX 相比, 与 H<sup>+</sup>形成的两种复合物中 N—NO<sub>2</sub> 键解离能分别降低了近 20 和 82 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而 HMX 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形成的复合物中 N—NO<sub>2</sub> 键解离能仅降低了约 8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明 H<sup>+</sup>对  $\beta$ -HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键的初始热裂解反应有促进作用, 而 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>影响不明显.

**关键词:** HMX; 键解离能; 热裂解能; 密度泛函理论

**中图分类号:** O641

## Effect of H<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> on the N—NO<sub>2</sub> Bond Dissociation Energy of HMX

WANG Luo-Xin LIU Yong TUO Xin-Lin\* LI Song-Nian WANG Xiao-Gong

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

**Abstract:** The structure of  $\beta$ -HMX ( $\beta$ -octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine) and several complexes with H<sup>+</sup> or NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were optimized using the density functional theory (DFT) at the B3P86/6-31G\*\* level. Meanwhile, the bond dissociation energies of the weakest N—NO<sub>2</sub> for  $\beta$ -HMX and the complexes were obtained by the same calculation method. It was found that the geometrical configuration of the HMX in the complexes differed significantly from that of  $\beta$ -HMX. On the other hand, one of the N—NO<sub>2</sub> bonds of HMX was activated due to the combination of H<sup>+</sup> with HMX, but this activation was unobvious for the complexes with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. The N—NO<sub>2</sub> bond dissociation energies of two complexes with H<sup>+</sup> decreased about 20 and 82 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively, in comparison with that of  $\beta$ -HMX. However, the N—NO<sub>2</sub> bond dissociation energy for the complex with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> decreased only about 8 kJ·mol<sup>-1</sup>. It indicated that the H<sup>+</sup> could promote the initial thermal decomposition of N—NO<sub>2</sub> bond of  $\beta$ -HMX, but this initial decomposition was slightly influenced by NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

**Key Words:** HMX; Bond dissociation energy; Thermal decomposition; DFT

HMX 即环四甲撑四硝胺, 俗名奥克托金, 是目前在炸药和固体推进剂领域使用最广泛的含能材料之一. 鉴于 HMX 良好的综合性能和使用的广泛性, 迄今国内外对其许多物理化学性质如分子结构<sup>[1,2]</sup>、结晶性<sup>[3]</sup>、晶体相变<sup>[4,5]</sup>、晶体内分子间相互作用<sup>[6,7]</sup>、感度<sup>[8,9]</sup>、热解机理和过程<sup>[10-13]</sup>、与其它含能材料的作用<sup>[14]</sup>

等都进行了充分的研究. 尽管 HMX 的初始热解机理还存在一些争论, 但大多数的实验和理论研究均表明<sup>[1,2,12]</sup>, HMX 的热解引发始于分子中 N—NO<sub>2</sub> 键的均裂, N—NO<sub>2</sub> 键均裂所需的能量与 HMX 的安定性和感度(指在外界作用下, 炸药发生爆炸变化的难易程度)等性质密切相关. 含 HMX 的炸药或固体推

Received: May 11, 2007; Revised: May 29, 2007; Published on Web: July 13, 2007.

\*Corresponding author. Email: tuoxl@mail.tsinghua.edu.cn; Tel: +8610-62781003.

国家安全重大基础研究项目资助

进剂是一个复合材料体系, 体系中组分间存在的多种相互作用必然会影响到 HMX 的性能, 并导致整个体系安全性能的改变. 例如, 在以 HMX 和高氯酸铵(AP)为氧化剂的复合固体推进剂体系中, AP 的水解将产生  $H^+$ 和  $NH_4^+$ , 因此这种离子作用是炸药或固体推进剂在生产、储存和使用过程中通常遇到的情形之一. 就 HMX 而言,  $H^+$ 和  $NH_4^+$ 对其热解引发过程的影响尚无文献报道. 本文拟从量子化学理论计算的角度, 通过对 HMX 分子中 N—NO<sub>2</sub> 键解离能(BDE)的计算, 研究  $H^+$ 和  $NH_4^+$ 对 HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键解离能的影响, 为降低 HMX 使用的危险性提供一定的理论依据.

## 1 计算方法

密度泛函理论(DFT)是计算热化学反应常用而有效的方法之一, 与从头算Hartree-Fock方法相比, 具有速度快, 准确度高的优点. 对某些含能材料(硝基甲烷、黑索金(环三亚甲基三硝胺)等)的研究表明, B3P86混合泛函结合适当的基函数, 能给出非常精确的C—NO<sub>2</sub>和N—NO<sub>2</sub>键解离能结果, 与实验值相比仅有4–8 kJ·mol<sup>-1</sup>的误差<sup>[15,16]</sup>. 因此, 本文采用B3P86/6-31G\*\*方法, 对HMX分子及其与 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 结合后形成的复合物中的N—NO<sub>2</sub>键解离能进行计算. 所有的计算均采用Gaussian 98程序完成<sup>[17]</sup>, 收敛精度取程序缺省值, 振动分析无虚频, 证实优化得到

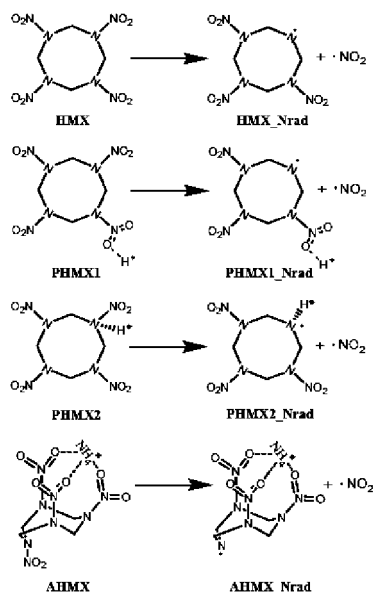


图1 HMX 及其与  $H^+$ 、 $NH_4^+$ 形成的复合物初始引发热解示意图

Fig.1 Scheme of initial thermal decomposition of HMX and the complexes with  $H^+$  and  $NH_4^+$

的结构为稳定构型.

HMX 与  $H^+$ 可分别形成两种典型的复合物结构, HMX 与  $NH_4^+$ 通过氢键则有多种作用方式, 本文主要考察体系能量最低的复合物结构, 图1给出了相应的复合物结构及 N—NO<sub>2</sub> 键初始热解示意图. 键级反映了原子间成键的强弱, HMX 与  $H^+$ 、 $NH_4^+$ 分别形成的复合物中 N—NO<sub>2</sub> 键长和键级会发生不同程度的变化, 这种键长和键级的变化反映了不同 N—NO<sub>2</sub> 键强弱的改变. 从化学反应的角度来讲, 决定含能材料热稳定性的因素主要涉及分子中最弱键的初始引发分解, 因此, 本文计算的键解离能均对应于复合物中四个 N—NO<sub>2</sub> 键最弱的一个.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HMX 分子几何构型和原子电荷分析

HMX 有四种晶体结构, 分别对应四种不同的分子构型, 其中以  $\beta$ -HMX 构型在室温下最为稳定,  $\beta$ -晶型的 HMX 使用也最广泛, 因此本文主要对  $\beta$ -HMX 进行研究. 晶体测试结果表明<sup>[18]</sup>,  $\beta$ -HMX 具有中心( $C_i$ )对称性, 本文分别采用B3LYP/6-31G\*和B3P86/6-31G\*\*方法优化  $\beta$ -HMX, 均得到具有  $C_i$  对称性的稳定构型, 如图2所示. 从图中标注的键长数据可以看出, 与 B3LYP/6-31G\* 方法相比, B3P86/6-31G\*\* 优化得到的多数键长更接近实验测定结果. 自然键轨道(NBO)分析发现, 键长为 0.1386 和 0.1380 nm 的两类 N—NO<sub>2</sub> 键级分别为 1.02 和 1.04, HMX 环上的 C—N 键级在 0.92–0.96 之间. Mulliken 原子电荷分析表明, 除—NO<sub>2</sub> 基团中的氧原子带明显的负电荷外, HMX 环上的氮原子也带同样显著的负电荷. 因此, 理论上阳离子与 HMX 作用应存在两种结

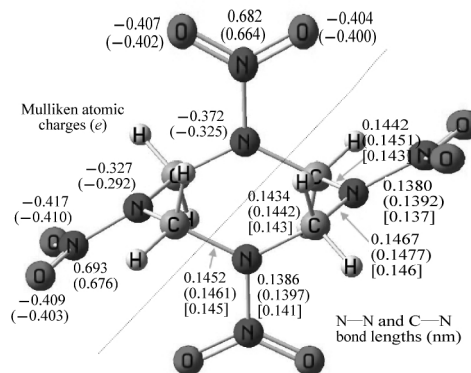


图2 B3P86/6-31G\*\*优化的  $\beta$ -HMX 分子结构及原子电荷  
Fig.2 Bond lengths and Mulliken atomic charges of  $\beta$ -HMX optimized at B3P86/6-31G\*\* level

( ), values optimized at B3LYP/6-31G\* level; [ ], experimental values

合方式, 即与硝基中的氧原子或环上的氮原子结合.

## 2.2 HMX 与 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 作用形成的复合物

如前所述, HMX 与  $H^+$  作用后可以形成两种复合物结构, 图 3 给出了 B3P86/6-31G\*\* 优化得到的两种复合物结构, 标记为 PHMX1 和 PHMX2. 从图中可以看出, 与  $H^+$  作用后, HMX 的分子构型发生较大变化,  $C_i$  对称性消失,  $H^+$  的两种作用方式均导致 HMX 环构型以及部分 C—N、N—NO<sub>2</sub> 键长和键级发生显著变化.

就 PHMX1 复合物而言, N—NO<sub>2</sub>H 键长明显缩短近 0.009 nm, 键级为 1.31, 而相邻的一个 N—NO<sub>2</sub> 键长增加近 0.004 nm, 键级为 0.95, 其它两个 N—NO<sub>2</sub> 键长略有增加, 键级略有减小, 表明  $H^+$  的作用导致 HMX 分子中有一个 N—NO<sub>2</sub> 键强度被弱化. 此外, 从 PHMX1 环上的结构参数还可以看出, 与 HMX 相比,  $H^+$  亦引起复合物环上的 C—N 键发生较大程度的变化, 尤其是与 NO<sub>2</sub>H 基团相邻的两个 C—N 键显著伸长, 键级减小到 0.86 左右, 表明  $H^+$  与硝基中的氧原子结合后, 在 HMX 的初始引发分解过程中, 可能会促进 HMX 发生开环分解.

当  $H^+$  与 HMX 环上的 N 原子结合后 (PHMX2), 与 HMX 相比, 四个 N—NO<sub>2</sub> 键长均不同程度地增大, 其中一个 N—NO<sub>2</sub> 键长增加非常显著, 从 0.1380 nm 增加至 0.1663 nm, 而键级也从 1.04 减小到 0.63. 与 PHMX1 类似, 在  $H^+$  的作用下, 也导致了 PHMX2 环上的有两个 C—N 键显著伸长, 键级减小至 0.87 左右. 上述结构分析表明,  $H^+$  不管与 HMX 以何种方式作用, 都会引起 HMX 分子中的一个 N—NO<sub>2</sub> 键以及环上的部分 C—N 键活化, 使得 HMX 的初始引发热分解反应将更易发生, 也就是

说,  $H^+$  对 HMX 的初始热解有促进作用.

采用同样方法, 优化得到了 HMX 与  $NH_4^+$  形成的复合物分子结构, 标记为 AHMX, 如图 3 所示. AHMX 复合物中,  $NH_4^+$  主要以  $H\cdots O$  氢键方式与 HMX 中的硝基发生作用. 由于 HMX 环上 N 原子也带有负电荷, 我们尝试优化了  $NH_4^+$  与 HMX 环上 N 原子形成的氢键复合物. 然而, 无论从何种初始结构出发, 最终优化得到的仍然是  $NH_4^+$  与 HMX 硝基上的氧原子通过氢键作用形成的复合物, 表明  $NH_4^+$  与 HMX 环上 N 原子并不能形成稳定的氢键. 比较  $NH_4^+$  与 HMX 形成的不同复合物的能量发现, 图 3 所示的 AHMX 复合物能量最低, 其它结构的复合物的能量一般要比 AHMX 至少高出约 25 kJ·mol<sup>-1</sup>. 从 AHMX 复合物分子结构来看,  $NH_4^+$  与 HMX 的三个硝基均存在氢键作用, 这可能有利于复合物的稳定.

与  $H^+$  作用类似,  $NH_4^+$  的作用同样使得 HMX 构型产生较大变化. 与 HMX 相比, 在 AHMX 复合物中,  $NH_4^+$  通过氢键与 HMX 的三个硝基作用使得其中的两个 N—NO<sub>2</sub> 键长明显缩短, 键级增大至 1.06–1.08, 而另一个 N—NO<sub>2</sub> 键长和键级变化不明显. 没有发生氢键作用的硝基其 N—NO<sub>2</sub> 键长则有一定程度的增大, 键级为 0.98, 在四个 N—NO<sub>2</sub> 键中最小, 表明为 AHMX 复合物中最弱的一个 N—NO<sub>2</sub> 键. 此外,  $NH_4^+$  的作用也导致了 HMX 环上的 C—N 键长发生一定程度的变化, 如图 3 所示, 其中有三个 C—N 键伸长, 另外三个 C—N 键长变化不明显, 环上的 C—N 键级在 0.92–0.97 范围.

## 2.3 N—NO<sub>2</sub> 键解离能

理论计算研究表明, HMX 的初始热解引发反应始于分子中 N—NO<sub>2</sub> 键的均裂<sup>[2]</sup>, 其解离能直接与

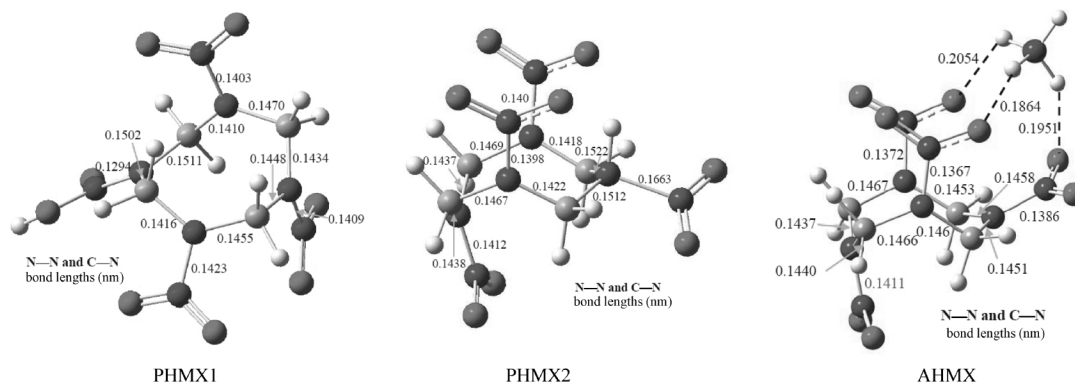


图 3 B3P86/6-31G\*\* 优化的 HMX 与  $H^+$ 、 $NH_4^+$  形成的复合物分子结构

Fig.3 Complex structures of HMX combined with  $H^+$  and  $NH_4^+$ , respectively, optimized at B3P86/6-31G\*\* level

表 1 B3P86/6-31G\*\*计算的各种稳定构型的能量及 N—NO<sub>2</sub> 键解离能(含零点能校正)Table 1 Energies of equilibrium geometries and N—NO<sub>2</sub> bond dissociation energy (zero-point energy corrections included) calculated at B3P86/6-31G\*\* level

	$E_0$ (a.u.)	ZPE(kJ·mol <sup>-1</sup> )	BDE(0 K)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$H_{298K}$ (a.u.)	BDE(298 K)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
NO <sub>2</sub>	-205.47535	23.8		-205.46244	
HMX	-1199.28563	508.8	190.4	-1199.07376	193.3
HMX_Nrad	-993.73036	465.3		-993.53766	
PHMX1	-1199.60276	538.9	169.5	-1199.37908	173.6
PHMX1_Nrad	-994.05484	494.1		-993.85057	
PHMX2	-1199.60008	538.9	108.4	-1199.37633	111.3
PHMX2_Nrad	-994.07667	497.1		-993.87148	
AHMX	-1256.43112	646.8	181.6	-1256.16386	185.8
AHMX_Nrad	-1050.87834	601.2		-1050.63074	

$E_0$ : absolute energy at 0k; ZPE: zero-point energy;  $H_{298K}$ : thermal enthalpy at 298 K; BDE: bond dissociation energy

HMX 的热稳定性相关. HMX 与其它组分间发生相互作用, 若使 N—NO<sub>2</sub> 键解离能降低将导致 HMX 的稳定性下降, 反之则有利于 HMX 的稳定. HMX 与  $H^+$  作用后, 导致分子结构发生了明显变化, 对 HMX 分子中的 N—NO<sub>2</sub> 键亦产生了显著影响, 从而引起 HMX 稳定性的改变.

我们采用 B3P86/6-31G\*\* 方法, 分别计算了图 1 所示的四个热解反应的解离能, 结果如表 1 所示. 从表中的能量数据可以看出,  $H^+$  与 HMX 作用形成的两种复合物(PHMX1 和 PHMX2)在能量上非常接近, 两者能量差仅为 7.0 kJ·mol<sup>-1</sup>, 说明  $H^+$  分别与硝基上的氧、环上的氮原子作用几率相当. N—NO<sub>2</sub> 键解离能计算发现,  $H^+$  对 HMX 分子中 N—NO<sub>2</sub> 键强度有明显影响,  $H^+$  的两种作用方式均导致其中一个 N—NO<sub>2</sub> 键解离能降低. 与 HMX 相比, 当  $H^+$  与 HMX 硝基上的氧原子作用形成复合物 PHMX1 时, N—NO<sub>2</sub> 键解离能降低约 20 kJ·mol<sup>-1</sup>; 当  $H^+$  与 HMX 环上的 N 原子作用形成复合物 PHMX2 时, N—NO<sub>2</sub> 键被显著活化, 解离能降低近 82 kJ·mol<sup>-1</sup>. 上述键解离能的计算结果表明,  $H^+$  对 HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键初始热裂解有显著的促进效应, 能使 HMX 的稳定性明显下降.

对于  $NH_4^+$  与 HMX 作用形成的复合物 AHMX, 0 K 和 298 K 时的 N—NO<sub>2</sub> 键解离能分别为 181.6 和 185.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 相比 HMX 仅降低约 8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明  $NH_4^+$  对 HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键解离能影响甚微.

在含 HMX 的炸药或固体火箭推进剂中,  $H^+$  的存在将使得 HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键热裂解反应更易于发生, 可能使这些炸药或固体火箭推进剂的感度增加, 安全性下降. 因此, 在以 HMX 为主要含能材料的炸药或推进剂配方中, 应避免使用产生  $H^+$  的组分.

另一方面, 在这些炸药或固体火箭推进剂的生产过程中, 也应当防止引入酸性成分, 以保证这类含能材料在生产、储存和使用时的安全性. 而对于  $NH_4^+$  而言, 尽管其与 HMX 的作用并没有导致 N—NO<sub>2</sub> 键解离能发生显著变化, 然而, 应该看到,  $NH_4^+$  的作用使得 HMX 环的结构有较大变化, 这些变化对 HMX 的初始开环反应有怎样的影响还需进一步的研究.

### 3 结 论

从本文的理论计算结果可见,  $\beta$ -HMX 与  $H^+$  可以形成两种能量十分接近的复合物结构, 复合物中 HMX 的结构变化较大, 且其中一个 N—NO<sub>2</sub> 键明显伸长, 键级变小. 与  $\beta$ -HMX 相比, 两种复合物中的 N—NO<sub>2</sub> 键解离能分别降低了近 20 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 82 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明  $H^+$  对  $\beta$ -HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键初始热裂解反应有促进作用, 可能引起 HMX 热稳定性下降. 因此, 在以 HMX 为主要含能材料的炸药或推进剂的生产、储存和使用过程中, 应避免  $H^+$  的产生.

$\beta$ -HMX 与  $NH_4^+$  形成复合物后也使得 HMX 的构型产生较大变化, 与  $\beta$ -HMX 相比, 复合物中的 N—NO<sub>2</sub> 键长并没有明显伸长, N—NO<sub>2</sub> 键解离能变化不大, 表明  $NH_4^+$  对  $\beta$ -HMX 的 N—NO<sub>2</sub> 键初始热裂解反应影响不大.

致谢: 感谢清华大学化学系磷化学国家重点实验室李艳梅教授在使用 Gaussian 98 程序中提供的帮助.

### References

- Xiao, J. J.; Zhang, J.; Yang, D.; Xiao, H. M. *Acta Chim. Sinica*, **2002**, *60*(12): 2110 [肖继军, 张 冀, 杨 栋, 肖鹤鸣. 化学学报, **2002**, *60*(12): 2110]
- Xiao, J. J.; Zhang, J.; Yang, D.; Xiao, H. M. *Chinese J. Chem.*

- Phys.*, **2002**, **15**(1): 41 [肖继军, 张 冀, 杨 栋, 肖鹤鸣. 化学物理学报, **2002**, **15**(1): 41]
- 3 van der Heijden, A. E. D. M.; Bouma, R. H. B. *Crystal Growth & Design*, **2004**, **4**(5): 999
- 4 Weese, R. K.; Maienschein, J. L.; Perrino, C. T. *Thermochimica Acta*, **2003**, **401**: 1
- 5 Weeks, B. L.; Ruddle, C. M.; Zaug, J. M.; Cook, D. J. *Ultramicroscopy*, **2002**, **93**: 19
- 6 Lewis, J. P. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **371**: 588
- 7 Ji, G. F.; Xiao, H. M.; Dong, H. S. *Acta Chim. Sinica*, **2002**, **60**: 194 [姬广富, 肖鹤鸣, 董海山. 化学学报, **2002**, **60**: 194]
- 8 Lü, C. L.; Zhang, J. L. *Explosion and Shock Waves*, **2003**, **23**(9): 472 [吕春玲, 张景林. 爆炸与冲击, **2003**, **23**(9): 472]
- 9 Huang, H. J.; Dong, H. S.; Shu, Y. J.; Hao, Y.; Wang, X. C. *Energetic Materials*, **2003**, **11**(3): 123 [黄亨建, 董海山, 舒远杰, 郝 莹, 王晓川. 含能材料, **2003**, **11**(3): 123]
- 10 Liu, X. Y.; Wang, X. C.; Huang, Y. G.; Zheng, M. X.; Wang, L.; Jiang, Y.; Luo, Y. W. *Spectrosc. Spect. Anal.*, **2006**, **26**(2): 251 [刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 郑敏侠, 王 茜, 姜 燕, 罗毅威. 光谱学与光谱分析, **2006**, **26**(2): 251]
- 11 Lynch, J. C.; Brannon, J. M.; Delfino, J. J. *Chemosphere*, **2002**, **47**: 725
- 12 Chakraborty, D.; Muller, R. P.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 1302
- 13 Lee, J. S.; Hsu, C. K.; Chang, C. L. *Thermochimica Acta*, **2002**, **392-393**: 173
- 14 Li, Y. F.; Fang, C. *Journal of Propulsion Technology*, **2002**, **23**(1): 82 [李毓芬, 方 翀. 推进技术, **2002**, **23**(1): 82]
- 15 Shao, J. X.; Cheng, X. L.; Yang, X. D. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2005**, **755**: 127
- 16 Wiener, J. J. M.; Politzer, P. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **1998**, **427**: 171
- 17 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 98. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1998
- 18 Cady, H. H.; Larson, A. C.; Cromer D. T. *Acta Cryst.*, **1963**, **16**: 617