

LLM-105 的分子间相互作用和热力学性质*

范俊宇¹⁾ 高楠²⁾ 王鹏举³⁾ 苏艳^{4)†}

1) (太原师范学院物理系, 晋中 030619)

2) (台州学院, 材料科学与工程学院, 台州 318000)

3) (之江实验室, 杭州 311100)

4) (大连理工大学, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2023 年 10 月 25 日收到; 2023 年 11 月 19 日收到修改稿)

应用第一性原理可以计算含能材料 0 K 下的结构和物理性质, 但温度效应的缺失通常会导致计算数据与实验结果产生偏差. 同时, 与温度相关的热力学参数是含能材料在宏观和介观尺度下建模的关键输入. 为此, 本文以高能低感炸药 1-氧-2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡嗪 (LLM-105) 为研究体系, 基于准简谐近似, 采用色散修正的密度泛函理论研究温度加载下 LLM-105 的分子间相互作用和热力学性质. 晶格参数和热膨胀系数的演化表明 LLM-105 分子间相互作用具有强烈的各向异性, 其中 b 轴方向 (分子层间) 的膨胀率远高于 ac 平面 (分子层内). Hirshfeld 表面及其指纹图分析进一步证实 LLM-105 的分子间相互作用主要取决于 O...H 构成的氢键. 结合 Mulliken 布居数和结构分析, 温度加载下氢键相互作用的变化可诱发硝基旋转, 并使得 C—NO₂ 键的强度明显减弱, 为高温分解反应的触发键提供了理论依据. 此外, 本文计算了等容和等压条件下的热容、熵以及等温和绝热条件下的体模量等基础热力学参数. 其中绝热条件下的体模量与实验值吻合, 同时体模量随温度的演化反映了 LLM-105 在温度加载下的软化行为. 上述理论研究可用于构建含能材料在介观和宏观尺度下的模型, 也为测量原子分子水平下的热力学性质提供了重要的参考价值.

关键词: LLM-105, 热力学性质, 分子间相互作用, 准简谐近似

PACS: 65.40.De, 64.70.kt, 31.15.E

DOI: 10.7498/aps.73.20231696

1 引言

含能材料通常是由 C, H, N, O 四种元素在一定条件下形成的分子晶体, 受外界能量作用时能够发生剧烈的化学反应并在短时间内释放巨大能量, 已被广泛应用于常规武器装备的发射药、推进剂以及火工烟火剂等^[1-3]. 1-氧-2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡嗪 (C₄H₄N₆O₅, LLM-105), 是由美国劳伦斯利弗莫尔实验室首次合成的硝基类炸药^[4], 其晶体密度达到 1.919 g/cm³, 高于黑索金 (RDX) 的

1.816 g/cm³ 和奥克托金 (HMX) 的 1.905 g/cm³. 爆速达到 8560 m/s 与 RDX (8835 m/s) 和 HMX (9105 m/s) 相当. 能量接近 HMX 的 85%, 且对外界作用 (如撞击、火花、摩擦和冲击等) 不敏感^[5]. 因此, LLM-105 被认为是新一代高能钝感炸药, 其基础的物理化学性质受到了广泛关注.

常压下 LLM-105 晶体属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$ ^[4]. 所有的分子沿 b 轴方向呈波浪型 π - π 堆积, 且分子层间存在较强的 π - π 相互作用. 此外, LLM-105 分子以氮杂芳香六元环为骨架, 链接硝基 (—NO₂)、氨基 (—NH₂) 以及配位氧, 其中每个

* 国家自然科学基金 (批准号: 91961204, 12004272)、山西省应用基础研究计划青年项目 (批准号: 202203021212194) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: DUT20ZD207) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: su.yan@dlut.edu.cn

H 原子都与其相邻的 O 原子构成丰富的分子内和分子间氢键网络,可以有效地缓冲晶体受到的外界扰动^[6].

含能材料的分子间相互作用易受外界压力和/或温度的影响,导致其分子构型的变化,甚至改变分子间的堆垛方式从而诱发结构相变^[7,8]. 拉曼和红外光谱技术通常用于检测 LLM-105 晶体的结构稳定性和分子间相互作用,其常压结构可以在 20 GPa 和 513 K 以内保持稳定,并表现出显著的各向异性^[9,10]. 当静水压在 25.6—31.5 GPa 之间,LLM-105 拉曼振动峰的出现和频移的不连续变化表明压力诱导 LLM-105 相变,其分子间相互作用发生突变^[11]. 此外,LLM-105 晶体具有可调节的间接带隙,尤其 26.5 GPa 处带隙的突然衰减表明 LLM-105 存在一阶相变^[12]. 针对 LLM-105 的分子间相互作用和基础物性,科研工作者也开展了大量的第一性原理计算研究^[13–15]. Wu 等^[16]模拟 LLM-105 晶体在 0—50 GPa 静水压下的结构变化,指出晶格参数的不连续性与 LLM-105 的结构转变密切相关,并预测 LLM-105 晶体在 8, 17, 25 和 42 GPa 时经历 4 次相变. Zong 等^[17]结合高压下 LLM-105 的拉曼光谱,观察到其振动频谱在 30 GPa 时出现不规则变化,从而预测 LLM-105 在 30 GPa 处存在结构相变. 最近, Yuan 等^[18]通过分析 LLM-105 压力依赖的拉曼频移和结构参数,预测其晶体结构在 49 和 51 GPa 附近存在两个可逆的相转变. 上述理论工作采用不同的计算方案去描述 LLM-105 的分子间相互作用,且不包含温度效应(即设置的计算温度为 0 K),导致预测的相变点并不一致. 因此,选取合理的计算方案对于描述外界温度和/或压力加载下 LLM-105 的结构稳定性及其分子间相互作用至关重要.

除了 LLM-105 的结构稳定性,其热力学性质也会受到外界温度的影响,且相应的热力学参数对加工、运输、储存和使用过程中的安全性评估具有重要意义. 例如,含能材料的热膨胀系数与其使用过程中的稳定性密切相关,热膨胀系数高的含能材料很难在宽温度范围内可靠使用^[19]. 实验上通常使用 X 射线衍射技术测得不同温度下的晶格参数,进而拟合晶格参数与温度的函数以获得各个轴向以及体积的线性热膨胀系数^[9,11,20]. 实际上,LLM-105 的热膨胀系数不是恒定值,而是随温度变化的,尤其在较低的温度区间 (< 300 K),实验测量材料

的热力学性质比较困难、耗时且昂贵. 因此,对于 LLM-105 的热力学参数(包括热膨胀系数、热容、熵等)缺乏系统性研究以及含能材料在介观和宏观尺度下的燃烧、热点形成等物理机制,迫切需要体系的热力学性质作为输入参数^[21,22]. 另一方面,含能材料的热分解也是影响其加工和运输过程安全的重要因素之一,其中 LLM-105 分子的分解机制可用于阐明其结构的热稳定性^[23]. 由于 LLM-105 结构的稳定性,其热分解过程可能会经历几个步骤来破坏 C—N 杂环和氢键^[24,25]. 原位红外光谱通过实时监测 LLM-105 的分子结构证实氢转移和 C—NO₂ 均裂是控制 LLM-105 初始反应过程的主要步骤^[26]. 在相对较低的温度下,氢转移是主要的初始反应,而 C—NO₂ 键均裂是触发 LLM-105 高温分解的主要步骤. 同时,密度泛函理论计算表明 LLM-105 在分解过程中分子内氢转移是可逆的,这种可逆的氢转移过程可以缓冲外部扰动引起的能量转移^[14]. 因此,准确获取温度加载下 LLM-105 的基础物性是理解复杂热分解机制的前提条件.

尽管科研工作者对 LLM-105 在高压下的分子间相互作用和高温分解方面取得了一定进展,但是温度加载下 LLM-105 的分子间相互作用和热力学性质仍不明确,理解和阐明温度相关的热物理量对 LLM-105 的实际应用至关重要. 为此,本文基于色散修正的密度泛函理论,采用准简谐近似来评估 LLM-105 温度依赖的分子间相互作用和热力学性质. 温度加载下晶格参数的变化及其热膨胀系数表现出显著的各向异性. Hirshfeld 表面及其指纹图和 Mulliken 布居数用于分析 LLM-105 的分子间相互作用和结构响应. 其中,以氢键为主的非键相互作用能够引起 LLM-105 分子中 NO₂ 基团发生旋转,且链接 NO₂ 基团的 C—N 键强度随温度升高而减弱. 进一步,系统预测了 LLM-105 晶体温度依赖的热力学性质,如等压和等容热容、熵、体模量以及弹性常数等. 这些结果将为 LLM-105 的介观和宏观尺度建模提供关键输入,有助于提升理论模型的可靠性,也为热力学参数的实验测量提供了有用的参考.

2 计算方法

所有的密度泛函理论计算均采用 CRYSTAL17

程序包来完成^[27]. 计算利用全电子的 6-311G(d, p) 基组, 选取广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函用于处理体系的交换关联相互作用^[28]. DFT-D2/D3 色散修正方案用于描述含能分子晶体中的非键相互作用^[29]. Monkhorst-Pack k 点网格密度为 $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 用于对布里渊区进行采样^[30]. 晶格参数和原子坐标运用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfrab-Shanno) 算法充分弛豫^[31]. 晶体的热力学性质需要计算第一布里渊区的声子频率. 基于实空间的冷冻声子方法, 计算 LLM-105 晶体 (包含 76 个原子) 在 Γ 点的声子频率, 计算的频率对应于倒空间中第一布里渊区中 Γ 点的声子色散采样. 基于标准统计力学中的振动分布函数可获得简谐热力学量. 在准简谐近似下, 通过计算声子频率可以进一步估算其振动自由能. 亥姆霍兹自由能 $F(T, V)$ 可表达为

$$F^{\text{QHA}}(T, V) = E(V) + F_{\text{vib}}^{\text{QHA}}(T, V), \quad (1)$$

其中, $E(V)$ 是系统基态的内能, $F_{\text{vib}}(T, V)$ 是与体积相关的总振动自由能, 包含零点能和温度相关分量如下:

$$F_{\text{vib}}^{\text{QHA}}(T, V) = E_{\text{ZPE}}(V) + k_{\text{B}}T \sum_{k,p} \left\{ \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar w_{k,p}(V)}{k_{\text{B}}T} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

其中, 声子频率 $w_{k,p}$ 取决于晶胞体积, 给定温度下的平衡体积 $V(T)$ 则通过最小化 $F_{\text{QHA}}(T, V)$ 来获得的, 晶格参数和原子坐标则在给定的体积下进行弛豫.

此外, 实验报道的热力学参数均在常压条件下进行, 为了便于和实验数据比对, 本文计算的热力学性质均考虑了压力校正.

3 结果与讨论

3.1 实验温度下含能晶体 LLM-105 的结构参数

准确描述室温下 LLM-105 的晶体结构和分子间相互作用是计算其热力学性质的基础. 图 1(a) 给出了实验温度下 (294 K), 不同的交换关联泛函结合色散修正方案预测的 LLM-105 能量-体积 (F - V) 曲线, 通过拟合曲线计算能量最低点来获得相应温度下的晶胞体积. 其中, 标准的 PBE 泛函高估 LLM-105 的晶胞体积约 10.61%, 从而不能充分描述晶体中的非键相互作用; 相反地, B3LYP 杂化泛函结合 D3 修正方案低估了晶胞体积约 -2.8%, 即高估了晶体中的非键相互作用; PBE 泛函结合 D2 和 D3 色散修正方案能够相对合理地描述 LLM-105 中的分子间相互作用, 预测 294 K 下 LLM-105 的晶胞体积分别为 $745.83 \text{ \AA}^3$ 和 $748.26 \text{ \AA}^3$, 与实验值 ($748.16 \text{ \AA}^3$)^[4] 的偏差仅为 -0.31% 和 0.01%.

为了量化零点能和温度效应对实验温度下结构参数的贡献, 以 PBE-D3 方案为例, 在图 1(b) 中对比了 LLM-105 晶体引入零点能和温度效应修正后晶胞体积的变化, 以及与实验值^[4] 的偏差. 温度为 0 K 时, 标准的 PBE 泛函严重高估 LLM-105 的晶胞体积 (5.90%); 结合 D3 色散修正方案, 计算

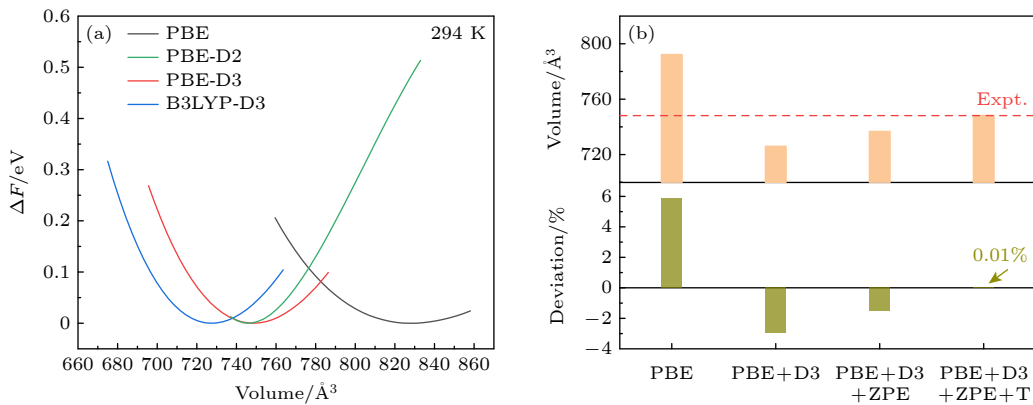


图 1 (a) 实验温度下, 不同泛函结合不同色散修正方案计算的 F - V 曲线; (b) PBE 泛函结合 D3 色散修正方案、零点能效应和温度效应计算的 LLM-105 的晶胞体积以及与实验的误差

Fig. 1. (a) F - V curves calculated at experimental temperature using different functional and dispersion correction schemes; (b) PBE functional combined with D3 dispersion correction scheme, zero point energy effect and temperature effect calculation of LLM-105 cell volume and experimental error.

表 1 实验温度下色散修正方案 (PBE-D2/D3) 结合零点能和温度效应计算的 LLM-105 结构参数及其与实验值之间的偏差

Table 1. Structural parameters of LLM-105 calculated by dispersion correction scheme (PBE-D2/D3) combined with zero-point energy and temperature effects at experimental temperature. The deviation is given under each calculated value.

	$V/\text{\AA}^3$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\circ)$
Expt. ^[4]	748.16	5.716	15.850	8.414	101.041
PBE-D2	745.83	5.62	16.30	8.25	99.46
	(-0.31%)	(-1.60%)	(2.82%)	(-1.96%)	(-1.57%)
PBE-D3	748.26	5.74	15.81	8.39	100.39
	(0.01%)	(0.36%)	(-0.25%)	(-0.32%)	(-0.65%)

的晶胞体积与实验值的偏差减小至-3.53%, 然而, 半经验的 PBE-D3 色散校正方案高估了晶格能 (即分子间相互作用), 从而低估了晶胞体积. 进一步, 通过引入零点能修正, LLM-105 的晶胞体积与实验值的偏差下降至-1.65%; 将温度效应纳入色散校正方案时, LLM-105 的晶胞体积与实验值的偏差仅为 0.01%. 其中, 零点能效应和温度效应对实验温度下的晶胞体积贡献分别达到 1.44% 和 1.54%, 表明引入零点能和温度效应可以有效评估温度加载下含能材料的结构参数和非键相互作用, 显著提升当前计算方案的适用性.

如上所述, 给定温度下的平衡体积 $V(T)$ 是通过最小化 $F_{\text{QHA}}(T, V)$ 来获得的, 晶格参数和原子坐标则在给定的体积下进行弛豫. 表 1 分别列出了实验温度下 PBE-D2 和 PBE-D3 计算的 LLM-105 结构参数. 其中, PBE-D3 色散修正方案计算的晶格参数和晶轴夹角与实验值^[4]的偏差均在 1% 以内; 而 PBE-D2 方案计算的晶格参数与实验值^[4]的偏差在 1.5%—2.8% 范围内. 上述结果表明, 对于实验温度或接近室温下的含能晶体结构, PBE-D3 计算方案能够更合理地描述 LLM-105 的分子间非键相互作用及其各向异性.

3.2 LLM-105 晶体的热膨胀和分子间相互作用

为了更好地阐明计算方案的可靠性和 LLM-105 晶体的温度效应, 图 2 计算了 0—500 K 范围内 LLM-105 的结构参数随温度的变化. 可以看出, 相比于实验测量^[11], 标准的 PBE 泛函和杂化的 B3 LYP-D3 计算方案均无法合理描述 LLM-105 的分子间非键相互作用, 存在明显的偏差 (5 K 下的偏差分别是 9.78% 和-2.12%, 360 K 下的偏差分别是 9.54% 和-4.25%). PBE-D2 和 PBE-D3 计算

方案在 0—180 K 之间略高于实验值, 在温度超过 180 K 时, 计算的晶胞体积略低于实验值 (5 K 下的偏差分别高估 0.98% 和 0.64%, 360 K 下的偏差分别低估 1.99% 和 1.48%). 因此, 相比于标准的 PBE 泛函和杂化泛函 B3 LYP, PBE 泛函结合色散修正方案 D2/D3 可以更加准确地描述温度加载下 LLM-105 晶体的分子间相互作用. 进一步, 图 2(b) 对比了 PBE 泛函结合 D2 和 D3 色散修正方案计算的晶格参数随温度的变化. 与实验值相比^[11], PBE-D2 方案在 b 轴方向计算的晶格参数存在明显的偏差, 尤其在 5 K 下的偏差达到 5.09%; 而 PBE-D3 方案可以合理地描述 LLM-105 温度依赖的晶格参数及其演化趋势 (a , b , c 轴方向在 5 K 下的偏差分别为 0.20%, 0.63% 和-0.38%, 360 K 下的偏差分别为-0.09%, -0.92% 和-0.71%), 表明 PBE-D3 能够有效地评估温度加载下 LLM-105 中分子间相互作用的各向异性.

进一步, 采用 PBE-D3 色散修正方案计算了 LLM-105 的体积和晶格参数的热膨胀系数. 在图 2(c) 中, LLM-105 的体积热膨胀系数在低于 200 K 时呈指数增长, 在接近或超过室温时, 热膨胀系数几乎呈线性增长. 尤其是 LLM-105 的晶格热膨胀系数表现出高度的各向异性, 在 300 K 时, b 轴方向的热膨胀系数约为 a 轴与 c 轴的 1.5 倍. 实验上通过 X 射线衍射技术^[9] 测量 LLM-105 晶胞体积在 300—500 K 范围内随温度的变化, 进一步计算出体积热膨胀系数 $(2.09 \pm 0.09) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; 利用粉末 X 射线衍射实验^[11,20] 分别获得 160—360 K 和 303—473 K 温度范围内的平均体积热膨胀系数 1.49×10^{-4} 和 $12.98 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. 实际上, LLM-105 的热膨胀系数应该随温度变化, 当前计算的体积热膨胀系数在 300—500 K 范围内为 0.73×10^{-4} — $0.79 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 略低于实验值. 此外, 实验中

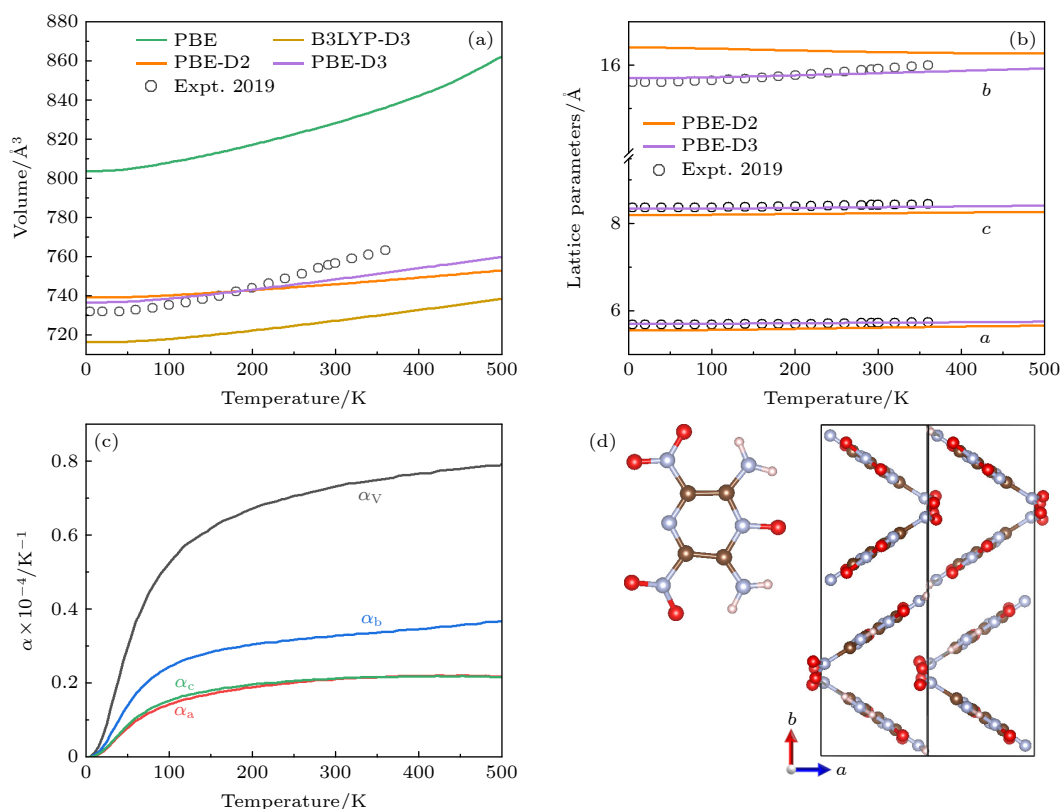


图2 计算和实验测量^[11]的LLM-105晶胞体积(a)和晶格参数(b)随温度的演化;(c) LLM-105的热膨胀系数随温度的演化;(d) LLM-105的分子结构和层间堆垛示意图,其中粉色代表氢原子,棕色代表碳原子,蓝色代表氮原子,红色代表氧原子

Fig. 2. Calculated cell volume (a) and lattice parameters (b) at elevated temperature, compared with experimental values^[11]; (c) variation of thermal expansion coefficient of LLM-105 with temperature increasing; (d) diagram of molecular structure and inter-layer stacking of LLM-105, where the pink, brown, blue and red balls represent hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen atoms, respectively.

的热膨胀系数是基于晶格参数计算来获得的,不同X射线衍射实验的测量精度导致这些数值结果的差异,以及与理论计算的偏差.

晶体的热膨胀系数与晶体类型和分子构型密切相关.如图2(d)所示,LLM-105的晶体结构通过逐层交叉堆叠而成,其结构和典型的钝感含能材料TATB相似,每个分子的氢原子与周围的氧原子形成氢键,使得LLM-105层内和层间均呈现大量的氢键网络.相比于 ac 平面(即层内方向),沿着 b 轴方向,分子层之间弱的非键相互作用导致晶体更容易受热膨胀,使得LLM-105晶体的热膨胀系数表现出显著的各向异性.同样地,这一各向异性也存在于TATB中^[32],即分子层间(c 轴方向)的热膨胀率高于分子层内(ab 平面).这些结果表明LLM-105, TATB等含能材料的各向异性特性与其分子堆垛密切相关.

Hirshfeld表面分析和指纹图^[33,34]是研究分子间相互作用和反应机制的重要工具,可以深入了解

温度加载下结构和氢键的变化.图3列出了LLM-105的Hirshfeld表面、指纹图和不同的分子间相互作用贡献百分比.在指纹图中, d_i 和 d_e 分别表示Hirshfeld表面到内部和外部最近邻分子间的距离.灰色的背景区域为LLM-105晶体的Hirshfeld表面映射的二维指纹图.对于Hirshfeld表面, $\text{O}\cdots\text{H}$ 的短程分子间接触用红色区域表示,如图3(a)所示, O 原子周围的红色区域表示负静电势, H 原子周围的蓝色区域表示正静电势,尤其图中的尖锐峰反映了 $\text{O}\cdots\text{H}$ 分子间较强的相互作用.长程接触则采用蓝色区域标记,如图3(b)—(i)所示, $\text{N}\cdots\text{O}$, $\text{N}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}$ 等的分子间相互作用强度较弱.由于LLM-105分子的对称构型,分子间相互作用的指纹图均关于 $d_i = d_e$ 线对称分布,其中相互作用的施主位于 $d_e > d_i$ 的部分,而受主位于 $d_i > d_e$ 部分.指纹图中不同分子间相互作用所占据的面积代表了其对Hirshfeld表面的贡献, $\text{O}\cdots\text{H}$ 分子间相互作用在整个Hirshfeld表面中占据最大比例(41.0%),

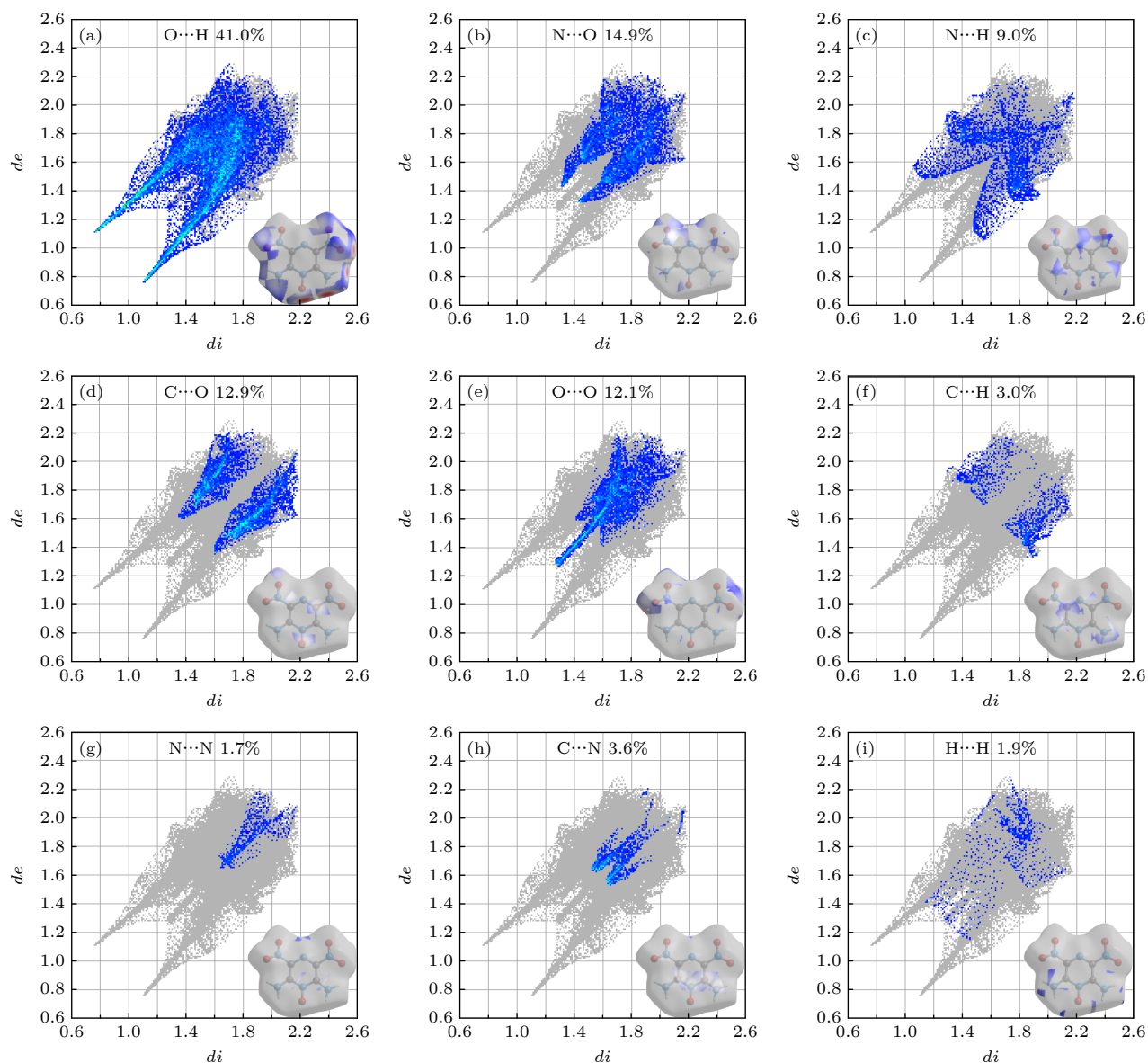


图3 LLM-105 晶体的 Hirshfeld 表面、指纹图及其分子间相互作用对表面的相对贡献, 灰色区域表示 LLM-105 晶体的 Hirshfeld 表面及其映射的二维指纹图, 其中蓝色和红色区域分别表示原子周围的正、负静电势

Fig. 3. Hirshfeld, fingerprint, and intermolecular interactions of LLM-105 crystal, the gray area represents the Hirshfeld surface of LLM-105 crystal and its mapped two-dimensional fingerprint, where the blue and red areas represent the positive and negative electrostatic potential of the atoms, respectively.

而其他的分子间相互作用对 Hirshfeld 表面的贡献均低于 15.0%. 这些结果证实了 LLM-105 晶体是以氢键相互作用主导的含能体系, 其分子层内和层间具有丰富的氢键网络.

为了考察温度对 LLM-105 氢键相互作用和晶体结构的影响, 不同分子间相互作用对 Hirshfeld 表面的百分比贡献变化如图 4(a) 所示. 当温度升高至 500 K 时, 不同分子间相互作用的百分比贡献逐渐变化: C...N, C...O, N...N, N...O 接触对表面的贡献减小 (0.4%—0.8%), O...H 接触和 O...O

接触对表面贡献增大约 1.2%, 其百分比贡献分别从 0 K 下的 41.0% 和 12.1% 增大到 500 K 下的 42.2% 和 13.3%. 结果表明以 O...H 接触为主的氢键相互作用随着温度的升高而相对增强. 进一步, 图 4(b) 考察了氢键作用下 LLM-105 层间分子质心距离随温度的变化. 分子层间距 R 随着温度的升高呈非线性递增, 且其变化趋势与晶格的热膨胀系数相近. 由于 C...N, C...O, N...N, N...O 等接触主要来源于层间分子相互作用, 因此分子层间距 R 的增大与上述分子间相互作用贡献的减小有关.

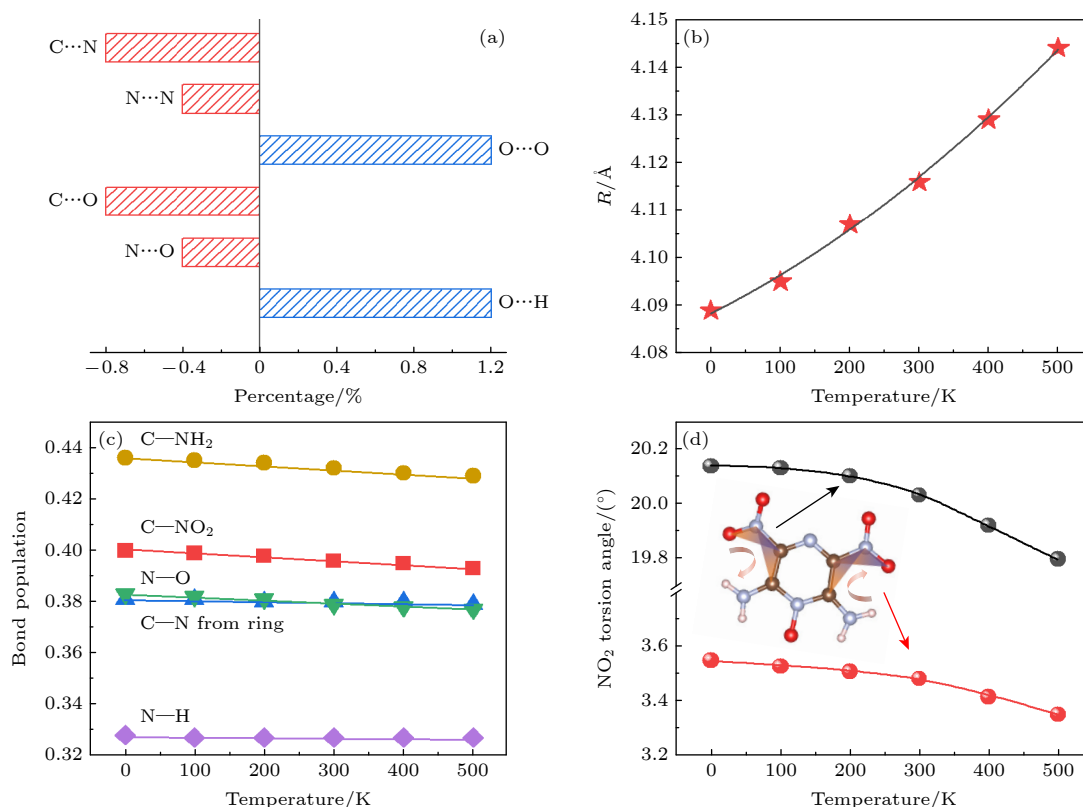


图 4 (a) 0—500 K 范围内, LLM-105 晶体分子间相互作用的变化量; (b) 层间分子的质心距离随温度的变化; (c) LLM-105 分子中化学键布居数随温度的变化; (d) 计算的硝基 ($-\text{NO}_2$) 与 C—N 环平面所成二面角随温度的变化

Fig. 4. (a) Changes of intermolecular interactions of LLM-105 crystals at 0–500 K; (b) evolution of centroid distance of interlayer molecules under temperature; (c) variation of the bond population in LLM-105 molecules with temperature increasing; (d) calculated dihedral angle between nitro group ($-\text{NO}_2$) and C—N ring plane with temperature increasing.

为了获得温度加载对 LLM-105 分子结构的影响, 图 4(c) 比较了分子中化学键键级随温度的响应. 其中, 所有的分子键级均随温度的升高而减小, 并且通过拟合分子键级与温度的线性关系, 发现 C—NO₂ ($1.48 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) 和 C—NH₂ ($1.40 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) 键级随温度变化的斜率高于其他 C—N ($0.37 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), N—H ($0.14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) 和 N—O 键级 ($1.26 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). LLM-105 的热分解实验表明 C—NO₂ 键是 LLM-105 晶体分解反应的触发键, 且 C—NO₂ 键的均裂可能是分解过程中的重要步骤^[26]. 因此, 温度加载下 C—NO₂ 键的强度的减弱, 为高温分解反应的触发键提供了理论依据. 进一步, 选取不同的温度点来考察 LLM-105 中分子构型的变化. 如图 4(d) 所示, LLM-105 分子中的 $-\text{NO}_2$ 基团与 C—N 环平面所构成的二面角逐渐减小, 分子构型趋于平面化. 这些结果表明 LLM-105 的分子间氢键相互作用能够诱发 $-\text{NO}_2$ 基团旋转, 进而有助于形成新的氢键相互作用模式.

3.3 含能 LLM-105 晶体温度依赖的热力学性质

含能材料的基础热力学性质不仅可以为介观或宏观尺度的热力学模拟提供关键参数, 也能为理解含能材料在温度加载下的响应提供理论依据. 比热容作为材料的基本物理性质, 反映了加热物质所需的热量, 在含能材料储存期间或受到外部热刺激时的危险性评估起着重要作用^[19]. 实验方面使用差示扫描量热法测量了 LLM-105 在不同温度区间的比热容, 在不同的加热速率下获得的平均比热容均与温度呈线性关系^[5,35,36]. 此外, 实验测量往往是在等压条件下进行, 对于具有较大热膨胀系数的含能分子晶体, 等容条件和等压条件下获得的热力学参数很可能导致明显差异. 为此, 图 5(a), (b) 分别计算了等容和等压条件下 LLM-105 晶体的热容和熵随温度的变化. 其中, 计算的等压热容 $C_p(T)$ 与实验测量值及其温度演变趋势具有较好的一致性, 且热容与热膨胀系数之间存在一定的比例关系^[37].

计算结果完整地描述了 0—500 K 温度范围内热容和熵与温度的非线性关系, 随着温度的升高, 等压与等容条件的热容和熵表现出相近的趋势, 均随着温度的升高而增大, 且不同条件下的热容和熵在数值上逐渐产生差异.

材料的弹性是描述晶体对外力的宏观响应, 其中分子晶体的体模量 B_0 可以通过状态方程来确定, 是评估材料刚度的重要参数^[38–40]. 在图 6(a) 中, LLM-105 晶体在等温 (B_t) 和绝热 (B_s) 条件下的体模量随温度升高而降低, 表现出显著的温度依赖性. 实验方面通常是在绝热条件下测量的, 报道的 LLM-105 的体模量在 11.19—19.23 GPa 之间^[9–11], 本文计算的绝热体模量为 15.88 GPa, 与实验的测量范围保持一致. 实际上, 体模量的确定与压力传递介质的类型、拟合范围和拟合方法等有关, 因此, 当前计算结果相对合理. 此外, 相比于典型钝感含能材料 TATB, 其室温下的体模量为 13.6 GPa^[41],

LLM-105 的体模量高于 TATB, 与其晶体内部强的氢键网络有关. 基于一定温度下的晶体结构, 我们进一步计算了 LLM-105 的二阶弹性常数完全集及其随温度的变化. 如图 6(b) 所示, 对于单斜晶系的 LLM-105 晶体, 其二阶弹性常数完全集有 21 个, 其中独立的常数有 13 个, 分别为 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{22} , C_{23} , C_{25} , C_{33} , C_{35} , C_{44} , C_{46} , C_{55} , C_{66} ^[42]. 在 0—500 K 范围内, 弹性常数 C_{33} 和 C_{11} 的值均大于 C_{22} , 表明 LLM-105 中的分子间氢键相互作用强度要高于分子层间方向, 尤其沿着分子链 (c 轴) 方向具有更强的非键相互作用. 在温度加载下, 所有的弹性常数均逐渐减小, 表明 LLM-105 中的分子间相互作用随着温度的升高而逐渐减弱, 与 LLM-105 分子的化学键键级在温度加载下的响应一致. 上述结果也为构造含能材料原子间势函数提供了重要的参考.

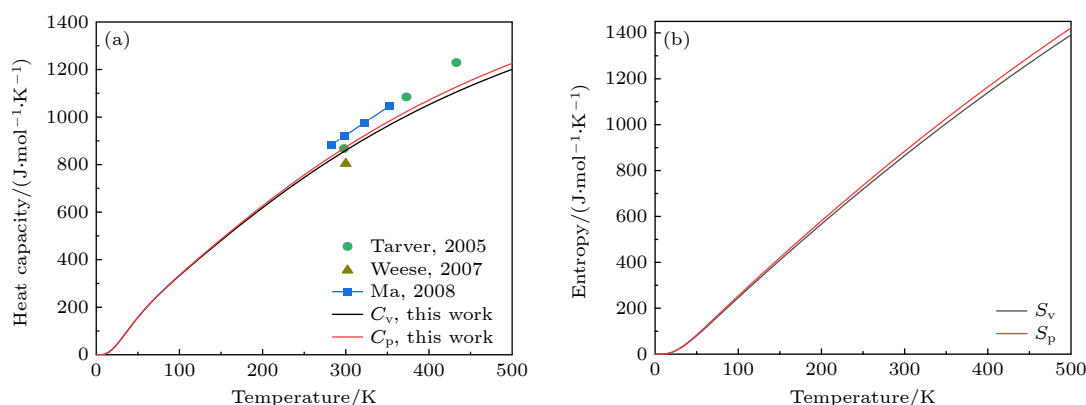


图 5 等容 (黑色曲线) 和等压 (红色曲线) 条件下 LLM-105 晶体的热容 (a) 和熵 (b) 随温度的变化

Fig. 5. Heat capacity (a) and entropy (b) of LLM-105 crystal as a function of temperature under constant-volume (black line) and constant-pressure (red line) conditions, respectively.

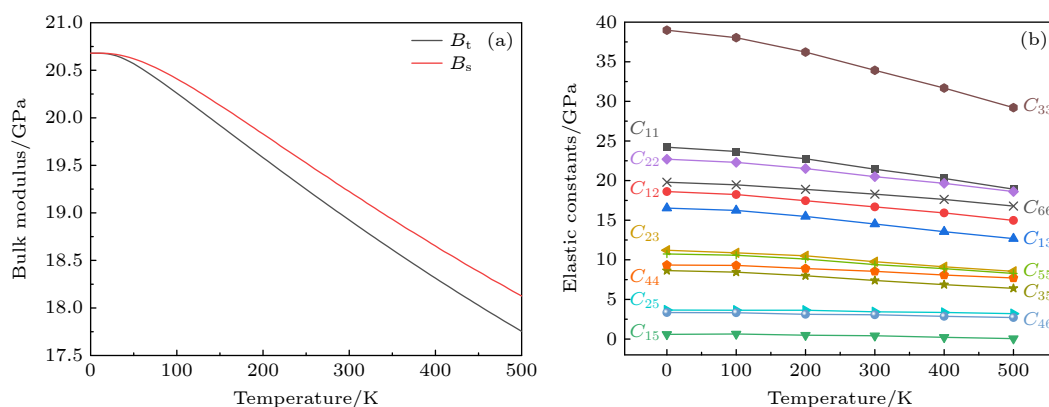


图 6 (a) 等温 (B_t) 和绝热 (B_s) 条件下 LLM-105 晶体的体模量随温度的变化; (b) LLM-105 晶体的二阶弹性常数完全集及其随温度的变化

Fig. 6. (a) Variation of bulk modulus of LLM-105 crystal under isothermal (B_t) and adiabatic (B_s) conditions with temperature increasing; (b) the complete set of second-order elastic constants of LLM-105 crystal and its temperature dependence.

4 结 论

本文基于色散修正的密度泛函理论, 结合零点和温度效应修正, 系统地计算了 0—500 K 温度范围内 LLM-105 晶体的分子间相互作用和热力学性质. 结果表明, 上述计算方案可以有效描述温度加载下 LLM-105 的结构参数和热力学性质. 其中, 实验温度下 (294 K) 计算的晶胞体积与实验值的偏差在 1.0% 以内. 温度依赖的晶格参数和热膨胀系数与其分子构型和堆垛方式密切相关, 表现出显著的各向异性, 即层间方向 (b 轴方向) 的热膨胀率高于分子层内 (ac 平面) 方向. Mulliken 布居数和结构分析表明, C—NO₂ 键的强度易受温度的升高而降低, 为 C—N 键作为 LLM-105 热分解的触发键提供理论依据. Hirshfeld 表面分析及其指纹图证实 LLM-105 的分子间相互作用是以 O...H 氢键相互作用为主. 温度引起氢键相互作用变化不仅使得分子层间距不断增大, 也使得分子层内 NO₂ 基团与分子平面的所成角度发生变化, NO₂ 基团的平面内旋转有助于诱发晶体内部新的氢键相互作用模式. 另外, 计算了 0—500 K 温度范围内热力学参数 (包括热容、熵、体模量、弹性常数) 随温度的演化. 其中计算的等压热容、熵与温度的变化呈非线性关系. 体模量和弹性常数随温度的演化反映了 LLM-105 在温度加载下的软化行为. 总之, 上述理论工作阐明了 LLM-105 晶体结构和热力学性质的温度效应, 也为实验测量热力学参数提供了重要的参考.

感谢大连理工大学超级计算中心提供的计算支持.

参考文献

- [1] Wang Z S 2006 *Introduction to Energetic Material* (Harbin: Harbin Institute of Technology Press) pp4-8 (in Chinese) [王泽山 2006 含能材料概论 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社) 第 4—8 页]
- [2] Zhang C Y, Wang X C, Huang H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8359
- [3] Jiao F B, Xiong Y, Li H Z, Zhang C Y 2018 *Cryst. Eng. Comm* **20** 1757
- [4] Gilardi R D, Butcher R J 2001 *Acta Crystallogr. E* **57** o657
- [5] Tarver C M, Urtiew P A, Tran T D 2005 *J. Energy. Mater.* **23** 183
- [6] Averkiev B B, Antipin M Y, Yudin I L, Sheremetev A B 2002 *J. Mol. Struct.* **606** 139
- [7] Li G, Zhang C Y 2020 *J. Hazard. Mater.* **398** 122910
- [8] Miao M S, Sun Y H, Zurek E, Lin H Q 2020 *Nat. Rev. Chem.* **4** 508
- [9] Gump J C, Stoltz C A, Mason B P, Freedman B G, Ball J R, Peiris S M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 073523
- [10] Stavrou E, Riad Manaa M, Zaug J M, et al. 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 144506
- [11] Xu Z L, Su H, Zhou X Q, et al. 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 11110
- [12] Xu Z L, Chen Q, Li X D, et al. 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 2399
- [13] Manaa M R, Kuo I F, Fried L E 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 064702
- [14] Wang J K, Xiong Y, Li H Z, Zhang C Y 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 1109
- [15] Wang X, Zeng Q, Li J S, Yang M L 2019 *ACS Omega* **4** 21054
- [16] Wu Q, Yang C H, Pan Y, Xiang F, Liu Z C, Zhu W H, Xiao H M 2013 *J. Mol. Model.* **19** 5159
- [17] Zong H H, Zhang L, Zhang W B, Jiang S L, Yu Y, Chen J 2017 *J. Mol. Model.* **23** 275
- [18] Yuan W S, Hong D, Luo Y X, Li X H, Liu F S, Liu Z T, Liu Q J 2023 *Spectrochim. Acta A* **303** 123170
- [19] Yu Q, Zhao C D, Li J S 2022 *J. Therm. Anal. Calorim.* **147** 12965
- [20] Li J Y, Zhang H B, Wen M P, Xu J J, Liu X F, Sun J 2016 *J. Energy. Mater.* **34** 170
- [21] Ma R, Sun W C, Picu C R 2021 *Int. J. Solids Struct.* **232** 111170
- [22] Menikoff R, Sewell T D 2002 *Combust. Theor. Model.* **6** 103
- [23] Chen J, Qiao Z Q, Wang L L, Nie F D, Yang G C, Huang H 2011 *Mater. Lett.* **65** 1018
- [24] Yu Q, Zhao C D, Liao L Y, Li H Z, Sui H L, Yin Y, Li J S 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 13729
- [25] Jiang J, Liu J Y, Chen Y H, Wu Q H, Ju Z Y, Zhang S H 2021 *Mol. Simulat.* **47** 678
- [26] Xiao Q, Sui H L, Hao X F, Chen J, Yin Y, Yu Q, Yang X L, Ju X 2020 *Spectrochim. Acta A* **240** 118577
- [27] Dovesi R, Orlando R, Erba A, et al. 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 1287
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Grimme S 2011 *Wires. Comput. Mol. Sci.* **1** 211
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [32] Fan J Y, Su Y, Zheng Z Y, Zhao J J 2021 *J. Phys. Condens. Mat.* **33** 275702
- [33] Parwani A V 2009 *CrystEngComm* **11** 19
- [34] Spackman M A, McKinnon J J 2002 *CrystEngComm* **4** 378
- [35] Weese R K, Burnham A K, Turner H C, Tran T D 2007 *J. Therm. Anal. Calorim.* **89** 465
- [36] Ma H X, Song J R, Zhao F Q, Gao H X, Hu R Z 2008 *Chin. J. Chem.* **26** 1997
- [37] Drebuschak V A 2020 *J. Therm. Anal. Calorim.* **142** 1097
- [38] Hooks D E, Ramos K J, Bolme C A, Cawkwell M J 2015 *Propell. Explos. Pyrot.* **40** 333
- [39] Fan J Y, Su Y, Zhang Q Y, Zhao J J 2019 *Comp. Mater. Sci.* **161** 379
- [40] Wei F J, Zhang W B, Dong C, Chen H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 096201 (in Chinese) [位付景, 张伟斌, 董闯, 陈华 2023 物理学报 **72** 096201]
- [41] Stevens L L, Velisavljevic N, Hooks D E, Dattelbaum D M 2008 *Propell. Explos. Pyrot.* **33** 286
- [42] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (New York: Oxford University Press) pp131-148

Intermolecular interactions and thermodynamic properties of LLM-105^{*}

Fan Jun-Yu ¹⁾ Gao Nan ²⁾ Wang Peng-Ju ³⁾ Su Yan ^{4)†}

1) (*Department of Physics, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China*)

3) (*Zhejiang Laboratory, Hangzhou 311100, China*)

4) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 25 October 2023; revised manuscript received 19 November 2023)

Abstract

2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) is a typical high-energy and low-sensitivity energetic material (EM), which has excellent detonation performance and thermal stability. In the quasi-harmonic approximation, the dispersion corrected density functional theory is used to study the intermolecular interactions and thermodynamic properties of energetic LLM-105 crystal. By introducing the zero-point energy and temperature effect corrections, PBE-D3 dispersion correction scheme can significantly improve the calculation accuracy of structural parameters at an experimental temperature (294 K). The temperature dependent lattice parameters and thermal expansion coefficients exhibit strong anisotropy, especially the thermal expansivity in *b*-axis orientation (intermolecular layers) is much higher than that in the *ac* plane (intramolecular layers). Through Hirshfeld surface and fingerprint analysis, it is found that the intermolecular interactions of LLM-105 are mainly O···H hydrogen bonding interactions. The change of intermolecular interactions will result in the rotation of nitro group, which can contribute to forming new hydrogen-bonding interaction pattern. Mulliken population analysis shows that the bond order of C—NO₂ bond is more sensitive to the change of temperature, so this bond may be a trigger bond for the high-temperature decomposition reaction of LLM-105.

The fundamental thermodynamic properties of EMs can not only provide key parameters for mesoscopic or macroscopic thermodynamic simulations, but also gain theoretical insights into the temperature effects of EMs. Specific heat capacity reflects the amount of heat to be supplied to heating the matter and it is important to make the risk assessment of EMs during storage or when exposed to external thermal stimuli. Herein, the basic thermodynamic parameters, such as heat capacity, entropy, bulk modulus and elastic constants under different conditions are predicted. Among them, the calculated heat capacity and entropy describe the nonlinear behaviors within a temperature range of 0 to 500 K, and the calculated isobaric heat capacity $C_p(T)$ is in good agreement with the available experimental measurements. The elasticity of material describes the macroscopic response of crystal to external force, and the bulk modulus B_0 of molecular crystal can be determined through the equation of state, which is an important parameter for evaluating material stiffness. The bulk modulus under adiabatic condition is in reasonable agreement with experimental value, and the evolution of bulk modulus with temperature reflects the softening behavior of LLM-105 at temperature. Furthermore, the complete set of second-order elastic constants (SOECs) of LLM-105 is calculated and 13 independent SOECs (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{22} , C_{23} , C_{25} , C_{33} , C_{35} , C_{44} , C_{46} , C_{55} , C_{66}) are predicted. With the increasing temperature, all elastic constants gradually decrease due to the weakening of intermolecular interactions of LLM-105. Overall, these results will fundamentally provide a deep understanding of temperature effects and serve as a reference for the experimental measurement of the thermodynamic parameters of EMs.

Keywords: LLM-105, thermodynamic properties, intermolecular interactions, quasi-harmonic approximation

PACS: 65.40.De, 64.70.kt, 31.15.E

DOI: 10.7498/aps.73.20231696

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91961204, 12004272), the Applied Basic Research Programs of Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 202203021212194), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. DUT20ZD207).

† Corresponding author. E-mail: su.yan@dlut.edu.cn

LLM-105的分子间相互作用和热力学性质

范俊宇 高楠 王鹏举 苏艳

Intermolecular interactions and thermodynamic properties of LLM-105

Fan Jun-Yu Gao Nan Wang Peng-Ju Su Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 046501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231696

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231696>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NO分子宏观气体热力学性质的理论研究

Theoretical study on thermodynamic properties of NO gas

物理学报. 2020, 69(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191723>

Kiselev黑洞的热力学性质和物质吸积特性

Thermodynamic properties and matter accretion properties of Kiselev black hole

物理学报. 2019, 68(6): 060402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182055>

第一性原理研究Li₂NH的晶格动力学和热力学性质

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li₂NH

物理学报. 2019, 68(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139>

三氨基三硝基苯基高聚物粘结炸药热力学性质的理论计算研究

Theoretical study of interface thermodynamic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene based polymer bonded explosives

物理学报. 2019, 68(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190075>

多格点相互作用对横向磁场作用下XY型自旋链中非平衡态热力学性质的影响

Effects of multisite interaction on nonequilibrium thermodynamics of XY spin chain in a transverse field

物理学报. 2019, 68(24): 240506 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190525>

气体-表面相互作用中动量和能量分量间转化机制的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the conversion mechanism between momentum and energy components in gas-surface interaction

物理学报. 2021, 70(2): 024702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201192>