

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация

С помощью современных высокоточных квантовохимических методов CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T) были исследованы механизмы газофазного разложения вторичных нитраминов НМХ и ВСНМХ. Установлено, что доминирующая роль принадлежит реакции радикального разрыва связи N-NO₂ с активационными барьерами ~ 42 ккал/моль (НМХ) и ~ 41 ккал/моль (ВСНМХ).

2. Тема работы:

Кинетика и механизм первичных реакций разложения вторичных нитраминов по результатам высокоточных квантовохимических расчетов.

3. Состав коллектива:

1. Мельников Игорь Никитич, студент магистратуры НИЯУ МИФИ (2 курс), м.н.с лаб. Энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН, 12ewt@mail.ru
2. Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории структуры и функциональных свойств молекулярных систем ФФ НГУ, kiselev@phys.nsu.ru

4. Научное содержание работы

4.1 Постановка задачи

Цель данной работы – исследовать механизмы газофазного разложения высокоэнергетических вторичных нитраминов: 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана (НМХ) и цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазола (ВСНМХ).

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- оптимизация геометрии реагентов, переходных состояний и продуктов реакций;

- определение достоверных значений активационных барьеров первичных каналов разложения;
- исследование роли ранее не изученных конформеров в механизме термолиза;
- определение доминирующей реакции в механизме разложения.

4.2 Современное состояние проблемы

В настоящее время НМХ является одним из наиболее широко используемых на практике высокоэнергетических соединений, в связи с этим к изучению его свойств приковано большое внимание исследователей. Тем не менее, механизм термического разложения НМХ даже в газовой фазе до сих пор остается неясным. Так, недавние расчетные работы по кинетике разложения октогена в газовой фазе дают противоречивые результаты как с точки зрения механизма (т.е. природы доминирующих первичных реакций), так и кинетики (активационные барьеры этих реакций) [1-5]. Более того, во всех работах рассматриваются только два конформера НМХ (chair и crown) соответствующие его существующим кристаллическим полиморфам. В тоже время, в работе [1] сообщается о существовании большого количества конформеров НМХ, роль которых в механизме разложения не изучена.

С другой стороны, для решения современных задач требуются более мощные высокоэнергетические соединения, одним из таких перспективных веществ является ВСНМХ. К сожалению, существующие экспериментальные и расчетные данные по разложению ВСНМХ неполны и противоречивы. По данным экспериментов по термолизу в растворах, радикальный разрыв N-NO₂ связи является первичной реакцией разложения ВСНМХ (38.0 ккал/моль) [6]. В то же время, молекулярно-динамическое моделирование с использованием реакционных силовых полей демонстрируют ведущую роль у разрыва N-NO₂ связи, а квантовохимические расчеты простыми методами теории функционала плотности показали, что среди первичных каналов разложения доминирует отщепление HONO с активационным барьером 33.9 ккал/моль [7].

Для разрешения существующих противоречий в литературных данных требуются исследования при помощи современных высокоточных квантовохимических методов.

4.3 Подробное описание работы

Структура исследованных в работе вторичных нитраминов представлена на Рисунке 1. Поскольку они обладают схожим строением, механизм термического разложения был изучен на примере пяти первичных мономолекулярных каналов разложения, аналогичных для НМХ и ВСНМХ.

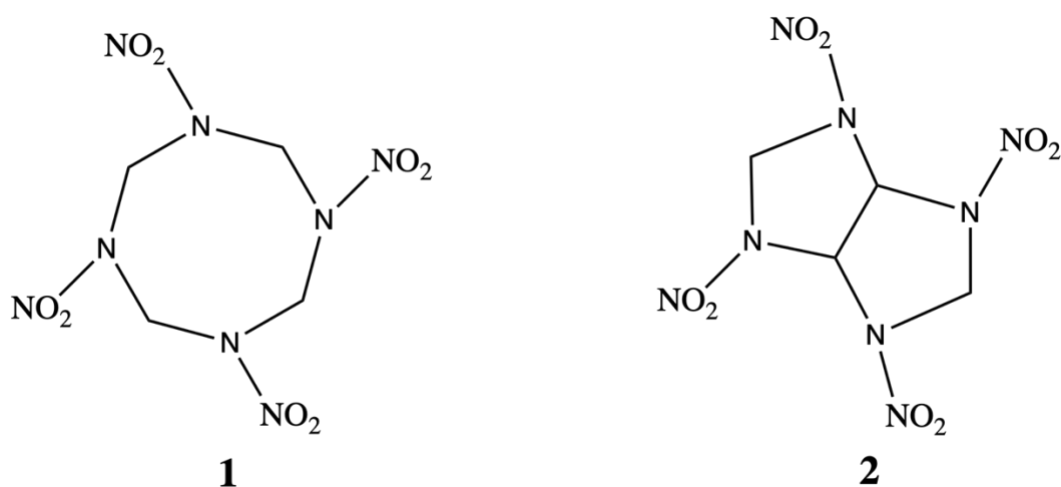


Рисунок 1. Вторичные нитрамины, исследованные в настоящей работе: 1 – октоген (НМХ), 2 – бициклооктоген (ВСНМХ).

Среди этих каналов один радикальный (разрыв связи N-NO₂) и четыре молекулярных процесса – элиминирование HONO, а также более сложные реакции изомеризации с участием нитроамино-групп. Рассматриваемые реакции для НМХ показаны на Рисунке 2. Первичные реакции разложения были рассмотрены для ранее не изученных конформеров НМХ и ВСНМХ, которые могут существовать в газовой фазе. Также для всех конформеров мы исследовали все возможные неэквивалентные положения нитрогрупп по отношению к циклу.

Для получения достоверных результатов моделирования мы использовали недавно предложенные высокоточные методики CCSD(T)-

F12/vdz-f12 с явным учетом электронной корреляции и DLPNO-CCSD(T)/aug-ss-pVQZ, реализованные в программных пакетах MOLPRO и ORCA, соответственно. Данные методы позволяют получать значения с высокой средней точностью, сравнимой с экспериментальной (~ 1 ккал/моль) при разумных затратах вычислительных ресурсов.

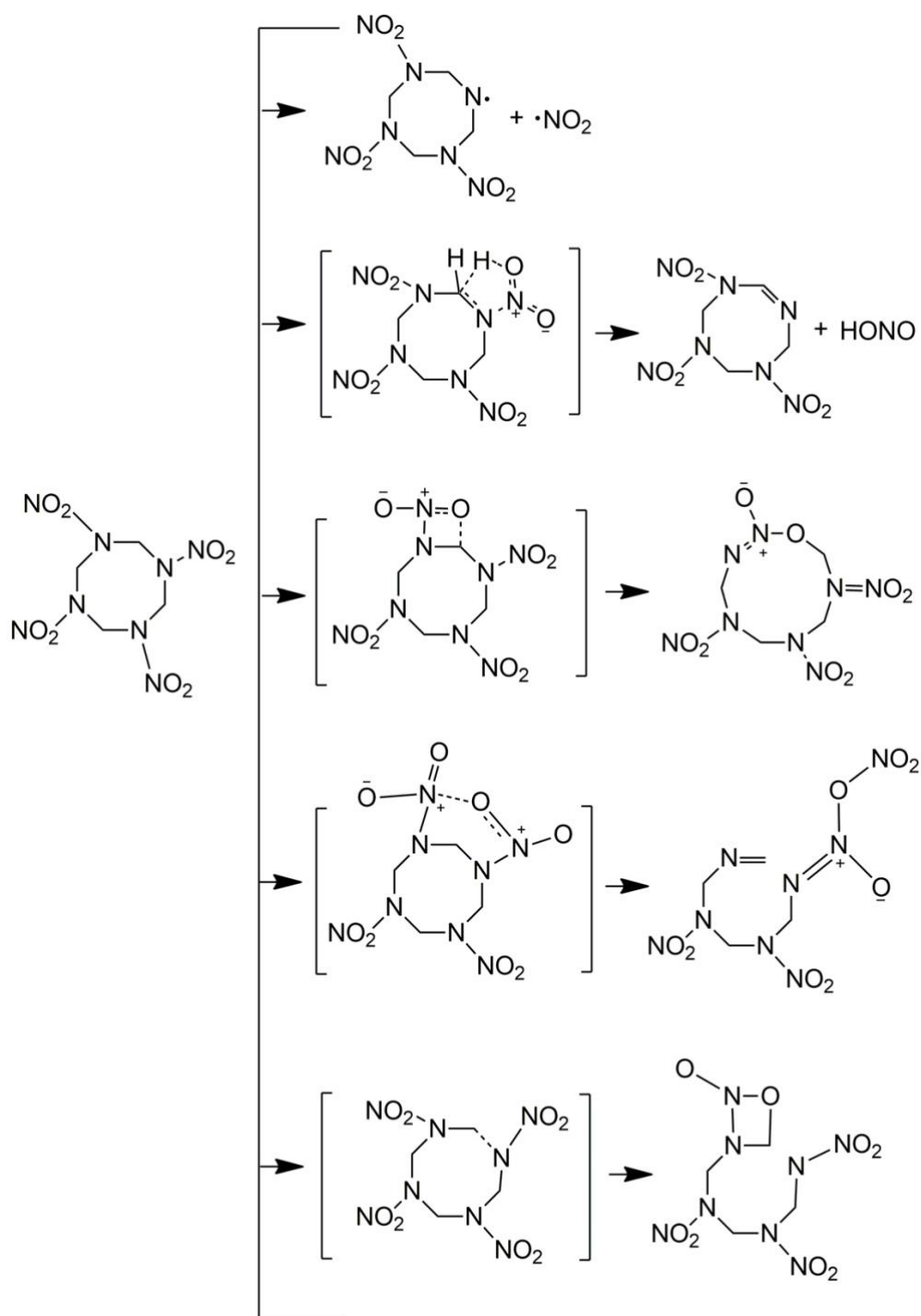


Рисунок 2. Первичные каналы разложения НМХ в газовой фазе.

4.4 Полученные результаты

В результате расчетов установлено, что среди изученных мономолекулярных каналов разложения НМХ и ВСНМХ радикальный разрыв N-NO₂ связи является наиболее энергетически выгодной реакцией с энергиями диссоциации связи 42.1 ккал/моль и 40.7 ккал/моль, соответственно. Для НМХ следующим по эффективности оказывается внедрение нитрогруппы в восьмичленный цикл (-CH₂-N(NO₂)-)₄ с образованием десятичленного цикла (46.9 ккал/моль), за ним следует молекулярное отщепление HONO (47.4 ккал/моль).

В механизме термолита НМХ стоит выделить ранее не исследованный конформер boat-boat, обладающий наименьшими значениями относительных энтальпий для энергетически выгодных реакций. Схема первичных каналов разложения со значения относительных энтальпий, полученных при помощи методов CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T), для данного конформера показана на Рисунке 3.

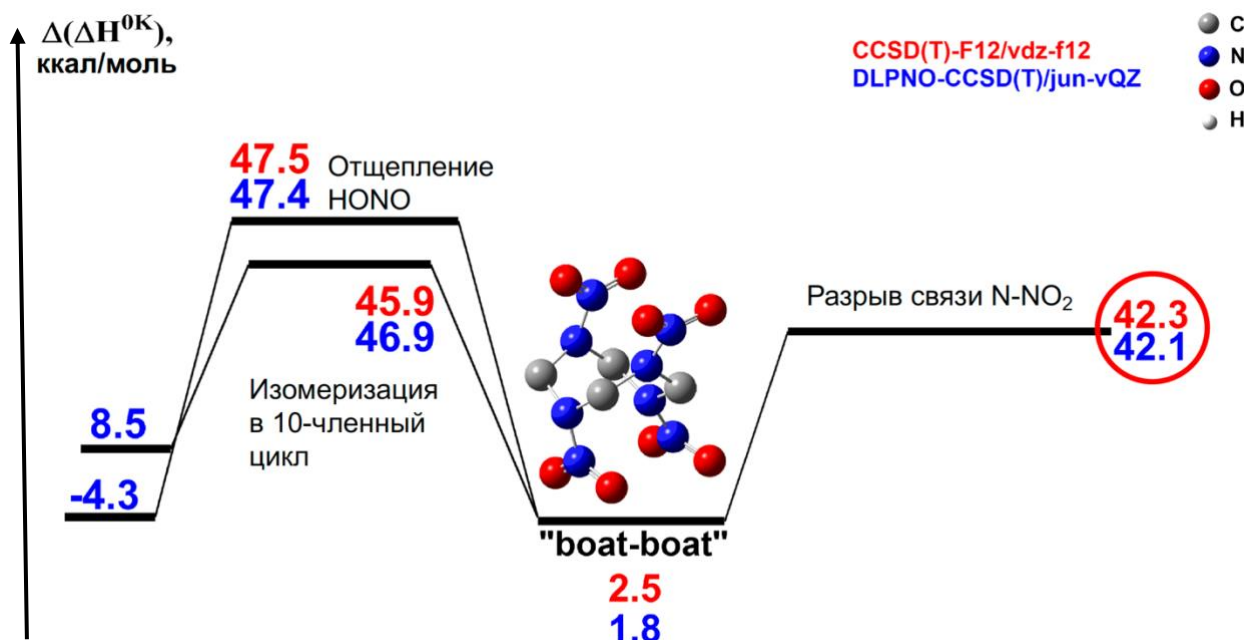


Рисунок 3. Относительные энтальпии первичных каналов разложения НМХ в газовой фазе при 0 К для конформера boat-boat, обладающего минимальными

значениями ($\Delta(\Delta H^{0K})$) среди всех конформеров. Наиболее энергетически выгодная реакция радикальный разрыв связи N-NO₂.

В случае ВСНМХ с радикальным каналом конкурирует отщепление HONO (43.3 ккал/моль), а следующей энергетически выгодной реакцией является перенос протона на нитрогруппу (57.6 ккал/моль), как показано на Рисунке 4. Таким образом, высокоточные расчеты подтверждают ранее полученные экспериментальные данные [6] и позволяют уточнить величины энергий связи и активационных барьеров реакций разложения ВСНМХ.

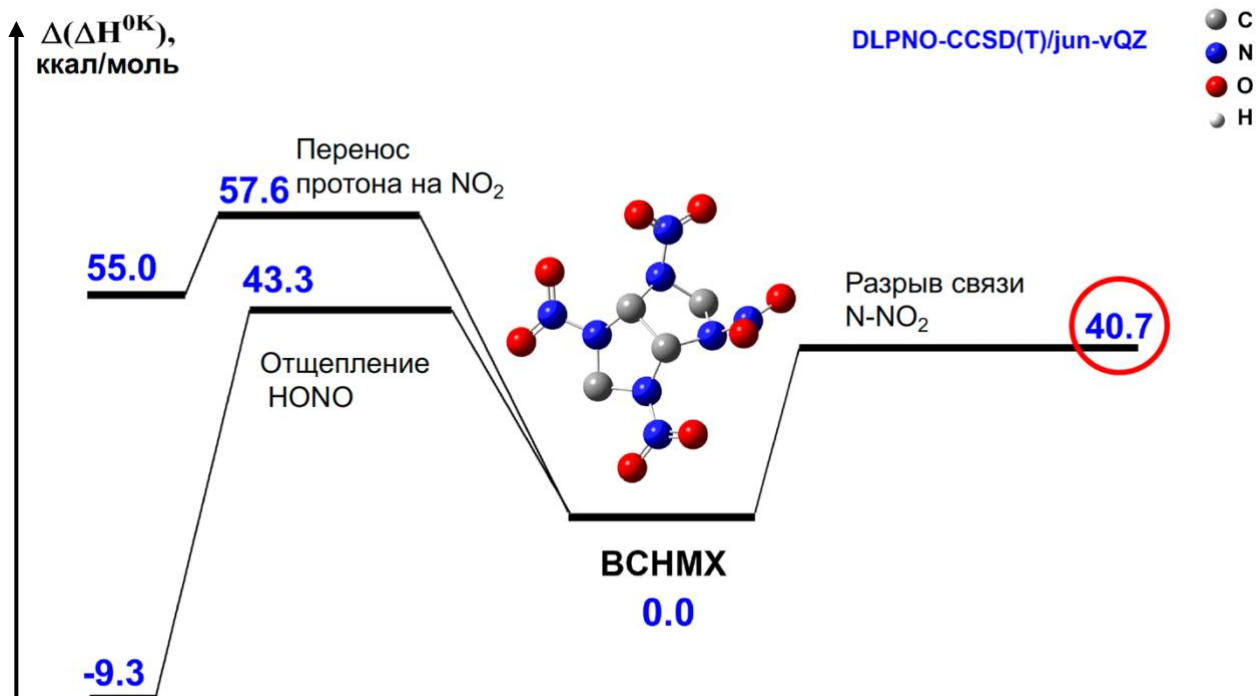


Рисунок 4. Относительные энтальпии первичных каналов разложения ВСНМХ в газовой фазе при 0 К для конформера с наименьшими значениями. Наиболее энергетически выгодная реакция радикальный разрыв связи N-NO₂.

По результатам работы готовятся к публикации две статьи в рецензируемых журналах.

5. Использование кластера

Кластер был непосредственно использован для выполнения высокоточных квантовохимических расчетов с помощью программных пакетов ORCA и MOLPRO.

Список литературы:

1. Molt R.W. et al. (2013). The great diversity of HMX conformers: probing the potential energy surface using CCSD(T). *J. Phys. Chem. A* no 117, pp. 3467–3474.
2. Liu Z. et al. (2017). Decomposition mechanisms of α -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine nanoparticles at high temperatures. *J. Phys. Chem. C*, no 121 (14), pp 7728–7740.
3. Sharia O., Kuklja M.M. (2010). Ab initio kinetics of gas phase decomposition reactions. *J. Phys. Chem. A* no 114, pp. 12656–12661.
4. Sharia O., Kuklja M.M. (2011). Modeling thermal decomposition mechanisms in gaseous and crystalline molecular materials: application to β -HMX. *J. Phys. Chem. B*, no 115, pp. 12677–12686.
5. Kuklja M.M. et al. (2014). Effect of polar surfaces on decomposition of molecular materials. *J. Am. Chem. Soc.*, no 136, pp. 13289–13302.
6. Гончаров Т. К., Дубихин В. В., и др. Известия АН серия химическая (2011) 6, 1113.
7. Ye C., An Q., Goddard W.A. et al., *J. Phys. Chem. C* (2015) 119, 2290.