

Моделирование метастабильных структур кластеров CL-20

© Н.Н. Дегтяренко, К.П. Катин, М.М. Маслов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: NNDegtyarenko@mephi.ru, Mike.Maslov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 23 января 2014 г.)

Теоретически исследованы ансамбли кластеров $C_6H_6N_{12}O_{12}$ (CL-20) с различным типом межкластерных связей. Посредством квантово-механических расчетов, основанных на теории функционала плотности и неортогональной модели сильной связи, изучена их устойчивость и определены высоты потенциальных барьеров, препятствующих распаду или изомеризации. На основании анализа данных молекулярной динамики и гиперповерхности потенциальной энергии этих метастабильных конфигураций установлено, что димеры и тетрамер из кластеров CL-20 характеризуются достаточно высокой кинетической устойчивостью, что свидетельствует о принципиальной возможности создания энергоемких ковалентных кристаллов на их основе.

1. Введение

Кластер $C_6H_6N_{12}O_{12}$ (CL-20)¹, впервые синтезированный в 1987 г. [1], относится к классу энергоемких соединений (HEDM — high energy density materials) и представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес. Технологический процесс получения кластеров CL-20 налажен в 90-е годы [1], и сейчас рассматривается возможность их применения в качестве одного из компонентов новых горючих материалов и топливных элементов [2]. Кластер CL-20 образован „напряженным“ углеродно-азотным каркасом, сформированным из двух соединенных посредством C–C связей пятичленных и одного шестичленного кольца, с шестью присоединенными функциональными группами NO_2 (рис. 1) [3]. Несмотря на то что кластер CL-20 является метастабильным, о его высокой устойчивости свидетельствует способность этих кластеров образовывать твердое тело — молекулярный кристалл, в котором отдельные кластеры CL-20 сохраняют свою индивидуальность [2]. В настоящее время известно пять полиморфных модификаций таких кристаллов (α , β , γ , ϵ и ξ), различающихся молекулярной упаковкой и взаимной ориентацией нитрогрупп [4,5]. Однако только четыре из них (α , β , γ и ϵ) устойчивы при стандартных условиях (ξ -полиморф получается из γ -CL-20 при давлении 0.7 GPa, причем данный процесс носит полностью обратимый характер [6]). Термодинамическая устойчивость кристаллических модификаций CL-20 изменяется следующим образом: $\beta < \alpha < \gamma < \epsilon$ [1], т.е. наиболее устойчивой (и в то же время наиболее плотной [7]) является ϵ -модификация [4].

Имеется ряд обстоятельств, препятствующих широкому практическому применению твердого CL-20, в том числе высокая стоимость изготовления и сложность получения чистых образцов (среди продуктов реакции все-

гда присутствуют недонитрированные производные [4]). Несмотря на активное исследование как изолированных кластеров CL-20, так и твердых материалов на их основе [1,4], в научной литературе отсутствуют сведения об экспериментальном синтезе или теоретическом исследовании ковалентных кристаллов из кластеров CL-20 (по крайней мере, нам не удалось найти соответствующие данные). В то же время хорошо известно, что другие „напряженные“ кластеры могут образовывать не только молекулярные, но и ковалентные комплексы. Ярким примером является углеводородный кубан C_8H_8 [8]. Отдельные кластеры кубана способны образовывать как ван-дер-ваальсовый кристалл s - C_8H_8 [9], так и линейные или двумерные структуры, в которых кубиленовые фрагменты (дегидрированные кубаны) соединены друг

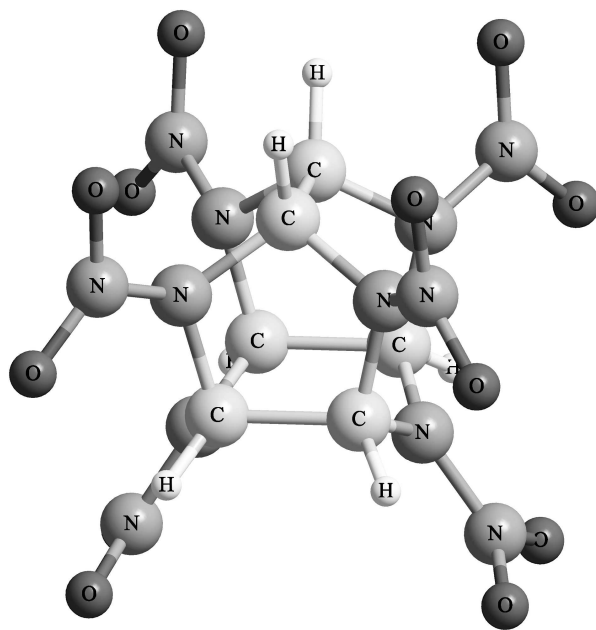


Рис. 1. Кластер CL-20. Шары — атомы водорода, углерода, азота и кислорода.

¹ Согласно химической терминологии, гексанитрогексаазаизовюрцитан.

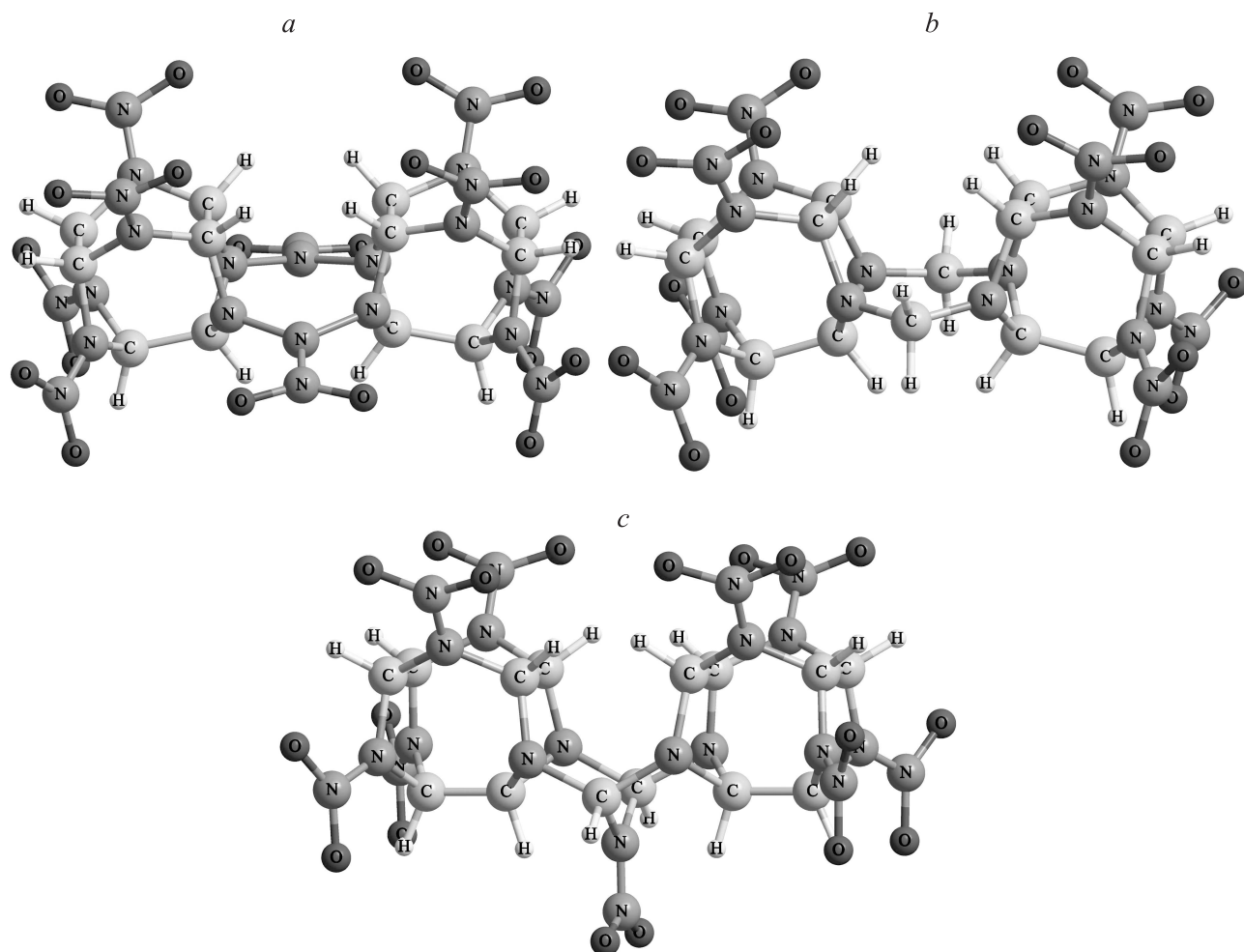


Рис. 2. Димеры из кластеров CL-20, связанных различными функциональными группами: двумя группами N–NO₂ (a), двумя группами CH₂ (b), одной группой (CH₂)₂–N–NO₂ (c).

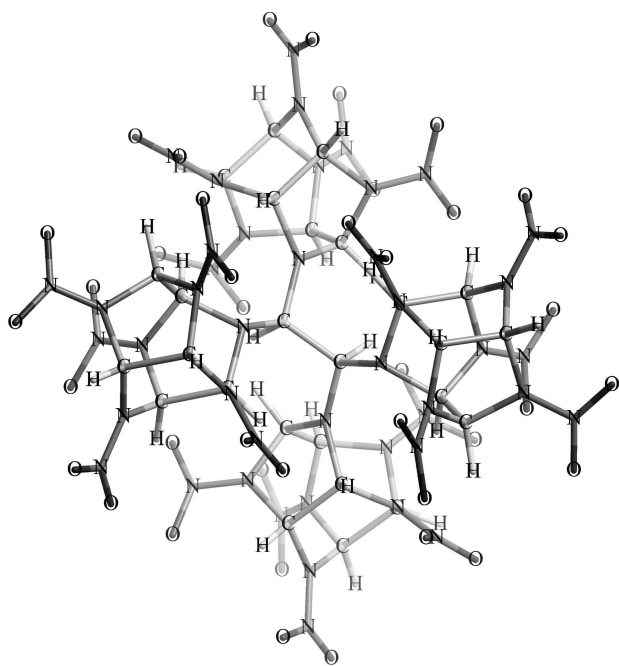


Рис. 3. Тетрамер из кластеров CL-20, связанных посредством радикала C₂H₂.

с другим прочными ковалентными связями [10,11], и даже макроскопическую ковалентную систему — суперкубан [12]. Еще одним примером могут служить фуллерены. Известно, что высшие фуллерены образуют молекулярные кристаллы — фуллериты [13]; в то же время теоретически предсказано, что самый маленький из возможных фуллеренов C₂₀ [14] способен формировать устойчивые ковалентно-связанные цепочки и двумерные слои [15–17]. В работе [18] была продемонстрирована устойчивость цепочек ковалентно-связанных углеродных призм C₈. По всей видимости, кластеры CL-20 также способны образовывать не только молекулярные, но и ковалентные кристаллы.

Целью настоящей работы являются анализ термической устойчивости кластера CL-20 и обоснование принципиальной возможности формирования ковалентных связей между отдельными кластерами CL-20. Это сделано на примере нескольких кластерных димеров (рис. 2) и кластерного тетрамера (рис. 3), для которых определены структурные и энергетические характеристики, а также проанализирована устойчивость.

2. Методы расчета

Расчет структурных и энергетических характеристик, частотного спектра, оптимизация геометрии и поиск каналов распада/изомеризации кластера CL-20 и структур на его основе проводились с помощью программного комплекса GAMESS [19] в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [20,21] и базисом TZVP [22,23], а также с использованием специально разработанной нами для систем H–C–N–O неортогональной модели сильной связи (NTB) [24]. Соответствие результатов, полученных разными методами, повышает их достоверность для систем с высоким содержанием азота, которые не всегда корректно описываются в рамках подходов DFTB. Для непосредственного определения температурной зависимости времени жизни нагретых кластеров CL-20 до момента их распада использовался метод молекулярной динамики с тем же потенциалом сильной связи [24]. Данный подход требует существенно меньших затрат компьютерных ресурсов, чем *ab initio* методы, и поэтому позволяет изучать эволюцию системы из ~ 100 атомов в течение длительного времени (1 ns–1 μ s), достаточного для набора необходимой статистики. При этом классические уравнения Ньютона, описывающие движение атомов кластера, решались численно: интегрирование проводилось с помощью скоростного алгоритма Верле (velocity Verlet method) с шагом по времени 0.3 fs, что составляет около процента от периода самых высокочастотных колебаний кластера. Ранее данная методика применялась нами для исследования эволюции углеводородного кубана [25] и ковалентных комплексов на его основе [26]. Теплообмен с окружающей средой (термостатом) моделировался случайными упругими соударениями атомов кластера с атомами термализованного инертного буферного газа — гелия (детали методики приведены в работах [27,28]). Высоты энергетических барьеров, препятствующих распаду кластера CL-20 и структур на его основе, определялись путем анализа гиперповерхности потенциальной энергии E_{pot} как функции координат атомов в окрестности исходных метастабильных конфигураций (подробнее метод поиска ближайшей к локальному минимуму E_{pot} седловой точки, соответствующей положению неустойчивого равновесия атомов, описан в [29]).

3. Результаты и их обсуждение

Исходя из соображений симметрии и удобства дальнейшего построения ковалентных комплексов на основе кластеров CL-20, в качестве элементарной структурной единицы мы выбрали конформер $C_6H_6N_{12}O_{12}$, изображенный на рис. 1. На начальном этапе была проведена оптимизация структуры этого кластера. Энергия связи

атомов в нем, рассчитанная по формуле [30]

$$E_b = \frac{1}{36} [6E(H) + 6E(C) + 12E(N) + 12E(O) - E(\text{CL-20})], \quad (1)$$

составила 3.96 и 4.13 eV/atom для подходов DFT/B3LYP/TZVP и NTB соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными других авторов [31]. При использовании других базисов (например, 6-311G(d,p)) энергия связи изменяется незначительно и составляет ~ 4 eV/atom.

Термическая устойчивость кластера CL-20 (как и любой другой метастабильной системы) определяется энергией активации его распада/изомеризации E_a . Поскольку процесс распада носит вероятностный характер, имеет смысл говорить не о „температуре распада“, а о среднем времени жизни τ при той или иной температуре. Для определения температурной зависимости τ были выполнены расчеты при нескольких значениях температуры в диапазоне $T = 700\text{--}1200$ K (результаты представлены на рис. 4). Данные численного моделирования хорошо описываются формулой Аррениуса

$$\tau^{-1}(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где A — частотный фактор. Аппроксимируя зависимость $\ln \tau$ от T^{-1} прямой линией, по углу наклона этой прямой и точке ее пересечения с осью ординат можно определить соответственно энергию активации E_a и частотный фактор A . Для средних значений и стандартных отклонений мы получили $E_a = 1.3 \pm 0.2$ eV и $A = 10^{17.7 \pm 1.5} \text{ s}^{-1}$.

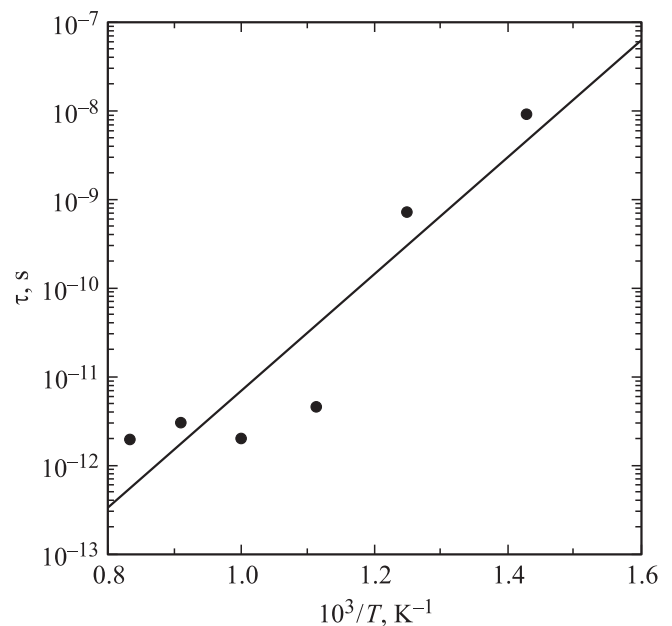


Рис. 4. Зависимость времени жизни τ кластера CL-20 от обратной температуры T . Точки — результаты расчета, сплошная прямая — линейная аппроксимация методом наименьших квадратов.

Энергии связи (eV/atom) димеров из кластеров CL-20 (сокращения поясняются в тексте)

Кластерная структура/связывающая функциональная группа	Методика расчетов	
	DFT/B3LYP/TZVP	NTB
D-I/две группы N–NO ₂	3.98	4.03
D-II/две группы CH ₂	4.11	4.20
D-III/группа (CH) ₂ –N–NO ₂	4.06	4.16

Заметим, что анализ термической устойчивости кластера CL-20 проводился и ранее [32–34]. Для изолированного кластера теоретически было показано, что $E_a = 1.4$ eV [32], тогда как для молекулярного кристалла CL-20 экспериментальные значения E_a и A составили 1.5–2.1 eV и $10^{13}–10^{17}$ s⁻¹ соответственно [32]. Таким образом, наши результаты согласуются с данными других авторов. Мы обнаружили, что основным каналом утраты кластером CL-20 устойчивости является отрыв группы NO₂ от углеродно-азотной клетки, тогда как каркас кластера при этом сохраняется. Рассчитанная высота минимального энергетического барьера, препятствующего распаду кластера, составила ~ 1 eV, что согласуется с данными молекулярной динамики для E_a . Принимая во внимание хорошее согласие результатов статического моделирования и данных молекулярной динамики для кластера CL-20, при анализе термической устойчивости кластерных структур на основе CL-20 мы не проводили ресурсоемкие расчеты их временной эволюции („компьютерный эксперимент“), а ограничились расчетом высот препятствующих распаду барьеров.

Мы рассмотрели три типа димеров из кластеров CL-20 (D-I, D-II и D-III), в которых эти кластеры связаны друг с другом прочными ковалентными связями посредством различных функциональных групп:

- 1) в димере D-I — посредством двух групп N–NO₂ (рис. 2, a);
- 2) в димере D-II — посредством двух групп CH₂ (рис. 2, b);
- 3) в димере D-III — посредством группы (CH)₂–N–NO₂ (рис. 2, c).

Мы провели оптимизацию структуры этих димеров в рамках подходов DFT/B3LYP/TZVP и NTB и определили величины энергии связи (см. таблицу). Для каждой метастабильной конфигурации наличие локального минимума энергии подтверждалось расчетами частотного спектра в рамках того же уровня теории (все частоты действительные).

Для каждого димера мы рассмотрели два возможных пути утраты устойчивости: 1) отрыв нитрогруппы (как в изолированном кластере CL-20); 2) разрыв межкластерных ковалентных связей. Во всех случаях энергетический барьер для разрыва межкластерной связи N–N или C–N для димеров D-I, D-II и D-III оказался ниже, чем для отрыва радикала NO₂ (~ 1 eV). Самое высокое значение барьера было получено для димера D-II (0.61 eV). Отсюда можно сделать вывод, что он является наиболее устойчивым не только термодинами-

чески (см. таблицу), но и кинетически. Кроме того, прослеживается зависимость кинетической устойчивости от типа межкластерной связи. Возможно, использование других „ковалентных мостиков“ позволит получить еще более устойчивые кластерные структуры.

Аналогичные расчеты были проведены и для тетрамера из кластеров CL-20 (рис. 3). В качестве связующего функционального элемента был выбран радикал C₂H₂. Энергия связи тетрамера в рамках подхода NTB составила 4.17 eV/atom. Высоты минимальных энергетических барьеров, препятствующих разрыву межкластерных связей C–C и C–N составили 1.02 и 0.63 eV соответственно.

4. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о принципиальной возможности формирования ковалентных связей между кластерами CL-20, что позволяет предположить существование трехмерных ковалентных кристаллов на их основе. На примере кластерных димеров и кластерного тетрамера продемонстрирована высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость структур из кластеров CL-20. Найденные нами высоты энергетических барьеров, препятствующих распаду димеров и тетрамера, позволяют оценить их времена жизни при различных температурах. Поскольку частотный фактор кластерной структуры слабо зависит от ее размеров [10,26], для оценки мы полагали его равным $A = 10^{17.7}$ s⁻¹. При комнатной температуре для тетрамера из кластеров CL-20 время жизни составляет ~ 100 ns, а при температуре кипения жидкого азота $\sim 10^{23}$ s. Следовательно, синтез (и исследование) макроскопических ковалентных структур на основе кластеров CL-20 при нормальных условиях затруднен и возможен лишь при криогенных температурах. Основным механизмом термического распада кластерных структур при этом являются не отрыв нитрогруппы или деформация углеродно-азотного каркаса (как в изолированном кластере CL-20), а разрыв межкластерных связей N–N или C–N связей. Возможно, подбор более удачных „ковалентных мостиков“ в дальнейшем позволит улучшить термокинетические характеристики этой системы. Мы надеемся, что настоящая работа будет способствовать проведению дальнейших экспериментальных и теоретических исследований физико-химических свойств кристаллических соединений на основе кластеров CL-20.

Авторы признательны Л.А. Опену за помощь в работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Саквич. Успехи химии **74**, 830 (2005).
- [2] Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б.П. Жукова. Янус-К, М. (2000). С. 127.

- [3] S. Okovytyu, Y. Kholod, M. Qasim, H. Fredrickson, J. Leszczynski. *J. Phys. Chem. A* **109**, 2964 (2005).
- [4] У.Р. Наир, Р. Сивабалан, Г.М. Гор, М. Гиза, Ш.Н. Астана, Х. Сингх. *Физика горения и взрыва* **41**, 3 (2005).
- [5] J. Xu, Y. Tian, Y. Liu, H. Zhang, Y. Shu, J. Sun. *J. Cryst. Growth* **354**, 13 (2012).
- [6] T.P. Russell, P.J. Miller, G.J. Piermarini, S. Block. *J. Phys. Chem.* **96**, 5509 (1992).
- [7] X.-J. Xu, W.-H. Zhu, H.-M. Xiao. *J. Phys. Chem. B* **111**, 2090 (2007).
- [8] P.E. Eaton, T.W. Cole, jr. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 962 (1964).
- [9] T. Yildirim, P.M. Gehring, D.A. Neumann, P.E. Eaton, T. Emrick. *Carbon* **36**, 809 (1998).
- [10] М.М. Маслов. *Хим. физика* **29**, 92 (2010).
- [11] B. Herrera, F. Valencia, A.H. Romero, M. Kiwi, R. Ramírez, A. Toro-Labbé. *J. Mol. Struct.: Theochem* **769**, 183 (2006).
- [12] P. Liu, H. Cui, G.W. Yang. *Cryst. Growth Design.* **8**, 581 (2008).
- [13] С.В. Козырев, В.В. Роткин. *ФТП* **27**, 1409 (1993).
- [14] H. Prinzbach, A. Weller, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorff. *Nature* **407**, 60 (2000).
- [15] Л.А. Опенов, И.В. Давыдов, А.И. Подливаев. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 418 (2007).
- [16] А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **50**, 954 (2008).
- [17] И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 447 (2008).
- [18] Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. *ФТТ* **45**, 954 (2003).
- [19] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [21] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [22] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [23] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994).
- [24] К.П. Катин, М.М. Маслов. *Хим. физика* **30**, 41 (2011).
- [25] М.М. Маслов, Д.А. Лобанов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **51**, 609 (2009).
- [26] М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов. *ФТТ* **53**, 2403 (2011).
- [27] А.И. Подливаев, К.П. Катин. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 54 (2010).
- [28] К.П. Катин, А.И. Подливаев. *ФТТ* **52**, 407 (2010).
- [29] X.-J. Han, Y. Wang, Z.-Z. Lin, W. Zhang, J. Zhuang, X.-J. Ning. *J. Chem. Phys.* **132**, 064 103 (2010).
- [30] M.M. Maslov, A.I. Podlivaev, L.A. Openov. *Phys. Lett. A* **373**, 1653 (2009).
- [31] X.-J. Xu, W.-H. Zhu, H.-M. Xiao. *J. Energ. Mater.* **27**, 247 (2009).
- [32] O. Isayev, L. Gorb, M. Qasim, J. Leszczynski. *J. Phys. Chem. B* **112**, 11 005 (2008).
- [33] N.H. Naik, G.M. Gore, B.R. Gandhe, A.K. Sikder. *J. Hazard. Mater.* **159**, 630 (2008).
- [34] R. Liu, Z. Zhou, Y. Yin, L. Yang, T. Zhang. *Thermochim. Acta* **537**, 13 (2012).