

УДК 532.78.3

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОК α - И β -МОДИФИКАЦИЙ ОКТОГЕНА

Р.М. АБРАМЯН, Д.А. БАДАЛЯН

Государственный инженерный университет Армении

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 16 декабря 2001 г.)

На ЭВМ по ранее составленной программе вычислены энергии решеток α - и β -модификаций октогена. Расчет проведен методом атом – атомных потенциалов. Для определения атомных координат использованы известные кристаллографические данные. Полученные результаты сопоставлены с экспериментом.

Теоретическое исследование потенциальной энергии взаимодействия частиц кристалла необходимо для понимания его стабильной структуры, фазовых переходов в веществе и основных термодинамических свойств кристалла.

Большинство органических веществ способны давать кристаллы разной структуры, причем, кристаллизуя вещество из разных растворителей, можно получить различные кристаллы, которые в нормальных условиях могут сосуществовать, хотя только один из них может иметь стабильную структуру в данных условиях, т.е. минимум свободной энергии. Для органических кристаллов переход в стабильное состояние связан с преодолением высоких барьеров. Самодиффузия в бездефектном молекулярном кристалле, построенном из крупных молекул, почти невозможна [1,2]. В этом отношении большой интерес представляет октоген, как вторичное взрывчатое вещество, которое существует в 4-х полиморфных формах [3,4]. Октоген, или 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазоциклооктан, называемый также циклотетраметилен-тетранитроамин и имеющий химическую формулу $C_4H_8N_8O_8$, является высокоплотным полинитросоединением с большой скоростью детонации. Октоген имеет большое прикладное значение, как компонент в ракетных топливах, а также как мощное взрывчатое вещество [5,6]. Это соединение представляет собой типичную физическую однокомпонентную систему, образованную 4-мя обратимо превращающимися кристаллическими модификациями, которые называются $\beta, \alpha, \gamma, \delta$ (рассматривая модификации

от низких температур последовательно к более высоким). При атмосферном давлении проявляются только превращения $\alpha \rightarrow \delta$, $\beta \rightarrow \delta$ и $\gamma \rightarrow \delta$ обычно при 175°С и выше. α -фаза может неопределенно долго существовать при комнатной температуре и атмосферном давлении [5].

Тот факт, что молекулы в органическом кристалле образуют плотные упаковки, показывает аддитивность энергии взаимодействия не только в отношении взаимодействия молекулы с молекулой, но и в отношении взаимодействия атома с атомом. Как показано в [2,7], электростатические энергии взаимодействия пренебрежимо малы по сравнению с теплотой сублимации для углеводородов и сравнительно невелики в случае молекул с достаточно большими дипольными моментами.

Современная квантовая химия в принципе позволяет теоретический расчет межмолекулярных сил. Для таких расчетов строились разные феноменологические теории. Одним из возможных подходов может служить модель атом-атомных потенциалов [1]. В этой модели Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие двух молекул в кристалле аппроксимируется суммой парных взаимодействий атомов одной молекулы с атомами другой. Изучены возможности применения этой модели для вычисления физических характеристик молекулярного кристалла [7-9]. В этой модели инкрементом взаимодействия является кривая атом-атом потенциала, и предполагается, что нет никакого различия между кривыми взаимодействия валентно не связанных "нейтральных" атомов, принадлежащих одной и той же или разным молекулам. Если потенциал взаимодействия валентно не связанных атомов записан в форме

$$U = -A \cdot r^{-6} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (1)$$

где r – расстояние между атомами, а A , B и ρ – постоянные, то энергия решетки кристалла выразится в виде суммы таких потенциалов по всем парам взаимодействующих атомов:

$$E = \frac{1}{2} \sum [-A \cdot r^{-6} + B \cdot \exp(-r/\rho)].$$

При вычислении энергии решеток органических молекулярных кристаллов используется [1] универсальная потенциальная функция для взаимодействий СС, СН и НН в некоторой приведенной координате z , где $z = r/r_0$ есть отношение расстояния между атомами к их равновесному расстоянию. Тогда (1) примет вид

$$U = U_{\frac{2}{3}} \cdot \frac{z^{-6} - \frac{6}{\alpha} \cdot e^{\alpha} \cdot e^{-\alpha z}}{11,4 - \frac{6}{\alpha} \cdot e^{\alpha/3}},$$

где $U_{2/3}$ – энергия взаимодействия атомов, находящихся на расстоянии $r = 2/3 \cdot r_0$, а $\alpha = r_0 / \rho$. В качестве равновесных расстояний приняты: C – C 3,8 Å; C – H 3,3 Å; H – H 2,8 Å. Приняв $U_{2/3}$ и α равными соответственно 3,5 ккал/моль и 13,6 Å, получим

$$U = -0,119 \cdot z^{-6} + 4,2 \cdot 10^4 \cdot e^{-13,6z} \quad (2)$$

Энергия решетки молекулярного кристалла, в котором нет водородных связей, в общем случае складывается из энергии Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия нейтральных молекул и энергии мультипольных взаимодействий:

$$U_{\text{реш}} = U_{\text{нейтр}} + U_{\text{мульт}}$$

В работах [8,10] показано, что дипольные и квадрупольные взаимодействия не дают существенного вклада в энергию решетки ромбических структур. Для молекулы с дипольным моментом порядка 4 Дебай наибольшее изменение энергии будет порядка – 2 ккал/моль, что для больших молекул составляет малую часть общей энергии решетки.

Расчет энергии решетки октогена β - и α -модификаций проводился нами с помощью кривой (2) для взаимодействия атомов углерода и водорода, а взаимодействия с участием атомов кислорода и азота рассчитывались по кривым, полученным в работах [2,10].

Для расчета использовались кристаллографические параметры решетки и координаты атомов для β - и α -модификаций октогена, определенные рентгеноструктурными и нейтронографическими исследованиями при комнатной температуре [3,4]. Расчет был проведен на ЭВМ с точностью порядка 0,1 ккал/моль. Энергия решетки β -модификации составила –22,8 ккал/моль, а α -модификации –11,0 ккал/моль. Этот результат также говорит в пользу того, что α -фаза, в отличие от β -фазы, при комнатной температуре находится в кинетически заторможенном метастабильном состоянии. Экспериментально определена теплота сублимации для β -фазы октогена, которая равна –40 ккал/моль [5]. Такое расхождение с расчетом могло получиться из-за того, что в расчете не учтены водородные связи, которые присутствуют в β - и α -фазах октогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И.Китайгородский. УФН, 127, 391 (1979).
2. А.И.Китайгородский. Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971.
3. H.H.Cady, A.C.Larson, D.T.Cramer. Acta Cryst., 16, 617 (1965).
4. S.Choi Chang. Acta Cryst., B 26, 1235 (1970).
5. Р.М.Абрамян. Канд. диссертация. Влияние внешних факторов равновесия, давления и температуры, а также излучения на фазовые состояния некоторых полинитросоединений. М., 1971.
6. Р.М.Абрамян. Изв. НАН Армении и ГИУА, сер. техн. наук, 44, 167 (2001).
7. У.Буркерт, Н.Эллинджер. Молекулярная механика. М., Мир, 1986.
8. А.И.Китайгородский, К.В.Мирская. Кристаллография, 10, 162 (1965).

9. Д.А.Бадалян, Р.М.Абрамян. Изв. НАН Армении, Физика, 32, 167; 229 (1997).
10. А.И.Китайгородский, К.В.Мирская, В.В.Научитель. Кристаллография, 14, 900 (1969).

ՕԿՏՈԳԵՆԻ α - ԵՎ β -ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆԵՐԻ ՑԱՆՑԵՐԻ ԷՆԵՐԳԻԱՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿԸ

Ռ.Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Դ.Հ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Նախապես կազմած ծրագրով ԷՀՄ-ի օգնությամբ հաշվված է օկտոգենի α - և β -մոդիֆիկացիաների բյուրեղային ցանցերի էներգիան: Հաշվարկներում կիրառված է ատոմ-ատոմային պոտենցիալների մեթոդը: Ատոմների կոորդինատները որոշելու համար օգտագործվել են հայտնի բյուրեղագիտական տվյալները: Ստացված արդյունքները համեմատված են փորձարարական տվյալների հետ:

LATTICE ENERGY CALCULATIONS FOR α - AND β -MODIFICATIONS OF OCTOGEN

R.M. ABRAHAMIAN, D.H. BADALYAN.

Lattice energies of α - and β -modifications of octogen are computed with use of the earlier compiled program. The calculation is carried out by the method of atom-atom potentials. The known crystallographic data are used to determine the atomic coordinates. The obtained results are compared with experimental data.