

هندسه، ساختار مولکولی و پیوند شیمیایی در ماده منفجره FOX-7

جمشید نجف پور^{۱*}، نرگس زهری^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی - واحد شهرری - دانشکده فنی مهندسی - گروه مهندسی شیمی نساجی

۲- تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۷/۱۱/۱۷، تاریخ پذیرش: ۸۸/۲/۲۷)

چکیده

۱- دی آمینو-۲،۲- دی نیترو اتیلین (FOX-7)، به عنوان یک ماده‌ی منفجره‌ی جدید با کارایی بالا و حساسیت پایین، اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. در این مطالعه هندسه‌ی مولکول به کمک روش‌های شیمی کوانتومی RHF و MP2 و نیز با تئوری DFT به روش B3LYP با الگوی مبنای aug-cc-pVDZ بهینه شده‌است. همچنین برای نخستین بار ساختار مولکول FOX-7 و نیز پیوندهای شیمیایی در مولکول با استفاده از تئوری کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) مورد بررسی قرار گرفته‌است. در این مطالعه وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی و رزونانس به واسطه‌ی گروه‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده اثبات شده‌است. اگرچه رزونانس به دلیل وجود گروه‌های الکترون گیرنده - دهنده و پیوند دوگانه از لحاظ کلاسیکی قابل پیش‌بینی می‌باشد، لیکن ساختارهای رزونانسی ارائه شده در این مقاله با توجه به نتایج محاسبات و پارامتر خروج از حالت بیضوی دانسیته‌ی الکترونی در نقطه BCP بدست آمده‌اند.

همچنین مدهای نرمال ارتعاشی مولکول که به روش تئوری محاسبه شده با داده‌های طیف IR تجربی مقایسه شده‌اند. اگرچه مدهای نرمال ارتعاشی محاسبه شده در این مطالعه در محیط گازی برای یک مولکول بدست آمده ولی نتایج بدست آمده با نتایج تجربی طیف IR ترکیب در حالت جامد تطابق خوبی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: FOX-7، QTAIM، ساختار مولکولی، مد نرمال ارتعاشی، نقطه بحرانی پیوند، رزونانس.

۱. مقدمه

و حساسیت پایین در میان مواد با دانسیته‌ی انرژی بالا می‌باشد [۱ و ۳]. این

ماده به عنوان یک ترکیب دهنده- کشنده‌ی اتن^۳ تعریف می‌شود، زیرا دارای

دو گروه دهنده الکترون (آمینو) در قسمت سر و دو گروه کشنده الکترون

سنتز ۱،۱- دی آمینو-۲،۲- دی نیترو اتیلین (FOX-7)، در سال ۱۹۹۸ برای

نخستین بار گزارش شده‌است [۱ و ۲]. FOX-7 ماده‌ی منفجره‌ای با کارایی بالا

۳- Push-Pull ethene compound

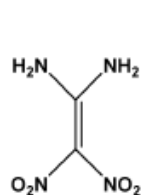
* E-mail: j.najafpour@gmail.com

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک

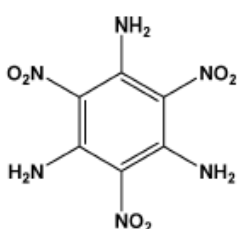
۲- کارشناس ارشد شیمی فیزیک

می‌شود [1]. برای مقایسه‌ی بهتر، فرمول مولکولی دو ماده مذکور در شکل (۱) ارائه شده‌است.

تعداد کمی خواص شیمیایی و فیزیکی در مورد FOX-7 در دسترس می‌باشد، با این حال برخی خواص شیمیایی FOX-7 شبیه TATB می‌باشد [۱]. برخی خواص محاسبه شده برای این مولکول در جدول (۱) گزارش شده‌است. مقادیر گرمای تشکیل، دانسیته‌ی کریستالی، گرمای دتونیشن، سرعت انفجار، فشار انفجار و ضربه‌ی ویژه‌ی نسبی با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی، مکانیک مولکولی و مونت کارلو^۲ برای FOX-7 محاسبه شده، که در محاسبه‌ی گرمای تشکیل از روش G2 استفاده شده‌است [۷].



(ب)



(الف)

شکل ۱- الف TATB ب FOX-7

جدول ۱- ارائه‌ی برخی داده‌های محاسباتی برای FOX-7 [۷]

فرمول بسته	C ₂ H ₄ N ₄ O ₄
وزن مولکولی	۱۴۸٫۰۸
موازنه‌ی اکسیژن	۰٫۰۰
گرمای تشکیل (kJ/mol)	۱۳۳٫۸۹
دانسیته (g/cm ³)	۱٫۹۴
گرمای دتونیشن (kJ/g)	۵٫۳۷۹
سرعت دتونیشن (km/s)	۸٫۹۳
فشار دتونیشن (GPa)	۳۷٫۰۸
ضربه‌ی ویژه‌ی نسبی	۰٫۹۹۲

(نیترو) در قسمت دم اتن است [۲ و ۳]. طول پیوند کربن-کربن اتیلن ۱٫۴۵ Å است که مابین طول پیوند یگانه (۱٫۵۴ Å) و پیوند دوگانه (۱٫۳۴ Å) است و از این رو درجه‌ی پیوند اتیلن در FOX-7 برابر ۱٫۵ است [۴]. به دلیل حساسیت پایین FOX-7، این ماده به عنوان جایگزین مناسب مواد منفجره‌ی مرسوم در مهمات غیر حساس مطرح می‌باشد. به عنوان مثال نتیجه‌ی آزمون حساسیت به ضربه‌ی آن با استفاده از دستگاه Droppammer (BAM) مقدار ۶۳-۷۹ cm است و نتیجه‌ی آزمون حساسیت به اصطکاک، عدم نمایش هیچ واکنشی در بالاتر از ۳۴۰ نیوتن است [۵].

در مقایسه با دیگر مواد منفجره شامل C-H-N-O، این مولکول کوچک، پراثری و نسبتاً متقارن است. ساختار کریستالی FOX-7 جامد نیز ساده بوده و شامل یک سلول واحد کریستالی کوچک حاوی چهار مولکول می‌باشد. این خصوصیات، FOX-7 را برای مطالعات تئوری بسیار جذاب کرده‌است، به ویژه در مواردی که قرار است این ماده به عنوان یک مدل آغازش و رشد برای واکنش دتونیشن در مواد پراثری جامد مورد بررسی قرار گیرد. بررسی تجزیه‌ی شیمیایی FOX-7 در مقیاس مولکولی نقطه‌ی شروعی برای مطالعه‌ی تئوری آغازش آن می‌باشد. بدین منظور محاسبات شیمی کوانتومی ab initio مناسب‌ترین روش را برای شناخت خواص شیمیایی و فیزیکی آن در غیاب داده‌های تجربی فراهم می‌نماید [۱]. در همین راستا دورست^۱ به روش B3LYP/aug-cc-pVDZ ساختار و انرژی FOX-7 و ایزومرهای آن را محاسبه نموده‌است [۱]. در مطالعه‌ی دیگری پولیتزر^۲ همین محاسبات را به روش B3P86/6-31+G** انجام داده‌است که نتایج دو گزارش به هم نزدیک است [۶].

بر اساس مشاهدات تجزیه‌ی تری آمینو تری تیترو بنزن (TATB) و نیتروآنیلین‌های مشابه، هنگامی که به طریق حرارتی و یا مکانیکی مورد اثر قرار می‌گیرند، سه مکانیسم آغازش احتمالی برای FOX-7 توسط دورست بررسی شده که عبارتند از: ۱- انتقال هیدروژن درون مولکولی یا بین مولکولی، ۲- ایزومریزاسیون نیترو-نیتريت، ۳- شکست پیوند C-NO₂. این مطالعات نشان می‌دهند که شبیه TATB نوع تجزیه‌ی شیمیایی که می‌تواند در FOX-7 روی دهد، بستگی به نوع تحریک خارجی دارد که موجب آغازش

۳- Monte Carlo Methods

۱- Dorsett

۲- Politzer

اعمال نشده است. برای مشخص شدن نقاط ایستا، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح تئوری ذکر شده انجام شده‌اند (حالت کمینه بدون فرکانس موهومی است در حالی که حالت گذار دارای یک فرکانس موهومی می‌باشد). نرم‌افزارهای Spartan'06 و GAMESS از دسته نرم‌افزارهای شیمی محاسباتی اوربیتال مولکولی ab initio می‌باشند که برای بهینه نمودن هندسه مولکول و تعیین خواص مولکولی به کار می‌روند.

همچنین برای مطالعه ساختار و پیوند در مولکول FOX-7، در این مقاله از نرم افزار AIM2000 [۱۲] استفاده شده است. نرم‌افزار AIM2000 نرم‌افزاری در زمینه تئوری کوانتومی اتم در مولکول بوده که برای تحلیل توابع موج و تعیین خواص پیوند و ساختار مولکول به کار می‌رود.

۳. هندسه، ساختار و پیوند شیمیایی

مفهوم هندسه و ساختار مولکولی در بیشتر منابع به جای یکدیگر به کار رفته‌اند. اساساً مفهوم هندسه^۲ و ساختار^۳ مولکولی از یکدیگر تفاوت دارند. در هندسه مولکولی موقعیت اتم‌ها نسبت به یکدیگر مشخص می‌شوند که در آن‌ها می‌توان فاصله اتم‌ها و زوایای بین موقعیت اتم‌ها را با توجه به مختصات سه بعدی هسته‌ها مشخص نمود. در حالیکه در ساختار و یا ساختمان مکانیک کوانتومی مولکول، با بررسی توزیع دانسیته الکترونی به کمک تئوری مکانیک کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) برهم‌کنش بین اتم‌ها قابل بررسی می‌گردد [۱۳].

از آنجایی که وجود نقاط بحرانی پیوند (BCP) نشان‌دهنده وجود پیوند شیمیایی بین هر جفت از هسته‌ها می‌باشد، لذا طبقه‌بندی انواع پیوند شیمیایی با توجه به خواص ریاضی این نقطه‌ی خاص انجام می‌گیرد. نقاط بحرانی پیوند با داشتن حداقل $\rho(r)$ در مسیری که با حداکثر دانسیته الکترونی، دو هسته به یکدیگر متصل می‌شوند، مشخص می‌شوند. به‌طور کلی مقدار ρ_b ، $\nabla^2 \rho_b$ (لاپلاسیان)، H_b و \mathcal{E} مختصات ریاضی اساسی هر BCP هستند. ρ_b مقدار دانسیته‌ی بار الکترونی در نقطه‌ی BCP، $\nabla^2 \rho_b$ مقدار لاپلاسیان دانسیته‌ی بار الکترونی در نقطه BCP، H_b دانسیته انرژی کل (مجموع G_b دانسیته انرژی سینتیک و V_b دانسیته انرژی پتانسیل الکترونی) و \mathcal{E} مقدار خروج از حالت بیضوی^۴ دانسیته‌ی بار الکترونی در نقطه BCP را نشان می‌دهد [۱۳]. ماتریس هسیان^۵ لاپلاسیان دانسیته‌ی بار

در مطالعه دیگری دانسیته الکترونی تجربی FOX-7 با استفاده از روش تفرق تک کریستالی بررسی شده‌است. سپس این نتایج با نتایج حاصل از محاسبه‌ی مدل چند قطبی بر اساس B3LYP/6-31+G(d,p) مقایسه گردیده‌است. همچنین پیوند شیمیایی و آنالیز توپولوژیکی مولکول و اطلاعاتی در مورد پیوندهایی که به نظر می‌رسد در تجزیه‌ی مولکول نقش کلیدی بازی می‌کنند، در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند و محاسبات هارتری-فاک^۱ برای تشریح تأثیر میدان کریستالی بر توزیع دانسیته الکترونی انجام شده‌است [۸].

یکی از مواردی که در مولکول FOX-7 مورد توجه قرار گرفته پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌باشد. نزدیک بودن هیدروژن‌های گروه آمین به اکسیژن گروه نیترو می‌تواند منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی در مولکول و در نتیجه باعث پایداری مولکول گردد. مشخص شده که حضور گروه‌های آمین در مولکول‌های نیتروآروماتیک منجر به غیر حساس شدن آن‌ها نسبت به آغازش با شوک و یا ضربه می‌گردد. به عنوان مثال TATB از تری‌نیتروبنزن که شامل گروه‌های آمین نمی‌باشد، پایدارتر است [۱].

همچنین وجود الکترون‌های نامستقر کشنده- دهنده در مطالعه تئوری توسط پولیتزر و همکارانش تأیید شده‌است [۶]. در این مطالعه نتیجه‌گیری شده که تأثیر رزونانس بر پایداری FOX-7 بیشتر از پیوند هیدروژنی می‌باشد. در این مقاله ضمن توجه به ساختار و پیوندهای شیمیایی مولکول FOX-7، پیوند هیدروژنی و شکل‌های رزونانسی مولکول که باعث پایداری آن می‌گردند با استفاده از تئوری کوانتومی اتم در مولکول به‌طور دقیق مورد مطالعه قرار گرفته‌است.

۲. روش محاسبه

در این مقاله هندسه مولکول FOX-7 با نرم افزار Spartan'06 [۹] تهیه شده است. محاسبه برای بهینه نمودن هندسه مولکول با روش شیمی کوانتومی RHF و با نرم افزار WinGAMESS [۱۰] انجام شده و برای محاسبه با روش شیمی کوانتومی MP2 (تئوری اختلال درجه دوم Møller-Plesset) و نیز با تئوری DFT با روش B3LYP از نرم افزار PC GAMESS 7.1.5 [۱۱-۱۰] استفاده شده‌است. برای انجام محاسبات از الگوی مبنای aug-cc-pVDZ استفاده شده‌است. در انجام محاسبات شرایط محدود کننده ساختاری

۲- Geometry
۳- Structure
۴- Ellipticity
۵- Hessian

۱- Hartree-Fock

پیوند واندروالسی: این نوع پیوند با $\nabla^2 \rho_b > 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-3} a.u. به همراه بار الکتریکی بسیار اندک در داخل محوطه هر اتم مشخص می‌شود.

۴. تجزیه و تحلیل نتایج

هندسه مولکول به دست آمده در این تحقیق که در سطح محاسباتی MP2/aug-cc-pVDZ بهینه شده، در شکل (۲) نشان داده شده است. در این محاسبات پیش‌بینی شده که مولکول تقریباً مسطح بوده و زاویه‌ی دو وجهی محور C=C که با چرخش گروه‌های آمین و نیترو جفت شده، برابر ۱۵ درجه می‌باشد. در این حالت طول پیوندها و زوایای پیوند در سطح محاسباتی ذکر شده، در مقایسه با نتایج تجربی [۱۵] برای FOX-7 جامد در جدول (۲) لیست شده است.

در این تحقیق مجموعه‌ی کامل نقاط بحرانی دانسیته الکترونی (که $\nabla \rho = 0$) و مشخصات ریاضی آن برای ترکیب FOX-7 که به روش RHF، B3LYP و MP2 با الگوی مبنای aug-cc-pVDZ بهینه شده، به دست آمده است (جدول (۳)). بر اساس این مشخصات ریاضی، خواص پیوند در مولکول FOX-7 قابل تحلیل می‌باشد.

از مقایسه هندسه مولکولی بهینه شده به روش ab initio با گراف مولکولی حاصله از QTAIM (شکل (۲)) مشخص می‌شود که علاوه بر پیوندهایی که به‌طور معمول بر اساس هندسه مولکول و فاصله اتم‌ها در دیدگاه کلاسیکی مشخص است، برهم‌کنش‌های دیگری نیز وجود دارند. مثلاً بین O(s) (اتم اکسیژن پیوند جانبی N-O در گروه نیترو) و H(s) (اتم هیدروژن پیوند جانبی N-H در گروه آمین) و نیز بین O(t) (اتم اکسیژن پیوند انتهایی N-O در گروه نیترو که تقریباً موازی با محور C=C می‌باشد) یک گروه نیترو با O(t) گروه نیترو دیگر نقاط بحرانی پیوند دیده شده است. نقطه بحرانی پیوند بین O(s) و H(s) به دلیل وجود پیوند هیدروژنی می‌باشد. حال آن‌که برهم‌کنش بین O(t) یک گروه نیترو با O(t) گروه نیترو دیگر بر اساس دیدگاه کلاسیکی پیوند قابل توجه نمی‌باشد.

نتایج به دست آمده به روش RHF و B3LYP کاملاً بر هم منطبق می‌باشند، لذا در یک جدول گزارش شده‌اند. نتایج به دست آمده به روش MP2 نیز با نتایج RHF و B3LYP مطابقت خوبی دارند. به غیر از برهم‌کنش‌های O(s)-H(s) و O(t)-O(t) مابقی پیوندها با $\nabla^2 \rho_b < 0$ و $H_b < 0$ دارای پیوند اشتراکی بوده و چون ρ_b در آن‌ها در حد 10^{-1} a.u. می‌باشند، لذا نوع پیوند در آن‌ها از نوع پیوند اشتراکی کووالانسی می‌باشد.

الکترونی، $\nabla^2 \rho_b$ ، دارای مقادیر ویژه λ_1 ، λ_2 و λ_3 می‌باشد که به آن‌ها تقعر^۱ نیز می‌گویند. به‌طور قرارداد همواره $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ است.

\mathcal{E} به صورت $1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)$ تعریف می‌شود و مقدار آن بین صفر تا بی‌نهایت

تغییر می‌کند. \mathcal{E} برای پیوندهای استوانه‌ای که به عنوان مثال در مولکول‌های دو اتمی وجود دارند، برابر صفر است. این امر نشان می‌دهد که سطح مقطع ابر الکترونی در نقطه BCP به شکل دایره‌ای است.

به طور کلی بر اساس علامت $\nabla^2 \rho_b$ و H_b پیوندهای شیمیایی در غالب تئوری AIM یا به عبارت دقیقتر QTAIM به دو دسته بزرگ تقسیم می‌شوند:

الف) برهم‌کنش اشتراکی^۲ که با $\nabla^2 \rho_b < 0$ مشخص می‌شود و نشان می‌دهد بار الکترونی بیشتر در بین محوطه‌های اتمی متمرکز است. این نوع پیوند با $H_b < 0$ نیز مشخص می‌شود.

ب) برهم‌کنش پوسته بسته^۳ که با $\nabla^2 \rho_b > 0$ مشخص می‌شوند که نشان می‌دهد بار الکترونی بیشتر در محوطه‌های اتمی متمرکز است تا در بین اتم‌ها. این نوع پیوند با $H_b > 0$ نیز مشخص می‌شود.

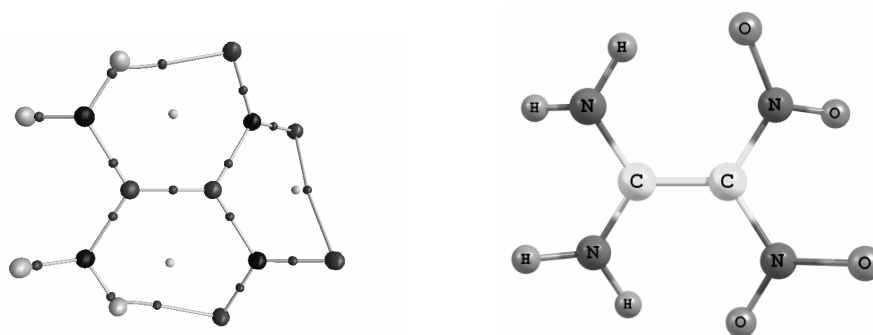
گرچه بر اساس مفاهیم شیمی کلاسیکی هر یک از شاخه‌های اصلی نام برده شده خود به زیر شاخه‌های دیگر تقسیم می‌شوند، اما موارد بسیار زیادی گزارش شده‌اند که در چنین تقسیم بندی قرار نمی‌گیرد [۱۴]. لذا تقسیم‌بندی فوق بر طبق ایده‌های کلاسیکی رد شده است. بنابراین اساس درک و تقسیم بندی پیوند شیمیایی در QTAIM به‌طور کل با مفاهیم کلاسیکی تفاوت بسیار دارد. هر چند به‌نظر می‌رسد، در بسیاری از موارد هم تطابق مناسبی بین آن‌ها وجود دارد. بدون در نظر گرفتن مطالب فوق می‌توان تقسیم‌بندی زیر را به‌کار گرفت.

پیوند اشتراکی خالص^۴: این نوع پیوند با $\nabla^2 \rho_b < 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-1} a.u. به همراه بار الکتریکی مساوی صفر هر اتم مشخص می‌شود.

پیوند اشتراکی قطبی^۵: این نوع پیوند با $\nabla^2 \rho_b < 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-1} a.u. به همراه بار الکتریکی نامساوی هر اتم مشخص می‌شود.

پیوند یونی: این نوع پیوند با $\nabla^2 \rho_b > 0$ و مقدار ρ_b در حدود 10^{-2} a.u. به همراه تفاوت زیاد بار الکتریکی هر اتم مشخص می‌شود.

- ۱-curvature
- ۲- shared interaction
- ۳-closed shell
- ۴- pure covalent bond
- ۵- polar covalent bond



شکل ۲- هندسه‌ی بهینه شده‌ی FOX-7 در سطح محاسبات MP2/aug-cc-pVDZ (راست) و گراف مولکولی در قالب QTAIM (چپ)، در گراف مولکولی خطوط نشان دهنده مسیرهای پیوند (BPs)؛ نقاط واقع در مسیر پیوند، نقاط بحرانی پیوند (BCPs) و نقاط واقع در حلقه، نقاط بحرانی حلقه (RCPs) می‌باشند.

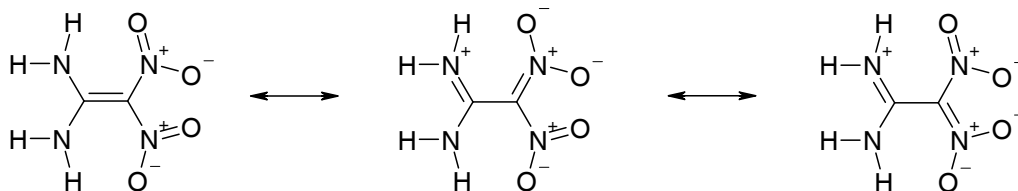
جدول ۲- مشخصات هندسه مولکول FOX-7 در سطح محاسبات MP2/aug-cc-pVDZ در مقایسه با نتایج تجربی.

پارامتر	تجربی [۱۵]	محاسبه‌ای	پارامتر	تجربی [۱۵]	محاسبه‌ای
C=C	۱,۴۵۶	۱/۴۰۹	N-H(t)	۰,۸۸, ۰,۸۷	۱,۰۱۳
C-NH _r	۱,۳۱۹, ۱,۳۲۵	۱/۳۵۸	N-H(s)	۰,۸۴	۱,۰۱۸
C-NO _r	۱,۳۹۹, ۱,۴۲۶	۱/۴۳۶	N-O(t)	۱,۲۵۲, ۱,۲۴۲	۱,۲۳۸
O(s)-H(s)	۱,۹۷, ۲,۰۳	۱/۸۴۹	N-O(s)	۱,۲۴۹, ۱,۲۴۲	۱,۲۵۵
∠H _r N-C-NH _r	۱۱۸,۴	۱۱۶/۲	∠O-N-O	۱۲۰,۹, ۱۲۱,۰	۱۲۳/۶
∠O _r N-C-NO _r	۱۱۶,۳	۱۱۵/۹	∠H(t)-N-C	۱۲۱,۰, ۱۲۱,۱	۱۱۷/۶
∠H _r N-C=C	۱۲۰,۷, ۱۲۰,۸	۱۲۱/۹	∠H(s)-N-C	۱۱۹,۸, ۱۲۱,۹	۱۱۶/۱
∠O _r N-C=C	۱۱۹,۸, ۱۲۳,۹	۱۲۲/۱	∠O(s)-N-C	۱۱۸,۶, ۱۱۸,۹	۱۱۸,۰
∠H-N-H	۱۱۸,۳, ۱۱۸,۱	۱۱۹,۸	∠O(t)-N-C	۱۲۰,۱, ۱۲۰,۴	۱۱۸,۳
∠H _r N-C=C-NO _r	۱۷۲,۹, ۱۷۷,۸	۱۶۴,۷	-	-	-
∠H(t)-N-C-C	-۱۷۸,۳, -۱۷۹,۶	-۱۵۴,۴	∠O(t)-N-C-C	۱۷۱,۰, ۱۴۳,۶	۱۵۰,۷
∠H(s)-N-C-C	۰,۵, ۱۰,۱	۲,۶	∠O(s)-N-C-C	-۵,۸, -۳۴,۳	-۲۷,۰

می‌باشد. از این رو این فرکانس ارتعاشی می‌تواند در دمای اتاق روی داده و مانع از برهم‌کنش O(t)-O(t) گردد. همانطور که در جدول شماره (۳) نیز ملاحظه می‌شود در این مورد دانسیته انرژی کل (H_t) به طور تقریبی نزدیک به صفر است.

استوانه‌ای نبودن پیوند با توجه به مقدار \mathcal{E} در شکل‌های رزونانسی که نشان دهنده وجود پیوند دوگانه می‌باشد، تأیید می‌شود. در پیوندهای سه‌گانه و یک‌گانه \mathcal{E} تقریباً نزدیک به صفر می‌باشد در حالیکه در پیوندهای دوگانه این عدد بزرگتر می‌شود.

برهم‌کنش‌های O(t)-O(t) و O(s)-H(s) با $\nabla^2\rho_b > 0$ و $H_b > 0$ دارای مشخصات پیوندی پوسته بسته بوده و چون ρ_b آن‌ها در حد 10^{-2} a.u. می‌باشند، لذا نوع برهم‌کنش در آن‌ها از نوع پوسته بسته یونی است. در دیدگاه کلاسیکی برهم‌کنش O(s)-H(s) به صورت پیوند هیدروژنی شناخته می‌شود، لیکن برهم‌کنش O(t)-O(t) در دیدگاه کلاسیکی قابل توجیه نمی‌باشد. مقادیر مدهای نرمال ارتعاشی O(t)-O(t) ضمن خمش $\text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ در سطوح B3LYP, RHF و MP2 به ترتیب ۳۱۳/۶, ۲۹۳/۲ و $264/4 \text{ cm}^{-1}$



جدول ۳- خواص پیوند FOX-7 به روش B3LYP, RHF و MP2 با الگوی مبنای aug-cc-pVDZ

B3LYP و RHF									نوع پیوند
H _b	V _b	G _b	K _b	ε	$\frac{1}{4}\nabla^2\rho_b$	ρ _b	BL		
-۰٫۲۵۲	-۰٫۳۴۰	۰٫۰۸۸	۰٫۲۵۲	۰٫۳۵۳	-۰٫۱۶۵	۰٫۲۸۷	۱٫۴۱۳	C=C	
-۰٫۴۹۴	-۰٫۶۹۳	۰٫۱۹۹	۰٫۴۹۴	۰٫۱۵۱	-۰٫۲۹۴	۰٫۳۳۹	۱٫۳۳۴	C-NH _r	
-۰٫۳۴۷	-۰٫۵۱۱	۰٫۱۶۵	۰٫۳۴۷	۰٫۴۴۴	-۰٫۱۸۱	۰٫۲۷۹	۱٫۴۲۷	C-NO _r	
۰٫۰۰۱	-۰٫۰۳۳	۰٫۰۳۵	-۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۸	۰٫۰۳۶	۰٫۰۴۰	۱٫۸۸۱	O(s)-H(s)	
-۰٫۴۳۶	-۰٫۴۸۵	۰٫۴۸۳	۰٫۴۳۶	۰٫۰۰۴	-۰٫۳۸۸	۰٫۳۳۸	۰٫۹۹۳	N-H(t)	
-۰٫۴۳۴	-۰٫۴۷۹	۰٫۰۴۵	۰٫۴۳۴	۰٫۰۲۷	-۰٫۳۸۹	۰٫۳۲۶	۰٫۹۹۶	N-H(s)	
-۰٫۶۵۰	-۱٫۰۳۵	۰٫۲۸۵	۰٫۶۵۰	۰٫۱۰۶	-۰٫۳۶۶	۰٫۵۰۴	۱٫۱۸۳	N-O(t)	
-۰٫۵۶۴	-۰٫۹۰۰	۰٫۳۳۶	۰٫۵۶۴	۰٫۱۰۹	-۰٫۲۲۸	۰٫۴۶۵	۱٫۲۱۲	N-O(s)	
۰٫۰۰۱	-۰٫۰۱۷	۰٫۰۱۷	-۰٫۰۰۱	۰٫۱۱۳	۰٫۰۱۸	۰٫۰۱۹	۲٫۵۹۷	O(t)-O(t)	
MP2									نوع پیوند
H _b	V _b	G _b	K _b	ε	$\frac{1}{4}\nabla^2\rho_b$	ρ _b	BL		
-۰٫۲۷۵	-۰٫۳۸۰	۰٫۱۰۴	۰٫۲۷۵	۰٫۳۹۶	-۰٫۱۷۱	۰٫۲۹۵	۱٫۴۰۹	C=C	
-۰٫۴۸۱	-۰٫۶۸۳	۰٫۲۰۲	۰٫۴۸۱	۰٫۱۴۳	-۰٫۲۷۸	۰٫۳۲۵	۱٫۳۵۸	C-NH _r	
-۰٫۳۵۱	-۰٫۵۲۰	۰٫۱۶۹	۰٫۳۵۱	۰٫۳۸۷	-۰٫۱۸۲	۰٫۲۷۶	۱٫۴۳۶	C-NO _r	
-۰٫۰۰۰۱	-۰٫۰۳۱	۰٫۰۳۱	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۱۴	۰٫۰۳۱	۰٫۰۳۶	۱٫۸۴۹	O(s)-H(s)	
-۰٫۴۳۳	-۰٫۴۸۸	۰٫۰۵۵	۰٫۴۳۳	۰٫۰۴۲	-۰٫۳۷۸	۰٫۳۲۹	۱٫۰۱۳	N-H(t)	
-۰٫۴۳۷	-۰٫۴۸۹	۰٫۰۵۲	۰٫۴۳۷	۰٫۰۲۷	-۰٫۳۸۶	۰٫۳۲۳	۱٫۰۱۸	N-H(s)	
-۰٫۶۱۴	-۱٫۰۰۱	۰٫۲۸۷	۰٫۶۱۴	۰٫۱۱۵	-۰٫۲۲۷	۰٫۴۷۷	۱٫۲۳۸	N-O(t)	
-۰٫۵۷۳	-۰٫۹۳۲	۰٫۳۵۹	۰٫۵۷۳	۰٫۱۲۵	-۰٫۲۱۴	۰٫۴۵۷	۱٫۲۵۵	N-O(s)	
۰٫۰۰۰	-۰٫۰۱۸	۰٫۰۱۸	۰٫۰۰۰	۰٫۴۴۶	۰٫۰۱۸	۰٫۰۱۹	۲٫۶۴۵	O(t)-O(t)	

تمامی اطلاعات بر حسب واحد اتمی (au) بوده به غیر از طول پیوند (BL) که بر حسب Å می باشد. (t) پیوند انتهایی (پیوند تقریباً موازی با محور C=C) و (s) پیوند جانبی می باشد.

آمده است. از این رو وجود شکل‌های رزونانسی در FOX-7 تأیید می‌شود. در این حالت چون یکی از شکل‌های رزونانسی دارای پیوند دوگانه C=C می‌باشد، لذا این نتیجه با درجه‌ی پیوند ۱٫۵ برای اتیلن در FOX-7 مطابقت دارد [۴].

مدهای نرمال ارتعاشی محاسبه شده در این تحقیق برای مولکول FOX-7 به روش‌های B3LYP, RHF و MP2 و با الگوی مبنای aug-cc-pVDZ در جدول (۴) آورده شده‌اند.

دلیل بلندتر بودن پیوند N-O(t) نسبت به N-O(s) می‌تواند به واسطه‌ی وجود پیوند هیدروژنی بین O(s)-H(s) باشد که با وجود BCP با $\nabla^2\rho_b > 0$ نیز تأیید می‌شود. وجود پیوند هیدروژنی با کمی بلندتر بودن پیوند N-H(s) نسبت به N-H(t) نیز تأیید می‌گردد. با وجود شکل‌های رزونانسی وجود پیوند هیدروژنی تشدید می‌گردد. طول پیوند C-NO_r در نیترومتان برابر ۱٫۴۹ Å با روش MP2/6-31D(d,p) پیش‌بینی شده است [۱۶]. در حالی که همین طول پیوند در FOX-7 مقدار کمتری نسبت به پیوند مشابه در نیترومتان به دست

جدول ۴- فرکانس مدهای نرمال ارتعاشی FOX-7 (برحسب عدد موجی (cm^{-1}))

تجربی [۱۷]	فرکانس			مد ارتعاشی
	MP2	B3LYP	RHF	
-	۵۴	۶۰	۴۶	C=C stretch + NO ₂ scissor
-	۱۰۵	۹۱	۸۸	NH ₂ -C-NH ₂ rock + N-H(t) stretch
-	۱۳۱	۱۱۳	۱۱۱	NH ₂ -C-NH ₂ rock + N-H(t) stretch
-	۱۸۸	۲۱۲	۲۰۶	C=C stretch + N-H(t) stretch
-	۲۶۸	۲۹۳	۲۴۰	N-H(t) stretch
-	۳۰۶	۳۰۱	۳۱۴	C-N stretch + N-H(t) stretch
-	۳۵۷	۳۳۶	۳۴۴	C-N stretch
-	۳۷۷	۳۸۲	۳۷۴	N-H(t) stretch
-	۳۹۴	۴۰۱	۴۲۰	N-H(t) stretch
-	۴۵۱	۴۴۱	۴۸۹	NH ₂ torsion + N-H stretch
-	۴۷۲	۴۶۴	۵۰۰	C=C stretch + NO ₂ -C-NO ₂ scissor
۴۵۷	۴۷۹	۴۶۹	۵۷۷	C=C torsion
۵۲۸	۵۸۸	۶۰۵	۵۹۶	C-NH ₂ torsion + C-N stretch
۶۰۳	۶۰۵	۶۳۷	۶۷۷	N-H(s) stretch + NH(s) rock
۶۲۱	۶۶۲	۶۹۷	۷۲۷	C=C stretch + NH ₂ -C-NH ₂ scissor
۶۷۲	۶۹۵	۷۴۹	۷۷۰	NO ₂ -C-NO ₂ rock + N-O stretch
۷۲۴	۷۳۲	۷۵۱	۸۶۲	N-H(s) stretch + NH(s) rock
۷۴۱	۷۴۱	۷۷۱	۸۷۲	C=C stretch + NO ₂ -C-NO ₂ scissor
۷۷۶	۷۹۳	۸۰۶	۹۰۹	NO ₂ -C-NO ₂ scissor + N-O stretch
۸۵۳	۸۵۹	۸۶۸	۹۸۰	N-O(s) stretch + N-O(t) oop rock
۱۰۱۷	۱۰۷۵	۱۰۶۸	۱۱۵۷	C-NH ₂ torsion + N-H(s) stretch
-	۱۰۹۷	۱۰۸۲	۱۱۶۳	C-NH ₂ torsion + N-H(s) stretch
۱۱۳۸	۱۱۶۳	۱۱۴۵	۱۲۶۲	NH ₂ -C-NH ₂ bend
۱۱۶۴	۱۲۳۳	۱۲۱۵	۱۳۱۵	C-NH ₂ torsion + C-NO ₂ stretch
۱۲۰۷	۱۳۳۴	۱۲۶۶	۱۴۸۰	C-NO ₂ bend
۱۳۴۵	۱۳۸۸	۱۳۳۵	۱۵۲۹	C-NO ₂ bend + N-H(t) oop rock
۱۳۹۷	۱۴۹۰	۱۴۵۶	۱۶۰۵	N-H(s) stretch + NH ₂ -C-NH ₂ bend
۱۴۷۴	۱۵۴۴	۱۵۱۸	۱۶۸۸	C-NH ₂ stretch + N-H oop rock
۱۵۰۰	۱۶۲۳	۱۵۶۲	۱۷۵۲	N-H(s) stretch + C-NH ₂ bend
۱۵۱۷	۱۶۶۰	۱۵۹۵	۱۷۶۵	C-N stretch + NO ₂ stretch
۱۶۰۳	۱۶۹۰	۱۶۲۴	۱۷۷۴	NH ₂ -C-NH ₂ bend + C-NH ₂ bend
۱۶۲۹	۱۷۱۱	۱۶۳۳	۱۸۳۴	C-NH ₂ bend
۳۳۰۲	۳۴۸۵	۳۴۳۰	۳۷۹۳	C-NH ₂ bend + C-NH ₂ rock
۳۳۲۸	۳۴۹۴	۳۴۴۵	۳۸۰۵	C-NH ₂ bend + C-NH ₂ rock
۳۴۱۴	۳۶۶۹	۳۶۵۷	۳۹۵۰	N-H(t) rock
۳۴۴۸	۳۶۷۰	۳۶۵۹	۳۹۵۴	N-H(t) rock

در این حالت باید توجه نمود چون کاهش کوچکی در فرکانس‌های ارتعاشی در حالت مایع و جامد در مقایسه با حالت گاز رخ می‌دهد [۱۸] لذا انرژی مدهای ارتعاشی به‌واسطه پیوند هیدروژنی بین مولکولی در حالت مایع و جامد به انرژی‌های پایین‌تر جا به جا می‌شود.

نتایج به‌دست آمده با روش B3LYP در مرجع [۱] نیز گزارش شده که با نتایج به‌دست آمده در این مقاله تطابق بالایی دارد. مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج به‌دست‌آمده از روش‌های محاسباتی ذکر شده و نتایج حاصل از طیف IR تجربی در حالت جامد [۱۷] تطابق خوبی نشان می‌دهد.

- [3]. Crawford, M.J.; Evers, J.; Göbel, M.; Klapötke, T.M.; Mayer, P.; Oehlinger, G. and Welch, J.M., " γ -FOX-7: Structure of a High Energy Density Material Immediately Prior to Decomposition", *Propellants, Explos., Pyrotech.* 32, 478-495 (2007).
- [4]. Kempa, P.B. and Herrmann, M., "Temperature Resolved X-ray Diffraction for the Investigation of the Phase Transitions of FOX-7", *Part. Part. Syst. Charact.* 22, 418-422 (2005).
- [5]. Karlsson, S.; Östmark, H.; Eldsater, C.; Carlsson, T.; Bergman, H.; Wallin, S. and Pettersson, A., "Detonation and Sensitivity Properties of FOX-7 and Formulations Containing FOX-7", FOI, Swedish Defence Research Agency, SE-147 25 Tumba, SWEDEN, Revised: 8/ 5/ 2002.
- [6]. Politzer, P.; Concha, M.; Grice, M.; Murray, J.; Lane, P. and Habibollahzadeh, D., "Computational investigation of the structures and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene", *J. Mol. Struct. (Theochem)* 452, 75-83 (1998).
- [7]. Chaoyang, Z.; Yuanjie, S.; Xiaodong, Z.; Haishan, D. and Xinfeng, W., "Computational investigation on HEDM of azoic and azoxy derivatives of DAF, FOX-7, TATB, ANPZ and LLM-105", *J. Mol. Struct. (Theochem)* 728, 129-134 (2005).
- [8]. Meents, A.; Dittrich, B.; Johnas, S.K.J.; Thomec, V. and Weckerta, E.F., "Charge-density studies of energetic materials: CL-20 and FOX-7", *Acta Cryst.* B64, 42-49 (2008).
- [9]. Spartan'06. Deppmeier, B.J.; Driessen, A.J.; Hehre, T.S.; Hehre, W.J.; Johnson, J.A.; Klunzinger, P.E.; Leonard, J.M.; Ohlinger, W.S.; Pham, I.N. Pietro, W.J. and Jianguo, Yu., "Wavefunction", Inc., Irvine, CA (2006).
- [10]. Schmidt, M.W.; Baldrige, K.K.; Boatz, J.A.; Elbert, S.T.; Gordon, M.S.; Jensen, J.H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K.A.; Su, S.J.; Windus, T.L.; together with Dupuis, M.; Montgomery, J.A., "General atomic and molecular electronic structure system", *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).
- [11]. Alex A. Granovsky, PC GAMESS version 7.1.5, <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
- [12]. Biegler-König, F.; Schönbohm, J. and Bayles, D., "AIM2000 - A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules", *J. Comp. Chem.*, 22, 545 (2001).
- [13]. Popelier, P.L.A., "Atoms in Molecules: An Introduction", Prentice Hall (2000).
- [14]. Gillespie, R.G. and Popelier, P.L.A., "Chemical Bonding and Molecular Geometry", New York, Oxford (2001).

۵. نتیجه گیری

به کمک تئوری کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) می توان ساختار مولکول شامل برهم کنش های بین اتم ها را به طور کامل بررسی نمود. براین اساس نوع پیوندهای شیمیایی در مولکول تعیین می شود. در این مطالعه برای نخستین بار ساختار مولکول FOX-7 و نیز پیوندهای شیمیایی در آن به کمک تئوری کوانتومی اتم در مولکول تعیین شدند. اگرچه رزونانس به دلیل وجود گروه های الکترون دهنده و الکترون گیرنده و وجود پیوند دوگانه از لحاظ کلاسیکی قابل پیش بینی بود، لیکن ساختارهای رزونانسی مولکول در این مقاله با توجه به نتایج محاسبات و پارامتر خروج از حالت بیضوی دانسیته الکترونی در نقطه BCP به دست آمده اند.

به کمک تئوری کوانتومی AIM، پیوندهای کووالانسی در مولکول که قبلاً با توجه به هندسه ی مولکول و بر اساس دیدگاه کلاسیکی تعیین شده اند، اثبات گردید. همچنین علاوه بر پیوندهای مذکور وجود پیوند هیدروژنی بین اتم هیدروژن گروه آمین و اتم اکسیژن گروه نیترو نیز اثبات گردید. هرچند در این مطالعه برهم کنش بین اکسیژن گروه نیترو با اکسیژن گروه نیترو دیگری که به یکدیگر نزدیک می باشند، نیز دیده می شود که به لحاظ کلاسیکی قابل توجیه نیست.

اگرچه مدهای نرمال ارتعاشی محاسبه شده در این مطالعه در محیط گازی برای یک مولکول محاسبه شده است ولی نتایج حاصل با نتایج تجربی طیف IR ترکیب در محیط جامد تطابق خوبی نشان می دهد.

یکی از موضوعات جالب در این مولکول پایداری آن می باشد که علل موثر آن وجود پیوند هیدروژنی و رزونانس به واسطه حضور گروه های الکترون دهنده و الکترون گیرنده است. بررسی پایداری و مسیر تجزیه و نوآرایی مولکول از دیگر موضوعات جالب توجه بوده که می تواند در آینده با مطالعه سطح انرژی پتانسیل (PES) مولکول مورد بررسی قرار گیرد.

۶. مراجع

- [1]. Dorsett, H., "Computational Studies of FOX-7, A New Insensitive Explosive", DSTO-TR-1054, Australia (2000).
- [2]. Xu, K.Z. ; Chang, C.R.; Song, J.R.; Zhao, F.G.; MA, H.X.; Lü, X.G. and Hu, R.Z., "Preparation, Crystal Structure and Theoretical Calculation of G(FOX-7)", *Chinese J. Chem.*, 26, 495-499 (2008).

[15]. U. Bemm, H. Östmark, "1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: a novel energetic material with infinite layers in two dimensions," Acta Cryst. C54 (1998) 1997.

[۱۶]. نجف پور، جمشید؛ زهری، نرگس؛ مطالعه سطح انرژی پتانسیل تبدیل نیترومتان به -N هیدروکسی فرمامید، پنجمین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانه، پژوهشکده علوم و فناوری شیمیایی، ۲۹ بهمن الی ۱ اسفند ۱۳۸۶.

[۱۷]. آذرنیا مهربان، جمشید؛ حفیظی اتابک، حمیدرضا؛ کریمیان، رضا؛ سنتز FOX-7 به عنوان یک ماده پرانرژی نوین با عملکرد بالا و حساسیت کم، پنجمین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانه، پژوهشکده علوم و فناوری شیمیایی، ۲۹ بهمن الی ۱ اسفند ۱۳۸۶.

[18]. Levine, I.N., "Molecular Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc. (1975).