

れ、それらの分子構造が明らかにされている。一方、各結晶多形の多様な性質を解析する上で重要と思われる、各結晶多形の量子化学的計算及び理論的考察はA. DelpuechとJ. Chervilleが α , β , δ について半経験的分子軌道法(CNDO MO法)により計算を行い¹¹⁾(1987年)、P. C. Hariharan, W. S. Koski, J. J. Kaufman, R. S. Miller, A. H. Lowreyが α , β , δ について非経験的分子軌道法(Ab initio MO法)によって計算を行っている¹²⁾(1982年)。これらの計算においては、いずれも電荷分布、ポピュレーション解析及び、イオン化ポテンシャル等の実験値との比較が主であり、各結晶多形の衝撃感度と分子構造の関係についての非経験的分子軌道法による、量子化学的考察は十分なされていない。HMX結晶多形のように結晶形の違いによって、分子の性質が異なる場合には、結晶形を再現した数個のHMX分子系を非経験的分子軌道法により考察し、結晶の効果を明らかにするのが最善であるが、現在の計算機のレベルでもHMXのような分子量の大きい分子では、結晶中にあるHMX 1分子の計算が限界である。しかしながら、HMX結晶多形では分子は同じHMXであるにもかかわらず、結晶形の違いで衝撃感度が異なっていることから、結晶の効果がHMX 1分子にかなり凝縮されている可能性も十分に考えられる。当報告では、X線構造解析によって明らかとなっているHMX各結晶多形の結晶中におけるHMX 1分子の立体構造の電子状態及び、全エネルギーを非経験的分子軌道法により計算し、結晶の効果が結晶中のHMX 1分子の構造の歪に反映されている可能性について検討した。さらに計算結果より、結晶中のHMX分子の立体構造と衝撃感度の関係について考察することにより、量子化学計算によるHMX結晶多

形の衝撃感度の予測の可能性について検討した。

2. HMX各結晶多形の結晶パラメータと立体構造

HMX結晶多形 α , β , γ , δ のX線構造解析は、1985年までに全て行われている^{7) 8) 9) 10)}。それらの結晶パラメータをTable2, 立体構造図をFig.1に示す。結晶多形の中で今回の研究の基本形となるのが、衝撃感度の一番低い β 形である。 β 形の結晶パラメータはH. H. Cadyらの値や、彼らの求めた格子定数を基に中性子回折によりリファインした値が報告されているが、HMX結晶多形中で β 形の結晶のX線回折において特異的に極めて強くあらわれる消衰効果の補正をほとんど行っていない。その結果、解析された結合距離、結合角の有効数字の桁数が他の結晶多形の値に比較して、1桁低くなっている。HMX- β は今回の研究の基本形であり、結晶中の分子の座標に全て依存して計算する今回の目的には十分でない。そこで今回 β 形の単結晶を通常の方法により作成し¹³⁾ X線構造解析を室温(23℃)で行い、消衰効果の補正を行い解析し^{14) 15)}、他の結晶多形と同じ有効数字の結合距離、結合角を得た。その結果はTable3~4およびFig.2に示す。

HMX分子立体構造図(Fig.1)より、HMX結晶多形は(CH₃)₂N-NO₂を基本ユニットとして、四ユニットが結合して環構造を形成している。この環構造の立体配座は、 β -HMXは、いす形、 α , γ , δ -HMXは、舟形であり、 β 形が他の結晶多形と異なる立体配座を示している。一方、環に対するニトロ基の配置の違いから、環の法線方向を向くものを軸位(axial)、環の平面を向くものを赤道位(equatorial)と分類した¹²⁾。

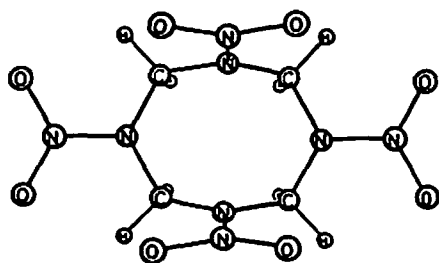
3. 計算

非経験的分子軌道法にはGAUSSIAN 82プログラム¹⁶⁾を使用して、STO-3G基底¹⁷⁾による計算を行った。

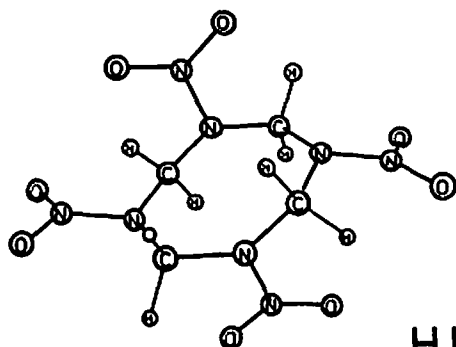
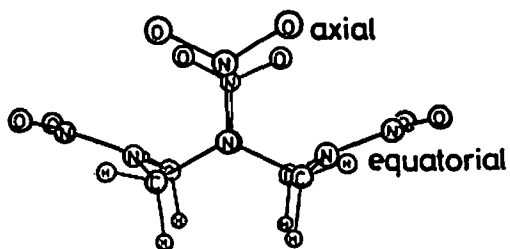
Table 2 Crystal parameters of HMX Polymorphs

Values in () are e. s. d. 's

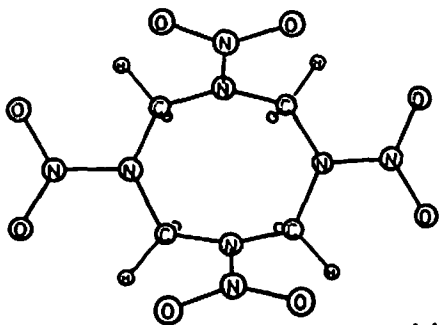
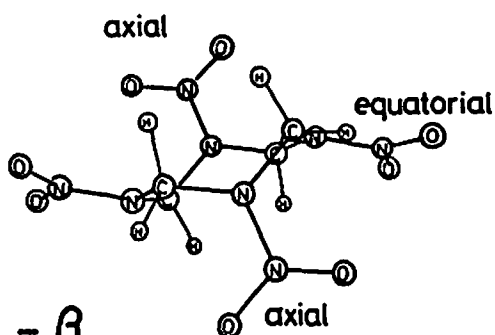
Polymorphic form	space group	R (%)	cell parameters					D obs.	D calc.	reference
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg)	Z			
α	Fdd2	3.5	15.140 (0)	23.890 (0)	5.913 (0)	...	8	1.84	1.839	H.H.Cady et al. (1963)
β	P2 ₁ /n	3.2	6.5347 (4)	11.0296 (6)	7.3549 (5)	102.689 (5)	2	1.90	1.902	This work
γ	Pn	4.6	13.27 (1)	7.90 (1)	10.95 (1)	106.8 (1)	2	1.78	1.82	P.Main et al. (1985)
δ	P6 ₁ or P6 ₅	11.5	7.711 (2)	7.711 (2)	32.553 (6)	...	6	1.58	1.59	R.E.Cobbleddic et al. (1974)



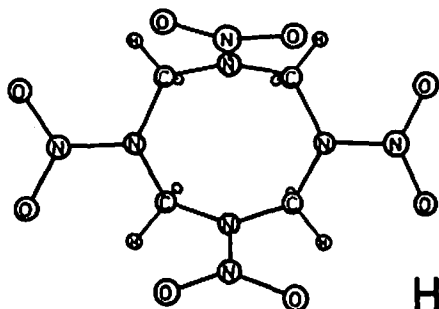
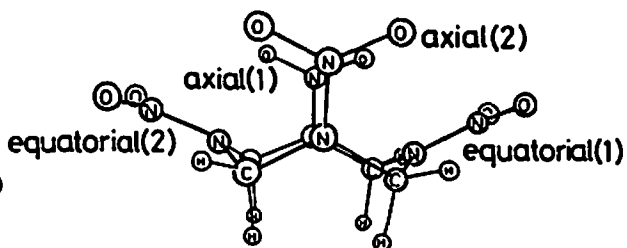
HMX - α



HMX - β



HMX - γ



HMX - δ

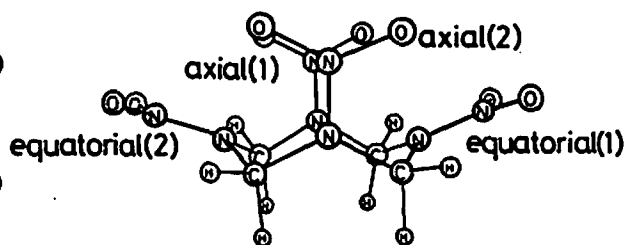


Fig. 1 Molecular structures of HMX- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$

Table 3 Crystallographic data for β -HMX

1	crystal dimensions (mm)	0.12 × 0.25 × 0.33			
2	No. Refls. used for unit cell determination	{2 θ range λ (CuK α_1)} {25 (117–120) °1.540598Å}			
3	Lattice parameters	a = 6.5347 (4) Å b = 11.0296 (6) Å c = 7.3549 (5) Å β = 102.689 (5) Å			
4	Crystal system and space group monoclinic	P2 ₁ /n (#14)			
5	z value	2			
6	μ (CuK α)	15.53cm ⁻¹			
7	Diffractometer	Rigaku AFC5R			
8	Radiation	CuK α (graphite monochromator)			
9	Scan type and Scan rate	ω -2 θ 16°/min (in ω)			
10	2 θ max	123.0°			
11	No. of unique reflections measured	856			
12	Corrections	Lp Absorption (azimuthal scans) Decay (0.07% declain) Secondary extinction (Coefficient: 0.29092X10 ⁻³)			
13	Refinement	Full-matrix least-squares weights 1/ σ^2 (F _o) for F-refinement Non-H Atoms Refined Anisotropically H Atoms Refined Isotropically			
14	No. Observations (I > 3.00 σ (1))	734			
15	Residuals: R; R _w	0.032 ; 0.043			
16	Software and computer	TEXSAN ⁽¹⁵⁾ VAX station 3200(DEC)			
17	Atomic positional parameters and B(eq) ⁽¹⁶⁾ with standard deviations				
	atom	x	y	z	B(eq)
	O (1)	-0.4629 (2)	0.0602 (1)	0.2389 (2)	3.76 (4)
	O (2)	-0.2704 (2)	-0.0716 (1)	0.4218 (1)	3.94 (4)
	O (3)	0.1406 (2)	0.2468 (1)	0.1836 (1)	3.86 (5)
	O (4)	0.2703 (2)	0.2198 (1)	-0.0623 (1)	3.46 (4)
	N (1)	-0.1421 (2)	0.0244 (1)	0.2051 (1)	2.47 (4)
	N (2)	-0.0181 (2)	0.1226 (1)	-0.0379 (1)	2.17 (4)
	N (3)	-0.3010 (2)	0.0014 (1)	0.2931 (1)	2.73 (1)
	N (4)	0.1398 (2)	0.2026 (1)	0.0315 (2)	2.55 (4)
	C (1)	-0.1902 (2)	0.1145 (1)	0.0538 (2)	2.37 (5)
	C (2)	-0.0221 (2)	0.0658 (1)	-0.2177 (2)	2.35 (5)
	H (1)	-0.209 (2)	0.189 (1)	0.103 (2)	2.2 (3)
	H (2)	-0.307 (2)	0.090 (1)	-0.038 (2)	2.3 (3)
	H (3)	-0.159 (2)	0.023 (1)	-0.256 (2)	2.8 (3)
	H (4)	0.001 (2)	0.123 (1)	-0.306 (2)	2.4 (3)

Table 4 Bond lengths in HMX Polymorphs and RDX(Å)

Values in () are e. s. d.'s

	HMX	N1-N2	N3-C3	N2-C6	N1-O4	N1-O5
α	axial	1.354 (10)	1.445 (13)	1.450 (14)	1.215 (13)	1.238 (13)
	equatorial	1.367 (12)	1.447 (13)	1.471 (14)	1.225 (10)	1.235 (10)
β	axial	1.368 (2)	1.436 (2)	1.458 (2)	1.224 (2)	1.219 (2)
	equatorial	1.362 (2)	1.451 (1)	1.474 (2)	1.225 (2)	1.230 (2)
γ	axial (1)	1.395 (12)	1.413 (11)	1.441 (12)	1.193 (11)	1.224 (11)
	axial (2)	1.361 (11)	1.430 (11)	1.465 (15)	1.215 (15)	1.211 (11)
	equatorial (1)	1.364 (10)	1.450 (11)	1.453 (11)	1.233 (10)	1.218 (10)
	equatorial (2)	1.376 (11)	1.458 (11)	1.460 (11)	1.219 (11)	1.224 (11)
δ	axial (1)	1.346 (25)	1.442 (25)	1.475 (12)	1.240 (12)	1.187 (23)
	axial (2)	1.355 (23)	1.470 (23)	1.472 (12)	1.250 (14)	1.210 (25)
	equatorial (1)	1.392 (12)	1.451 (21)	1.485 (19)	1.223 (21)	1.201 (21)
	equatorial (2)	1.363 (20)	1.442 (25)	1.500 (20)	1.245 (22)	1.212 (23)
	RDX	N1-N2	N3-C3	N2-C6	N1-O4	N1-O5
	axial (1)	1.398 (3)	1.440 (4)	1.458 (4)	1.205 (5)	1.201 (5)
	axial (2)	1.392 (3)	1.443 (4)	1.468 (4)	1.207 (5)	1.203 (5)
	equatorial	1.351 (3)	1.450 (4)	1.464 (4)	1.209 (5)	1.233 (4)

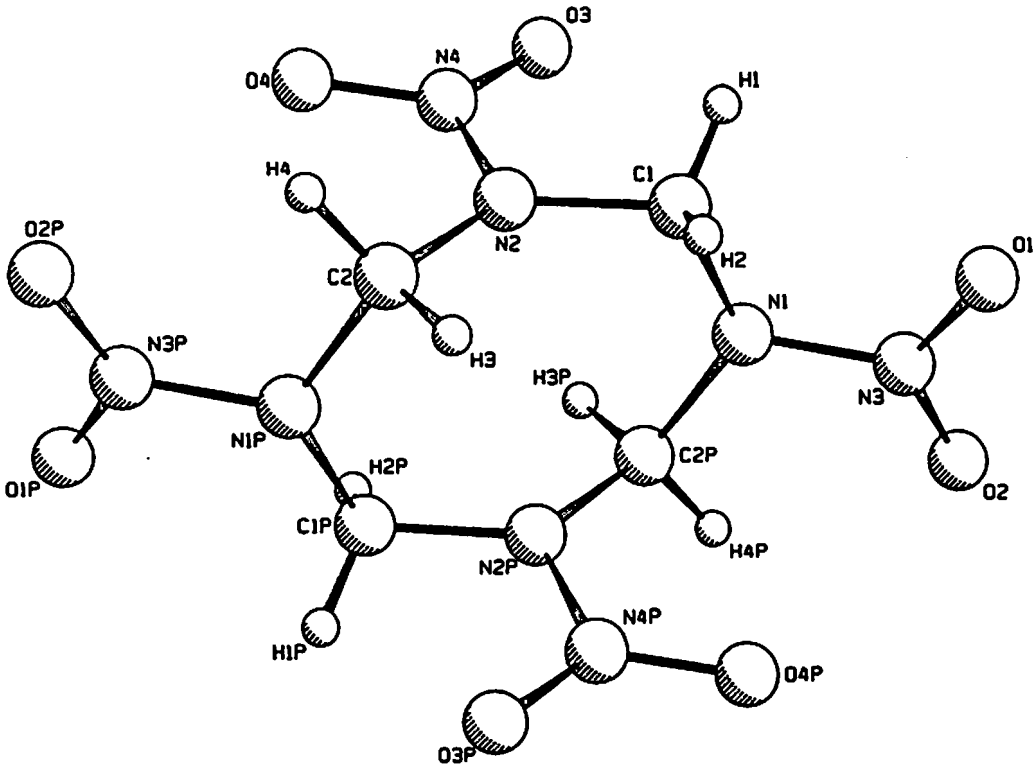
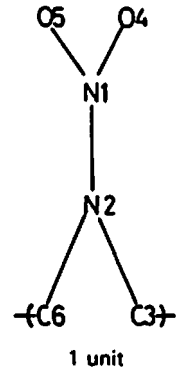


Fig. 2 ORTEP drawing of β -HMX

また、今回入力したHMX結晶多形の立体構造の座標は、X線構造解析で得られた値をそのまま使用し、分

子構造を固定して計算した。X線構造解析で水素の位置が不明な結晶形 (γ) については、分子構造データ

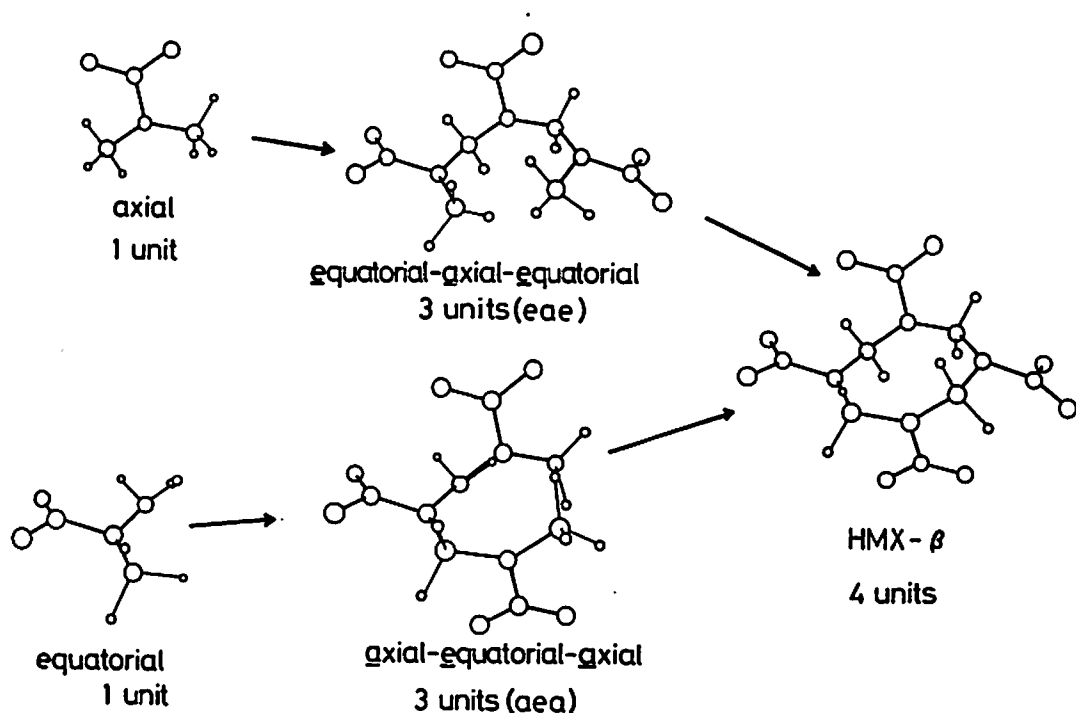


Fig. 3 The process of calculation

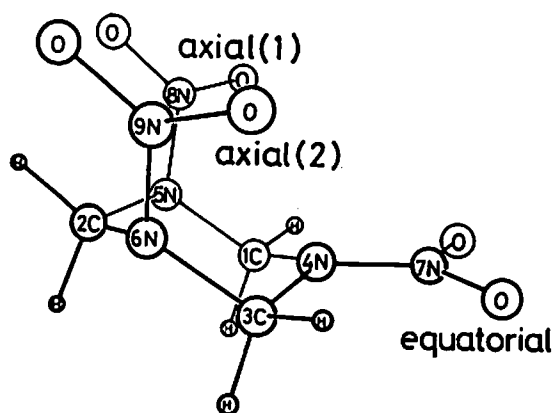


Fig. 4 Molecular structure of RDX

作成用プログラムMOLDA5¹⁸⁾により水素を付加し、Gaussian82プログラムにより最適化した分子構造を計算に使用した。 β 形のC-H間距離については、X線回折より信頼性の高い中性子線回折の結果⁹⁾を計算に使用した。 α 、 δ 形のC-H間距離、角度の解析精度の低い部分についてはGAUSSIAN 82プログラムにより部分的に最適化した。HMX結晶多形は全てaxial部分とequatorial部分とが隣り合わせに結合している立体構造なのでaxial部分とequatorial部分をそれぞれ1ユニットとして考え、それを基本ユニットとして、

隣に他のユニットを結合させ、最終的には、HMXを形成する過程を考えた。(Fig.3)そして、その過程で、基本ユニットの電子状態及び全エネルギーが、どの様に変化するかを、 α 、 β 、 γ 、 δ 各結晶多形のaxial部分とequatorial部分について、計算した。また、3ユニットで環を形成しているRDX (Fig.4)もHMXの参照分子として、X線構造解析の結果をそのまま使用し¹⁹⁾、分子構造を固定して計算した。HMX、RDXの各ユニットにおける、N-N、C-N間の距離をTable4に示す。計算は、広島大学総合情報処理セン

Table 5 Total overlap populations between bonded atoms in HMX Polymorphs

unit	α -axial			β -axial			γ -axial(1)			δ -axial(1)		
No.	N1-N2	N2-C3	N2-C6	N1-N2	N1-C3	N2-C6	N1-N2	N2-C3	N2-C6	N1-N2	N2-C3	N2-C6
1	0.5888	0.6843	0.6784	0.5833	0.6814	0.6760	0.5709	0.6725	0.6731	0.5907	0.6643	0.6777
3	0.5684	0.6950	0.6826	0.5634	0.6975	0.6670	0.5580	0.6711	0.6678	0.5723	0.6686	0.6825
4 (HMX)	0.5665	0.6971	0.6842	0.5632	0.6980	0.6669	0.5569	0.6726	0.6697	0.5705	0.6702	0.6843
unit	α -equatorial			β -equatorial			γ -equatorial(1)			δ -equatorial(1)		
No.	N1-N2	N2-C3	N2-C6	N1-N2	N1-C3	N2-C6	N1-N2	N2-C3	N2-C6	N1-N2	N2-C3	N2-C6
1	0.5887	0.6760	0.6463	0.5765	0.6611	0.6680	0.5689	0.6950	0.6828	0.5663	0.6701	0.6724
3	0.5751	0.6742	0.6398	0.5678	0.6702	0.6446	0.5519	0.7015	0.6855	0.5520	0.6689	0.6686
4 (HMX)	0.5738	0.6761	0.6409	0.5663	0.6729	0.6453	0.5511	0.7032	0.6882	0.5506	0.6698	0.6708

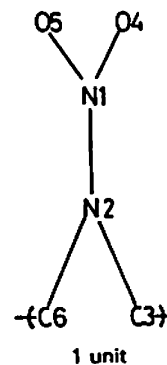


Table 6 Total overlap populations between bonded atoms in RDX

axial(1)		axial(2)		equatorial	
5N-8N	0.5288	6N-9N	0.5246	4N-7N	0.5665
5N-1C	0.6767	6N-2C	0.6628	4N-1C	0.6588
5N-2C	0.6575	6N-3C	0.6789	4N-3C	0.6649

Total energy of RDX (STO-3G Level) -880.6789 a.u.

Table 7 Total energy of each unit in HMX Polymorphs (STO-3G Level)

(a. u.)

Polymorphic forms	1unit (Basic unit)		3units	4units (HMX)
α	axial	-333.2693	-920.2167 (eae)*	-1174.2137
	equatorial	-333.2742	-920.2030 (eae)	
β	axial	-333.2870	-920.2212 (eae)	-1174.2453
	equatorial	-333.2921	-920.2329 (eae)	
γ	axial(1)	-333.2885	-920.2342 (e1a2e2)**	-1174.2414
	axial(2)	-333.2880	-920.2284 (e1a2e2)	
	equatorial(1)	-333.2805	-920.2408 (e1a2e2)	
	equatorial(2)	-333.2815	-920.2316 (e1a2e2)	
δ	axial(1)	-333.2801	-920.2054 (e1a2e2)	-1174.1919
	axial(2)	-333.2483	-920.2067 (e1a2e2)	
	equatorial(1)	-333.2670	-920.1923 (e1a2e2)	
	equatorial(2)	-333.2764	-920.1989 (e1a2e2)	

*eae (equatorial-axial-equatorial)

**e1a2e2 (equatorial(1)-axial(2)-equatorial(2))

ターのHITAC-M680Hによって行った。

4. 結果と考察

4.1 基本ユニットからHMXを形成する過程における基本ユニットの電子状態の変化

電子状態の解析は、Full Mulliken Population解析²⁰⁾により行った。HMX- α , β , γ , δ のaxial及びequatorial部分の基本ユニットにおける結合原子間のTotal overlap populationが1→3→4ユニット(HMX)とユニット数が増加し環を形成するに従ってどのように変化するかをTable 5に示した。結合原子間のTotal overlap populationの値は一般に結合間の強さを表している。Table 5より結晶多形のいずれのユニットにおいても、Total overlap populationの値はN-N結合<C-N結合という傾向である。環を形成した4ユニット(HMX)の結晶多形のN-N結合のTotal overlap populationの値は一番衝撃感度の低い、HMX- β のN-N結合では0.5632、0.5663、C-N結合では0.6453~0.6980である。他の衝撃感度の高い結晶多形の

N-N結合では0.5506~0.5705、C-N結合では0.6409~0.7032であり、HMX- β の値もこの中に含まれる。この結果から、電子状態と衝撃感度についての相関関係は見いだされなかった。そこで観点を変えて、HMXの熱分解の初期においてはN-N結合がC-N結合より切れ易いというFT-IRによる実験結果より²¹⁾、N-N結合とC-N結合のTotal overlap populationを比較した。異種の原子間でのTotal overlap populationは厳密には直接比較出来ないが、各原子間の結合の強さの一応の目安となる。結晶多形の各ユニットにおいて、Total overlap populationの値は、N-N結合<C-N結合、となっており、その値の差は0.0671~0.1348である。一方、3ユニットで環を形成しているRDXは、HMXと比べ、より高選択的にN-N結合の解離を生じることが、FT-IRによる実験結果より明らかとなっているが²¹⁾、Table 6に示されるRDXのTotal overlap populationの値はHMXと同様に、N-N結合<C-N結合となっており、その値の差は0.0924~

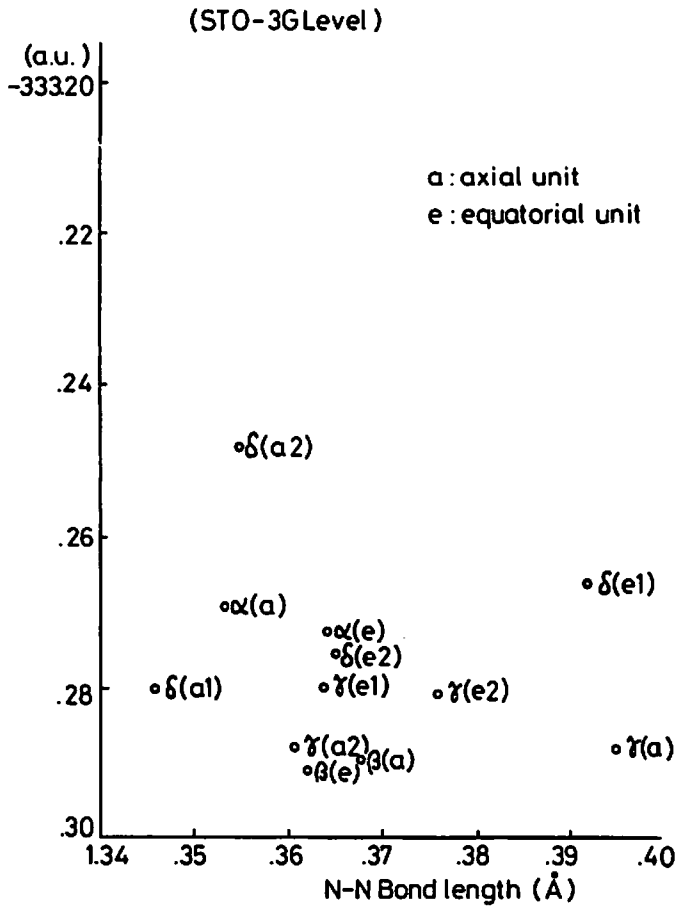


Fig. 5 Total energy of 1 unit

0.1543でありHMXの値と同程度となっている。これら計算結果よりHMXにおいても、N-N結合の方がC-N結合より、弱く結合していることが示唆され、このことはHMXの高速熱分解反応の初期において、N-N結合の解離より生成されると考えられるNO₂が多く生成されるという実験事実を良く説明していると思われる。よってHMXの高速熱分解反応においては第一段階においてN-N結合の解離が重要であることが示唆される。

4.2 基本ユニットからHMXを形成する過程における基本ユニットの全エネルギー変化

HMX各結晶多形のaxial及び、equatorial部分の全エネルギーが、1→3→4(HMX)とユニット数が増加するに従ってどの様に変化するかをTable 7及びFig.5~6に示した。Fig.5(1ユニット)のグラフにおいては、HMXの熱分解反応の初期の結合解離において重要な役割を果たしているものと思われるN-N結合の結合距離を横軸にとった。これより1ユニットにおいては、全エネルギー、N-Nの結合距離、衝撃感度

についての相関関係は見いだせなかった。3ユニットを形成すると(Fig.6)すでに4ユニットと同じ傾向の全エネルギーの順序が生じている。最終的に、4ユニット(HMX)を形成すると(Fig.6)、全エネルギーは、 $\beta < \gamma < \alpha < \delta$ の順となり結晶水を含む γ を除いて、衝撃感度とはほぼ相関した。このように結合ユニットの増加により、全エネルギーと衝撃感度との間に相関関係が生じていることは、各HMX結晶多形の衝撃感度が、結晶の効果によるHMX分子全体の立体構造の歪みの度合いが反映されている全エネルギーと相関していることを示唆している。

今回の計算により、HMX結晶多形のような限定された系ではあるが、量子化学計算により、爆薬の衝撃感度を予測することが可能であることが示唆された。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、防衛庁一研 木村潤一室長 清水俊彦技官、広島大学理学部化学科 斉藤 昊教授 笛吹 修助手、および理化学研究所分子構造解析室に多大なる御協力を賜りました。ここに付記し、

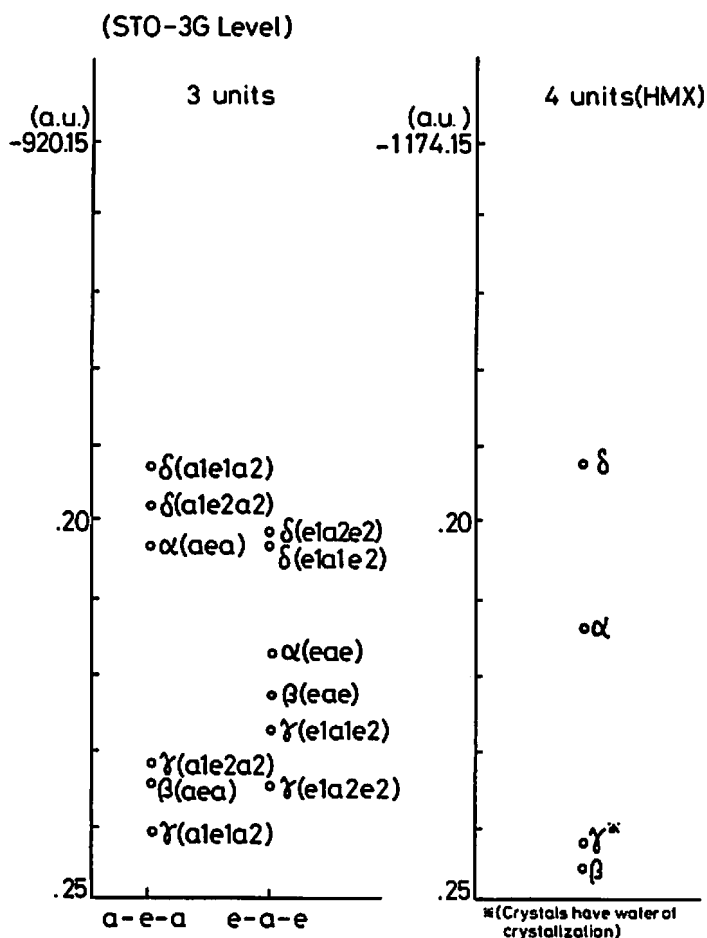


Fig. 6 Total energy of 3 units and HMX - Polymorphic forms

深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Koenen, K. H. Ide and K. H. Swart, Explosivstoffe, 9, 4(1961)
- 2) H.H.Candy and C.C.Smith, Los Alamos MS 2652, (1962)
- 3) H. H. Licht, 2nd Symposium on Stability of Explosives, 168(1970)
- 4) C. P. Achuthan and C. I. Joes, Propellant, Explosives, 168(1970)
- 5) A. G. Landers, T. M. Apple, Cecil Dybowski and T.B.Brill, Magnetic Resonance in Chem., 23(3), 158(1985)
- 6) J. Yinon and S. Zitrin, "The Analysis of Explosives", P. 129(1981) Pergamon Press
- 7) Howard H.Cady, Allen C.Larson and Don T.Cromer, Acta Cryst., 16, 617(1963)
- 8) C. S. Choi and H. P. Boutin, Acta Cryst. B, 26, 1235(1970)
- 9) R. E. Cobbledic and R. W. H. Small, Acta Cryst., 16,617(1974)
- 10) B.Main, R.E.Cobbledic and R.E.H.Small, Acta Cryst., C41, 1351(1985)
- 11) A.Delpuech et J.Chrville, Propellant and Explosives, 3, 169(1978)
- 12) P.C.Hariharan, Watter S.Koski, Joyce J.Kaufman, Richard S.Miller and Alfred H.Lowrey, Int.J.Quantum. Chem. : Quantum Chem. Symposium, 16, 363,(1982)
- 13) H.H.Cady and L.L.Smith, LAMS-2652,(1962)
- 14) TEXRAY Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation(1985)
- 15) Fischer and Tillmanns. Acta Cryst. C44, 775-776(1988)
- 16) J.S.Binkler, M.J.Frisch, D.J.DeFrees, R.Krishnan, R.A.Whiteside, H.B.Schlegel, E.M.Fluder, and J.A.Pople, "Gaussian 82," Carnegie-

- Mellon Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh,
PA 15213
- 17) W. J. Heher, R. F. Stewart, and J. A. Pople, J.
Chem. Phys., 64, 5142 (1976)
- 18) K. Ogawa, H. Yoshida, and H. Suzuki, J. Mol.
Graphics., 2, No. 4, 113 (1984)
- 19) B. Krebs, J. Mandt, R. E. Cobble, and W.
H. Small, Acta Cryst., B35, 402 (1979)
- 20) R. S. Mulliken., J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955)
- 21) Y. Oyumi and T. B. Brill, Combustion and Flame,
62, 213 (1985)

**Ab Initio calculations for a relationship between impact sensitivity
and molecular structure in HMX polymorphs**

by Yuji KOHNO*, Koji MAEKAWA***, Nagao AZUMA**, Toshiki TUCHIOKA*
Takatugu HASHIZUME*, Akira IMAMURA***

Ab initio calculations (STO-3G level) have been carried out on the molecular structure of HMX Polymorphs (α , β , γ , δ) in crystal. In order to perform ab initio calculations, the structure of HMX- β has been refined from single-crystal X-ray diffraction and refined R index for 735 independent reflections is 0.032. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$, $a=6.5347(4)$, $b=11.0296(6)$, $c=7.3549(5)$ Å, $\beta=120.689(5)^\circ$, $Z=2$.

It is found that there is an intimate relationship between impact sensitivity ($\beta < \alpha \leq \gamma < \delta$) and total energy ($\beta < \gamma < \alpha < \delta$) except for γ which have water of crystallization.

(*Chugoku Kayaku Co, Ltd., Etajima-cho, Aki-gun, Hiroshima-ken, 737-21,
Japan

**Ehime University, Faculty of General Education, Bunkyo-cho, 3,
Matuyama-shi, 790, Japan

***Hiroshima University, Department of Chemistry, Faculty of Science,
Kagamiyama, 1-3-1, Higashi-Hiroshima-shi, 724, Japan)