

## HMX/LLM-116 공결정의 고에너지 특성에 관한 이론 연구

김성현 · 고유미 · 신창호<sup>†</sup> · 김승준\*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과

<sup>†</sup>KT&G 중앙연구원

(접수 2015. 10. 2; 게재확정 2015. 12. 3)

### Theoretical Study on the High Energetic Properties of HMX/LLM-116 Cocrystals

Sung-Hyun Kim, Yoo-Mi Ko, Chang-Ho Shin<sup>†</sup>, and Seung-Joon Kim\*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 34430, Korea. \*E-mail: sjkim@hnu.kr

<sup>†</sup>KT&G Central Research Institute, Daejeon 34128, Korea

(Received October 2, 2015; Accepted December 3, 2015)

**요 약.** 폭발성능이 높은 HMX와 폭발성능은 떨어지지만 안정성이 높은 LLM-116의 분자복합체인 HMX/LLM-116 공결정(cocrystal)의 폭발 속도, 폭발 압력 그리고 열역학적 안정성에 대하여 이론적으로 연구하였다. 각 분자 구조는 B3LYP/cc-pVTZ 수준까지 최적화 하였으며 가장 약한 방아쇠 결합(trigger bond)과 클러스터에 대한 결합에너지를 계산 하여 열역학적 안정성을 확인하였다. 보다 정확한 에너지를 계산하기 위해 MP2 이론 수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하였으며, monte carlo integration 계산을 통해 밀도를 계산 하였다. 엔탈피는 CBS-Q 이론 수준에서 계산하였으며, 폭발 속도와 폭발 압력은 Kamlet-Jacobs 방정식을 이용하여 계산하였다.

**주제어:** HMX/LLM-116 공결정, 밀도 범함수 이론, 고에너지 물질, Kamlet-Jacobs 방정식

**ABSTRACT.** The theoretical investigation has been performed to predict detonation velocity, detonation pressure, and thermodynamic stability of HMX/LLM-116 cocrystal. All possible geometries of HMX, LLM-116, and cocrystal have been optimized at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory. The binding energy for the trigger bond and cluster has been calculated to predict the thermodynamic stability. The MP2 binding energies were obtained using single point energy calculation at the B3LYP optimized geometries, and the density has been calculated from monte carlo integration. The detonation velocity and detonation pressure have been calculated using Kamlet-Jacobs equation, while enthalpy has been predicted at the CBS-Q level of theory.

**Key words:** HMX/LLM-116 cocrystal, DFT, HEDM, Kamlet-Jacobs equation

## 서 론

고 에너지 밀도 물질(high energy density material, HEDM)은 과거 수세기 동안 전쟁을 통해서 발전해 왔으며, 로켓의 추진제, 연료, 혹은 폭발물 등으로 다양하게 사용되어 왔다. C, H, N, O 기반 화합물은 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>로 분해되는 친환경 에너지원으로 잘 알려져 있다.<sup>1</sup> HEDM은 점화, 연소 혹은 특정 조건 하에서 빠르게 분해하여 다량의 가스와 고온, 고압 및 에너지를 방출한다. 과거의 연구는 주로 새로운 물질의 합성과 폭발성능 향상에 중점을 두었으나, 폭발성능이 향상됨에 따라 감도가 너무 좋아져서 외부의 충격이나 마찰 등에 의한 폭발 등으로 운송이나 취급 시 어려움이 발생하였다. 이에 따라 폭발성능은 유지하되 감도를 낮출 수 있는 연구가 중요하게 여겨져 최근 많은 연구가 진행되어지고 있다. 즉 대표적인 폭약 물질 가운데 하나

인 RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane)의 부산물로 발견된 HMX(1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane)의 경우 높은 폭발성능을 가지지만 민감도가 높은 단점을 가지고 있어 공결정(cocrystal) 형성을 이용해 민감도를 낮추는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>2-9</sup>

2012년 Landenberger와 Matzger는 HMX와 1,2-phenylenediamine, 2-bromoaniline, 3,4-diamintoluene, 4-fluoroaniline 등의 공결정들에 대하여 밀도, 충격 감도, 열 안정성 등의 연구를 통하여 공결정이 순수한 HMX에 비해 민감도를 감소시킴으로 안정성을 높일 수 있다는 것을 확인하였다.<sup>2</sup> 같은 해 Yang 등은 HNTW(2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane)와 BTF(benzotrifuroxan)의 공결정이 기존의 BTF와 비교했을 때 폭발 속도와 폭발 압력이 향상되는 것을 확인하였으며,<sup>3</sup> Botan 등은 CL-20/HMX를 2:1 공결정 결과 충격 감도는 낮아지는 반면 폭발속도는 유지 되는 것을

확인하였다.<sup>4</sup> 이듬해인 2013년 Yang 등은 HNIW와 TNT의 공결정을 형성 했을 때 단순히 두 물질을 혼합(mixture) 했을 때 보다 증가된 폭발 속도를 나타내는 것을 확인함으로써 고 에너지 물질의 성능을 개선하는 방법으로 공결정을 제시하였다.<sup>5</sup> 같은 해 Lin 등은 밀도 범함수 이론을 사용하여 HMX와 비교적 낮은 폭발 성능을 갖지만 안정성이 높은 LLM-105(2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide)의 몰 비율 1:1 공결정에 대하여 기존의 HMX와 비교하여 결합 에너지 감소를 통해 안정성이 향상된다는 것을 확인하였다. 또한 폭발 속도와 폭발 압력은 기존 HMX와 비교할 때 큰 차이가 없어 폭발 성능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.<sup>6</sup> 역시 같은 해 Lin 등은 HMX/NTO(3-nitrotriazol-5-one)의 공결정을 통하여 폭발 속도와 폭발 압력은 기존 HMX와 유사하면서 열역학적 안정성은 크게 향상될 것을 이론적으로 예측하였다.<sup>7</sup> 2014년 Gu 등은 HMX/DMI(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)의 공결정에 대하여 낮은 압력에서도 쉽게 공결정을 형성할 수 있다는 것을 이론적으로 예측하였으며, 공결정 형성에 따른 구조적, 전기적 특성을 제시하였다.<sup>8</sup> 이와 유사한 연구로 2015년 Li 등은 HMX/NQ(nitroguanidine)의 여러 몰 비의 공결정에 대한 열역학적 안정성을 계산하여 1:1 공결정이 수소결합을 통해 가장 안정성이 높을 것으로 예측하였다.<sup>9</sup> 같은 해 Li 등은 HMX/TNT 공결정을 분산 건조(spray drying) 방법으로 제조하고 실험적으로 분석하여 수소결합에 의해 공결정이 형성되며 기존의 HMX보다 충격 감도가 감소되는 것을 확인하였다.<sup>10</sup> 2015년 Gao 연구진은 CL-20/FOX-7의 여러 몰 비의 공결정에 대한 열역학적 안정성을 계산하여 1:1 공결정에서 수소결합을 통하여 가장 안정성이 높을 것으로 예측하였다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 2001년 미국의 Lawrence Livermore 국립 연구소에서 처음 합성되었으며, HMX의 30~81% 정도의 에너지를 가지며 비교적 감도가 낮아 안정성이 높은 물질로 알려져 있는 LLM-116<sup>12</sup>(4-amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole)이 HMX와 공결정을 형성할 때 폭발 속도, 폭발 압력 그리고 열역학적 안정성 등에 대하여 밀도 범함수 이론을 이용하여 연구하였다. 모든 가능한 HMX와 LLM-116 그리고 클러스터의 구조에 대하여 B3LYP/cc-pVTZ 이론 수준에서 최적화 하였으며, 진동 주파수 계산을 통해 다양한 기저 상태를 찾아 최저 에너지(true local minimum) 구조를 확인 하였다. 보다 정확한 결합 에너지를 얻기 위하여 순 이론적(*ab initio*) 방법인 MP2 수준에서 한 점 에너지(single point)를 계산하였으며, 클러스터의 밀도, 엔탈피 그리고 폭발 압력과 폭발 속도의 계산을 통하여 공결정의 폭발 압력과 폭발 속도를 예측하였다. 그 결과를 기존의 고성능 폭약 TNT, RDX, CL20, FOX-7, ONC, HMX 등과 비교하였으며

가장 약한 방아쇠 결합(trigger bond)에 대한 결합에너지를 통하여 열역학적 안정성을 확인하였다.

## 이론적 방법

본 논문에 사용된 기본적인 계산방법은 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT) 가운데 가장 보편적인 B3LYP 방법과 순 이론적 방법 가운데 MP2 방법으로 한 점(single point) 에너지 계산을 하였으며, 보다 정확한 엔탈피 계산을 위해서는 CBS-Q(Complete Basis Set) 방법을 사용하였다.<sup>13</sup> B3LYP는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다.<sup>14</sup> 바탕 집합(basis set)으로는 DZ와 TZ에 근거하여 확장된 개념의 Dunning의 표준바탕 집합으로 correlated calculation을 위해 설계된 cc-pVDZ와 cc-pVTZ를 사용하였다.<sup>15</sup> 분자구조는 모든 가능한 구조에 대하여 B3LYP/cc-pVTZ 수준까지 최적화 하였으며, 결합 에너지를 계산하기 위해서 최저에너지 구조에 대한 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 영점 진동에너지(ZPVE) 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지를 갖는지 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. 또한 바탕집합 중첩에러(basis set superposition errors, BSSE)를 50% 보정하여 보다 정확한 결합에너지를 예측 하였다.<sup>16</sup> 결합에너지(BE)는 HMX와 LLM-116의 절대에너지의 합으로부터 클러스터의 절대에너지의 차로 다음과 같이 계산하였으며, HMX와 공결정의 방아쇠 결합인 N-NO<sub>2</sub>의 해리에너지(DE)와 유사한 방법으로 계산하였다.

$$\Delta E = E(\text{HMX}) - E(\text{LLM-116}) - E(\text{cluster})$$

각 분자의 부피는 Gaussian09<sup>17</sup> 프로그램의 monte carlo integration을 통해서 얻었으며 부피 계산에는 약 10% 정도의 오차가 있기 때문에 오차를 줄이기 위해 100번의 계산을 통한 몰 부피의 통계적인 평균으로부터 부피 값을 얻었으며, 몰 질량을 부피로 나누어 각 물질의 밀도( $\rho$ )를 구하였다. 또한 생성열은 원자로부터 다음 (1)식에 의해서 계산 하였다.<sup>18</sup>

$$\begin{aligned} \Delta_f H(C_a H_b N_c O_d) &= [a\Delta_f H(C, 298K) - b\Delta_f H(H, 298K) \\ &+ c\Delta_f H(N, 298K) - d\Delta_f H(O, 298K) - \Delta_f H(C_a H_b N_c O_d, 298K)] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{where, } \Delta_f H(C_a H_b N_c O_d) &= [a\Delta H(C, 298K)] + b\Delta H(H, 298K) \\ &+ c\Delta H(N, 298K) + d\Delta H(O, 298K) \\ &- \Delta H(C_a H_b N_c O_d, 298K)] \end{aligned}$$

폭발 속도( $D$ , km/s)와 폭발 압력( $P$ , GPa)은 다음의  $C_a H_b N_c O_d$ 를

가지는 화합물에 대한 Kamlet-Jacobs 식 (2-3)을 이용하여 계산하였으며,<sup>19)</sup>

$$D = 1.01(NM^{0.5}Q^{0.5})^{0.5} \times (1 + 1.30\rho) \quad (2)$$

$$P = 1.558\rho^3NM^{0.5}Q^{0.5} \quad (3)$$

여기서  $\rho$ 는 밀도분,  $N$ 은 폭발물의 그램당 기체 폭발 생성물의 몰 수를,  $M$ 은 기체 생성물의 평균 분자량을, 그리고  $Q$ 는 폭발에 대한 화학식 에너지를 각각 나타내며 이들에 대한 값은 식 (4-6)을 이용하여 계산하였다.

$$N = \frac{b+2c-2d}{48a+4b+56c-64d} \quad (4)$$

$$M = \frac{-8b-56c+88d}{b+2c+2d} \quad (5)$$

$$Q = \frac{28.9b+47(d-b/2)+\Delta_f H}{12a+b+14c-16d} \quad (6)$$

분자구조, 진동주파수, 그리고 결합에너지에 대한 계산들은 Gaussian09<sup>17)</sup> 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템 하에서 Beowulf PC 클러스터를 사용하여 계산하였다.

### 결과 및 고찰

#### Structures

HMX는 chair, boat-chair, boat 등 3가지 이성질체가 존재하며 각각의 분자 구조를 B3LYP/cc-pVTZ 이론 수준까지 최적화 하여 Figure 1에 도시하였다. HMX의 세 가지 구조 가운데 boat-chair 구조가 가장 안정한 에너지를 가지는

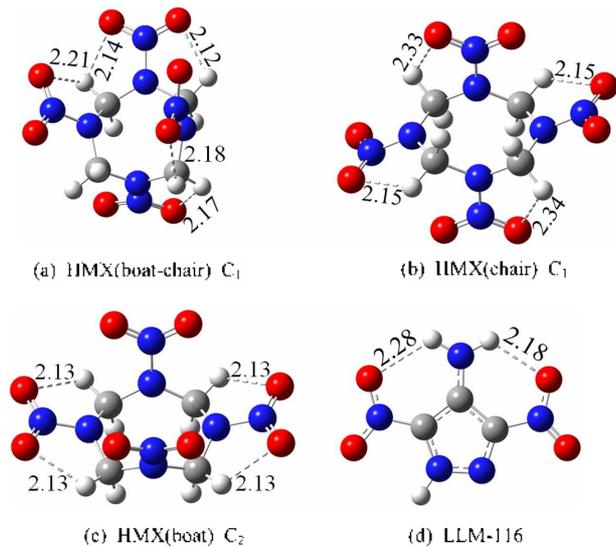


Figure 1. Optimized structures for (a) boat-chair (b) chair (c) boat form of HMX and (d) LLM-116 at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

것으로 나타났으며, 그 다음 chair, boat 순으로 나타났다. HMX는 기본적으로 탄소(C) 4개와 질소(N) 4개가 빈갈아 가며 링 구조를 형성하고 있으며, 네 개의 질소 원자에는 NO<sub>2</sub>가 결합되어 있는 구조이다. 일반적으로 입체 장애(steric hindrance) 효과로 인하여 chair 형태가 안정할 것으로 예상되는데 boat-chair 구조가 더 안정한 이유는 내부 수소결합 때문일 것으로 추정된다. 즉 Figure 1에서 보는 바와 같이 boat-chair(a) 구조의 경우 chair 구조보다 상대적으로 강한 수소결합을 나타낼 것으로 예측 되었다. LLM-116은 탄소 3개와 질소 2개가 평면 오각형 구조(pyrazole)를 이루고 있으며 각 탄소 위치에 NH<sub>2</sub>와 2개의 NO<sub>2</sub>가 결합되어 있는 구조를 가지고 있다. LLM-116 또한 내부 수소결합을 통하여 안정화되어 있으며 수소결합 길이는 2.18, 2.28 Å 정도로 예측 되었다.

HMX의 세 가지 구조와 LLM-116의 클러스터에 대하여 B3LYP/cc-pVTZ 이론 수준까지 최적화 하여 Figure 2에 도시 하였다. HMX/LLM-116 클러스터 형성 후에도 boat-chair 구조가 가장 안정한 것으로 예측 되었으며, 그 다음으로

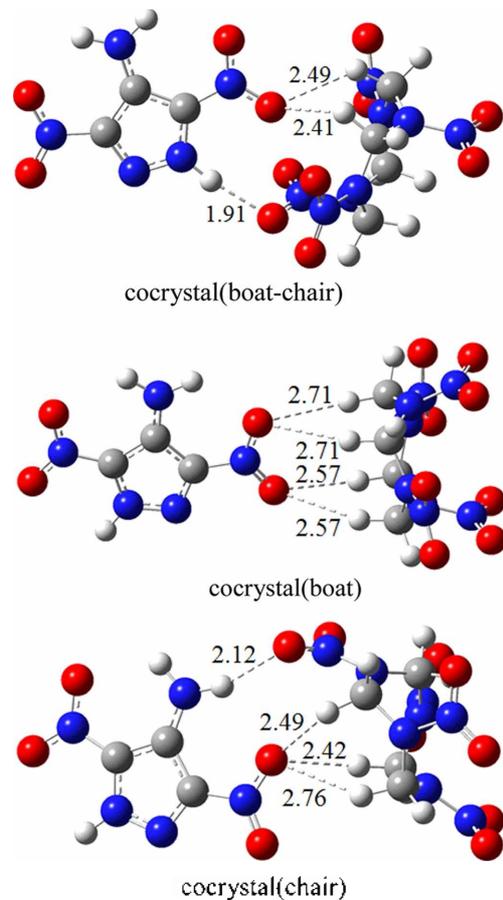


Figure 2. Optimized structures of HMX/LLM-116 co-crystals at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

chair, boat 형태가 안정한 구조로 예측되었다. 가장 안정한 boat-chair 구조는 1.91 Å의 상대적으로 강한 수소 결합을 가지고 있으며 그 외에 2.41, 2.49 Å의 수소결합을 나타내고 있다. Chair 형태의 클러스터 구조는 LLM-116의 NO<sub>2</sub>기 쪽의 산소와 세 개의 약한 수소결합 그리고 NH<sub>2</sub>의 수소와 HMX의 산소 사이에 2.12 Å의 수소결합을 하는 것으로 예측 되었다. Boat 형태의 클러스터 구조는 LLM-116의 NO<sub>2</sub>의 산소와 HMX의 수소 사이에 매우 약한 수소결합이 존재할 것으로 예측 되어 결합에너지 또한 약할 것으로 예상된다.

### Thermal stability

HMX와 공결정의 가장 약한 방아쇠 결합(N-NO<sub>2</sub>)에 대한 해리에너지(DE)와 HMX/LLM-116 클러스터의 결합에너지(BE)를 B3LYP/cc-pVTZ 이론수준에서 계산하고 영점 진동에너지(ZPVE)를 보정하여 Table 1에 나타내었다. 클러스터의 결합 에너지는 아래 식과 같이 HMX와 LLM-116 바닥상태의 절대에너지 합으로부터 클러스터의 절대 에너지의 차로 계산하였으며, HMX와 공결정의 방아쇠 결합인 N-NO<sub>2</sub>의 결합에너지도 유사한 방법으로 계산하였다.

$$\Delta E(BE) = E(HMX) - E(LLM-116) - E(cluster)$$

$$\Delta E(DE) = E(HMX-NO_2) - E(NO_2)$$

보다 정확한 결합에너지를 예측하고자 B3LYP 수준에서 최적화된 분자구조에 대하여 MP2 이론 수준에서 한 점 에너지를 계산하였으며, 바탕집합 중첩에러(BSSE)는 50%까지 보정하여 (BE<sub>0</sub>)<sup>CP</sup>로 나타내었다. HMX의 가장 약한 방아쇠 결합(N-NO<sub>2</sub>)에 대한 해리에너지(DE)는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 chair 형태가 50.63 kcal/mol로 가장 크게 계산

되었으며 boat-chair 구조에서는 4.38 kcal/mol 정도 더 작게 계산되었다. HMX/LLM-116 공결정의 방아쇠 결합(N-NO<sub>2</sub>)에 대한 해리에너지(DE)는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 chair 형태가 55.06 kcal/mol로 계산되어 공결정을 이루기 전의 HMX 보다 증가하는 것으로 나타났으며 열역학적으로 더 안정할 것으로 예측되었다. 또한 boat와 boat-chair 구조에서는 58.98, 58.85 kcal/mol로 유사하게 안정한 것으로 계산되어 공결정에 의한 방아쇠 결합의 열역학적 안정성은 공결정을 이루기 전보다 매우 안정해 질 것으로 예측되었다.

클러스터의 결합 에너지는 boat-chair>chair>boat 순서로 예측되었으며, B3LYP/cc-pVTZ 이론수준에서 ZPVE와 50%-BSSE를 보정한 후에 8.85, 7.35, 5.70 kcal/mol 각각 계산되었다. MP2/cc-pVTZ 이론수준에서 ZPVE와 50%-BSSE를 보정한 후에는 13.25, 11.07, 8.40 kcal/mol 계산되어 boat-chair 형태의 공결정 구조가 가장 안정하며 동시에 결합에너지가 가장 클 것으로 예측되었는데 이는 HMX의 내부 수소결합 및 공결정의 상대적으로 강한 수소결합(1.91 Å) 때문인 것으로 해석된다.

한편 폭발물의 충격 감도는 안정성에 중요한 요인이 되는데 HMX가 공결정을 이룬 후 충격 감도가 완화되는 정도를 이론적으로 예측하기 위해서는 NO<sub>2</sub> 그룹의 원자 전하의 합으로서 판단할 수 있다.<sup>6</sup> HMX와 HMX/LLM-116 공결정의 Mulliken 원자 전하의 합을 각 이론 수준에서 계산하여 Table 2에 나열하였다. MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 HMX의 NO<sub>2</sub> 그룹에 대한 원자전하의 합은 chair 형태에서 -0.128로 가장 크게 계산되었으며 boat 형태가 가장 작은 것으로 계산되었다. 공결정을 이룬 후에는 모든 구조에서 음 전하의 값이 증가하며 boat-chair 형태에서 -0.145로 가

**Table 1.** The bond dissociation energies (DE, in kcal/mol) for the trigger bonds of HMX and HMX/LLM-116 cocrystals, and binding energies (BE, in kcal/mol) of HMX/LLM-116 cocrystals at various levels of theory

	B3LYP			MP2//B3LYP	
	cc-pVDZ	cc-pVTZ		cc-pVTZ	
	DE(DE <sub>0</sub> )	DE(DE <sub>0</sub> )	DE <sub>0</sub> <sup>CP</sup>	DE(DE <sub>0</sub> )	DE <sub>0</sub> <sup>CP</sup>
HMX (chair)	44.49(39.83)	42.21(37.58)	36.52	58.25(53.63)	50.63
HMX (boat)	42.71(37.83)	40.44(35.54)	34.56	54.73(49.82)	47.05
HMX (boat-chair)	42.47(37.43)	40.07(35.07)	34.09	54.05(49.05)	46.25
Cocrystal (chair)	42.03(37.13)	39.39(34.73)	33.73	62.58(57.92)	55.06
Cocrystal (boat)	45.72(41.25)	43.08(38.64)	37.58	66.39(61.95)	58.98
Cocrystal (boat-chair)	47.84(42.86)	44.73(39.91)	38.82	66.77(61.95)	58.85
	BE(BE <sub>0</sub> )	BE(BE <sub>0</sub> )	BE <sub>0</sub> <sup>CP</sup>	BE(BE <sub>0</sub> )	BE <sub>0</sub> <sup>CP</sup>
Cocrystal (boat-chair)	14.36(13.14)	10.97(9.99)	8.85	16.07(15.09)	13.25
Cocrystal (chair)	13.75(12.54)	9.14(8.39)	7.35	13.47(12.72)	11.07
Cocrystal (boat)	10.21(9.40)	6.92(6.42)	5.70	9.96(9.47)	8.40

Energies (DE<sub>0</sub> or BE<sub>0</sub>) in parentheses include zero-point vibrational energy (ZPVE) corrections and energies (DE<sub>0</sub><sup>CP</sup> or BE<sub>0</sub><sup>CP</sup>) include basis set superposition error (BSSE) corrections.

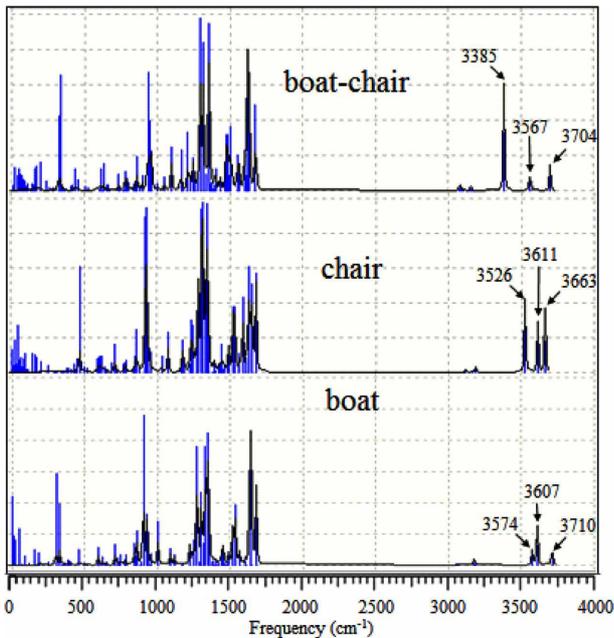
**Table 2.** Average Mulliken atomic charges of nitro group(NO<sub>2</sub>) at various levels of theory with the cc-pVTZ basis set

	HMX		HMX/LLM-116 cocrystal	
	B3LYP	MP2//B3LYP	B3LYP	MP2//B3LYP
boat-chair	0.128	0.125	0.148	0.145
chair	-0.133	-0.128	-0.142	-0.140
boat	-0.114	-0.110	-0.127	-0.121

장 크게 계산되었다. 음 전하가 클수록 중성 감도가 낮아 안정하다는 의미이며 모든 구조에서 공결정을 이루면서 충격에 대한 민감도가 낮아지 안정성이 높아질 것으로 예측되었다.

**IR spectra**

B3LYP/cc-pVTZ 이론수준에서 계산된 HMX/LLM-116 클러스터의 세 가지 형태에 대한 IR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 결합에너지가 강한 순서대로 O-H 스트레칭



**Figure 3.** Harmonic vibrational frequencies (cm<sup>-1</sup>) for O-H stretching modes of HMX/LLM-116 clusters at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

모드의 적색전이가 관찰되었는데, 즉 boat-chair 구조의 경우 O-H 스트레칭 모드에 대한 피크는 3385–3704 cm<sup>-1</sup>에서 나타날 것으로 계산되어 chair 형태의 3526–3663 cm<sup>-1</sup> 보다 적색 전이가 일어날 것으로 예측된다. 또한 boat 구조는 3574–3701 cm<sup>-1</sup>에서 O-H 스트레칭 모드의 피크가 나타날 것으로 계산되어 가장 강한 O-H 스트레칭 모드를 나타낸다. 이는 클러스터의 경우 수소결합이 강할수록 O-H 스트레칭 모드가 상대적으로 약해지면서 적색 전이가 나타나는 것으로 해석되며 클러스터의 구조 및 결합에너지와 잘 일치하는 결과로 볼 수 있다.

**Detonation velocity and pressure**

Kamlet-Jacobs 식을 사용하여 C, H, N, O 원자 기반의 HMX/LLM-116 공결정의 폭발 속도(Detonation velocity)와 폭발 압력(pressure)을 예측하기 위하여 필요한 N, M, Q 인자 식 (4)-(6)을 이용하여 계산한 후 Table 3에 나타내었다. N, M, Q 값이 클수록 폭발 속도와 폭발 압력이 커지며 Q 값은 생성열이 포함되어 생성열 또한 폭발 속도와 폭발 압력에 기여한다는 것을 확인할 수 있다. LLM-116의 N, M, Q 값은 0.0303, 28.95, 1375로 각각 계산되었으며, HMX의 세 가지 이성질체의 경우 원자 수에 의해서만 결정되는 N, M은 0.0338, 27.20으로 동일하며 Q 값은 이성질체의 구조에 따라 생성열이 다르기 계산되어 boat, chair, boat-chair 구조에 대하여 각각 1580, 1562, 1550 cal/g로 계산되었다. 이는 구조가 안정할수록 폭발력에 기여하는 Q 값은 작아질 것이라는 정상적인 해석과 일치한다. 공결정의 특성을 예측하기 위한 HMX/LLM-116 클러스터의 N, M은 0.0325, 27.80으로 그리고 Q 값은 boat, chair, boat-chair 구조에 대해서 1504, 1493, 1486 cal/g로 각각 계산되어 공결정이 형성된 이후 Q 값은 평균 70 cal/g 정도 감소하는 것으로 예측되었다. Q 값의 감소하는 이유는 생성열은 증가하였으나 (6)식에 따라 탄소와 질소 수가 증가함에 따라 낮아지는 것으로 확인 할 수 있다.

생성열(ΔH), 밀도(ρ), 폭발 속도(D)와 폭발 압력(P)을 식 (1)-(3)을 이용하여 계산한 후 Table 4에 나타내었다. HMX의 폭발 속도는 boat, boat-chair, chair 구조에 대해서 각각

**Table 3.** Stoichiometric relations for the calculations of N, M and Q parameters of C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> type explosives

Compound	Formula	Mw(g/mol)	N	M	Q(cal/g)
LLM-116	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	173.02	0.0303	28.95	1375
HMX (boat)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	296.05	0.0338	27.20	1580
HMX (chair)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	296.05	0.0338	27.20	1562
HMX (boat-chair)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	296.05	0.0338	27.20	1550
Cocrystal (boat)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>13</sub> O <sub>12</sub>	469.07	0.0325	27.80	1504
Cocrystal (chair)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>13</sub> O <sub>12</sub>	469.07	0.0325	27.80	1493
Cocrystal (boat-chair)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>13</sub> O <sub>12</sub>	469.07	0.0325	27.80	1486

**Table 4.** The heat of formation ( $\Delta_f H$ , in kcal/mol) at the CBS-Q level of theory, density ( $\rho$ , in  $g/cm^3$ ) at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory, detonation velocity ( $D$ , in km/s) and detonation pressure ( $P$ , in GPa) calculated using Kamet-Jacobs equation

Compound	This work				Exp.		
	$\Delta_f H$	$\rho$	D	P	$\rho$	D	P
LLM-116	33.6	1.76	8.187	29.38	1.90 <sup>b</sup>		
HMX (boat)	48.5	1.79	8.893 (9.285) <sup>a</sup>	34.96 (39.60) <sup>a</sup>	1.91 <sup>c</sup>	9.10 <sup>c</sup>	39.0 <sup>c</sup>
HMX (boat-chair)	39.7	1.79	8.851	34.63			
HMX (chair)	43.2	1.78	8.833	34.38			
Cocrystal (boat-chair)	73.3	1.80	8.672	33.36			
Cocrystal (chair)	76.8	1.79	8.649	33.07			
Cocrystal (boat)	82.1	1.76	8.564	32.09			

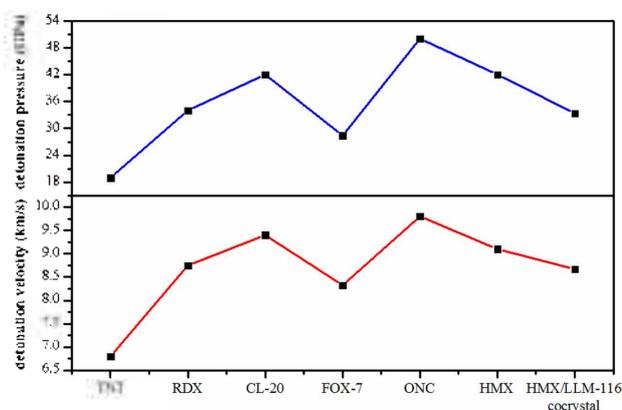
<sup>a</sup>Results calculated using experimental density( $\rho$ ) of 1.91  $g/cm^3$

<sup>b</sup>Ref. 20.

<sup>c</sup>Ref. 21.

8.893, 8.851, 8.833 km/s로 계산되었으며, 폭발 압력 또한 같은 순서대로 34.96, 34.63, 34.38 GPa로 예측되었다. 이는 폭발 압력과 폭발 속도는 Q 값보다 밀도에 더 큰 영향을 받기 때문에 chair 구조 보다 boat-chair 구조가 더 높은 폭발 속도와 압력을 나타내는 것으로 해석된다. 한편 LLM-116의 폭발 속도와 폭발 압력은 8.187 km/s와 29.38 GPa로 가장 작은 값으로 계산되어 폭발력 보다는 안정화에 기여하는 것으로 확인되었다. 밀도에 대한 실험값과 이론값의 차이는 LLM-116의 경우 0.14  $g/cm^3$  그리고 HMX(boat)의 경우 0.13  $g/cm^3$ 로 나타나는데 이는 부피에 대한 monte carlo integration 계산에서 오차가 발생하는 결과로 보인다.<sup>20</sup> HMX(boat)에 대해서 밀도를 이론값 대신 실험값으로 대체하여 폭발 속도와 폭발 압력을 계산한 결과 9.285 km/s, 39.60 GPa로 각각 계산되어 실험값과 매우 유사한 결과를 나타내었다.<sup>21</sup>

공결정을 형성한 후 HMX/LLM-116 클러스터의 생성열은 boat-chair, chair, boat 구조에 대해서 각각 73.3, 76.8, 82.1 kcal/mol로 예측 되었으며, 밀도는 같은 순서대로 각각 1.80, 1.79, 1.76  $g/cm^3$ 로 예측되었다. 폭발 속도와 폭발 압력은 밀도가 가장 큰 boat-chair 구조에서 D = 8.672 km/s, P = 33.36 GPa로 가장 크게 계산되었으며 다음으로는 chair 구조에서 D = 8.649 km/s, P = 33.07 GPa 그리고 boat 구조에서 D = 8.564 km/s, P = 32.09 GPa로 각각 예측되었다. 생성열에 의한 Q 값 보다는 밀도로 인하여 폭발 속도와 폭발 압력이 결정되는 것을 확인할 수 있다. 공결정을 형성한 후의 밀도는 기존의 HMX와 크게 다르지 않으며 따라서 폭발 속도와 폭발 압력은 평균 0.24 km/s, 2.05 GPa로 크게 떨어지지 않는 것으로 계산되어 폭발성능은 유지될 것으로 예측 된다. 이에 따라 Figure 4에 HMX/LLM-116(boat-chair) 공결정의 폭발 속도와 폭발 압력을 기존의 고성능 폭약 TNT, RDX, CL20, FOX-7, ONC, HMX 등과 비교할 때 안정성은 향상되면서, 폭발성능은 크게 떨어지지 않을 것으로 판단된다.<sup>21,22</sup>



**Figure 4.** Comparison of the detonation velocities and detonation pressures of the HMX/LLM-116(boat-chair) cocrystal with various HEDMs.

## 결 론

고 에너지 밀도 물질의 공결정을 통하여 폭발성능은 유지하되 감도를 낮추기 위한 이론 연구로서 HMX와 폭발성능은 다소 떨어지지만 안정성이 높은 LLM-116의 분자 복합체인 HMX/LLM-116 공결정(cocrystal)에 대하여 폭발 속도, 폭발 압력 그리고 열역학적 안정성을 이론적으로 계산하여 기존의 HEDM와 비교하였다. 각 분자 구조는 B3LYP/cc-pVTZ 수준까지 최적화 하였으며 가장 약한 방향성 결합(trigger bond) 및 클러스터 형성에 대한 결합 에너지를 계산 하여 열역학적 안정성을 확인하였다. 보다 정확한 결합에너지를 계산하기 위해 MP2 이론수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하였으며, 바탕집합 중 점에러(BSSE)는 50%까지 보정하였다. 계산 결과 boat-chair, chair, boat 순서로 13.25, 11.07, 8.40 kcal/mol 각각 계산되어 boat-chair 형태의 공결정 구조가 가장 안정하며 결합에너지가 가장 클 것으로 예측되었다.

생성열은 CBS-Q 이론수준에서 그리고 밀도는 monte

carlo integration을 통해 계산하였으며, 폭발 속도와 폭발 압력은 Kamlet-Jacobs 방정식을 이용하여 계산하였다. 공결정을 형성하기 전에는 boat 구조가 생성열과 밀도가 가장 높아 폭발 속도와 폭발 압력 또한 가장 큰 것으로 계산되었으나 공결정 형성 이후에는 boat-chair 구조가 폭발 속도와 폭발 압력이 가장 클 것으로 예측되었다. 공결정을 형성 전 후의 폭발 속도와 폭발 압력은 평균 0.24 km/s, 2.05 GPa로 기존의 고성능 폭약과 비교해도 크게 떨어지지 않을 것으로 예측 된다. 또한 이성질체의 경우 생성열이 다르기 때문에 Q 값에 영향을 주어 폭발 성능에 영향을 미치지만 이 보다는 밀도 차이로 인한 폭발 성능의 차이가 더 크게 나는 것으로 예측되어 폭발 성능을 향상시키기 위해서는 밀도를 향상시키는 것이 더 중요할 것으로 사료된다.

**Acknowledgements.** 본 연구는 2015년도 한남대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사사를 드립니다.

## REFERENCES

- Ghule, V. D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16840.
- Landenberger, K. B.; Matzger, A. *J. Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3603.
- Yang, Z.; Li, H.; Zhou, X.; Zhang, C.; Huang, H.; Li, J.; Nie, F. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5155.
- Bolton, O.; Simke, L. R.; Pagoria, P. F.; Matzger, A. *J. Crystal Growth & Design*. **2012**, *12*, 4311.
- Yang, Z.; Li, H.; Huang, H.; Zhou, X.; Li, J.; Nie, F. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2013**, *38*, 495.
- Lin, H.; Zhu, S.-G.; Li, H.-Z.; Peng, X.-H. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 898.
- Lin, H.; Zhu, S.-G.; Zhang, L.; Peng, X.-H.; Chen, P.-Y.; Li, H.-Z. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1591.
- Gu, B.-M.; Lin, H.; Zhu, S.-G. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 143509.
- Li, Y.; Chen, S.; Ren, F. *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 245.
- Li, H.; An, C.; Guo, W.; Geng, X.; Wang, J.; Xu, W. *Propell. Explos. Pyrot.* **2015**, *35*, 1.
- Gao, H.; Zhang, S.; Ren, F.; Liu, F.; Gou, R.; Ding, X. *Comp. Mater. Sci.* **2015**, *107*, 33.
- Schmidt, R. D.; Lee, G. S.; Pagoria, P. F.; Mitchell, A. R.; Gilardi, R. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 1227.
- Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598.
- (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A*. **1988**, *38*, 3098; Lee, C.; (b) Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*. **1988**, *37*, 785.
- (a) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (b) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; Boys, S.F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stramann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063.
- (a) Kamlet, M. J.; Jacobs, S. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 23. (b) Kamlet, M. J.; Ablard, J. E. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 36. (c) Kamlet, M. J.; Dickinson, C. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 43. (d) Kamlet, M. J.; Hurwitz, H. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3685.
- Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. *Thermochim. Acta.* **2002**, *384*, 187.
- Talavar, M. B.; Sivabalan, R.; Mukundan, T.; Muthurajan, H.; Sikder, A. K.; Gandhe, B. R.; Rao, A. S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 589.
- Trzciński, W. A.; Cudziło, S.; Chylek, Z.; Szymańczyk, L. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *157*, 605.