



Defence Research and
Development Canada

Recherche et développement
pour la défense Canada



Prédictions des structures, des densités et des chaleurs de formation des molécules: RDX, HMX, TNT, FOX-7 et CL-20

*H. Abou-Rachid
X. Lafleur-Lambert
L.-S. Lussier
RDDC Valcartier*

*H. L. Ammon
University of Maryland, U.S.A.*

*J. Brisson
Université Laval, Québec*

Defence R&D pour la défense Canada – Valcartier

Rapport technique

DRDC Valcartier TR 2006-550

Décembre 2006

Canada

Prédictions des structures, des densités et des chaleurs de formation des molécules: RDX, HMX, TNT, FOX-7 et CL-20

H. Abou-Rachid
X. Lafleur-Lambert
L.-S. Lussier
RDDC Valcartier

H. L. Ammon
University of Maryland, U.S.A.

J. Brisson
Université Laval, Québec

R et D pour la défense Canada - Valcartier

Rapport technique
DRDC Valcartier TR 2006-550
Décembre 2006

Auteure

Hakima Abou-Rachid

Approuvé par

M. Pierre Lessard

Chef de Section/Matériaux énergétiques

Publication approuvée par

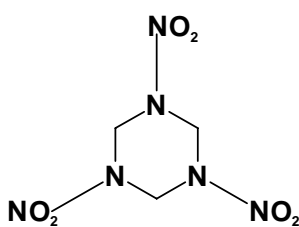
Gilles Bérubé

Scientifique en Chef

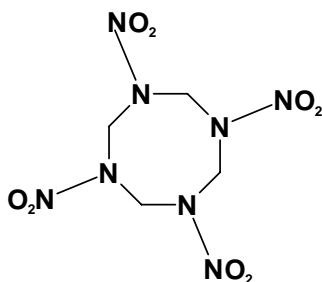
Abstract

It is well known that the performance of explosives and propellants depends on their solid phases. To provide information on the properties of these materials, it is necessary to examine their crystalline structures. The key parameter in this case is the heat of formation, ΔH_f , which assesses the amount of energy released during a given combustion reaction. It is therefore essential, in the course of the design of a new compound, to explore predictive methods to access this information prior to synthesis attempts. Thus, one needs a reliable and accurate computational procedure. The aim of this work is to investigate an existing methodology and its potential for energetic molecules.

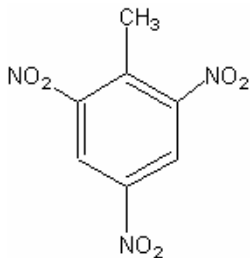
Five model energetic materials were selected: cyclotrimethylene trinitramine (**RDX**), cyclotetramethylene tetranitramine (**HMX**), trinitrotoluene (**TNT**), 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (**CL-20**) and 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (**FOX-7**).



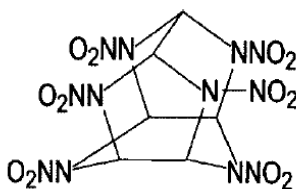
RDX



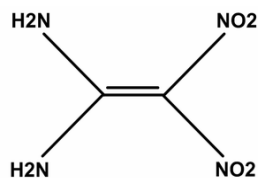
HMX



TNT



CL-20



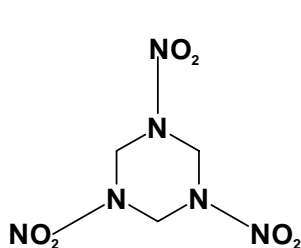
FOX-7

Simulations of the crystal polymorphs of these compounds were performed using the MOLPAK program. Comparisons will be made with known crystal structures from the literature, to evaluate the predictive capabilities of this approach. Calculation of accurate heats of formation, from semi-empirical to purely first-principles methods, will also be discussed.

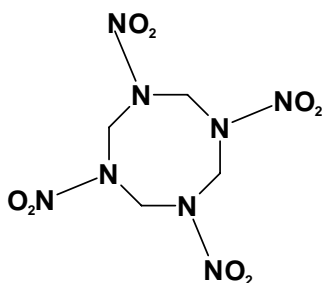
Résumé

Il est bien connu que la performance d'un explosif ou d'un propergol dépend en général de ses propriétés cristallines. Pour prédire les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, il est nécessaire d'étudier les structures cristallines de ces substances. Le paramètre principal est dans ce cas-ci la chaleur de la formation, le ΔH_f , qui évalue la quantité d'énergie libérée pendant une réaction de combustion. Il est donc pertinent d'explorer des méthodes prédictives pour accéder à cette information avant de synthétiser tout composé énergétique. On a alors besoin d'outils informatiques fiables et précis. Le but de ce travail est d'explorer et d'utiliser les méthodologies existantes et d'évaluer leurs potentiels pour les molécules énergétiques en phase cristalline.

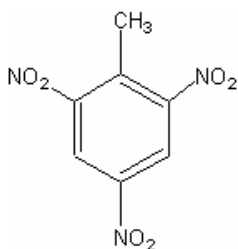
Pour ce faire, cinq molécules modèles bien connues de la littérature, soit le cyclotriméthylène-trinitramine (**RDX**), cyclotetraméthylène tetranitramine (**HMX**), trinitrotoluène (**TNT**), hexanitrohexaazaisowurtzitan (**CL-20**) et dinitroéthylène de diamine (**FOX-7**), ont été sélectionnées.



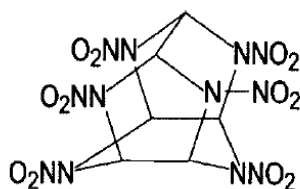
RDX



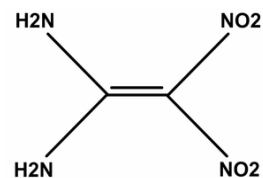
HMX



TNT



CL-20



FOX-7

Les modélisations de polymorphes cristallins ont été effectuées à l'aide du programme MOLPAK. Des comparaisons seront effectuées avec les structures cristallines tirées de la littérature, afin d'évaluer les capacités prédictives de cette approche. L'évaluation précise des chaleurs de formation à l'aide de méthodes allant du semi-empirique aux méthodes *ab initio* seront également discutées.

Executive summary

The heat of formation is a key thermodynamic property for chemical compounds, since it directly allows the assessment of the energy induced in a given chemical reaction. Moreover, it represents the quantitative measurement of energetic materials performance. If the heat of formation is measurable, then it may be predictable, even though in practice some physical properties are easier to compute than others. The theoretical prediction of the heats of formation using numerical simulations based on the first principles of quantum mechanics is of great interest particularly for some explosives that are not synthesized yet in the laboratory, or because of existing restricted quantities of these materials on the market for experimentally determining their heats of formation. Note also that the laboratory testing of these energetic materials presents high risks of accidents for people handling them, because of their chemical formulations which are generally rich in electrons (nitrogen, oxygen, fluorine). A theoretical estimation of the heats of formation of energetic compounds would be very useful and could replace many repetitive and dangerous tests that often yield non interesting results. Our interest and ultimate objective lies in the design and the evaluation of new energetic materials with a high-electronic density (ex: fuels and propellants...) which may replace the current conventional explosives. However, it is worthwhile evaluating all software and hardware resources on energetic materials for which experimental data are available before extending the expertise to development of new energetic materials. This work will have an important outcome in defense-relevant impact alone, on the one hand. On the other hand, new energetic materials should respect the criterion for tailored high performance, to enable the Canadian Forces to carry out their missions safely.

H. Abou-Rachid, X. Lafleur-Lambert, L.S. Lussier, H.L. Ammon et J. Brisson
2006. Prédiction des structures, des densités et des chaleurs de formation des molécules: RDX, HMX, TNT, FOX-7 et CL-20, DRDC Valcartier TR 2006-550, Defence R&D Canada-Valcartier

Sommaire

La chaleur de formation d'un composé chimique est une propriété thermodynamique mesurable très importante, car elle permet de déterminer les énergies induites lors d'une réaction chimique. De plus, elle représente une mesure quantitative de l'échelle de performance des matériaux énergétiques. Si cette quantité peut être mesurée expérimentalement, alors elle peut en conséquence être prédite, bien que certaines propriétés physiques soient plus faciles à prédire que d'autres. La prédiction de chaleurs de formation à partir de simulations numériques basées sur les principes de la mécanique quantique est d'un intérêt inégalé surtout pour les matériaux énergétiques qui n'ont pas encore été synthétisés au laboratoire, ou dont la quantité disponible sur le marché est restreinte en ce qui a trait à la détermination expérimentale de leurs chaleurs de formation. À noter aussi que les tests au laboratoire des matériaux énergétiques présentent des risques d'accident élevés pour le personnel, à cause de la composition chimique de ces matériaux riches en électrons (azote, oxygène, fluor). Une estimation théorique des chaleurs de formation des composés énergétiques est très utile et pourrait remplacer de nombreux tests répétitifs et dangereux qui mènent souvent à des résultats non intéressants. Notre intérêt et but ultime réside dans la conception et l'évaluation de nouveaux matériaux énergétiques de haute densité électronique (ex : fuels et propergols...). Cependant, il reste intéressant d'évaluer toutes les ressources de logiciels et de matériels informatiques sur des matériaux énergétiques pour lesquels les données expérimentales sont disponibles, avant d'étendre l'expertise aux développements de nouveaux matériaux énergétiques. Ce travail aura une incidence pertinente sur la défense dans ce sens. D'autre part, les nouveaux matériaux énergétiques devront respecter les critères de développement de matériaux énergétiques très performants sur mesure, permettant ainsi aux Forces canadiennes de réaliser leurs missions en toute sécurité.

Table des matières

Abstract.....	i
Résumé	ii
Executive summary	iii
Sommaire.....	iv
Table des matières	v
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux	viii
Remerciements	ix
1. Introduction	1
1.1 Objectifs du projet	2
2. Théorie.....	3
2.1 Mécanique moléculaire	3
2.2 Mécanique quantique	4
2.3 Méthodes semi-empiriques	4
2.4 Quelques notions de cristallographie	6
2.5 Bases théoriques de MOLPAK	7
2.6 Estimation quantitative des chaleurs de formation à l'état solide	8
3. Revue de la littérature sur les molécules énergétiques	9
3.1 Désignation des conformères	9
3.2 Structures cristallines connues	9
4. Évaluation de l'énergie potentielle des molécules.....	12
5. Optimisation de la géométrie et calcul des chaleurs de formation	15
6. Détermination de la structure cristalline stable par MOLPAK et évaluation de l'efficacité de ce logiciel	16

6.1 <i>Optimisation de la géométrie</i>	16
6.2 <i>Simulation des phases cristallines</i>	17
6.3. <i>Optimisation des mailles cristallines par CASTEP et COMPASS</i>	19
7. Conclusion.....	28
Références	30
Annexes	32
Liste symboles/abrév./acronymes/sigles	39
Liste de distribution.....	40

Liste des figures

Figure 1: Minima d'énergie construits avec Spartan '04.....	13
a) RDX conformation +++	
b) RDX conformation ++-	
c) HMX conformation ++++	
d) HMX conformation +++-	
e) HMX conformation ++--	
f) HMX conformation +-+-	
g) CL-20	
h) TNT	
i) FOX-7	
Figure 2: Carte de potentiel électrostatique obtenue par GAUSSIAN03 pour la molécule RDX, conformation +++.....	16
Figure 3-a: Solutions prédites de RDX par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses).....	21
Figure 3-b: Solutions prédites de HMX par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses).....	22
Figure 3-c: Solutions prédites de TNT par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses).....	23
Figure 3-d: Solutions prédites de FOX-7 par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses).....	24
Figure 3-e: Solutions prédites de CL-20 par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses).....	25

Liste des tableaux

Tableau 1: Caractéristiques des mailles des principaux systèmes cristallins.....	6
Tableau 2: Énergies potentielles des conformères créées, tel que calculées par mécanique moléculaire (champ de force MMFF).....	14
Tableau 3: Comparaison entre les longueurs et angles de la géométrie des molécules modèles du RDX forme α tel que déterminé par modélisation et par diffraction des rayons X.....	14
Tableau 4: Chaleurs de formation en kcal/mol en phase gazeuse prédites avec les méthodes semi-empirique et <i>ab initio</i>	15
Tableau 5: Structures cristallines de plus basses énergies générées par MOLPAK	18
Tableau 6: Paramètres des mailles cristallines des différentes molécules énergétiques.....	26
Tableau 7 : Chaleurs de formation calculées et expérimentales en kcal/mol et les densités en g/cc à 298 K	27

Remerciements

Nous aimerions remercier M. Sébastien Turgeon pour son aide précieuse en support informatique à RDDC Valcartier et tout le personnel du centre bioinformatique de l'Université Laval, en particulier M. Stéphane Larose pour le soutien informatique ainsi que pour les efforts déployés pour la compilation du code MOLPAK sur le serveur de l'Université Laval.

Intentionnellement en blanc.

1. Introduction

La connaissance de la structure cristalline des molécules est la base de la compréhension de leurs propriétés chimiques et physiques : chaleurs de fusion, enthalpie de formation, point de fusion, etc. Pour cette raison, la détermination de la structure cristalline des molécules a pris, au cours des 50 dernières années, une importance grandissante.

Lors de la détermination de la structure cristalline, on doit d'abord obtenir un monocristal de taille adéquate, typiquement de l'ordre du millimètre en dimensions latérales. Il est ensuite relativement facile de le monter sur une micro-tige de verre et de le mettre sur un diffractomètre pour effectuer l'acquisition des données de diffraction par rayons X. La méthodologie de détermination de structure par méthodes directes ou par la méthode de l'atome lourd est bien établie, et permet dans la plupart des cas d'établir la structure cristalline dans les heures qui suivent la collection de données.

Cependant, pour plusieurs produits, il s'avère difficile, voire impossible d'obtenir un cristal de taille suffisante pour les mesures de diffraction des rayons X. De plus, il est souvent intéressant, avant d'effectuer la synthèse, et donc bien avant de pouvoir effectuer la cristallisation, d'évaluer, dans une série de composés possibles, ceux qui devraient posséder les propriétés les plus intéressantes pour une application donnée.

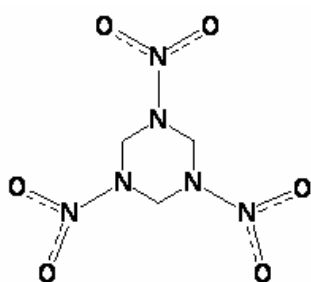
Au cours des 20 dernières années, il y a donc eu un effort effectué pour déterminer les structures cristallines en l'absence de données expérimentales, via des approches de modélisation moléculaire. Deux familles principales existent : les méthodes basées sur la modification des positions atomiques par approche de Monte Carlo, et celles basées sur la dynamique moléculaire. Ces dernières étant beaucoup plus lourdes en termes de temps de calcul, nous ne les aborderons pas dans le cadre de ce projet. La comparaison de ces méthodes a été effectuée, dans la littérature, pour des molécules modèles organiques relativement rigides [1,2]. Il est généralement établi que ce type d'études reste difficile, et que le succès dépend à la fois du logiciel utilisé, du type de groupements chimiques présents sur la molécule et de la rigidité de la molécule d'intérêt.

Cette problématique pourrait avoir un impact important dans le domaine des matériaux énergétiques, domaine qui intéresse directement la Défense. En effet, il est bien connu que la performance d'un explosif ou d'un agent de propulsion dépend directement des propriétés de sa phase solide. Pour obtenir des données sur les propriétés de ces matériaux, il faut donc étudier leurs structures cristallines, qui donnent accès à deux paramètres clés, soit la densité et la chaleur de formation (ρ et ΔH_f), qui permettent de déterminer la quantité d'énergie dégagée durant la réaction de combustion. Il est donc essentiel d'explorer des méthodes prédictives afin d'approximer et d'évaluer ces données avant de passer à la synthèse de ces composés. Il nous faut donc une procédure informatique fiable et précise qui pourrait s'appliquer aux molécules énergétiques.

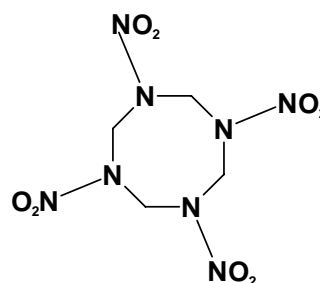
1.1 Objectifs du projet

Dans le présent travail, nous avons exploré, pour cinq molécules énergétiques modèles d'intérêt pour la Défense, l'utilisation de quelques logiciels de détermination d'énergie et de structure cristalline. Trois des molécules modèles sont des nitramines (RDX, HMX, et CL-20), leurs structures sont composées des fragments N-NO₂ oxydants par rapport aux atomes de carbones et d'hydrogènes, ce qui en font de puissants explosifs.

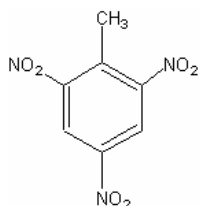
Cet ensemble de calculs permettra de déterminer les avantages et inconvénients d'une approche de modélisation pour la détermination de chaleurs de formation de composés cristallins. Il sera ainsi possible d'évaluer, de façon plus réaliste pour les travaux futurs, les capacités et les limitations de ce type d'approche par rapport à des produits moins connus ou non encore synthétisés qui intéresseraient la Défense.



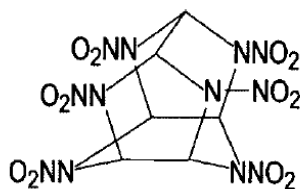
RDX



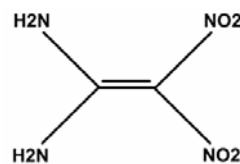
HMX



TNT



CL-20



FOX-7

Où,

RDX: *1,3,5-Triaza-1,3,5-Trinitrocyclohexane*

HMX : *1,3,5,7-Tétraza-1,3,5,7-tétranitrocyclooctane*

TNT: *2,4,6-trinitrotoluene*

CL-20: *2,4,6,8,10,12-(hexanitro-hexaaza)-tetracyclododecane*

FOX-7: *1,1-diamino-2,2- dinitroethylene*

2. Théorie

2.1 Mécanique moléculaire

La méthode de mécanique moléculaire a été développée par combinaison de deux approches distinctes. Les cristallographes cherchaient à déterminer l'empilement des molécules, et ont donc développé des termes d'interactions intermoléculaires de type van der Waals et électrostatiques. Les spectroscopistes cherchaient à simuler les vibrations moléculaires, et ont pour leur part développé des termes d'énergie interne de la molécule, décrivant la déformation par rapport à un état d'équilibre. Ils touchent habituellement les déformations de liaisons de valence, d'angles de valence, d'angles de torsion ou dièdre, des termes de déformation hors plan et certains termes croisés tenant compte de l'effet d'une déformation d'un élément de géométrie sur l'autre, et permettant de s'approcher mieux des valeurs expérimentales des fréquences de vibration. Les énergies de déformation sont souvent basées sur la loi de Hooke, bien que d'autres équations puissent aussi être utilisées. Dans tous les cas, cependant, il faut fournir des paramètres définissant l'état d'origine: constante de force et longueur de la liaison à l'état d'équilibre, par exemple. Chacun de ces termes est distinct en fonction du type d'atomes, du type de liaison, d'angles, etc. L'ensemble de ces équations de paramètres se nomme champ de force. On a donc une position par atome, que l'on assimile à la position du noyau. La paramétrisation se faisait, au départ, à l'aide de valeurs expérimentales (fréquences de vibration, structures cristallines), mais se fait de plus en plus à partir des résultats de méthodes de modélisation quantique *ab initio*, qui seront discutées plus bas. La nature des molécules modèles utilisées pour la paramétrisation influence l'utilisation du champ de force. On peut ainsi calculer l'énergie potentielle d'une molécule isolée dans le vide (à l'état gazeux), mais aussi les énergies d'interaction dans l'état cristallin. Ainsi, pour les molécules organiques non biologiques, le champ de force le plus couramment utilisé est MM2 [3]. Toutefois, le champ de force de mécanique moléculaire qui est utilisé dans le logiciel Spartan '04 est MMFF [4]. Pour les molécules dans les phases condensées (phase liquide ou solide, amorphes ou cristallines), on utilise plutôt le champ de force COMPASS [5] et le logiciel Materials Studio, commercialisé par la compagnie Accelrys, dont les équations sont rapportées à l'annexe 1.

Le résultat de ces calculs conduit à une énergie potentielle que le système acquiert par déformation ou interactions par rapport à un état d'équilibre fictif. On ne peut donc en aucun cas calculer, par mécanique moléculaire, l'énergie de formation d'une molécule. On peut cependant évaluer l'énergie d'interaction dans la phase cristalline. On peut aussi minimiser l'énergie potentielle pour arriver à une géométrie d'équilibre. La validité de ce résultat dépend cependant fortement du type de molécules utilisées pour la paramétrisation du champ de force.

Bien que moins précise que les méthodes basées sur la chimie quantique, la mécanique moléculaire offre une rapidité sans égal, qui explique leur prépondérance, même aujourd'hui, pour les systèmes ayant de grands nombres d'atomes, comme les protéines ou les polymères.

2.2 Mécanique quantique

Schrödinger a proposé une équation qui relie l'énergie d'une molécule à la fonction d'onde des électrons, selon

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où $H(\psi)$ est l'opérateur Hamiltonien et $E(\psi)$ est l'énergie du système. Dans cette approche, on ne se limite donc pas à la position du noyau, mais on s'intéresse plutôt à l'emplacement des électrons dans les orbitales représentées par des fonctions d'ondes. La fonction d'onde du système, lorsque connue, permet le calcul des propriétés de ce système, et en particulier des énergies de formations, ce qui est impossible par mécanique moléculaire classique. La théorie de la chimie quantique est bien connue, et nous n'insisterons ici que sur les différences entre celles-ci et leurs applications principales en modélisation, et l'approche de mécanique moléculaire.

Il n'est pas possible, en raison de la complexité mathématique du problème, de résoudre de façon exacte cette équation pour des systèmes de plus d'un ou deux électrons. Plusieurs degrés d'approximations peuvent cependant être utilisés pour y arriver, sur lesquelles les méthodes quantiques s'appuient.

Dans les méthodes dites *ab initio*, on utilise des fonctions d'ondes pour décrire chacun des électrons, alors que les modèles semi-empiriques ignorent les électrons de cœur et ne prennent en compte que les électrons de valence, remplaçant les électrons de cœur par une paramétrisation. Les méthodes semi-empiriques sont suffisamment rapides et suffisamment précises pour avoir gagné en popularité, en particulier auprès des chimistes de synthèse. Elles restent cependant beaucoup moins précises que les méthodes *ab initio*.

Plus récemment, une nouvelle classe de méthodes basées sur la chimie quantique, appelée DFT, a gagné en popularité. Basées sur le théorème de Hohenberg-Kohn, elles permettent de calcul de l'énergie à partir de la densité électronique. Ces méthodes sont souvent aussi précises que les méthodes *ab initio*, et permettent, en limitant le nombre d'intégrales à calculer, une rapidité beaucoup plus grande.

2.3 Méthodes semi-empiriques

Les méthodes basées sur le plein formalisme de la mécanique quantique (théorie Hartree-Fock) ont le désavantage d'être très coûteuses en terme de temps de calculs. Ainsi, elles ne sont applicables qu'à des systèmes de tailles réduites, car chaque paire d'électron en interaction requiert d'évaluer une intégrale correspondante. Dans le but de réduire les temps de calculs reliés aux méthodes HF, une approximation a été effectuée, qui consiste à considérer que les intégrales reliées à des électrons suffisamment éloignés ont une valeur de zéro. Ceci est une approximation numérique, ce qui signifie que l'on peut augmenter la précision arbitrairement simplement en augmentant la distance limite (et donc en augmentant le temps de calcul). Ainsi, en faisant tendre la distance vers l'infini, on obtient la solution exacte donnée par la théorie HF.

L'erreur induite en négligeant une partie de l'énergie de corrélation, qui peut parfois être grande selon le système étudié, tend tout de même à donner en moyenne des résultats intéressants d'un point de vue chimique. De plus, ces approximations requièrent l'exécution de calculs contenant des paramètres numériques, et ces paramètres étant choisis afin de correspondre le mieux possible aux données expérimentales, ces méthodes sont globalement nommées « semi-empiriques ».

Les méthodes semi-empiriques modernes [6] les plus utilisées sont basées sur le Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO), qui effectue le calcul de toutes les intégrales qui résultent des combinaisons des orbitales s , p_x , p_y et p_z . Bien que ceci représente un grand nombre d'intégrales à calculer, c'est beaucoup moins que ce qui est requis pour l'évaluation de toutes les intégrales possibles dans la molécule, qui est ce qui doit être effectué lors des calculs *ab initio*.

MNDO

La méthode Modified Neglect of Differential Overlap (MNDO) est basée sur le formalisme développé pour la méthode NDDO, et provient de Dewar et Thiel en 1977.

AM1

Les liens hydrogènes ne pouvant pas être décrits par la méthode MNDO, la modification de celle-ci par Dewar en 1985 afin d'inclure ce genre de liaison a permis de créer le Austin Model 1 (AM1).

PM3

Cette méthode est une reparamétrisation de AM1 par Stewart (1989) afin d'obtenir des paramètres plus réalistes pour les éléments les plus utilisés (H, C, N, O, F, P, S etc), en plus de limiter le nombre de gaussiennes à évaluer par atome à seulement deux.

2.4 Quelques notions de cristallographie

La phase cristalline est caractérisée par un ordre à longue distance; un élément de taille relativement faible est répété presque à l'infini dans toutes les directions. Cet élément est appelé maille cristalline. On retrouve plusieurs types de mailles cristallines, selon leurs géométries, telles qu'indiquées au Tableau 1:

Tableau 1: Caractéristiques des mailles des principaux systèmes cristallins

	a, b, c	α	β	γ
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $a \neq b \neq c$	90	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ >90	90
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	90	90	90
Orthorhombique	$a = b \neq c$	90	90	120
Hexagonal	$a = b \neq c$	90	90	90
Tétraгонаl	$a = b = c$	90	90	90
Cubique				

Les systèmes dont la maille est la plus régulière correspondent à une symétrie interne plus élevée, et sont plus courantes dans les systèmes minéraux. Elles sont habituellement rares pour les molécules organiques, dont la symétrie est plus faible. On a donc prépondérance des systèmes cristallins triclinique, monoclinique et orthorhombique pour les molécules organiques.

La forme de la maille est sous-jacente à une symétrie interne de son contenu. Les symétries possibles pour tous les systèmes cristallins sont répertoriées dans les tables internationales de cristallographie [7] selon des groupes d'espace. Il est donc possible en consultant ces tables, si l'on connaît le groupe d'espace, de calculer à partir de la position d'une seule molécule, la position du contenu complet de la maille. Il est aussi possible de savoir si la molécule possède un élément de symétrie interne (axe de symétrie, axe hélicoïdal, miroir). Certains éléments de symétrie additionnels (plans de glissement) peuvent aussi relier les diverses molécules entre elles. De plus, il est bien connu que les molécules organiques ont tendance à cristalliser dans certains groupes d'espace: par exemple, plus de 50% des structures cristallines connues sont soit du groupe d'espace P_1 , soit du groupe $P2_1/c$ [8].

Finalement, le contenu de la maille, en termes de nombre de molécules Z , est relié à la densité ρ , au volume de la maille V (tel que déterminé par les paramètres de maille), à la masse moléculaire M de la molécule et au nombre d'Avogadro N_A selon:

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \quad (2)$$

Il est ainsi possible d'établir le nombre de molécules d'une maille dont on connaît, expérimentalement ou par simulation, les paramètres de maille et la densité approximative.

2.5 Bases théoriques de MOLPAK

Le logiciel MOLPAK a été développé par le groupe du professeur Herman Ammon et de ses collaborateurs [9]. Ce logiciel permet de simuler divers empilements moléculaires de molécules rigides dont la structure et les potentiels électrostatiques ont été optimisés au préalable, et minimisent ensuite l'énergie d'empilement moléculaire de chacun des modèles créés.

Le but à l'origine était la détermination par modélisation la densité de matériaux énergétiques inconnus, un critère particulièrement important pour ce type de matériau, car la puissance de détonation est proportionnelle à la densité de la phase cristalline.

La procédure d'empilement utilisée par MOLPAK étant basée uniquement sur un champ de force de répulsion (modèle Lennard-Jones et Buckingham) afin de déterminer la distance minimale entre les molécules, il est nécessaire de raffiner les solutions à l'aide du module WMIN. L'énergie de maille (lattice energy W_c) est alors définie par la relation de potentiel interatomique suivante:

$$W_c = \left(\frac{1}{2Z} \right) \sum_i^n \sum_{i \neq j}^N \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{A_i A_j}{r_{ij}^6} + B_i B_j e^{(C_i + C_j) r_{ij}} \right) \quad (3)$$

Où N et n représentent le nombre de molécules dans la maille, $q_i q_j$ est la charge atomique des atomes i et j , r_{ij} la distance entre deux atomes i et j , et les paramètres A , B et C sont des paramètres d'énergie déterminés empiriquement par comparaison avec des structures connues.

Dans ce logiciel, on tente de déterminer le volume minimal par le « packing », ou empilement selon chacun des groupes d'espaces les plus communs pour les cristaux de nitramines Pbca, P21/c, etc. Ce logiciel permet alors la prédiction de la densité, de l'énergie et du groupe d'espace le plus probable pour la phase cristalline d'une molécule donnée.

La partie la plus importante de MOLPAK est le module WMIN, qui est la partie du code qui fait la minimisation d'énergie de la structure cristalline des candidats possibles. Les auteurs de MOLPAK travaillent sur une version plus récente et surtout plus précise, car le module WMIN est présentement basé sur la mécanique moléculaire. Mais, malgré cela, il requiert que le modèle de la molécule de départ soit optimisé avec des calculs de la distribution des charges électrostatiques très détaillée, de niveau DFT ou *ab initio*.

2.6 Estimation quantitative des chaleurs de formation à l'état solide

$$\Delta H_{solide,f} = \Delta H_{gaz,f} - \Delta H_{sub,298K} \quad (4)$$

La chaleur de formation à l'état solide d'une substance est la différence algébrique de la valeur de chaleur de formation à l'état gazeux et celle de la chaleur de sublimation :

$\Delta H_{gaz,f}$ est la chaleur de formation à l'état gazeux. Elle peut être estimée par calculs semi-empiriques, *ab initio* ou DFT.

$\Delta H_{sub,298K}$ est la valeur de l'énergie de sublimation.

$\Delta H_{solide,f}$ est la valeur de la chaleur de formation, telle que mesurée habituellement par calorimétrie.

Il a été proposé [10] que la chaleur de sublimation puisse être estimée par modélisation moléculaire selon:

$$-\Delta H_{sub,298K} = U^{\circ} + 2RT \quad (5)$$

où U° est l'énergie statique du réseau cristallin telle que calculée par MOLPAK.

$2RT$ représente l'énergie des mouvements de vibration et mouvements browniens se produisant à la température T , R étant la constante des gaz parfaits. À 298 K, le terme $2RT$ possède une valeur de 1.184 kcal/mol.

3. Revue de la littérature sur les molécules énergétiques

3.1 Désignation des conformères

Les deux principales molécules modèles, le RDX et le HMX, sont cycliques, et possèdent donc peu de liberté conformationnelle. Le cycle n'est cependant pas plan, et ainsi, les groupements nitro peuvent se retrouver d'un côté ou de l'autre du cycle. On pourra donc distinguer les principaux conformères en désignant par un + les groupements se trouvant d'un côté du cycle, et par un - les groupements de l'autre côté. Pour un conformère comprenant tous les groupements du même côté, on parlerait alors, pour le RDX qui contient trois groupements, du conformère +++ (on aurait aussi pu dire ---, ce qui représente le même conformère). Pour le HMX, pour lequel il y a quatre groupements nitro dans le cycle, on utilise quatre symboles consécutifs (par exemple ++++).

Les trois autres molécules (TNT, FOX-7 et CL-20) sont suffisamment rigides pour considérer qu'elles cristallisent directement dans leur conformère respectif le plus stable à température et pression ambiantes, ce qui n'exclue pas bien sûr l'existence de plusieurs autres formes cristallines possibles.

3.2 Structures cristallines connues

Une revue de littérature scientifique sur les structures cristallines connues des molécules énergétiques est parue en 2001 [11]. Un bref résumé, concernant surtout les informations importantes pour évaluer les résultats de simulation par MOLPAK, apparaît donc ici.

Les structures cristallines des molécules RDX et HMX ont fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature. Les deux composés présentent un polymorphisme, ils possèdent donc plus d'une structure cristalline possible. Le RDX existe sous la forme α , β et γ . Seule la forme α existe à pression ambiante, et elle seule sera étudiée ici.

La molécule HMX est plus flexible, et existe sous les formes α , β , γ et δ . La forme thermodynamiquement stable à température de la pièce est la forme β , qui cristallise sous la forme +--+-. La molécule possède un centre d'inversion dans cette structure. Elle sera étudiée plus à fond ici.

Une seconde forme pourrait être d'intérêt, la forme α , qui correspond au conformère ++++. Dans cette forme, la molécule possède un axe de symétrie d'ordre 2. Bien que thermodynamiquement instable à température de la pièce, une fois obtenu, ce conformère peut être conservé indéfiniment à température ambiante. Malheureusement, il adopte un groupe d'espace centré, Fdd_2 , pour lequel la version actuelle de MOLPAK ne peut faire de prédictions. Cette forme n'a donc pas été étudiée en détails.

La forme γ est un hydrate, et il ya en plus de la molécule énergétique des molécules d'eau de cristallisation, deux molécules non équivalentes et non symétriques co-existent dans cette maille. Les molécules adoptent toutes deux la conformation +++, comme dans la phase α . Il n'est pas possible de prédire, à l'aide des logiciels disponibles actuellement, la structure cristalline d'hydrates. Cette forme ne sera donc pas étudiée ici.

Finalement, la forme δ est une forme hexagonale, qui ne peut pas non plus être simulées à partir du logiciel testé ici, soit MOLPAK. Cette forme adopte la même conformation que la forme α , mais sans la symétrie d'ordre 2, et est principalement formée en chauffant les trois autres formes. Elle ne sera pas étudiée ici.

Les caractéristiques des formes cristallines que nous essaieront de simuler sont donc les suivantes :

RDX forme α [11]

Conformère +++

Système cristallin orthorhombique, groupe d'espace $Pbca$, $Z = 8$

La molécule ne possède aucune symétrie interne

Paramètres de la maille :

a = 13.182 Å, **b** = 11.574 Å, **c** = 10.709 Å

Densité calculée : 1.728 g/cm³

Densité expérimentale: 1.816 g/cm³

HMX forme β [12]

Conformère ++--

Système cristallin monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, $Z = 2$

La molécule possède une symétrie d'ordre 2

a = 6.54Å, **b** = 11.05Å, **c** = 8.70 Å, $\beta = 124.3^\circ$

Densité calculée: 1.869 g/cm³

Densité expérimentale: 1.90 g/cm³

Le TNT existe sous deux formes cristallines principales. La forme monoclinique ($P 21/c$) est stable de la température de la pièce jusqu'au point de fusion (81 °C). La forme orthorhombique ($Pb21a$) est métastable à la température de la pièce et subit une transition solide-solide à 70 °C avant de fondre à 81 °C. Seule la phase monoclinique nous intéresse ici, car le groupement $Pb21a$ n'est pas supporté par MOLPAK. La phase orthorhombique est obtenue par refroidissement rapide du TNT liquide, alors qu'un refroidissement lent mène à la forme monoclinique étudiée ici.

TNT [11]

Système cristallin monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, $Z = 4$

La molécule ne possède aucune symétrie interne

a = 21.275 Å, **b** = 6.093 Å, **c** = 15.025 Å, $\beta = 110.23^\circ$

Densité calculée: 1.625 g/cm³

Densité expérimentale: 1.654 g/cm³

Le FOX-7 est un matériau énergétique particulièrement insensible, sa maille cristalline étant constituée d'une alternance de groupements nitro électroattracteurs et de groupements amines électrodonneurs.

FOX-7 [15]

Système cristallin monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$, $Z = 4$

La molécule ne possède aucune symétrie interne

$a = 6.94 \text{ \AA}$, $b = 6.57 \text{ \AA}$, $c = 11.32 \text{ \AA}$, $\beta = 90.55^\circ$

Densité calculée: 1.862 g/cm^3

Densité expérimentale: 1.885 g/cm^3

Le CL-20 est l'explosif le plus dense et le plus puissant disponible présentement. Sa grande performance est directement liée à la haute densité de sa forme epsilon ($P2_1/a$).

CL-20 [16]

Système cristallin monoclinique, groupe d'espace $P2_1/a$, $Z = 4$

La molécule ne possède aucune symétrie interne

$a = 13.696 \text{ \AA}$, $b = 12.554 \text{ \AA}$, $c = 8.833 \text{ \AA}$, $\beta = 111.18^\circ$

Densité calculée: 1.893 g/cm^3

Densité expérimentale: 2.055 g/cm^3

4. Évaluation de l'énergie potentielle des molécules

Le logiciel de modélisation Spartan '04 [13] a été utilisé pour créer des modèles moléculaires des cinq molécules. Plusieurs conformères ont été créés dans le cas en variant la conformation des molécules. L'énergie relative de ces conformations a été optimisée par mécanique moléculaire (en utilisant le champ de force le plus précis disponible sur ce logiciel, soit MMFF).

Des dessins des conformères de toutes les molécules se retrouvent à la Figure 1, alors que leurs énergies potentielles sont rapportées au Tableau 2. Comme on peut le remarquer, tous les conformères ont une énergie semblable, ne variant pas plus de quelques dizaines de kcal/mol, énergie facilement compensable par des interactions intermoléculaires au sein d'une phase condensée. On ne peut donc, sur la base de la mécanique moléculaire, éliminer aucun conformère comme étant d'énergie trop élevée. On remarque que les conformères de plus basses énergies ne représentent pas nécessairement le conformère qui constituera la phase cristalline la plus stable. Par exemple, dans le cas du RDX, le conformère de plus basse énergie, ++- n'est pas celui que l'on retrouve dans la forme la plus stable α . Pour le HMX, c'est le conformère de plus haute énergie, soit le ++++, qui se retrouve dans la forme la plus stable β .

On retrouve au Tableau 3 les principales valeurs de distances, angles de valence et angles de torsion obtenus après optimisation du RDX ++++. Comme on peut le voir, ces valeurs ne représentent pas très bien la géométrie, si on compare aux valeurs expérimentales tirées de la structure cristalline. Ceci est particulièrement vrai pour les valeurs de distances C-N et N=O, qui sont systématiquement sous-évaluées, ainsi que pour les valeurs d'angles de valence, pour lesquelles la mécanique moléculaire présente d'importantes erreurs.

On remarque aussi que plusieurs conformations sont possibles en termes de l'orientation du groupement NO₂ par rapport au cycle, tel qu'exprimé par les angles de torsion O-N-N-C et N-N-C-N. Il est donc nécessaire, lorsque l'on cherche le meilleur empilement moléculaire par MOLPAK, de faire plusieurs essais, pour chaque conformère (par exemple +++ du RDX), avec des rotations différentes des groupements NO₂ en effectuant des rotations autour des liaisons N-N.

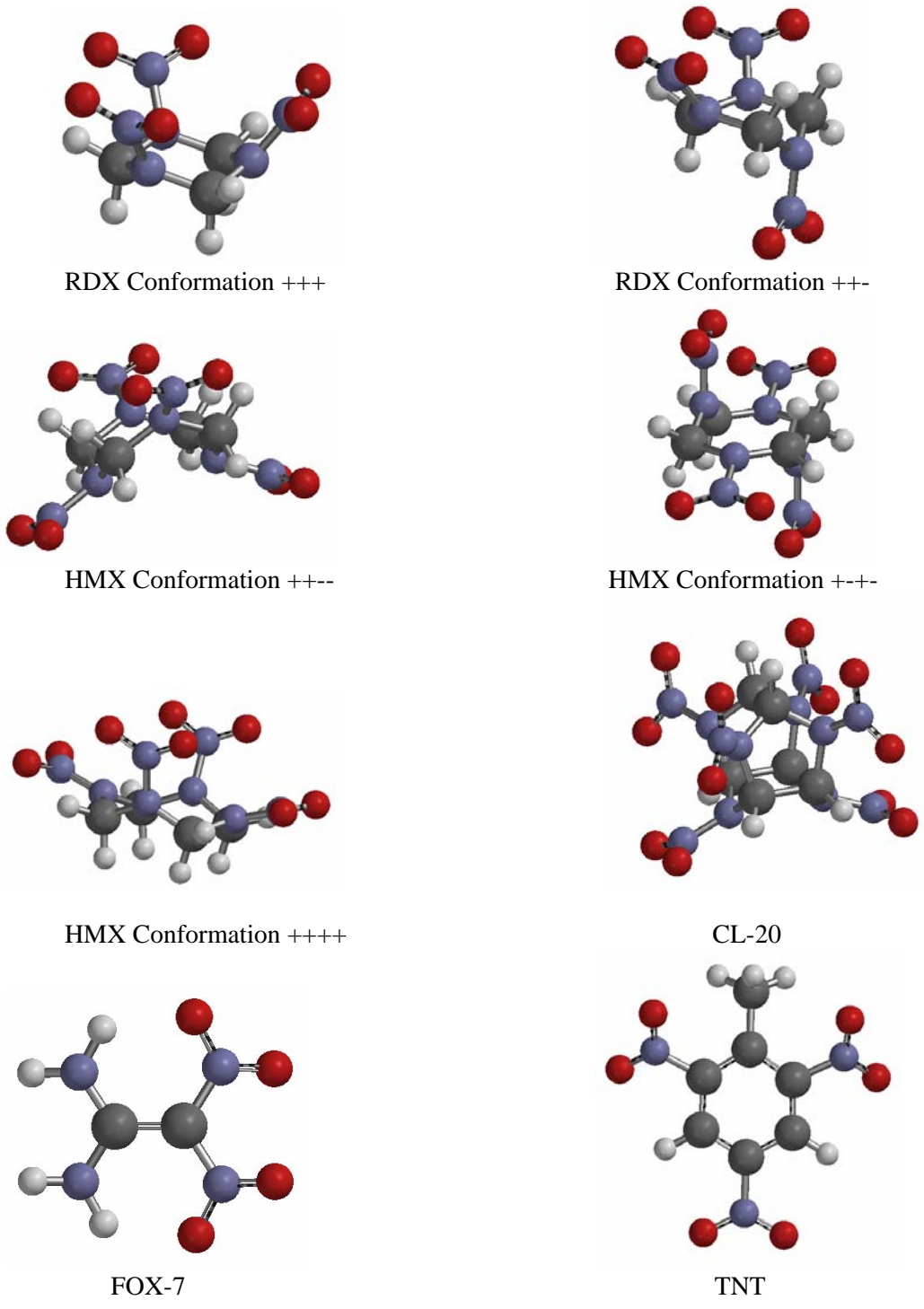


Figure 1: Minima d'énergie construits avec Spartan '04

Tableau 2 : Énergies potentielles des conformères créées, telles que calculées par mécanique moléculaire (champ de force MMFF)

Molécules	Énergie potentielle (kcal/mol)
RDX	
conformation +++	-220.54
conformation ++-	-229.16
HMX	
conformation ++++	-261.40
conformation +++-	-280.67
conformation +-+-	-256.52
TNT	86.15
FOX-7	34.99
CL20	-340.10

Tableau 3. Comparaison entre les longueurs et angles de la géométrie des molécules modèles du RDX forme α tel que déterminés par modélisation et par diffraction des rayons X

Paramètres/ Méthodes	MMFF	AM1	MNDO	PM3	Expérimental
Distances (Å)					
C-N	1.437 – 1.444	1.474	1.485	1.492	1.443 – 1.646
N-N	1.380 – 1.389	1.417	1.399 – 1.413	1.511	1.351 – 1.398
N=O	1.177 – 1.202	1.199	1.205 – 1.207	1.201	1.201 – 1.233
Angles (°)					
O=N=O	119.3 – 119.6	124.4	123.7 – 124.3	127.9	125.0 – 125.7
O=N-N	119.5 – 121.3	117.7	118.1 – 119.2	116.0 – 116.1	117.0 – 117.8
N-N-C	111.3 – 115.3	118.2	118.1 – 121.5	120.8 – 120.9	115.6 – 120.9
N-C-N	107.3 – 108.9	115.9	109.0 – 109.7	111.2 – 111.3	114.6 – 115.1

5. Optimisation de la géométrie et calcul des chaleurs de formation

Nous avons aussi effectué l'optimisation de la géométrie et le calcul de la chaleur de formation en phase gazeuse selon les méthodes semi-empirique AM1, MNDO et PM3, et par la méthode *ab initio* HF (6-31G*) utilisant les logiciels Spartan '04 ou Gaussian 03. Les valeurs des principaux éléments géométriques de la molécule sont répertoriées au Tableau 3. On remarque pour toutes les méthodes semi-empiriques un meilleur accord que la méthode de mécanique moléculaire MMFF, et un meilleur accord, en particulier pour la liaison C-N, pour les méthodes MNDO et PM3. Cette dernière est cependant moins efficace en ce qui a trait à la liaison N-N, dont la longueur est surestimée.

Les valeurs des chaleurs de formation obtenues par les différentes méthodes semi-empiriques utilisées apparaissent dans le Tableau 4. On remarque que les approximations AM1 et MNDO donnent des énergies de formation qui s'écartent considérablement de la valeur attendue. L'accord entre cette valeur et les valeurs PM3 et HF est cependant plus raisonnable. Les structures ont donc été optimisées par PM3, puis par HF avant d'être soumises à Gaussian03.

Tableau 4. Chaleurs de formation en kcal/mol en phase gazeuse prédites avec les méthodes semi-empirique et *ab initio*

	RDX +++	RDX ++-	HMX +++-	HMX ++-	HMX ++++	CL-20	FOX-7	TNT
PM3	40.63	45.08	74.88	64.99	62.82	111.56	-13.44	3.36
AM1	110.72	105.13	149.43	149.65	143.00	283.88	41.21	11.53
MNDO	101.12	106.79	163.45	153.11	152.26	234.42	-----	49.03
HF	38.71	38.703	51.60	51.60	51.61	77.26	38.17	25.80

6. Détermination de la structure cristalline stable par MOLPAK et évaluation de l'efficacité de ce logiciel

6.1 Optimisation de la géométrie

Puisque MOLPAK fait ses calculs en se basant sur la mécanique moléculaire, qui se résume en fait en des calculs d'énergies de van der Waals et d'énergie électrostatique, il est important de déterminer au départ la surface de potentiel électrostatique détaillée de la molécule. Il faut d'abord procéder à une optimisation poussée de la molécule par la méthode de DFT b3lyp avec le set de base 6-31G*, tous deux disponibles dans Gaussian03. 6-31G* est un set de base « split-valence », où chaque orbitale de cœur est représentée par 6 gaussiennes et les orbitales de valences en 3 et 1 composante gaussiennes. L'astérisque signifie que l'on ajoute des fonctions de polarisation de type d écrites en terme d'une seule gaussienne pour chaque atome qui n'est pas un hydrogène et 6 autres gaussiennes de second ordre. Les exposants sont choisis de telle sorte à conduire aux plus basses énergies.

On trace ensuite la surface de potentiel électrostatique par Gaussian 03, avec l'option Electrostatic Potential Map / Charges from Electrostatic Potential, Grid Method. On visualise dans la Figure 2, le résultat de ce calcul, avec gradation par couleur, le rouge correspondant aux charges négatives les plus fortes, et le bleu aux charges positives.

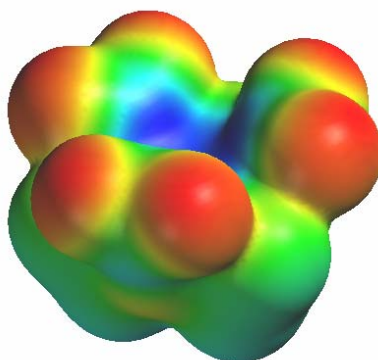


Figure 2. Carte de potentiel électrostatique obtenue par GAUSSIAN 03 pour la molécule RDX, conformation +++. Les régions en « rouge » représentent un potentiel négatif, « bleu » un potentiel positif et « vert » un potentiel neutre.

6.2 Simulation des phases cristallines

Les quatre solutions de plus basses énergies apparaissent dans le Tableau 5. Les résultats en caractère gras représentent le véritable groupe d'espace pour chaque substance. Comme on peut le voir, le groupe d'espace correct apparaît toujours parmi les quatre essais de plus basse énergie. De plus, ces quatre essais se retrouvent dans une gamme d'énergie ne variant pas de plus de $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, et la densité de 0.05 g cm^{-3} . On remarque que les valeurs prédites de densités sont toujours sous-estimées dans les calculs par rapport aux valeurs expérimentales. Cela peut être dû au fait que l'approche de modélisation néglige les effets de l'agitation thermique et les variations dans l'orientation des groupements NO_2 lors de l'empilement moléculaire, chaque molécule s'insérant de manière plus compact dans les véritables structures que dans les structures modélisées.

Dans les figures 3(a-e), on peut voir une représentation des mailles cristallines de chacune des molécules dans le groupe d'espace correspondant aux données expérimentales. Entre parenthèses sont représentées les valeurs des paramètres de maille expérimentaux.

Un second problème rencontré avec MOLPAK, tel que discuté précédemment, est le fait qu'il n'y a pas de possibilité d'entrer deux molécules, sauf si on sait déjà comment elles sont disposées l'une par rapport à l'autre. Il n'est donc pas possible de prédire la chaleur de formation ou la stabilité de formes hydrates, par exemple. Finalement, un nombre limité de groupes d'espace sont actuellement utilisables pour les simulations. Ce sont les groupes les plus courants, mais déjà, pour l'une des formes du HMX, le groupe d'espace d'une des formes cristalline n'était pas disponible. Tous les paramètres de mailles sont résumés dans le Tableau 6.

Le Tableau 7 présente une comparaison des valeurs de chaleur de formation prédites à l'aide des valeurs combinées de U^0 , obtenues par MOLPAK, et $\Delta H_{\text{gaz, f}}$, obtenues par la méthode semi-empirique PM3. Comme on peut le voir, on observe pour le RDX des valeurs prédites ayant une erreur de 0.09 g cm^{-3} pour la densité et d'environ 0.8 kcal/mol pour l'énergie. Cette erreur est plus grande dans le cas du HMX forme β , où elle atteint environ 3 kcal/mol .

Tableau 5: Structures cristallines de plus basses énergies générées par MOLPAK

RDX (α)	Solution No.1	Solution No.2	Solution No.3	Solution No.4	Expérimental
ρ (g/cm ³)	1.751	1.751	1.728 *	1.700	<i>1.816</i>
U ^o (kcal/mol)	-25.56	-25.55	-25.55 *	-25.38	
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pbca *	Pna2 ₁	<i>Pbca</i>
HMX (β)	Solution No.1	Solution No.2	Solution No.3	Solution No.4	Expérimental
ρ (g/cm ³)	1.869	1.869 *	1.869	1.852	<i>1.900</i>
U ^o (kcal/mol)	-37.58	-37.58 *	-37.58	-36.94	
Groupe d'espace	P2 ₁	P2₁/c *	P2 ₁ /c	P2 ₁	<i>P2₁/c</i>
TNT	Solution No.1	Solution No.2	Solution No.3	Solution No.4	Expérimental
ρ (g/cm ³)	1.602	1.609	1.625 *	1.603	<i>1.654</i>
U ^o (kcal/mol)	-25.44	-25.16	-24.99 *	-24.91	
Groupe d'espace	P2 ₁	Pbca	P2₁/c *	P2 ₁ /c	<i>P2₁/c</i>
Fox-7	Solution No.1	Solution No.2	Solution No.3	Solution No.4	Expérimental
ρ (g/cm ³)	1.883	1.863	1.863	1.862 *	<i>1.885</i>
U ^o (kcal/mol)	-28.85	-28.03	-28.03	-28.06 *	
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pna2 ₁	Pna2 ₁	P2₁/c *	<i>P2₁/n</i>
CL-20	Solution No.1	Solution No.2	Solution No.3	Solution No.4	Expérimental
ρ (g/cm ³)	1.886	1.893 *	1.888	1.859	<i>2.055</i>
U ^o (kcal/mol)	-36.68	-36.01 *	-35.91	-35.78	
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2₁/c *	Cc	P2 ₁ /c	<i>P2₁/a</i>

* solution choisie parmi les solutions générées par Molpak

6.3. Optimisation des mailles cristallines par CASTEP et COMPASS

MOLPAK ne fait qu'empiler les molécules, en ne changeant pas la conformation qui a été optimisée à l'origine pour une molécule isolée en phase gazeuse. Les auteurs de MOLPAK travaillent présentement sur une version modifiée du logiciel, qu'ils appelleront Rotpak, qui permettra d'ajuster l'orientation des liaisons des molécules lors de leur empilement. Il est cependant possible d'optimiser les mailles générées par MOLPAK à l'aide de deux modules de Materials Studio [14], soit CASTEP (optimisation en DFT) et Discover (avec le champ de force de mécanique moléculaire COMPASS.)

CASTEP

Une optimisation par le module CASTEP permet de changer légèrement les positions des atomes de toutes les molécules de la maille afin de minimiser encore plus l'énergie de cristallisation, et d'obtenir des paramètres de maille plus affinés. Ce module de modélisation en DFT permet d'effectuer des calculs *ab initio* sur des structures solides tels que les cristaux ou les surfaces. L'optimisation géométrique est effectuée ici selon l'algorithme BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), qui permet d'optimiser une cellule en présence de stress externe. L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne d'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation est effectuée de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. Les mailles générées par MOLPAK possèdent intrinsèquement un facteur de stress ou de pression interne, qui doit d'abord être évalué par CASTEP.

Les calculs sont effectués selon la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), qui est une fonctionnelle à gradient corrigé, qui dépend donc à la fois de la densité électronique (ρ) et de du gradient de la densité électronique ($d\rho/dr$).

Les critères de convergence utilisés ici sont :

Tolérance par rapport à l'énergie: 5.0e-5 eV/atom
Tolérance par rapport aux forces maximales: 0.1 eV/Å
Tolérance par rapport au stress maximal: 0.2 GPa
Tolérance par rapport au déplacement maximal: 5.0e-3Å

COMPASS

On peut également effectuer une optimisation similaire à l'aide de mécanique moléculaire, soit avec le champ de force COMPASS. Les mailles sont alors optimisées afin de minimiser l'énergie Van der Waals et l'énergie électrostatique, en accordance avec les équations des champs de force COMPASS (annexe 1).

On remarque que les paramètres de certaines solutions données par MOLPAK représentent presque exactement le double de la longueur de maille (**a**, **b** ou **c**) expérimentale. De plus, l'assignation des côtés **a**, **b** ou **c** lors de la détermination expérimentale par rayons X d'un cristal varie d'une équipe de chercheurs à l'autre, et ainsi les paramètres expérimentaux dans le tableau 7 ont été interchangés selon le cas pour correspondre à la maille créée par MOLPAK.

Exemple : la structure reportée dans la littérature [11] pour le RDX est ($\mathbf{a} = 13.182 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 11.58 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 10.71 \text{ \AA}$), et la solution de MOLPAK donne ($\mathbf{a} = 6.50 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 25.72 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 10.30 \text{ \AA}$).

Il faut alors inverser a et b, et l'on voit immédiatement que les paramètres calculés diffèrent d'un facteur deux par rapport aux paramètres expérimentaux. Les valeurs expérimentales présentées dans les Figures 3(a-e) entre parenthèses et dans le Tableau 7 ont ainsi été interchangées et modifiées par un facteur deux (multipliés ou divisés) là où nécessaire afin de correspondre à la même assignation que celles générées par MOLPAK.

RDX (Pbca)

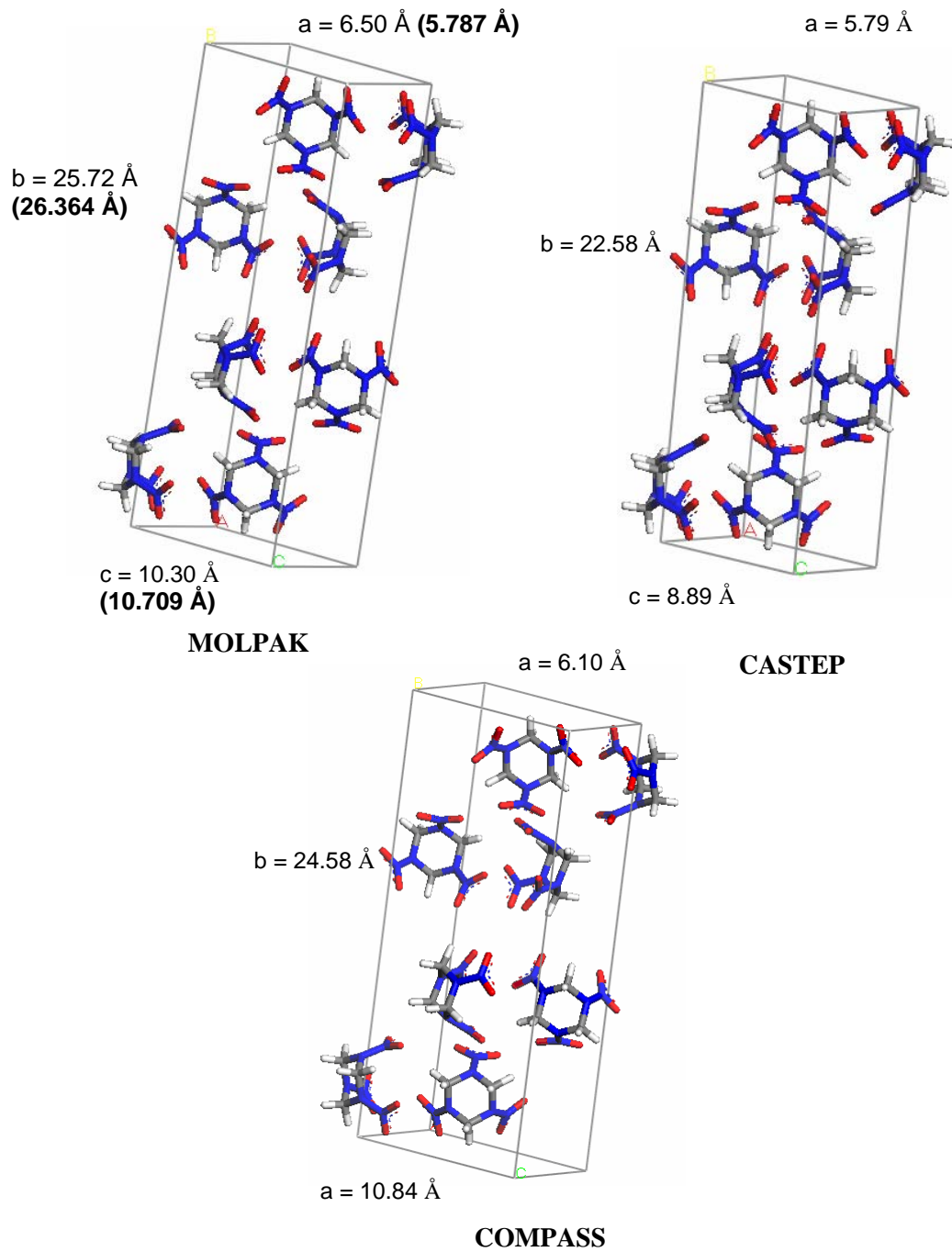


Figure 3-a: Solutions prédites de RDX par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses)

HMX (P 21/c)

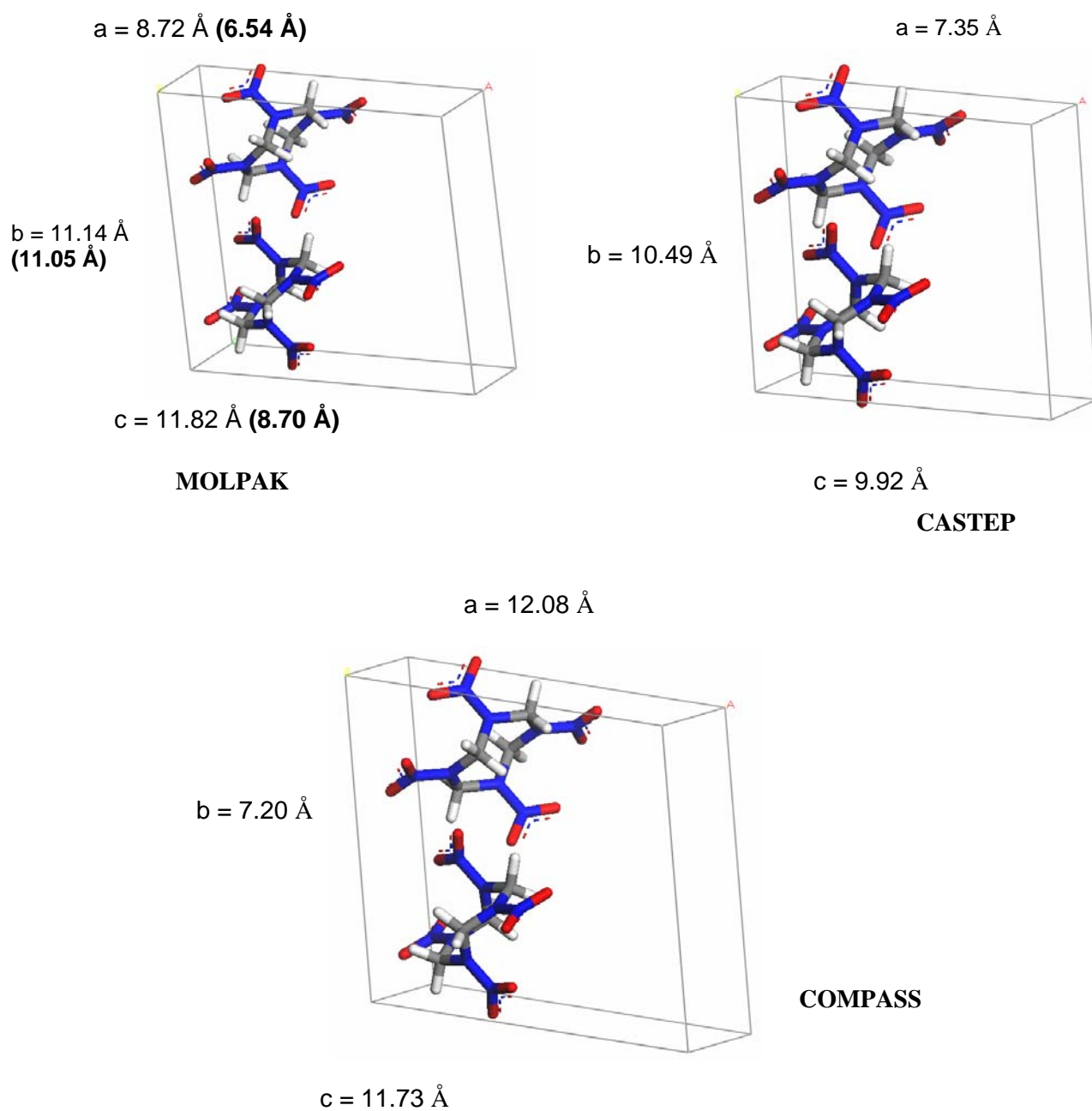


Figure 3-b: Solutions prédites de HMX par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses)

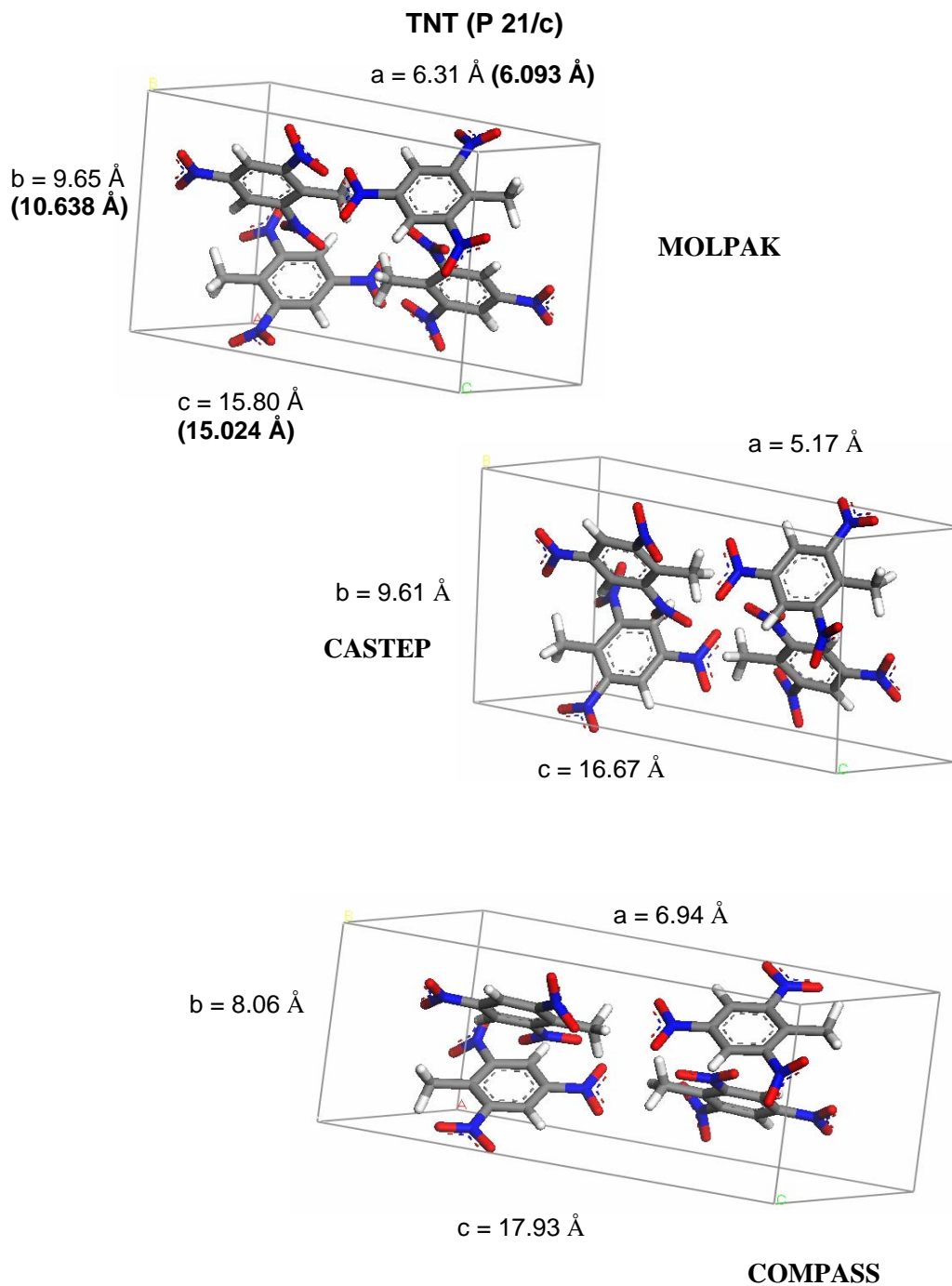


Figure 3-c: Solutions prédites de TNT par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses)

FOX-7 (P 21/n)

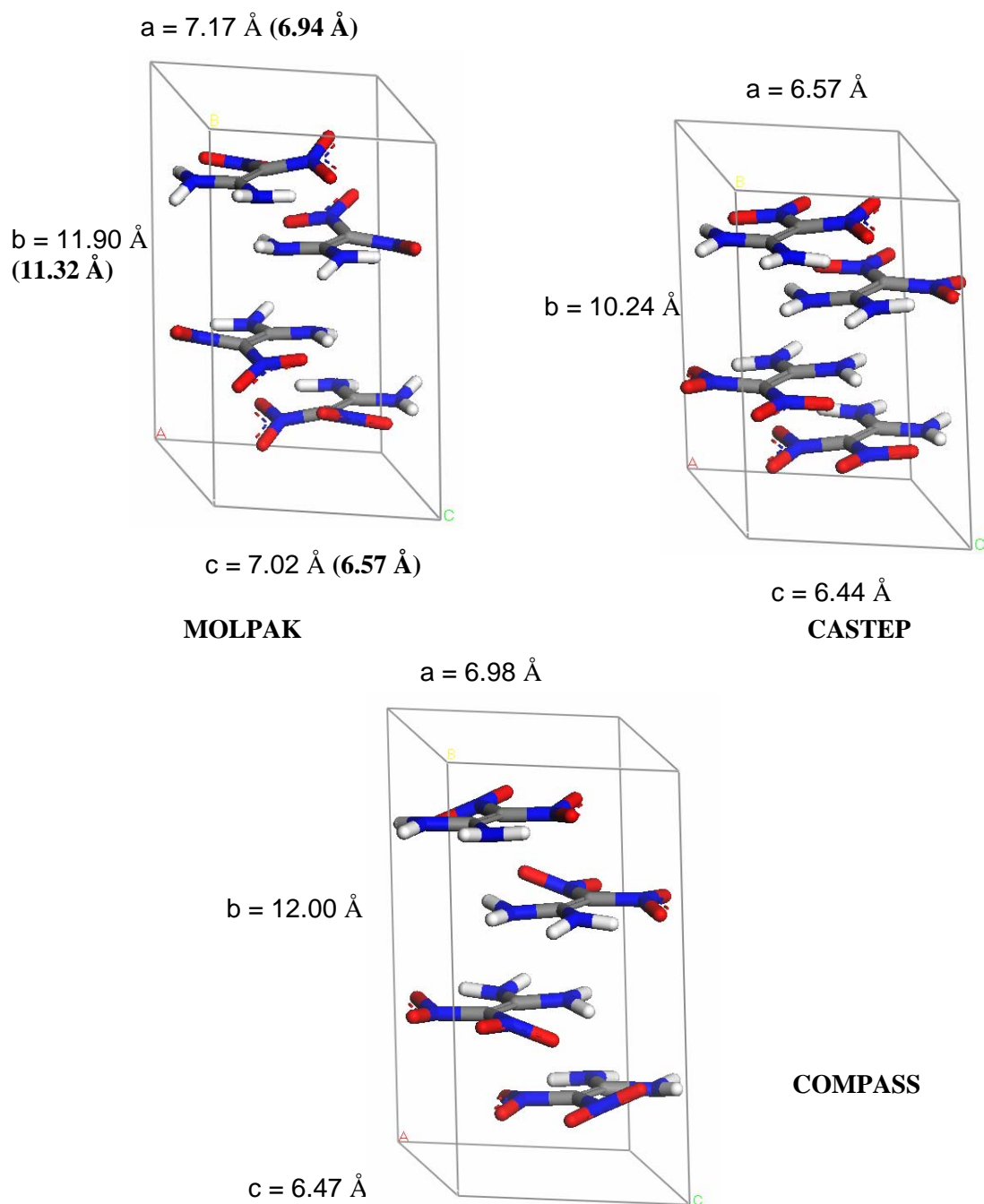


Figure 3-d: Solutions prédites de FOX-7 par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses)

CL-20 (P 21/a)

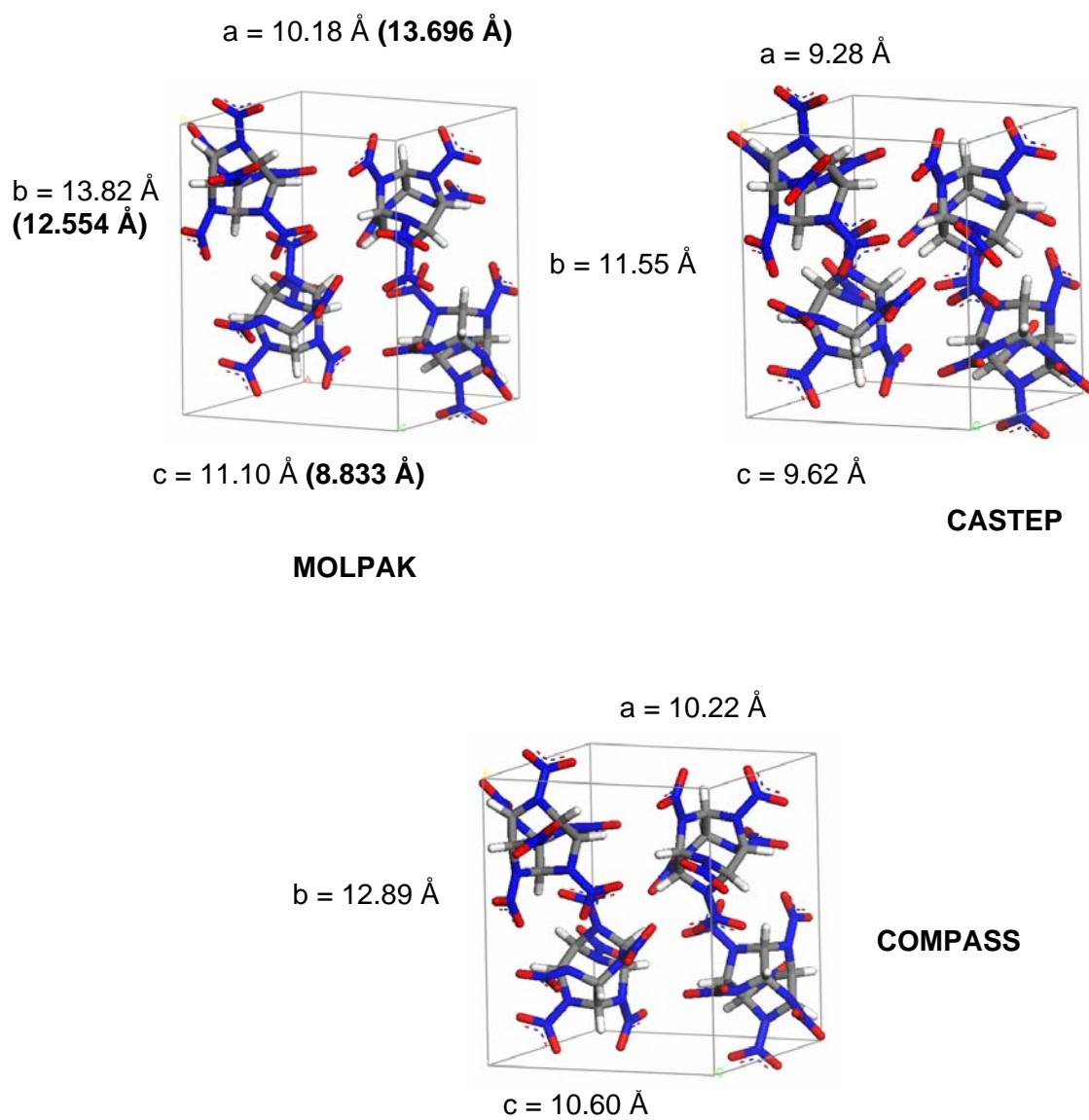


Figure 3-e: Solutions prédites de CL-20 par MOLPAK, CASTEP et COMPASS pour le même groupe d'espace expérimental (les valeurs expérimentales apparaissent entre parenthèses)

Tableau 6. Paramètres des mailles cristallines des différentes molécules énergétiques

RDX α (Pbca)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (d°)	β (d°)	γ (d°)
Expérimental [11]	5.79	26.36	10.71	90	90	90
MOLPAK	6.50	25.72	10.30	90	90	90
CASTEP	5.78	22.58	8.89	90	90	90
COMPASS	6.10	24.58	10.84	90	90	90

HMX β (P 21/c)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (d°)	β (d°)	γ (d°)
Expérimental [12]	11.05	6.54	8.70	90	124.3	90
MOLPAK	12.20	7.32	11.95	90	80.35	90
CASTEP	10.85	6.48	10.63	90	82.41	90
COMPASS	12.08	7.20	11.73	90	78.28	90

TNT (P 21/c)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (d°)	β (d°)	γ (d°)
Expérimental [11]	6.09	10.64	15.03	90	110.23	90
MOLPAK	6.31	9.65	15.80	90	74.63	90
CASTEP	5.17	9.61	16.67	90	56.15	90
COMPASS	6.94	8.06	17.93	90	55.50	90

FOX-7 (P 21/n)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (d°)	β (d°)	γ (d°)
Expérimental [15]	6.94	11.32	6.57	90	90.55	90
MOLPAK	7.17	11.90	7.02	90	118.19	90
CASTEP	6.57	10.24	6.44	90	119.37	90
COMPASS	6.98	12.00	6.47	90	118.95	90

CL-20 (P 21/a)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (d°)	β (d°)	γ (d°)
Expérimental [16]	13.696	12.55	8.83	90	111.18	90
MOLPAK	10.18	13.82	11.10	90	82.33	90
CASTEP	9.28	11.55	9.62	90	85.51	90
COMPASS	10.22	12.89	10.60	90	83.96	90

Tableau 7: Chaleurs de formation calculées et expérimentales en kcal/mol et les densités en g/cc à 298 K

Molécule	$\Delta H_{\text{crist.}}$ (1)	$\Delta H_{\text{gaz, f}}$ (2)	$\Delta H_{\text{solide, f}}$ (3)		ρ	
			Calculée	Expérimentale	Calculée	Expérimentale
RDX	-25.55	40.63	15.08	15.9 [17]	1.728	1.816 [11]
HMX	-37.58	64.99	27.41	24.50 [17]	1.869	1.900 [11]
CL-20	-36.01	111.56	75.55	99.91 [18]	1.893	2.055 [16]
TNT	-24.99	3.36	-21.63	-19.25 [17]	1.625	1.654 [11]
FOX-7	-28.16	-13.44	-41.60	-32.00 [19]	1.862	1.885 [15]

(1) Tel qu'estimé par MOLPAK ($\Delta H_{\text{crist.}} = U^{\circ} + 2RT$).

(2) Tel qu'estimé par PM3.

(3) En utilisant les formules $\Delta H_{\text{solide, f}} = \Delta H_{\text{gaz, f}} - \Delta H_{\text{sub. 298K}}$, avec $-\Delta H_{\text{sub, 298K}} = U^{\circ} + 2RT$. Les valeurs de U° sont obtenues par MOLPAK et celles de $\Delta H_{\text{gaz, f}}$ par PM3.

7. Conclusion

Nous avons, durant ce projet, exploré et évalué quelques méthodes de modélisation de molécules énergétiques en relation avec leurs capacités de prédiction de l'énergie de formation et de la densité. Les calculs de l'énergie de formation à l'état gazeux ont été conduits aux différents niveaux de méthodes théoriques telles que AM1, MNDO, PM3, HF et DFT. Selon les résultats obtenus, la méthode semi-empirique PM3 est la plus précise.

La prédiction de l'énergie du réseau cristallin des systèmes moléculaires est évidemment possible par mécanique moléculaire si on connaît au préalable la structure cristalline. Afin de tester l'efficacité du logiciel MOLPAK, nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier d'abord des molécules énergétiques dont les paramètres cristallins sont connus expérimentalement. On mentionne que ce logiciel ne possède pas d'interface graphique, son utilisation par un usager non familiarisé avec le système d'exploitation Unix et avec les logiciels de chimie quantique pourrait être ardu au départ.

En plus, tout le mode d'emploi de ce logiciel est basé sur la manipulation des fichiers d'entrées et de sorties à l'aide d'un éditeur de texte Unix. Une fois que l'usage de MOLPAK est bien maîtrisé, la production des résultats pour différents systèmes moléculaires devient presque automatique et dépendamment de la taille du système le temps de calcul peut varier de court à très long (6-24h). En dépit de la nature empirique de MOLPAK, les résultats obtenus sont très satisfaisants en termes de prédiction de l'énergie de réseau cristallin et de la densité, pour l'ensemble des systèmes étudiés. Ceci est encourageant, dans la mesure où il est possible de prédire néanmoins qualitativement des structures cristallines d'intérêts, pour des molécules dont les paramètres expérimentaux ne sont pas disponibles.

Sans avoir une idée de la structure cristalline réelle du système, il serait probablement plus difficile de décider quelle solution fournie par MOLPAK correspondrait à la vraie structure. Cependant, la sélection de la solution de plus basse énergie serait toutefois acceptable pour une étude préliminaire et par conséquent, un raffinement des résultats avec des logiciels plus précis (ex. CASTEP) est recommandé.

L'inconvénient de MOLPAK est qu'il souffre d'un manque de certains groupes d'espace pouvant caractériser certains systèmes cristallins ainsi que l'inclusion de certains atomes du tableau périodique. À noter, qu'avec la version actuelle de MOLPAK, il n'est pas possible de simuler un hydrate. Une amélioration de MOLPAK est en cours dans le groupe du Prof. Ammon pour remédier à toutes ces limitations. Par exemple, paramétrer plus de types de liaisons dans les systèmes moléculaires et inclure un plus grand nombre de groupes d'espace, ce qui permettrait dans le futur de simuler plus de variétés de systèmes selon un empilement efficace plus proche du réel.

Les prédictions pour les chaleurs de formation sont relativement acceptables, mais il y a quand même des écarts parfois avec les valeurs expérimentales de l'ordre de 10 kcal/mol ou plus (24 kcal/mol dans le cas du CL-20). Cet écart peut être attribué aux différentes phases sous lesquelles se trouve la molécule, de CL-20 par exemple, il n'est pas certain que durant

l'empilement effectué par MOLPAK que les molécules demeurent dans la configuration géométrique la plus stable.

Il faut aussi considérer que la chaleur de formation calculée est l'addition de deux termes déterminés indépendamment par des méthodes différentes. Les valeurs les moins précises sont celles reliées aux explosifs plus récents (CL-20 et FOX-7) pour lesquels la paramétrisation des types de liaisons pour les différentes méthodes semi-empiriques n'est probablement pas optimale.

Le traitement des mailles cristallines générées par MOLPAK permet de compenser pour le fait que ce logiciel utilise le principe d'une sonde rigide, c'est-à-dire que l'empilement s'effectue sans modifier les angles des liaisons des molécules. Cependant, à l'origine, MOLPAK avait été créé seulement afin d'évaluer les densités et les chaleurs de cristallisations, et non pas pour obtenir des positions atomiques correspondant exactement à celles obtenues par diffraction rayons X. En revanche, on peut améliorer les paramètres de mailles générées par optimisation avec le module CASTEP de Materials Studio (plus coûteux en temps de calcul mais plus précis) ou par la mécanique moléculaire avec le module Discover, l'avantage de cette dernière approche est qu'elle est plus rapide.

Finalement, ce travail a permis de cerner les limitations et les avantages de MOLPAK pour prédire les densités, les énergies ainsi que les groupes d'espace des molécules énergétiques. Cette étude était un point de départ pour pouvoir élaborer d'autres travaux de recherche subséquents de modélisation de matériaux énergétiques.

Références

1. Leusen, F. J. J., Wilke, S., Verwer, P. et Engel, G. E., *Computational Approaches to Crystal Structure and Polymorph Prediction in Implications of Molecular and Material Structure for New Technologies*, J. A. K. Howear et al editors, Kluwer Academic Publishers, **303**, 214 (1999)
2. Lommersee, J. P-M, Motherwell, W. D. S., Ammon, H. L., Dunitz, J. D., Gavezzotti, A., F. Hofman, D. W. M., Leusen, F. J. J., Mooij, W. T. M., Price, S. L., Schweizer, B., Schmidt, M. U., van Eijck, B. P., Verwer, P. et Williams, D. E., *Acta Cryst.*, **B56**, 697 (2000)
3. Allinger, N.L., *J.Amer. Chem. Soc.*, **108**, 8153 (1977)
4. Halgren, T.A., *J. Comput. Chem.*, **20**, 720 (1999)
5. Bunte, S. W. et Sun, H., *J. Phys. Chem.* **B104**, 2477 (2000)
6. Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 5th Edition, Prentice Hall (2000)
7. T. Hahn ed., *International Tables for Crystallography*, 5e édition, 2005, Kluwer Academic Pub, Dordrecht, 912pp
8. Mighell, A.D., Himes, V.L. et Rodgers, J.R. , *Acta Cryst.* **A39**, 737 (1983)
9. Holden, J. R., Du, Z. et Ammon, H. L., *J. Comput. Chem.* **14**, 422 (1993)
10. Sorescu, D. C., Boatz, J. A. et Thompson, D. L. J., *Phys. Chem.* **A105**, 5010 (2001)
11. Miller, G. R. et Garroway, A. N., "A Review of the Crystal Structures of Common Explosives Part I: RDX, HMX, TNT, PETN, and Tetryl", NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC, NRL/MR/6120-01-8585 (2001)
12. Choi, C. S. et Boutin, H. P., *Acta Cryst.*, **B26**, 1235 (1970)
13. Wavefunction, Inc., www.wavefunction.com (2003)
14. MS Modeling v3.2.0.0, Copyright 2005, Accelrys Software Inc. All rights reserved
15. U.Bemm and H. Östmark, *1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: a Novel Energetic Material with Infinite Layers in Two Dimensions*, *Acta Cryst.*, **C54**, 1997 (1998)
16. E.D.M. van der Heijden, A. et H.B. Bouma R., *Crystallization and Characterization of RDX, HMX and CL-20*, *Crystal and Growth Design*, **5**, 999 (2004)
17. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release

18. Arnold T. Nielsen, *US Patent Number: 5,693,794*, (1997)
19. Eurenco Groupe SNPE, *FOX-7 News*, Octobre (2004)

Annexes

Annexe 1 : Énergie potentielle du champ de force COMPASS

$$E_{pot} = \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)]$$

(1)

(2)

(3)

$$+ \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)$$

(4)

(5)

(6)

$$+ \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_{\phi} F_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi'$$

(7)

(8)

(9)

$$+ \sum \varepsilon [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] + \sum q_i q_j / \varepsilon r_{ij}$$

(10)

(11)

(1) est l'énergie de déformation de liaison, (2) l'énergie de déformation d'angles de valence, (3) l'énergie de torsion, (4) l'énergie de déformation hors-plan, (5), (6), (7), (8) et (9) des termes d'énergie croisés, (10) est l'énergie de Van der Waals et (11) est l'énergie électrostatique. Dans ces termes, l'indice "0" indique une valeur à l'équilibre, **b** indique la valeur de la distance d'une liaison, **θ** la valeur d'un angle de valence, **Φ** la valeur d'un angle de torsion, **χ** la valeur d'un angle impropre correspondant à la définition d'une énergie hors-plan, **r** une distance entre atomes non-liés et **q** une charge partielle atomique, les autres termes correspondant aux paramètres du champ de force pouvant varier ou non avec le type d'atome.

Annexe 2:

Fichiers de sortie des calculs de prédictions MOLPAK des structures cristallines

a) RDX forme α (Pbca)

Compound ID: g03_200_g94

Title: rdx, hf

tab file name	[density, g/cc...energy, kcal/mol]				sp grp
	max density	energy	min density	energy	
19. aq/AQ.tab	1.751	-25.54	1.670	-25.56	P212121
20. az/AZ.tab	1.751	-25.55	1.751	-25.55	P212121
26. cc/CC.tab	1.728	-23.95	1.712	-25.55	Pbca
24. bd/BD.tab	1.700	-25.27	1.658	-25.38	Pna21
23. av/AV.tab	1.726	-23.95	1.658	-25.38	Pna21
4. ah/AH.tab	1.678	-21.04	1.643	-25.23	P21
8. am/AM.tab	1.738	-24.51	1.650	-25.03	P21/c
9. fa/FA.tab	1.733	-23.31	1.719	-24.98	P21/c
27. cb/CB.tab	1.728	-23.96	1.651	-24.90	Pbca
21. ay/ay.tab	1.657	-21.39	1.610	-24.75	Pca21
5. af/AF.tab	1.726	-23.95	1.670	-24.71	P21
11. da/DA.tab	1.708	-24.68	1.708	-24.68	Cc
14. dd/DD.tab	1.724	-22.79	1.697	-24.27	C2/c
15. de/DE.tab	1.724	-22.80	1.697	-24.27	C2/c
13. dc/DC.tab	1.723	-22.80	1.697	-24.27	C2/c
28. cd/CD.tab	1.697	-24.26	1.697	-24.27	Pbcn
29. ce/CE.tab	1.697	-24.27	1.697	-24.27	Pbcn
1. aa/AA.tab	1.683	-23.26	1.626	-24.18	P1
3. ca/CA.tab	1.707	-23.20	1.689	-23.86	P-1
2. ab/AB.tab	1.707	-23.20	1.689	-23.86	P-1
6. ai/AI.tab	1.741	-23.71	1.741	-23.71	P21/c
10. fc/FC.tab	1.741	-23.67	1.741	-23.70	P21/c
7. ak/AK.tab	1.741	-23.70	1.741	-23.70	P21/c
16. ap/AP.tab	1.644	-23.07	1.591	-23.15	P21212
12. db/DB.tab	1.674	-21.92	1.587	-23.01	C2
22. bh/BH.tab	1.579	-20.58	1.556	-22.51	Pca21
18. bb/BB.tab	1.612	-22.12	1.559	-22.18	P21212
25. bf/BF.tab	1.673	-22.18	1.673	-22.18	Pna21
17. ba/BA.tab	1.612	-22.12	1.612	-22.12	P21212

--

c) HMX forme β (P 21/c)

Compound ID: hmxC_g94

Title: hmxC

tab file name	[density, g/cc...energy, kcal/mol]				sp grp
	max density	energy	min density	energy	
5. af/AF.tab	1.869	-37.57	1.869	-37.58	P21
6. ai/AI.tab	1.869	-37.57	1.869	-37.58	P21/c
7. ak/AK.tab	1.869	-37.58	1.869	-37.58	P21/c
4. ah/AH.tab	1.852	-36.94	1.851	-36.94	P21
21. ay/AY.tab	1.836	-36.47	1.836	-36.47	Pca21
19. aq/AQ.tab	1.841	-34.31	1.833	-36.29	P212121
26. cc/CC.tab	1.825	-35.83	1.825	-35.84	Pbca
27. cb/CB.tab	1.825	-35.84	1.825	-35.84	Pbca
24. bd/BD.tab	1.827	-35.36	1.827	-35.36	Pna21
23. av/AV.tab	1.830	-35.31	1.830	-35.31	Pna21
8. am/AM.tab	1.854	-34.97	1.854	-34.97	P21/c
11. da/DA.tab	1.854	-34.97	1.854	-34.97	Cc
12. db/DB.tab	1.854	-34.97	1.854	-34.97	C2
2. ab/AB.tab	1.790	-34.96	1.790	-34.96	P-1
3. ca/CA.tab	1.790	-34.96	1.790	-34.96	P-1
1. aa/AA.tab	1.790	-34.96	1.790	-34.96	P1
9. fa/FA.tab	1.806	-34.91	1.806	-34.92	P21/c
10. fc/FC.tab	1.811	-34.40	1.811	-34.41	P21/c
20. az/AZ.tab	1.804	-34.29	1.804	-34.29	P212121
14. dd/DD.tab	1.791	-33.99	1.791	-33.99	C2/c
15. de/DE.tab	1.808	-32.43	1.791	-33.99	C2/c
13. dc/DC.tab	1.791	-33.99	1.791	-33.99	C2/c
16. ap/AP.tab	1.827	-33.48	1.827	-33.48	P21212
22. bh/BH.tab	1.773	-28.07	1.757	-33.01	Pca21
28. cd/CD.tab	1.795	-32.00	1.756	-32.84	Pbcn
29. ce/CE.tab	1.795	-32.00	1.744	-32.53	Pbcn
25. bf/BF.tab	1.775	-28.61	1.697	-31.91	Pna21
18. bb/BB.tab	1.745	-28.35	1.700	-31.69	P21212
17. ba/BA.tab	1.745	-28.34	1.700	-31.69	P21212

--

d) FOX-7 (P 21/n)

Compound ID: fox7_g94

Title: fox7

tab file name	[density, g/cc...energy, kcal/mol]				sp grp
	max density	energy	min density	energy	
19. aq/AQ.tab	1.883	-28.85	1.883	-28.85	P212121
20. az/AZ.tab	1.883	-28.85	1.883	-28.85	P212121
23. av/AV.tab	1.863	-28.03	1.863	-28.03	Pna21
25. bf/BF.tab	1.863	-28.02	1.863	-28.03	Pna21
9. fa/FA.tab	1.862	-28.06	1.862	-28.06	P21/c
10. fc/FC.tab	1.846	-28.16	1.846	-28.16	P21/c
24. bd/BD.tab	1.845	-28.31	1.845	-28.32	Pna21
14. dd/DD.tab	1.842	-27.43	1.821	-27.44	C2/c
2. ab/AB.tab	1.842	-27.68	1.833	-28.00	P-1
3. ca/CA.tab	1.842	-27.67	1.833	-28.00	P-1
11. da/DA.tab	1.835	-27.97	1.833	-28.00	Cc
7. ak/AK.tab	1.833	-28.00	1.833	-28.00	P21/c
6. ai/AI.tab	1.833	-28.00	1.833	-28.00	P21/c
27. cb/CB.tab	1.828	-26.77	1.824	-27.51	Pbca
26. cc/CC.tab	1.824	-27.51	1.824	-27.51	Pbca
15. de/DE.tab	1.821	-27.44	1.821	-27.44	C2/c
13. dc/DC.tab	1.821	-27.44	1.821	-27.44	C2/c
8. am/AM.tab	1.816	-27.66	1.810	-27.75	P21/c
21. ay/AY.tab	1.811	-26.71	1.794	-26.95	Pca21
5. af/AF.tab	1.811	-27.73	1.811	-27.73	P21
22. bh/BH.tab	1.795	-26.94	1.794	-26.95	Pca21
4. ah/AH.tab	1.793	-26.78	1.777	-27.26	P21
12. db/DB.tab	1.783	-26.99	1.783	-27.00	C2
28. cd/CD.tab	1.780	-25.81	1.763	-25.99	Pbcn
29. ce/CE.tab	1.780	-23.87	1.780	-25.82	Pbcn
1. aa/AA.tab	1.773	-26.69	1.773	-26.69	P1
16. ap/AP.tab	1.750	-25.37	1.747	-25.72	P21212
18. bb/BB.tab	1.749	-25.37	1.747	-25.73	P21212
17. ba/BA.tab	1.749	-25.37	1.747	-25.73	P21212

--

e) TNT (P 21/c)

Compound ID: tnt_g94

Title: tnt

tab file name	[density, g/cc...energy, kcal/mol]				sp grp
	max density	energy	min density	energy	
5. af/AF.tab	1.602	-25.43	1.602	-25.44	P21
27. cb/CB.tab	1.609	-24.11	1.532	-25.16	Pbca
8. am/AM.tab	1.625	-24.71	1.587	-24.99	P21/c
10. fc/FC.tab	1.603	-24.51	1.579	-24.91	P21/c
19. aq/AQ.tab	1.605	-20.87	1.590	-24.84	P212121
23. av/AV.tab	1.607	-17.19	1.579	-24.73	Pna21
20. az/AZ.tab	1.605	-20.87	1.537	-24.67	P212121
7. ak/AK.tab	1.604	-24.51	1.537	-24.67	P21/c
24. bd/BD.tab	1.603	-20.37	1.537	-24.67	Pna21
6. ai/AI.tab	1.604	-24.51	1.537	-24.67	P21/c
2. ab/AB.tab	1.594	-21.36	1.575	-24.30	P-1
3. ca/CA.tab	1.602	-22.24	1.575	-24.30	P-1
4. ah/AH.tab	1.587	-20.25	1.543	-24.20	P21
9. fa/FA.tab	1.601	-23.29	1.535	-24.18	P21/c
26. cc/CC.tab	1.609	-24.11	1.609	-24.11	Pbca
15. de/DE.tab	1.591	-21.13	1.537	-23.92	C2/c
28. cd/CD.tab	1.587	-21.54	1.489	-23.67	Pbcn
22. bh/BH.tab	1.589	-23.50	1.589	-23.50	Pca21
21. ay/ay.tab	1.589	-23.50	1.589	-23.50	Pca21
25. bf/BF.tab	1.579	-22.00	1.507	-23.46	Pna21
14. dd/DD.tab	1.603	-22.20	1.516	-23.27	C2/c
13. dc/DC.tab	1.584	-20.97	1.497	-23.15	C2/c
11. da/DA.tab	1.593	-19.76	1.510	-23.03	Cc
16. ap/AP.tab	1.588	-16.19	1.519	-22.84	P21212
12. db/DB.tab	1.587	-19.71	1.510	-22.73	C2
29. ce/CE.tab	1.572	-22.68	1.529	-22.72	Pbcn
18. bb/BB.tab	1.561	-19.08	1.464	-22.68	P21212
17. ba/BA.tab	1.561	-19.07	1.464	-22.68	P21212
1. aa/AA.tab	1.593	-20.85	1.530	-21.21	P1

--

f) CL-20 (P 21/a)

Compound ID: cl20_g94

Title: cl20

tab file name	[density, g/cc...energy, kcal/mol]				sp grp
	max density	energy	min density	energy	
19. aq/AQ.tab	1.886	-36.68	1.886	-36.68	P212121
8. am/AM.tab	1.893	-28.35	1.881	-36.01	P21/c
11. da/DA.tab	1.888	-28.16	1.879	-35.91	Cc
10. fc/FC.tab	1.859	-26.26	1.824	-35.78	P21/c
6. ai/AI.tab	1.888	-28.16	1.871	-35.63	P21/c
7. ak/AK.tab	1.888	-28.16	1.871	-35.63	P21/c
26. cc/CC.tab	1.853	-33.78	1.814	-35.51	Pbca
3. ca/CA.tab	1.895	-32.61	1.857	-35.48	P-1
2. ab/AB.tab	1.895	-32.61	1.857	-35.48	P-1
9. fa/FA.tab	1.838	-32.93	1.836	-35.29	P21/c
20. az/AZ.tab	1.824	-34.87	1.824	-34.90	P212121
15. de/DE.tab	1.878	-31.20	1.840	-34.46	C2/c
28. cd/CD.tab	1.878	-26.58	1.735	-34.09	Pbcn
29. ce/CE.tab	1.832	-32.74	1.735	-34.09	Pbcn
27. cb/CB.tab	1.878	-26.58	1.861	-33.88	Pbca
5. af/AF.tab	1.846	-26.17	1.825	-33.82	P21
21. ay/ay.tab	1.878	-26.58	1.783	-33.55	Pca21
23. av/AV.tab	1.843	-26.11	1.783	-33.55	Pna21
14. dd/DD.tab	1.887	-32.55	1.887	-32.57	C2/c
13. dc/DC.tab	1.887	-32.55	1.887	-32.55	C2/c
25. bf/BF.tab	1.804	-24.64	1.721	-32.49	Pna21
22. bh/BH.tab	1.762	-22.49	1.715	-31.36	Pca21
24. bd/BD.tab	1.743	-31.11	1.743	-31.14	Pna21
17. ba/BA.tab	1.749	-23.16	1.686	-29.62	P21212
18. bb/BB.tab	1.750	-23.17	1.685	-29.61	P21212
16. ap/AP.tab	1.878	-26.58	1.685	-29.61	P21212
12. db/DB.tab	1.846	-26.17	1.829	-29.06	C2
4. ah/AH.tab	1.893	-28.35	1.893	-28.35	P21
1. aa/AA.tab	1.846	-26.26	1.846	-26.26	P1

Annexe 3:

Le manuel de mode d'emploi de MOLPAK se trouve dans le CD inséré à la fin de ce document.

Liste symboles/abrév./acronymes/sigles

DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
MMFF	Molecular Mechanics Force Field
MOLPAK	Molecular Packing
COMPASS	Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parameterization Model 3
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
BFGS	Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon
PBE	Perdew, Burke and Ernzerhof
RDX	Cyclotrimethylene Trinitramine
HMX	Cyclotetramethylene Tetranitramine
TNT	Trinitrotoluene
FOX-7	1,1-diamino-2,2-dinitroethylene
CL-20	2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazaisowurtzitane

Liste de distribution

Interne

- 1—Directeur général
- 3—Bibliothèque
- 1—Dr. Hakima Abou-Rachid
- 1—Dr. Louis-Simon Lussier
- 1—M. Xavier Lafleur-Lambert

Externe

- 1—Prof. Josée Brisson,
Département de Chimie
Université Laval
Faculté des sciences et Génie,
Québec, QC, G1K 7P4
- 1—Prof. Herman L. Ammon,
Dept. of Chemistry & Biochemistry
University of Maryland
College Park, MD 20742
U. S. A.
- 1—Mr. David Saint
DRDC Ottawa
Department DSTL
305 Rideau Street
K1A 0K2, Ontario
Canada
- 1—Director Research and Development Knowledge and Information Management (PDF file)

UNCLASSIFIED
 SECURITY CLASSIFICATION OF FORM
 (Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

DOCUMENT CONTROL DATA		
1. ORIGINATOR (name and address) R&D pour la défense Canada -Valcartier 2459, boul. Pie-XI ord Québec, QC G3J 1X8	2. SECURITY CLASSIFICATION (Including special warning terms if applicable) Sans classification	
3. TITLE (Its classification should be indicated by the appropriate abbreviation (S, C, R or U)) Prédications des structures, des densités et des chaleurs de formation des molécules: RDX, HMX, TNT, FOX-7 et CL-20 (U)		
4. AUTHORS (Last name, first name, middle initial. If military, show rank, e.g. Doe, Maj. John E.) H. Abou-Rachid, X. Lafleur-Lambert, L.S. Lussier, H.L. Ammon et J. Brisson		
5. DATE OF PUBLICATION (month and year) Décembre 2006	6a. NO. OF PAGES 40	6b .NO. OF REFERENCES 19
7. DESCRIPTIVE NOTES (the category of the document, e.g. technical report, technical note or memorandum. Give the inclusive dates when a specific reporting period is covered.) Rapport technique		
8. SPONSORING ACTIVITY (name and address) DND		
9a. PROJECT OR GRANT NO. (Please specify whether project or grant) 12QE18	9b. CONTRACT NO.	
10a. ORIGINATOR'S DOCUMENT NUMBER TR 2006-550	10b. OTHER DOCUMENT NOS CD <div style="text-align: right; margin-top: 10px;">N/A</div>	
11. DOCUMENT AVAILABILITY (any limitations on further dissemination of the document, other than those imposed by security classification) <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Unlimited distribution <input type="checkbox"/> Restricted to contractors in approved countries (specify) <input type="checkbox"/> Restricted to Canadian contractors (with need-to-know) <input type="checkbox"/> Restricted to Government (with need-to-know) <input type="checkbox"/> Restricted to Defense departments <input type="checkbox"/> Others 		
12. DOCUMENT ANNOUNCEMENT (any limitation to the bibliographic announcement of this document. This will normally correspond to the Document Availability (11). However, where further distribution (beyond the audience specified in 11) is possible, a wider announcement audience may be selected.)		

UNCLASSIFIED
 SECURITY CLASSIFICATION OF FORM
 (Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

UNCLASSIFIED
SECURITY CLASSIFICATION OF FORM
(Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

13. ABSTRACT (a brief and factual summary of the document. It may also appear elsewhere in the body of the document itself. It is highly desirable that the abstract of classified documents be unclassified. Each paragraph of the abstract shall begin with an indication of the security classification of the information in the paragraph (unless the document itself is unclassified) represented as (S), (C), (R), or (U). It is not necessary to include here abstracts in both official languages unless the text is bilingual).

Five model energetic materials were selected: cyclotrimethylene trinitramine (RDX), cyclotetramethylene tetranitramine (HMX), trinitrotoluene (TNT), 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) and 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7). Simulations of the crystal polymorphs of these compounds were performed using the MOLPAK program. Comparisons will be made with known crystal structures from the literature, to evaluate the predictive capabilities of this approach. Calculation of accurate heats of formation, from semi-empirical to purely first-principles methods, will also be discussed.

Cinq molécules modèles bien connues de la littérature, soit le cyclotriméthylène-trinitramine (RDX), cyclotetraméthylène tetranitramine (HMX), trinitrotoluène (TNT), hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) et dinitroéthylène de diamine (FOX-7), ont été sélectionnées. Les modélisations de polymorphes cristallins ont été effectuées à l'aide du programme MOLPAK. Des comparaisons seront effectuées avec les structures cristallines tirées de la littérature, afin d'évaluer les capacités prédictives de cette approche. L'évaluation précise des chaleurs de formation à l'aide de méthodes allant du semi-empirique aux méthodes ab initio seront également discutées.

14. KEYWORDS, DESCRIPTORS or IDENTIFIERS (technically meaningful terms or short phrases that characterize a document and could be helpful in cataloguing the document. They should be selected so that no security classification is required. Identifiers, such as equipment model designation, trade name, military project code name, geographic location may also be included. If possible keywords should be selected from a published thesaurus, e.g. Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TEST) and that thesaurus-identified. If it is not possible to select indexing terms which are Unclassified, the classification of each should be indicated as with the title.)

MOLPAK

Modélisation

Simulations

Cristallisation

Energie de la maille

Chaleur de formation

Chaleur de sublimation

Mécanique moléculaire

Méthodes ab initio

Méthodes semi-empiriques

Castep

UNCLASSIFIED
SECURITY CLASSIFICATION OF FORM
(Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

Defence R&D Canada

Canada's Leader in Defence
and National Security
Science and Technology

R & D pour la défense Canada

Chef de file au Canada en matière
de science et de technologie pour
la défense et la sécurité nationale



WWW.drdc-rddc.gc.ca

