

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.04.002

# 金刚烷衍生物的晶体密度预测方法筛选\*

徐逸敏<sup>①</sup> 高 贫<sup>②</sup> 王桂香<sup>①</sup>

①南京理工大学化学与化工学院 (江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心 (江苏南京,210094)

[摘 要] 金刚烷类化合物稳定性高、密度大,是高能密度化合物 (HEDC) 的理想目标物。采用密度泛函理论 (B3LYP、M06-2X 和 B3PW91) 结合 5 种基组 (6-31G、6-31G<sup>\*</sup>、6-31G<sup>\*\*</sup>、6-311G<sup>\*</sup> 和 6-31 + G<sup>\*\*</sup>), 对 15 种已知实验密度  $\rho_e$  的金刚烷类化合物进行研究,以探寻适用于预测新型金刚烷类化合物晶体密度的方法。通过 Monte-Carlo 统计方法求得分子平均摩尔体积  $V$ ,得到理论密度  $\rho_e$ ,并与  $\rho_e$  相比较发现:3 种密度泛函理论方法结合 5 种基组的平均绝对偏差均较小 (0.04 ~ 0.07 g/cm<sup>3</sup>);且  $\rho_e$  与  $\rho_e$  存在良好的线性关系,相关系数均大于 0.98,标准偏差均小于 0.05。建议使用 M06-2X/6-31G<sup>\*</sup> 方法快速、准确地预测金刚烷类化合物的晶体密度。

[关键词] 金刚烷衍生物;晶体密度预测;密度泛函理论

[分类号] TQ560.7

## Screening of Crystal Density Prediction Methods for Adamantine Derivatives

XU Yimin<sup>①</sup>, GAO Pin<sup>②</sup>, WANG Guixiang<sup>①</sup>

① School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Adamantine compounds are good targets for high energy density compounds (HEDC) due to their high stability and density. Three density functional theory methods (B3LYP, M06-2X and B3PW91) and five basis sets (6-31G, 6-31G<sup>\*</sup>, 6-31G<sup>\*\*</sup>, 6-311G<sup>\*</sup> and 6-31 + G<sup>\*\*</sup>) were used to study 15 adamantane compounds which have experimental densities  $\rho_e$ , in order to find a suitable method to predict the crystal density of new adamantane compounds. Monte-Carlo statistical method was used to obtain the molecular molar volumes  $V$  and theoretical densities  $\rho_e$  are obtained. Compared with  $\rho_e$ , it is found that the average absolute deviations of the three methods with five basis sets are small (0.04-0.07 g/cm<sup>3</sup>). Good linear relationships between  $\rho_e$  and  $\rho_e$  were found with the correlation coefficients being all larger than 0.98 and the standard deviations being all less than 0.05. M06-2X/6-31G<sup>\*</sup>, a fast and accurate method, is recommended for predicting the crystal densities of adamantane compounds.

[KEYWORDS] adamantane derivatives; crystal density prediction; density functional theory

### 引言

随着科学技术的不断进步,武器装备也在不断更新换代。含能材料作为武器的主要能量来源也被赋予了更高要求和标准。因此,高能密度材料 (HEDM) 和高能密度化合物 (HEDC) 成为各个国家的研究重点<sup>[1-4]</sup>。根据 Kamlet 和 Jacobs 总结得到的 K-J 公式<sup>[5]</sup>,晶体密度对爆速和爆压等性能有重要影响,晶体密度越大,爆轰性能越好。故增大含能

化合物的晶体密度是提高爆轰性能的重要手段。

计算含能化合物晶体密度的主要方法中,应用较广的有摩尔体积基团加和法、摩尔折射度基团加和法、基于物质紧密堆积理论的结晶化学法等。然而,这些方法均存在一些不足之处。为此,人们试图寻找一种能既简便、快速又较准确地估算炸药晶体密度的新方法。笔者研究团队曾提出一种基于量子化学计算分子摩尔体积  $V$ ,进而求化合物理论密度的简易方法:即先采用密度泛函理论对分子进行优化,再用 Monte-Carlo 统计方法求  $V$ ,进一步计算得

\* 收稿日期:2020-12-14

第一作者:徐逸敏(1996 - ),男,硕士,主要从事有机含能化合物的理论研究。E-mail:1476424181@qq.com

通信作者:王桂香(1978 - ),女,副教授,主要从事含能材料的理论计算研究。E-mail: wanggx1028@163.com

到理论密度  $\rho_e$ , 并将其近似作为晶体密度用于计算爆轰性能。该方法被广泛应用于预测各类含能化合物的密度, 在寻求 HEDC 的过程中发挥了较好的作用<sup>[6-10]</sup>。而对于不同类型的化合物, 选择的密度泛函方法和基组不一定相同。文献[6-7, 9-10]对氮杂硝胺、多硝基芳烃、硝酸酯类、环状氟化物等有较详细的研究。

金刚烷类化合物具有无(小)张力、高对称刚性结构, 有稳定性好、密度大、热值高等优点, 是 HEDC 的理想目标物。但目前已合成的金刚烷类化合物较少。因此, 选择已知实验晶体密度  $\rho_e$  的金刚烷类化合物, 运用 3 种密度泛函理论方法和 5 种基组预测其  $\rho_e$ , 通过比较分析, 筛选适用于预测金刚烷类化合物晶体密度的方法和基组, 为后续研究新型含能金刚烷衍生物的结构与性能提供理论参考。

## 1 计算方法

运用 Gaussian 09 程序包中的密度泛函理论(B3LYP、M06-2X 和 B3PW91)方法<sup>[11-15]</sup>和 6-31G、6-31G\*、6-31G\*\*、6-311G\* 和 6-31 + G\*\* 基组<sup>[16-20]</sup>, 对图 1 中 15 种金刚烷衍生物结构进行优化。经过振动分析无虚频, 说明得到的是各自势能面上极小值对应的稳定构型。在此基础上, 运用 Monte-Carlo

方法计算化合物的  $V$ , 并结合分子摩尔质量  $M$  求得其理论密度:  $\rho_e = M/V$ 。爆速和爆压通过 K-J 公式<sup>[5]</sup>计算:

$$D = 1.01 (N \overline{M}^{\frac{1}{2}} Q^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} (1 + 1.30\rho) ; \quad (1)$$
$$p = 1.558\rho^2 N \overline{M}^{\frac{1}{2}} Q^{\frac{1}{2}} . \quad (2)$$

式中:  $D$  为爆速, km/s;  $p$  为爆压, GPa;  $\rho$  为炸药密度, g/cm<sup>3</sup>;  $N$  为单位质量炸药爆轰时生成的气体产物的物质的量, mol/g;  $\overline{M}$  是气体产物的摩尔质量, g/mol;  $Q$  为单位质量炸药的最大爆热, J/g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 B3LYP 方法预测密度结果

表 1 给出了 15 种金刚烷衍生物在 B3LYP 方法和不同基组水平下的  $\rho_e$  和相应的  $\rho_e$ , 以便比较。表 1 中, 括号内的数据为偏差  $D$ ;  $D_{aa}$  为平均绝对偏差;  $D_{rms}$  是均方根偏差。由表 1 可见, 5 种基组计算得到的  $\rho_e$  与  $\rho_e$  符合较好, 6-311G\* 和 6-31 + G\*\* 求得的  $\rho_e$  更好些。表 2 为不同方法和基组计算得到的  $\rho_e$  与  $\rho_e$  之间的关系、标准偏差  $D_s$  及相关系数  $R$ 。B3LYP 方法 5 种基组的  $R$  和  $D_s$  说明:  $\rho_e$  与  $\rho_e$  线性关系均较好; 尤其是 6-311G\* 和 6-31 + G\*\*, 不仅  $D_{aa}$  和  $D_{rms}$  小,  $R$  和  $D_s$  也优于其他基组。

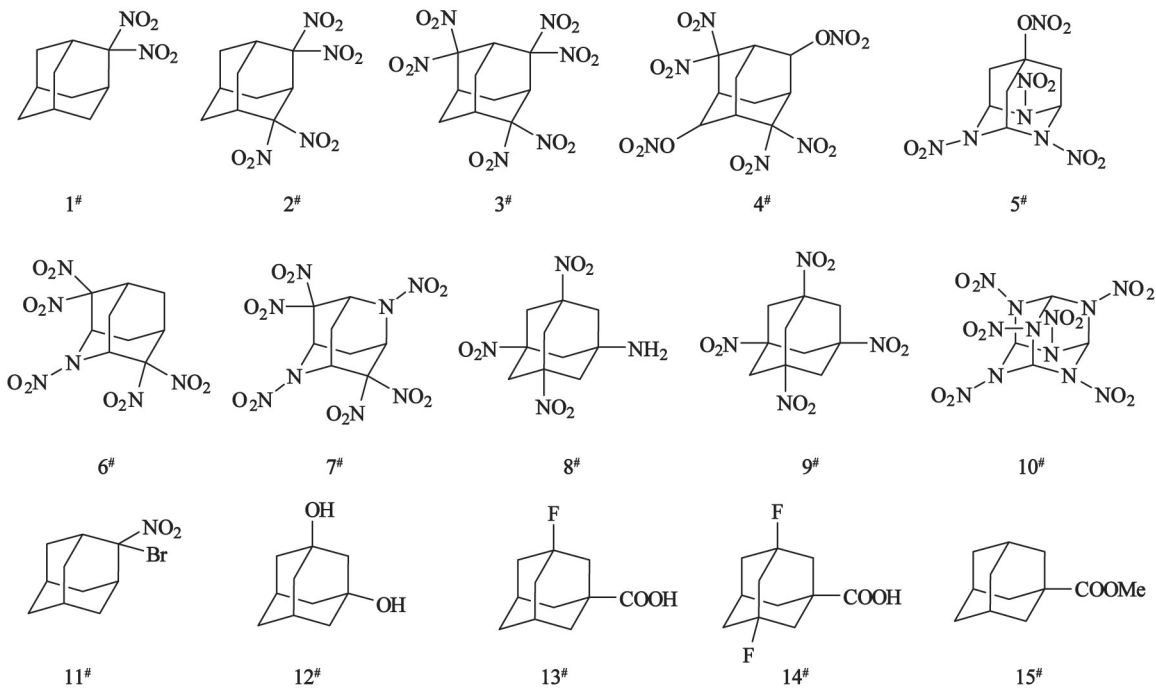


图 1 15 种金刚烷衍生物分子结构  
Fig. 1 Molecular structures of 15 adamantine derivatives

表 1 B3LYP 方法结合不同基组求得的理论密度和实验密度

Tab.1 Theoretical density and experimental density obtained by B3LYP method combined with different base groups

化合物	$\rho_e^{[21-26]}$	$\rho_c(D)$					g/cm <sup>3</sup>
		6-31G	6-31G <sup>*</sup>	6-31G <sup>**</sup>	6-311G <sup>*</sup>	6-31 + G <sup>**</sup>	
1 <sup>#</sup>	1.48	1.49(0.01)	1.50(0.02)	1.50(0.02)	1.47( -0.01)	1.48(0.00)	
2 <sup>#</sup>	1.65	1.73(0.08)	1.73(0.02)	1.73(0.02)	1.71(0.06)	1.69(0.04)	
3 <sup>#</sup>	1.78	1.87(0.09)	1.90(0.12)	1.91(0.13)	1.86(0.08)	1.84(0.06)	
4 <sup>#</sup>	1.85	1.89(0.04)	1.91(0.06)	1.90(0.05)	1.87(0.02)	1.84(0.01)	
5 <sup>#</sup>	1.84	1.83( -0.01)	1.86(0.02)	1.84(0.00)	1.83( -0.01)	1.79(0.05)	
6 <sup>#</sup>	1.81	1.82(0.01)	1.85(0.04)	1.84(0.03)	1.82(0.01)	1.77( -0.04)	
7 <sup>#</sup>	1.96	1.92( -0.04)	1.94( -0.02)	1.94( -0.02)	1.91( -0.05)	1.88(0.08)	
8 <sup>#</sup>	1.55	1.61(0.06)	1.62(0.07)	1.61(0.06)	1.59(0.04)	1.56(0.01)	
9 <sup>#</sup>	1.61	1.70(0.09)	1.71(0.10)	1.71(0.10)	1.69(0.08)	1.67(0.06)	
10 <sup>#</sup>	2.10	2.02( -0.08)	2.06( -0.04)	2.06( -0.04)	2.03( -0.07)	2.01( -0.09)	
11 <sup>#</sup>	1.67	1.72(0.05)	1.73(0.06)	1.71(0.04)	1.70(0.03)	1.68(0.01)	
12 <sup>#</sup>	1.25	1.29(0.04)	1.29(0.04)	1.28(0.03)	1.27(0.02)	1.27(0.02)	
13 <sup>#</sup>	1.32	1.40(0.08)	1.42(0.10)	1.41(0.09)	1.38(0.06)	1.39(0.07)	
14 <sup>#</sup>	1.40	1.52(0.12)	1.52(0.12)	1.52(0.12)	1.47(0.07)	1.49(0.09)	
15 <sup>#</sup>	1.24	1.27(0.03)	1.27(0.03)	1.26(0.02)	1.25(0.01)	1.25(0.01)	
$D_{aa}$		0.06	0.06	0.06	0.04	0.04	
$D_{rms}$		0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	

表 2 不同方法求得的理论密度与实验密度间的关系( $\rho_c = a + b\rho_e$ )

Tab.2 Relationship between theoretical density and experimental density obtained by different methods ( $\rho_c = a + b\rho_e$ )

基组	B3LYP				M06-2X				B3PW91			
	$R$	$D_s$	$a$	$b$	$R$	$D_s$	$a$	$b$	$R$	$D_s$	$a$	$b$
6-31G	0.982 6	0.045 1	0.234 8	0.879 6	0.984 3	0.045 4	0.166 7	0.935 5	0.984 9	0.042 0	0.245 1	0.968 9
6-31G <sup>*</sup>	0.984 7	0.044 0	0.187 1	0.918 1	0.985 9	0.043 7	0.149 5	0.950 1	0.983 5	0.045 3	0.212 8	0.910 6
6-31G <sup>**</sup>	0.982 7	0.047 1	0.173 5	0.922 8	0.987 8	0.041 1	0.123 5	0.964 4	0.984 1	0.045 3	0.182 2	0.925 6
6-311G <sup>*</sup>	0.986 9	0.040 5	0.162 7	0.914 3	0.985 4	0.043 8	0.152 5	0.933 2	0.984 1	0.044 6	0.189 2	0.912 4
6-31 + G <sup>**</sup>	0.985 1	0.040 7	0.237 4	0.858 8	0.985 3	0.042 2	0.199 7	0.899 4	0.983 4	0.044 0	0.229 0	0.880 6

2.2 M06-2X 和 B3PW91 预测密度

M06-2X 和 B3PW91 结合 5 种基组计算得到的  $\rho_c$  与  $\rho_e$  之间的偏差均较小。M06-2X 方法的  $D_{aa}$  分别为 0.06、0.07、0.07、0.05、0.05 g/cm<sup>3</sup>， $D_{rms}$  分别为 0.08、0.08、0.08、0.06、0.06 g/cm<sup>3</sup>；B3PW91 方法的  $D_{aa}$  对应为 0.06、0.07、0.07、0.06、0.05 g/cm<sup>3</sup>， $D_{rms}$  分别为 0.07、0.08、0.08、0.07、0.06 g/cm<sup>3</sup>，略高于相同基组水平下 B3LYP 的结果。M06-2X 方法 6-311G<sup>\*</sup> 和 6-31 + G<sup>\*\*</sup> 的  $D_{aa}$  (0.05 g/cm<sup>3</sup>) 最小；B3PW91 方法 6-31 + G<sup>\*\*</sup> 的  $D_{aa}$  (0.05 g/cm<sup>3</sup>) 最小。

M06-2X 和 B3PW91 方法求得的  $\rho_c$  与  $\rho_e$  的  $R$

也都大于 0.98，说明它们之间线性关系也较好。其中，M06-2X 方法 6-31G<sup>\*</sup>、6-31G<sup>\*\*</sup>、6-311G<sup>\*</sup> 和 6-31 + G<sup>\*\*</sup> 基组得到的结果 ( $R = 0.985\ 3 \sim 0.987\ 8$ ， $D_s = 0.041\ 1 \sim 0.043\ 8$ ) 比 6-31G 基组更好些，也略好于 B3PW91 ( $R = 0.983\ 5 \sim 0.984\ 1$ ) 和 B3LYP 方法 ( $R = 0.982\ 7 \sim 0.986\ 9$ )。

基组越大，计算所需机时和内存以及硬盘空间就越大。尽管 3 种方法结合 5 种基组求得的金刚烷类化合物的理论密度均接近于实验密度，且相关性也较好；但如果需要综合考虑计算时间和资源问题，例如后续研究很大的或大量的新型金刚烷含能衍生

物时,则建议采用 M06-2X/6-31G\* 方法,不经校正即可得到较接近于实验密度的结果。这与以往对其他类型含能化合物得到的结论有所不同<sup>[6-7,9-10]</sup>。

静电势校正法是目前使用较多的一种计算密度的方法,该方法应用经验关系和静电势参数对理论密度做校正,获得密度  $\rho$ 。但由于关系式中的系数是由 B3PW91/6-31G\*\* 计算结果拟合得到,因此,也只能在 B3PW91/6-31G\*\* 水平下使用<sup>[27-29]</sup>。作为预测密度的一种方法,也为比较和测试本文中的方法,在 B3PW91/6-31G\*\* 水平下优化 15 种化合物的结构,计算它们的理论密度和静电势参数;再应用经验公式求得密度,得到  $D_{aa}$  为 0.06 g/cm<sup>3</sup>,与 M06-2X/6-31G\* 的结果 ( $D_{aa}$  = 0.07 g/cm<sup>3</sup>) 非常接近。表明 M06-2X/6-31G\* 法可应用于金刚烷类化合物的密度预测。

2.3 理论密度应用于预测爆轰性能

为进一步验证预测密度的可靠性,选择其中 6 种密度高的金刚烷类化合物,由 M06-2X/6-31G\* 方法预测的理论密度,通过 K-J 公式<sup>[5]</sup>估算了它们的爆轰性能,结果见表 3。

表 3 由理论密度预测得到的爆轰性能  
Tab.3 Detonation performance predicted by theoretical density

化合物	$\rho_c/$ (g · cm <sup>-3</sup> )	$D/$ (km · s <sup>-1</sup> )	$p/$ GPa
3 <sup>#</sup>	1.92	8.67(8.70 <sup>[30]</sup> )	34.64(34.60 <sup>[30]</sup> )
4 <sup>#</sup>	1.93	8.75	35.42
5 <sup>#</sup>	1.86	8.52	32.81
6 <sup>#</sup>	1.87	8.35	31.67
7 <sup>#</sup>	1.98	9.14	39.20
10 <sup>#</sup>	2.09	9.74	45.81

金刚烷衍生物爆轰性能的实验研究目前还未见文献报道。用 M06-2X/6-31G\* 方法预测的理论密度求得化合物 3<sup>#</sup>的爆速和爆压分别为 8.67 km/s 和 34.64 GPa,与文献报道的估算结果<sup>[30]</sup>非常接近;表明采用 M06-2X/6-31G\* 方法预测得到的晶体密度以及由此估算的爆轰性能是较为可信的。根据 HEDC 的能量标准( $\rho \approx 1.9$  g/cm<sup>3</sup>,  $D \approx 9.0$  km/s,  $p \approx 40.0$  GPa)<sup>[31]</sup>,从理论上判定这些化合物中 7<sup>#</sup>和 10<sup>#</sup>是潜在的 HEDC 目标物。

3 结论

采用不同的密度泛函理论方法和基组对 15 种

金刚烷衍生物的理论密度进行研究发现:B3LYP、B3PW91 和 M06-2X 方法结合 6-31G、6-31G\*、6-31G\*\*、6-311G\* 和 6-31+G\*\* 基组求得的理论密度与实验密度符合良好,平均绝对偏差均较小,为 0.04 ~ 0.07 g/cm<sup>3</sup>;且理论密度与实验密度之间存在良好的线性关系,线性相关系数均高于 0.98;标准偏差均小于 0.05;表明这些方法均能较准确地预测金刚烷类化合物的晶体密度。

建议使用 M06-2X/6-31G\* 方法,无需进行校正即可快速、准确地预测新型金刚烷类化合物的晶体密度,进而用于预估爆轰性能,筛选潜在的 HEDC。根据预测结果,15 种金刚烷化合物中,7<sup>#</sup>和 10<sup>#</sup>达到 HEDC 的能量标准,值得进一步实验合成研究。

参 考 文 献

[1] SOLLOTT G P, ALSTER J, GILBERT E E, et al. Research towards novel energetic materials [J]. Journal of Energetic Materials, 1986, 4(1/2/3/4): 5-28.

[2] 郑剑, 侯林法, 杨仲雄. 高能固体推进剂技术回顾与展望[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(1): 38-34.

ZHENG J, HOU L F, YANG Z X. The progress and prospect of high energy propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(1): 28-34.

[3] 肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质[M]. 北京:国防工业出版社, 2004.

XIAO H M. Structures and properties of energetic compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2004.

[4] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京:国防工业出版社, 2005.

OU Y X, LIU J Q. High energy density compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005.

[5] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, 48(1): 23-35.

[6] QIU L, XIAO H M, GONG X D, et al. Crystal density predictions for nitramines based on quantum chemistry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 280-288.

[7] WANG G X, GONG X D, LIU Y, et al. Prediction of crystalline densities of polynitro arenes for estimation of their detonation performance based on quantum chemistry [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010, 953(1/2/3): 163-169.

[8] 朱卫华, 王桂香, 贡雪东, 等. 高能化合物的分子设计[M]. 北京:科学出版社, 2014.

- [9] WANG G X, XU Y M, XUE C, et al. Prediction of the crystalline densities of aliphatic nitrates by quantum chemistry methods [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2019, 16(3): 412-432.
- [10] WANG G X, ZHANG W J, LIU Y, et al. A method suitable for predicting the crystal densities of cyclic organic fluorides [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(6): 1837-1845.
- [11] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1988, 37(2): 785-789.
- [12] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(12): 9173-9177.
- [13] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [14] PERDEW J P. *Electronic structure of solids* [M]. Berlin, DE: Academic Press, 1991: 11.
- [15] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The Mo6 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four Mo6-class functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120: 215-241.
- [16] BINKLEY J S, POPL E J A, HEHRE W J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(3): 939-947.
- [17] RASSOLOV V A, RATNER M A, POPL E J A, et al. 6-31G\* basis set for third-row atoms [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, 22(9): 976-984.
- [18] HARIHARAN P C, POPL E J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies [J]. *Theoretica Chimica Acta*, 1973, 28: 213-222.
- [19] PETERSSON G A, AL-LAHAM M A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(9): 6081-6090.
- [20] MCLEAN A D, CHANDLER G S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms.  $Z = 11-18$  [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(10): 5639-5648.
- [21] JASYS V J, LOMBARDO F, APPLETON T A, et al. Preparation of fluoroadamantane acids and amines: impact of bridgehead fluorine substitution on the solution- and solid-state properties of functionalized adamantanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(3): 466-473.
- [22] PROZOROVSKII A E, TAFEENKO V A, RIBAKOV V B, et al. Crystal and molecular structure of 2,6-di(1-adamantyl) anthracene [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 1987, 28(1): 165-168.
- [23] GILARDI R, GEORGE C, FLIPPEN-ANDERSON J L, et al. Structure of 1-amino-3,5,7-trinitroadamantane [J]. *ChemInform*, 1991, 22(51).
- [24] DAVE P R, FERRARO M, AMMON H L, et al. Synthesis of 2,2,4,4-tetranitroadamantane [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55(14): 4459-4461.
- [25] DAVE P R, BRACUTI A, AXENROD T, et al. The synthesis and complete  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral assignment of 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane and its precursor nitroketones by 2D NMR spectroscopy [J]. *Tetrahedron*, 1992, 48(28): 5839-5846.
- [26] GEORGE C, GILARDI R. Structure of 2-bromo-2-nitroadamantane (I),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$ , and 2,2-dinitroadamantane (II),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  [J]. *Acta Crystallographica: Section C*, 1983, 39: 1674-1676.
- [27] POLITZER P, MARTINEZ-ARAYA J I, MURRAY J, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(19): 2095-2101.
- [28] LIU H, WANG F, WANG G X, et al. Theoretical studies of  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{NO}_2$  substituted dipyridines [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(10): 4639-4647.
- [29] NIRWAN A, DEVI A, GHULE V D. Assessment of density prediction methods based on molecular surface electrostatic potential [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(7): 166-177.
- [30] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 多硝基金刚烷红外光谱和热力学性质的理论研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(1): 40-44.
- XU X J, XIAO H M, JU X H, et al. Theoretical study on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes [J]. *Energetic Materials*, 2005, 13(1): 40-44.
- [31] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.