

文章编号: 1006-9941(2006)02-0158-01

由量子化学计算快速预测含能材料晶体密度的简易新方法 ——HEDM 的定量分子设计

邱 玲, 肖鹤鸣

(南京理工大学化学系分子与材料计算研究所, 江苏 南京 210094)

基于简单的量子化学计算, 提出一种快速、方便、准确地预测高能化合物晶体密度的新方法。由计算所得密度和生成热, 预估化合物的爆速和爆压, 形成定量地进行高能量密度材料(HEDM)分子设计的有效手段。

选择了已有实验晶体密度的 32 种高能化合物(DNU, DATNTAN, TNAZ, DNCP, DNDC, RDX, TNTACH, β -HMX, DNFP, TN650, TN550, DINGU, TNGU, BCHMX, TNAD, cis1357TNAD, trans1357TNAD, (r, r)-TNBI, TNSD, TNSU, TNDBN, TNP, HHTDD, TNTriCB, TNCB, N-DNAT, TEX, ϵ -HNIW, HANA, ONC, DNBF 和 TNT), 采用量子化学中四种半经验分子轨道方法(PM3, AM1, MNDO 和 MINDO3)以及各种基组(6-31G**, 6-311G**, 6-31+G**, 和 6-311++G**)下的密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法, 在全优化分子几何构型的基础上, 基于 $0.001\text{e}/\text{Bohr}^3$ 的等电子密度面所包围的体积空间, 运用 Monte-Carlo 方法, 求得分子体积, 进而求得该化合物的密度。

结果表明, 对上述 32 种化合物用 DFT-B3LYP 方法计算的密度与实测晶体密度吻合较好, 在上述四种基组水平下的线性相关系数和绝对偏差依次为: (a) $R = 0.9079$, $SD = 0.0566$; (b) $R = 0.8940$, $SD = 0.0604$; (c) $R = 0.9030$, $SD = 0.0580$; (d) $R = 0.8714$, $SD = 0.0662$ 。或者表示为计算值与实验值之间的比率关系: (a) $\rho_{\text{cal}}/\rho_{\text{exp}} = 0.997$; (b) $\rho_{\text{cal}}/\rho_{\text{exp}} = 0.985$; (c) $\rho_{\text{cal}}/\rho_{\text{exp}} = 0.972$; (d) $\rho_{\text{cal}}/\rho_{\text{exp}} = 0.967$ 。而半经验方法求得的密度均大于 B3LYP 的结果, 且与实

验值偏差较大: (a) $R = 0.8867$, $SD = 0.0792$ (PM3); (b) $R = 0.8801$, $SD = 0.0820$ (AM1); (c) $R = 0.8809$, $SD = 0.0895$ (MNDO); (d) $R = 0.9138$, $SD = 0.0753$ (MINDO3)。也可表示为: (a) $\rho_{\text{PM3}}/\rho_{\text{exp}} = 1.159$; (b) $\rho_{\text{AM1}}/\rho_{\text{exp}} = 1.197$; (c) $\rho_{\text{MNDO}}/\rho_{\text{exp}} = 1.168$; (d) $\rho_{\text{MINDO3}}/\rho_{\text{exp}} = 1.176$ 。可见以 B3LYP/6-31G** 方法的计算结果与实验值符合最好, 能够较好地重现实验晶体密度, 且较节省机时。此外, 基于 B3LYP/6-31G** 水平下的理论密度, 运用 K-J 公式估算的这些化合物的爆速和爆压与实验值也很好符合, 其相关性分别达到: $R = 0.9660$, $SD = 0.1802$ 和 $R = 0.9521$, $SD = 1.9892$ 。

近期, 我们将该方法应用到 HEDM 的分子设计中, 对一系列螺环硝酸的研究发现三硝基三氮杂螺戊烷(TriNSP)、四硝基四氮杂螺己烷(TNSHe)、四硝基四氮杂螺庚烷(TNSH)和四硝基四氮杂螺辛烷(TNSO)属于 HEDM 范畴(*J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 3797-3807); 对多硝基金刚烷(PNAs)的研究发现当硝基数大于 8 时, 它能够达到 HEDM 的要求(*J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 11268-11274); 对多硝基六氮杂金刚烷(PNHAA)的计算研究发现含 4~6 个硝基的 PNHAAs 符合 HEDM 的标准(*J. Phys. Chem. A* 2006, in press)。可见, 本方法对定量筛选 HEDM 目标物极为有意义, 为 HEDM 定量判别提供了方便、可靠的新方法。

关键词: 物理化学; 密度; 爆轰性能; 高能量密度材料; 密度泛函理论; 半经验分子轨道方法

中图分类号: TJ55; O64

收稿日期: 2006-03-14; 修回日期: 2006-03-29

作者简介: 邱玲(1980-), 女, 博士, 从事应用量子化学和分子材料学研究。

通讯联系人: 肖鹤鸣 e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn