

文章编号: 1006-9941(2007)06-0616-06

TNAZ 的第一原理分子力学力场

王喜军, 赵立峰, 孙 淮

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 分子力学力场的适用性和准确性是制约分子模拟应用的瓶颈。本文依照 TEAM 力场的研发思想, 推导了 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的全原子第一原理分子力学力场。键参数和电荷参数拟和自第一性原理计算结果, 范德华参数迁移自文献报道并通过模拟 TNAZ 液相密度和蒸发焓进行了优化。通过分子力学、分子动力学模拟, 计算了 TNAZ 分子的气相、液相和晶相性质对参数进行了验证。验证结果显示气相分子的结构、能量、振动性质, 液相的密度、蒸发焓, 晶体结构、晶格能等结果与实验测定一致。同时预测了 TNAZ 晶体的热胀性质、等温压缩等性质。模拟得到的热胀曲线在整个凝聚相内显示出三个具有不同热胀率的区段。其中 300 K 下 TNAZ 晶体体积较 400 K 下减小约 13%, 与实验观测吻合。300 K 下等温压缩到 10 GPa, 体积减小约 28%, 与文献报道的理论值一致。

关键词: 物理化学; 分子力学力场; 分子动力学; 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)

中图分类号: TJ55; TQ015.9; O64

文献标识码: A

1 引 言

含能材料的研究开发对国防、航天领域的发展有着不言而喻的重要性。可是, 含能材料的实验研究成本昂贵、环境不友好且周期长。而采用理论计算方法辅助含能材料的研究不仅能够揭示材料性能的微观本质, 而且有可能有效地降低成本, 缩短周期。将分子模拟用于预测含能材料的多晶形^[1-2]、熔点^[3-4]、导热系数^[5]、剪切粘度^[6]等性质的研究已有文献报道, 这些研究对揭示含能材料的感度、初始爆轰反应的机理有着重要意义。

然而, 从目前对含能材料的模拟研究报道来看, 存在一个突出的问题, 即缺乏准确、可靠和普适的分子力学力场。表 1 列出了文献中部分含能材料的分子力学力场^[7-10]。从表中可以看出: 已经报道的含能材料的力场函数形式不统一, 没有可迁移性, 缺乏系统的对含能材料的分子力学研究。

近年来, 本课题组着力研究系统解决力场参数的准确性、迁移性和可扩展性问题, 提出了建立第一原理 TEAM (Transferable, Extensible, Accurate, Manageable, TEAM) 力场的方法。该方法基于如下思想: 首先, 由于现有的计算能力已经可以快速地对中小分子进行准确的量子化学计算, 所以可以对不同类型的中小分子

直接从量子化学计算结果推导其力场参数, 避免在不同的分子间迁移参数, 大大提高力场参数的准确性。其次, 采用数据库的方式存储大量中小分子的参数, 对于大分子或高分子化合物, 则将已有的小分子或分子片断力场参数组合, 得到大分子或高分子的力场。第三, 范德华参数一般不能直接从量子化学计算得到, 须通过拟合大量分子的凝聚相实验数据得到, 因而 TEAM 力场采用一套统一优化的范德华参数。

表 1 已经报道的含能材料的分子力学力场研究

Table 1 Reported force field researches on energetic materials

author	compounds	intra. potential function	inter. potential function
Sorescu, Thompson ^[7]	RDX, HMX, CL-20	rigid molecules	Buckingham + Coulomb
Smith, Bedrov ^[8-9]	DMNA, RDX, HMX	harmonic bond/angle + torsion	Buckingham + Coulomb
Gee, Fried ^[10]	TATB	harmonic bond/angle + torsion	LJ12-6 + Coulomb

传统的力场基于从一组分子的训练集获得参数, 因此其力场参数的准确性受到限制。而 TEAM 力场直接对每个目标分子从量子化学计算推导参数, 能够大大提高计算分子的结构、振动、旋转能垒、电荷分布等性质的准确性, 从而使高精度的分子模拟成为可能。这也是称其为第一原理力场的原因。

TEAM 力场方法已被用于考察生命^[11]、化工^[12-13]等领域中的分子模拟研究。在美国化学会和工业流体协会共同举办的第三届国际工业流体模拟竞赛 (IFPSC^[14]) 中连续成功地预测了未知实验数据。

收稿日期: 2007-03-26; 修回日期: 2007-06-15

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金和国家自然科学基金 (No. 20473052)

作者简介: 王喜军 (1976 -), 男, 硕士研究生, 从事分子力学力场研究和含能材料的分子模拟研究。e-mail: wang.xijun@hotmail.com

通讯联系人: 孙淮, e-mail: huaisun@sjtu.edu.cn

本文以 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)为例,报道将 TEAM 力场方法用于研究含能材料的工作。TNAZ 是一种备受关注的,具有良好应用前景的低熔点熔铸炸药。实验发现该化合物的蒸汽压较高,从熔融液冷却为固态时,体积变小并且会形成孔隙,孔隙率为 10%~12%^[15]。向熔融的 TNAZ 中加入适量的 *N*-甲基-4-硝基苯胺可降低过高的蒸汽压和孔隙率。TNAZ 晶体具有两种晶型: I型较II型稳定且密度高^[16]。Thompson 等^[4]曾采用分子模拟研究 TNAZ 无缺陷晶体相的熔点和等温压缩性质,但未对气相和液相性质进行计算。

本文首先介绍如何基于第一原理推导 TNAZ 的分子力学力场参数。其次,给出用该力场计算气相分子、液相、晶体相体系性质的结果,然后报道 TNAZ 液体、晶体的等压、等温状态曲线的模拟结果,重点考察 TNAZ 从熔融态向常温下晶体态的转变过程。最后将计算结果与实验结果进行了对比分析。

2 方法

2.1 分子力学力场模型与参数化方法

不同分子力学力场的差异主要体现在势函数、原子类型定义和参数化方法。本工作采用分子力学模型如下。

势函数 本工作采用的势函数包括成键项(分子内)和非键项(分子间)两部分。成键项包括 bond 项、angle 项、torsion 项和 bond-bond, bond-angle 交叉项。其中交叉项对精确再现分子内的振动性质很有帮助。非键项包括静电项(库仑形式)和范德华项(LJ9-6 形式)。

原子类型 在第一原理力场中,原子类型的定义是根据原子的杂化状态以及量子化学计算的点电荷综合分析确定的。TNAZ 中含有 C、H、O、N 元素(分子结构见图 1),量子化学计算的 TNAZ 的各原子点电荷列于表 2。综合来看,C、H、O 三种元素的各原子杂化态及电荷值较为接近,分属于相同原子类型,而 N 原子上的 Mulliken 电荷^[17]和 ESP (Electrostatic Potential)-ChelpG 电荷^[18]有较大差异,区分为硝基 N 和胺基 N 两种类型,原子类型名称分别为 N 和 N'。

量子化学计算方法与基组 本文中,用于推导力场参数的量子化学计算均采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法^[19],6-31g* 基组,B3LYP/6-31g* 方法给出了对于研发力场足够高的精度。Thompson 对 TNAZ 气相分子红外光谱的理论实验对比研究也显示该水平的计算是适合的^[20]。

参数化流程 首先通过量化计算,获得如下数据:优化的分子构型、ESP 电荷及其振动频率;旋转势能面

上的构象采样及其能量梯度(对分子内可旋转基团进行旋转获得一系列构象,计算这些构象的能量和梯度)。其次,通过最小二乘法拟合 ESP 电荷获取电荷参数。接下来,在确定的电荷参数和初始范德华参数的基础上,采用最小二乘法拟合量化计算得到的分子几何、能量数据,获取全部键参数。初始范德华参数来自 OPLS^[21],然后通过拟合液体密度和蒸发焓对初始参数进行了优化。力场函数形式和 TNAZ 的力场参数见附录。参数化过程使用 Direct Force Field[®] 2006 软件^[22]。

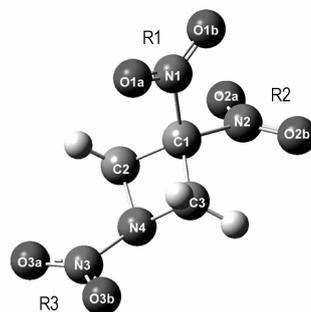


图 1 TNAZ 的分子结构与原子编号

Fig. 1 Molecular structure and atom number of TNAZ
(torsion angle R1: O1b—N1—C1—N2; R2: O2a—N2—C1—N1)

表 2 TNAZ 原子点电荷:量子化学计算和力场电荷参数

Table 2 Atomic partial charge:

QM results and assigned force field point charge

atom	ChelpG	Mulliken	FF
N4	-0.289	-0.349	-0.244
C1	-0.021	0.142	-0.187
C2	0.035	0.116	0.137
C3	0.029	0.109	-0.187
N1	0.737	0.626	0.705
O1a	-0.390	-0.401	-0.336
O1b	-0.401	-0.406	-0.336
N2	0.539	0.476	0.603
O2a	-0.306	-0.334	-0.336
O2b	-0.316	-0.356	-0.336
N3	0.713	0.445	0.603
O3a	-0.380	-0.345	-0.336
O3b	-0.378	-0.344	-0.336
H1	0.102	0.156	0.146
H2	0.096	0.172	0.146
H3	0.117	0.178	0.146
H4	0.112	0.115	0.146

Note: Atom name defined in Figure 1.

2.2 分子力场的验证和性质预测

气相分子性质 采用上述方法获得的分子力学力场对 TNAZ 分子构型进行几何结构优化,计算其旋转势能面、简正振动频率,从而得到 TNAZ 的气相单分子性质。

液相 MD 模拟 在接近实际液体密度的范围内构

造分子取向完全无序的周期性边界盒子,可以此作为初始条件模拟材料的液体性质。为了消除初始结构对模拟结果的影响,液体的 MD 模拟在至少 3 组相互独立的系综下进行,并取各组的平均值。每组 MD 的差别在于初始周期性边界盒子不同。每个盒子通过在格点上放置分子,并通过高达 2000 K,且至少 200 ps 的“退火”程序得到模拟所需的初始盒子。液体的密度通过 NPT 模拟在 375 K,0.1 MPa 下计算得到。液体蒸发焓通过 375 K 下的 NVT 系综的 MD 获得。模拟温度控制采用 Andersen^[23],压力控制采用 Beredesen 方法^[24]。预平衡至少 50 ps,平衡后取样时间 50 ps,时间步长均为 1 fs。非键能的计算采用 group based cutoff 方法,截断半径取 10.5 Å。原子数 1700 个。

晶体的 MD 模拟以实验测定的晶体单胞的原子分坐标为起始坐标,并沿周期性方向扩展整数倍构建超级晶胞,然后取消所有点群对称性限制,即可以此周期性边界盒子作为初始构型模拟材料的晶体相性质。所有晶体模拟都取 Archibald^[25] 的实验测定的晶体结构作为初始输入。MD 模拟使用了含有 $3 \times 2 \times 2$ 个单胞的超晶胞,共有 1632 个原子。模拟中去掉了其点群对称性,即允许原子在各个方向自由运动。模拟的温度控制采用 Berendsen,压力控制采用 Parrinello 方法^[26]。Parrinello 控压方法允许超胞的 6 个自由度变化(3 个边长和 3 个夹角),更接近真实体系。晶体模拟的预平衡时间一般取 20 ps,平衡后采样时间 50 ps。其余模拟细节同液相模拟。

3 结果与讨论

3.1 气相分子性质验证

表 2~表 5 分别列出了对于单个 TNAZ 分子的电荷,结构,旋转能垒,振动频率进行计算的结果,并对分子力学计算、量子化学以及可获得的实验测定值进行了比较。

结构 晶体结构测定^[25,27]显示,TNAZ 分子结构的一个特征是其四员环的 3 位 C 原子上连接了 2 个硝基。两硝基所成平面互相垂直。量子化学计算的分子结构与实验测定的晶体中的分子结构一致,如表 4 所示。其中 N—N 键差别最大,实验测定较 DFT 计算小 0.04 Å。

分子力场对分子结构的计算结果基本上与量子化学计算结果完全一致。说明该力场参数能准确再现第一性原理的计算结果。

势能面 TNAZ 分子内共有 3 个硝基,分别以 R1, R2, R3 表示(见图 1)。采用 B3LYP/6-31g* 方法计算了碳原子上两个硝基(R1, R2)的旋转二维势能面(二面角旋转角度定义见图 1),如图 2 所示。结果显示,最低能量

表 3 TNAZ 分子结构:理论计算与实验测定值的比较

Table 3 Molecular geometry of TNAZ: Comparison of theoretic calculation and Exp. Measure

coordinate	Exp. ^[25] X-ray	MP2 ^[28] 6-31g*	B3LYP		MM	
			6-31g* (2d,2p)	6-31g*		
N3—N4	1.351(6)	1.405	1.393	1.397	1.395	
C1—N1	1.517(7)	1.505	1.525	1.523	1.524	
C1—N2	1.493(7)	1.492	1.517	1.514	1.518	
C1—C2	1.545(7)	1.533	1.541	1.543	1.548	
C1—C3	1.534(7)	1.533	1.541	1.543	1.548	
C2—N4	1.474(6)	1.482	1.480	1.481	1.480	
C3—N4	1.485(7)	1.482	1.480	1.481	1.480	
N1—O1a	1.223(6)	1.238	1.218	1.224	1.221	
N1—O1b	1.214(5)	1.238	1.212	1.219	1.218	
N2—O2a	1.217(6)	1.24	1.216	1.222	1.220	
N2—O2b	1.212(6)	1.24	1.216	1.222	1.220	
N3—O3a	1.218(5)	1.235	1.220	1.225	1.222	
N3—O3b	1.236(5)	1.235	1.220	1.225	1.222	
N1—C1—N2	105.6(4)	107.3	107.2	107.2	105.5	
O1a—N1—O1b	125.9(5)	127.3	127.2	127.3	128.2	
O2a—N2—O2b	126.5(5)	127.2	127.2	127.3	128.7	
O3a—N3—O3b	125.3(4)	128.5	127.8	128.2	128.8	
C2—C1—C3	90.3(4)	89.1	89.3	89.1	90.0	
C1—C3—N4	86.6(4)	87.1	87.6	87.6	86.8	
C3—N4—N3	120.4(4)	116.4	119.2	118.5	117.6	
C3—N4—C2	95.1(4)	93.0	94.1	94.0	95.3	
H1—C2—H2		111.8	111.3	111.2	112.3	
H3—C3—H4		111.8	111.3	111.2	112.3	
dihedral /(°)	C1—C2—C3—N4	13.6(5)		13.1	13.7	11.6
out of plane angle /N4—C3—C2	N3—N4	39.4(5)		44.4	45.5	45.3

表 4 硝基的旋转能垒

Table 4 Energy barrier heights of the rotations of nitro groups

nitro groups	QM		MM
	B3LYP	MP2	
R1	2.93	1.84	2.67
R2	2.80	1.80	2.51
R3	66.91	61.48	66.08

Note: QM at B3LYP/6-31g* level, kJ · mol⁻¹.

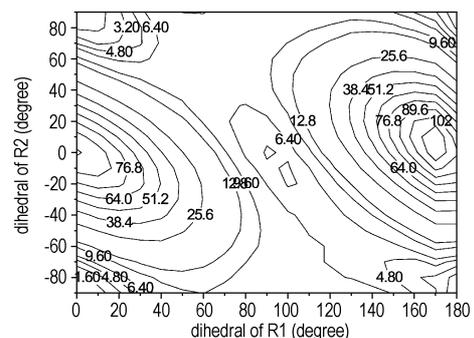


图 2 TNAZ 分子中 C 原子上两硝基的旋转势能面

Fig. 2 Potential surface of R1 and R2 (unit in kJ · mol⁻¹)

表 5 基态简正振动频率: 理论计算与实验值的比较

Table 5 Normal mode vibrational frequencies at ground state. Comparison of Exp. and calculation cm^{-1}

N	Mode	Exp	MP2 6-31g**	B3LYP 6-31g*	FF
45	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3028.3	3264.8	3188.4	3195.6
44	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2979.4	3264.6	3188.2	3193.9
43	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2907.4	3169.7	3120.1	3126.2
41	$\delta_{\text{asC}}-(\text{NO}_2)$	1593.2	1833.9	1693.0	1701.8
40	$\delta_{\text{asN}}-(\text{NO}_2)$	1585.6	1832.4	1690.2	1694.4
39	$\delta_{\text{asC}}-(\text{NO}_2)$	1589.2	1825.7	1682.2	1680.7
38	$\delta(\text{CH}_2)$	1458.7	1548.9	1525.3	1473.8
37	$\delta(\text{CH}_2)$	1441.5	1528.6	1505.3	1460.9
36	$\delta(\text{CH}_2)/\delta_{\text{as}}(\text{NCN})$	1362.8	1390.2	1427.1	1411.1
35	$\sigma(\text{NN})/\delta(\text{CH}_2)/\delta_{\text{as}}(\text{NCN})$	1329.5	1383.1	1382.7	1386.4
34	$\sigma(\text{NN})/\delta_{\text{as}}(\text{NCN})/\delta_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1324.5	1351.4	1377.0	1380.6
33	ring/ CH_2	1276.7	1334.1	1309.3	1264.5
31	ring/ CH_2	1215.3	1258.8	1232.2	1208.4
25	ring/ CH_2	1039.9	1187.9	1064.8	1019.3
23	ring/ CH_2	905.8	938.4	919.1	936.6
22	NN/ring/ CH_2	864.8	886.6	869.8	885.9
21	ring/ CH_2	840.9	839.9	851.0	877.5
20	$\delta_{\text{N}}-(\text{NO}_2)/\text{CH}_2$	817.2	820.3	823.1	824.2
19	$\delta_{\text{N}}-(\text{NO}_2)/\text{CH}_2$	766.2	764.3	772.3	754.3
16	ring/ $\delta_{\text{C}}-(\text{NO}_2)/\text{CH}_2$	658.5	681.8	664.8	643.2
STD			146.6	90.7	91.4

Note: STD values are the standard deviation from experimental measure.

大致对应于 $R1 = 0^\circ / R2 = 90^\circ$; 能量最高处大致对应于 $R1 = 80^\circ / R2 = 0^\circ$, 二者对应能量差约为 $105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。两个硝基的协同旋转能垒, 即图 2 中大致连接左上和右下的谷底最高处, 仅约为 $2.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。研究发现该旋转位垒对 TNAZ 的晶-液相转变有重要影响。 $R1, R2, R3$ 的旋转能垒理论计算值分别列于表 4。

振动频率 分子的振动性质对含能材料的晶体性质有重要影响。然而, 大多数力场采用迁移的键参数往往不能很好地预测分子的振动性质。本文报道的力场对振动性质计算结果与量化和实验测定的比较列于表 5。结果表明, 基于力场的分子力学计算准确地再现了分子的振动性质。

3.2 液体的密度与蒸发焓

在得到的力场基础上, 不引入任何其它经验数据, 采用分子动力学模拟直接计算了 TNAZ 液体在 373 K 下的平均密度和蒸发焓, 其结果见表 6。所得结果与实验值高度一致。其中, 蒸发焓 ΔH_{vap} 按照如下公式计算:

$$\Delta H_{\text{vap}} = E_{\text{inter}} + RT$$

式中, E_{inter} 是体系的内聚能, 即分子间相互作用; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K。

3.3 晶体结构与晶格能

为检验该力场在无缺陷晶相中的准确性, 采用能量优化方法(对应 0 K 下的状态)和 243 K 下的分子动力

学模拟计算了晶体的结构和能量。并将结果与实验值和 Thompson 等的理论值^[4]作了比较(见表 7)。结果显示: 1) 文献中报道的两种实验结果之间存在微小差别; 2) 理论计算与实验值均取得较好的一致; 3) 本文计算的理论密度、结构结果较 Thompson 等更接近实验结果。晶格能 E_{lattice} 实验值的计算采用下式^[29]:

$$E_{\text{lattice}} = -\Delta H_{\text{sub}} - 2RT$$

其中, ΔH_{sub} 为升华焓。TNAZ 升华焓数据来自文献^[30]。

表 6 TNAZ 的液体密度和蒸发焓

Table 6 Liquid density and H_{vap} of TNAZ

	Exp ^[16]	MD
$\rho / 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.59	1.585
$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	65.7	65.07

表 7 TNAZ 晶体的晶胞参数

Table 7 Prediction of cell dimension and density

parameter	Exp ^[25] (Archibald)	Exp ^[27] (Sikder)	MM Opt	MD (this work)	MD ^[4] (Amber-SRT*)
$a / \text{\AA}$	5.733	5.758	5.554	5.618	6.031
$b / \text{\AA}$	11.127	11.131	11.001	11.397	11.610
$c / \text{\AA}$	21.496	21.524	20.648	22.325	22.029
$\alpha / (^\circ)$	90	90	90	90.0	90.1
$\beta / (^\circ)$	90	90	90	90.0	90.0
$\gamma / (^\circ)$	90	90	90	90.0	90.2
density $/ 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.861	1.85	2.054	1.785	1.650
lattice energy $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	101.6		99.5	-	

Note: Exp and this work at 243 K, Amber-SRT at 300 K. MM opt means energy minimization of the unit cell.

3.4 热胀和固液相变性质

对常压下 TNAZ 的密度随温度的变化进行了模拟: 以 50 K 为间隔在 50 ~ 650 K 区间选取 13 个温度点进行 NPT 系综模拟。所获得密度-温度曲线见图 3。

模拟中发现, 在 350 K 以下, 晶胞中的分子在晶格位置附近振动, 保持晶体状态。在 400 K 以上, 晶胞中的分子迅速脱离晶格位置, 平衡后呈混乱无序的液体分布状态。在 350 ~ 400 K 之间发生了固液相变。从图 3 中发现, 常压下 TNAZ 随温度变化分三个阶段: 在 0 ~ 250 K 区间, 密度减小平缓, 斜率稳定, 反映了固体的膨胀系数; 在 400 K 以上为液体状态, 其斜率稳定, 膨胀系数可以准确得到。而在 250 ~ 400 K 间, 密度迅速减小, 呈不同于固体和液体的特殊斜率。另外在 400 K 时液相的密度约为 $1.530 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在 300 K 时固体的密度约为 $1.762 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 对应体积减小 13.2%。实验观察体积减小 10% ~ 12%, 模拟结果与

实验基本一致。Jin 等^[31]对无缺陷原子晶体的模拟发现,无缺陷晶体有过热现象,晶体过热极限一般比熔点高约 20%。从本工作模拟结果来看预测的熔点低于预期值。其原因有待进一步探讨。

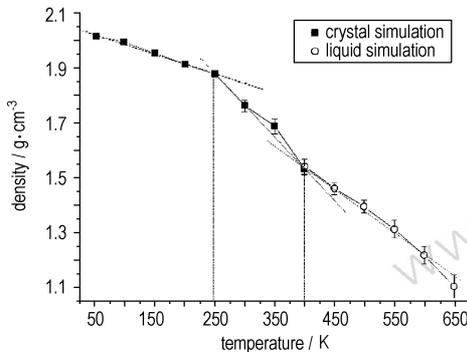


图3 常压下 TNAZ 凝聚相密度随温度变化的曲线

Fig. 3 Calculated isobaric curve of solid and liquid TNAZ

3.5 等温压缩性质

晶体材料在瞬间高压下的晶体动力学行为是含能材料研究关心的一个性质,本工作考察了 TNAZ 无缺陷晶体材料在 300 K 下晶体密度随压力增加的变化情况(见图 4)。考察的压力范围为 0 ~ 10 GPa。模拟结果表明,10 GPa 下, TNAZ 晶体体积较 0.0001 GPa 下的体积减小约 28%。

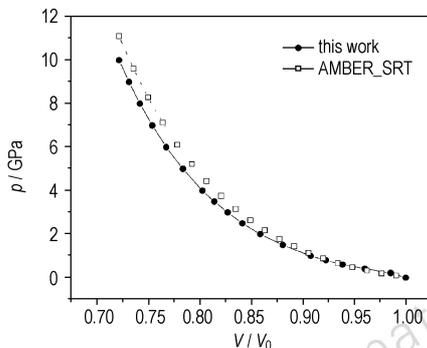


图4 300 K 下 TNAZ 晶体密度随压力变化的曲线

Fig. 4 Calculated isothermal curves of solid TNAZ at 300 K

将图 4 曲线通过拟合如下三级 Birch-Murnaghan 公式:

$$p(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - B'_0) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-3/2} - 1 \right] \right\}$$

获得了其晶体体积模量 B_0 及其对压力的一阶导 B'_0 , 该结果同 Thompson^[4] 的模拟结果作比较(见表 8), 二者基本一致。目前尚无 TNAZ 等温压缩性质的实验报道。

表 8 300 K 下 TNAZ 晶体的体积模量及其一阶导的理论计算值

Table 8 Calculated bulk modulus and its first derivative at 300 K

method	B_0	B'_0
this work	4.6	17.5
Thompson et al ^[4]	5.9	14.9

4 结论

(1) 采用 TEAM 的第一原理力场方法, 推导了适用于 TNAZ 的分子力学力场。采用该力场对 TNAZ 气、固、液三相进行了模拟计算, 获得的气相分子的结构、振动频率、势能面与量子化学计算结果一致, 所获得液体密度、蒸发焓, 晶体结构、晶格能等性质与实验值高度一致。与文献中报道的传统力场比较, 准确性明显提高。

(2) 在 0 ~ 600 K 温度范围内的液、固相模拟显示, TNAZ 的热胀曲线显示为具有三个不同热胀率的不同区段。300 K 下 TNAZ 晶体相体积较 400 K 下减小约 13%。此结果与实验观察一致。预测的固-液相变曲线复杂, 熔点较实验数据偏低, 原因有待进一步探索。

(3) 在 300 K 下对 TNAZ 晶体进行 0 ~ 10 GPa 的压力下模拟, 获得了其体积模量及其对压力的一阶导的理论预测结果, 300 K 下等温压缩到 10 GPa, 体积减小约 28%, 该结果与 Thompson 模拟结果基本一致。

致谢: 感谢宋华杰博士, 姬广富博士提供的技术指导 and 讨论。

参考文献:

- [1] 张朝阳, 舒远杰, 赵晓东, 等. 用 Polymorph Predictor 方法模拟 TATB 的晶体结构[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 48-51.
- [2] Bedrov D, Ayyagari C, Smith G D, et al. Molecular dynamics simulations of HMX crystal polymorphs using a flexible molecule force field[J]. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 2001, 8(2-3): 77-85.
- [3] Agrawal P M, Rice B M, Thompson D L. Molecular dynamics study of the melting of nitromethane[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(18): 9617-9627.
- [4] Agrawal P M, Rice B M, Zheng L, et al. Molecular dynamics simulations of the melting of 1,3,3-trinitroazetidine[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(11): 5721-5726.
- [5] Bedrov D, Smith G D, Sewell T D. Thermal conductivity of liquid octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) from molecular dynamics simulations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 324(1-3): 64-68.
- [6] Bedrov D, Smith G D, Sewell T D. Temperature-dependent shear viscosity coefficient of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX): A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(16): 7203-7218.
- [7] Sorescu D C, Thompson D L, Rice B M. A transferable intermolecular potential for nitramine crystals[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(43): 8386-8392.
- [8] Smith G D, Bharadwaj R K, Bedrov D, et al. Quantum chemistry based

- force field for simulations of dimethylnitramine[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (4): 705 - 713.
- [9] Smith G D, Bharadwaj R K. Quantum chemistry based force field for simulations of HMX[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (18): 3570 - 3575.
- [10] Gee R H, Roszak S, Balasubramanian K, et al. Ab initio based force field and molecular dynamics simulations of crystalline TATB [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120 (15): 7059 - 7066.
- [11] Wu C J, Zhao K, Sun H. An ab initio study of the α -fluorine substitution effects in phosphatase inhibitors[J]. *Journal of Molecular Structure (TheoChem)*, 2005, 726(1-3): 1 - 9.
- [12] Wu C J, Li X F, Dai J X, et al. Prediction of Henry's law constant using widom insertion and general all-atom force field [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 236(1-2): 66 - 77.
- [13] Dai J X, Wu C J, Bao X G, et al. Prediction of the heat of mixing for binary systems using molecular dynamics methods [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 236(1-2): 78 - 85.
- [14] IFPSC[EB]. <http://fluidproperties.org/>.
- [15] Aubert S A, Mckenney R L, Reich R F, et al. Castable TNAZ/nitroaromaticamine composite explosive [P]. USP 5997668, 1999.
- [16] 丁黎, 李英勃. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成方法及性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2002, (4): 42 - 44.
DING Li, LI Ying-bo. Novel development of syntheses and properties of 1,3,3-trinitroazetidene (TNAZ) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, (4): 42 - 44.
- [17] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. I [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23: 1833.
- [18] Breneman C M, Wiberg K B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis [J]. *J Comp Chem*, 1990, 11: 361.
- [19] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648 - 5652.
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel zH B. Gaussian 03, Revision B03 [CP]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [21] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11225 - 11236.
- [22] DFF (Direct Force Field TM) is a software package that can be used to derive parameters from ab initio and empirical data Aeon Technology, Inc. San Diego, CA, USA, 2005. <http://www.aeontechnology.com/>.
- [23] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2384.
- [24] Berendsen H J, Postma J P, van Gunsteren. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *J Chem Phys*, 1984, 81: 3684 - 3690.
- [25] Archibald T G, Richard Gilardi, Baum K, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidene [J]. *J Org Chem*, 1990, 55 (9): 2920 - 2924.
- [26] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method [J]. *J Appl Phys*, 1981, 52: 7182 - 7190.
- [27] Sikder N, Sikder A K, Bulakh N R, et al. 1,3,3-trinitroazetidene (TNAZ), a melt-cast explosive: Synthesis, characterization and thermal behaviour [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113 (1-3): 35 - 43.
- [28] Thompson C A, Rice J K, Russell T P, et al. Vibrational analysis of 1,3,3-trinitroazetidene using matrix isolation infrared spectroscopy and quantum chemical calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(42): 7742 - 7748.
- [29] Sun H. COMPASS: An ab initio force field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338 - 7363.
- [30] Sucecka M, Rajic M, Matecic-Musanic S, et al. Kinetics and heats of sublimation and evaporation of 1,3,3-trinitroazetidene (TNAZ) [J]. *J Therm Anal*, 2003, 74: 853 - 866.
- [31] Jin Z H, Gumbsch P, Lu K & Ma E. Melting mechanisms at the limit of superheating [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 055703.

The First Principle Force Field for Energetic Material TNAZ

WANG Xi-jun, ZHAO Li-feng, SUN Huai

(School of Chemical and Industry Chemistry, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The availability and accuracy of molecular force fields limit their application scope. In this work, a first principle and all-atom force field for 1,3,3-trinitroazetidene (TNAZ) was developed based on the TEAM method. The valence parameters and atomic partial charges were derived by fitting to ab initio data. The van der Waals (VDW) parameters were taken from the literature and optimized using experimental densities and vaporization enthalpies of liquids. In order to validate the force field, the properties of TNAZ in gas, solid and liquid states were calculated. It has been shown that the force field is highly accurate in predicting the above properties, which include molecular structures, vibration frequencies, liquid densities, vaporization enthalpies, crystal structures, and lattice energies. The isobaric and isotherm curves of the condensed phases were calculated. The isobaric curves can be partitioned into three regions. The volume of crystalline TNAZ at 300 K is about 13% smaller than that at 400 K, which is consistent with the experimental observation. The volume of crystalline TNAZ is reduced by about 28% when the system is compressed under 10 GPa pressure and 300 K, which is consistent with other theoretical predictions.

Key words: physical chemistry; molecular mechanics force field; molecular dynamics; 1,3,3-trinitroazetidene