

文章编号:1006-9941(2008)06-0647-05

由原子化反应法求算高能化合物的生成热

邱丽美^{1,2}, 贡雪东¹, 郑 剑², 肖鹤鸣¹

(1. 南京理工大学化工学院分子与材料计算研究所, 江苏 南京 210094;

2. 中国航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

摘要:基于 DFT-B3LYP/6-31G* 及 HF/6-31G* 水平的理论计算结果, 借助原子化反应及严格的物理化学公式, 对 49 种已有实验值的高能化合物的生成热进行了计算。与实验值的关联比较表明 B3LYP/6-31G* 水平的计算结果(x)与实验值(y)之间存在良好的线性关系; 对 49 个标题物, 线性方程为 $y = -75.79 + 0.98x$, 相关系数 $R = 0.990$, 标准偏差 $SD = 28.21$ 。以此线性方法预测了高能化合物的生成热, 所得结果与实验值偏差较小, 表明 B3LYP/6-31G* 结合原子化反应是兼顾适用性和可靠性的计算高能化合物生成热的较好方法。基于 HF/6-31G* 水平的原子化反应法不适于计算高能化合物的生成热。

关键词:物理化学; 生成热; 高能化合物; 密度泛函理论(DFT); 原子化反应

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

1 引 言

生成热是化合物的基本热力学性质, 炸药的生成热更是评价其爆炸性和安全性的必备参数。对于稳定化合物, 其实验生成热可通过查表及各种手册获得; 但高能化合物的生成热难以实测, 因此用各种理论方法计算其生成热成为热门课题^[1-4]。然而, 如何准确可靠方便地求得高能化合物的生成热一直是理论计算领域的一大难点。基团加和法^[5]、半经验分子轨道法^[6-7]等因能直接而迅速地给出生成热而得到广泛应用; 但是这类经验或半经验方法求得的生成热的准确性强烈依赖于参数的准确性, 可靠性不强, 只能用于生成热的估算。Ab initio^[1-2]或 DFT^[8]等第一性原理方法能在不借助实验参数的情况下给出分子的几何构型及总能量并进行振动分析, 准确性较高, 可靠性好, 近年来已得到广泛的应用。运用 Gn 和 MPn 等高水平的 ab initio 方法能给出分子的精确总能量, 但这类方法只适合小分子, 对含原子数较多的高能化合物分子难以实现^[2]。DFT 方法可处理电子相关问题, 且所需空间和机时较少, 故成为当前的热门方法^[3-4,9]。

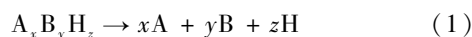
第一性原理方法计算生成热的一大难点是计算结果不直接提供生成热, 只给出分子总能量, 需借助辅助

反应才能求得化合物的生成热。常用的辅助反应包括原子化反应法^[2,10-11]、原子等价法^[12]、生成反应法^[13]以及等键反应法^[9,14-15]等。原子化反应法是计算生成焓的最普通的方法, 使用方便。本文基于 DFT-B3LYP/6-31G* 及 HF/6-31G* 水平的理论计算结果和原子化反应, 对 49 种已知实验值的高能化合物的气态标准生成热进行了计算。将理论值与实验值进行比较关联, 试图给出一种兼顾可靠性和适用性的计算高能化合物生成热的理论方法。

2 计算方法

本文分别运用 Gaussian 03 程序包^[16]中的 DFT-B3LYP 和 HF 方法, 结合 6-31G* 基组, 对 49 种高能化合物分子进行几何全优化计算并获得其基态总能量, 基于振动分析求得零点能和热校正能, 在此基础上借助原子化反应求得标题物的生成热。计算收敛精度取程序内定值, 所得结构均证实为势能面上的极小点(无虚频)。

下面以化合物 $A_xB_yH_z$ 为例, 说明利用原子化反应精确计算化合物在 298 K 的标准生成热的方法。首先将分子分解为原子:



则该反应在 298 K 时的标准反应热 ΔH_{298}^0 (即分子 $A_xB_yH_z$ 的原子化能) 由下式计算:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0 - \sum \Delta_f H_{298,R}^0 = x\Delta_f H_{298,A}^0 + y\Delta_f H_{298,B}^0 + z\Delta_f H_{298,H}^0 - \Delta_f H_{298,A_xB_yH_z}^0 \quad (2)$$

收稿日期:2008-04-18; 修回日期:2008-06-27

基金项目:国防科工委 973 课题(编号:61337)和国家博士后科学基金(编号:20070411052)资助项目

作者简介:邱丽美(1979-), 女, 博士后, 从事含能材料分子设计及 X 射线光电子能谱研究。e-mail:xiao@mail.njust.edu.cn; qiulimei333@163.com

式中, $\sum \Delta_f H_{298,p}^0$ 和 $\sum \Delta_f H_{298,R}^0$ 分别为反应(1)中产物和反应物在 298 K 的标准生成热之和; $\Delta_f H_{298,A}^0$ 、 $\Delta_f H_{298,B}^0$ 和 $\Delta_f H_{298,H}^0$ 分别为原子 A、B 和 H 在 298 K 的标准生成热, 可从手册中查得; $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^0$ 为分子 $A_x B_y H_z$ 在 298 K 的标准生成热, 为待求项。同时存在以下关系式:

$$\Delta E_{298}^0 = \Delta E_{298} + \Delta(pV) \quad (3)$$

$$\Delta E_{298} = \Delta E_0 + \Delta E_{ZPE} + \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) \quad (4)$$

$$\Delta(pV) = \Delta nRT = (x + y + z - 1)RT \quad (5)$$

式中, ΔE_0 和 ΔE_{ZPE} 分别是 0 K 时产物与反应物的总能量之差以及零点能之差, $\Delta(H_{298}^0 - H_0^0)$ 是 0 K 到 298 K 的温度校正项, 对原子而言, E_{ZPE} 和 ΔH_T^0 (即 $H_{298}^0 - H_0^0$) 项均为 0, 因此

$$\Delta E_{298} = xE_{0,A} + yE_{0,B} + zE_{0,H} - E_{0,A_x B_y H_z} - E_{ZPE,A_x B_y H_z} - \Delta H_{T,A_x B_y H_z}^0 \quad (6)$$

式中, $E_{0,A}$ 、 $E_{0,B}$ 、 $E_{0,H}$ 和 $E_{0,A_x B_y H_z}$ 分别为理论计算得到的原子 A、B、H 和分子 $A_x B_y H_z$ 在 0 K 的总能量, 应使用同一理论水平的结果; $E_{ZPE,A_x B_y H_z}$ 和 $\Delta H_{T,A_x B_y H_z}^0$ 分别为分子 $A_x B_y H_z$ 的零点能和热校正项, 可从振动分析获得的热力学数据得到。综合式(2)~式(6), 化合物 $A_x B_y H_z$ 在 298 K 的标准生成热 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^0$ 即可求得。

根据上述方法求得 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^0$ 后, 可根据最小二乘法得到其与实验值 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,exp}$ 的线性关系式, 并求得相关系数(R)和标准偏差(SD)。由线性关系式计算得到经过校正的标准生成热 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,corrected}$, 并按下式计算其与实验值之间的绝对偏差 ΔX_i 和均方根偏差 δ :

$$\Delta X_i = \Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,corrected} - \Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,exp} \quad (7)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n}} \quad (8)$$

3 结果与讨论

对 49 种已知实验气态标准生成热的高能化合物进行了研究。表 1 给出了 C、H、N、O 原子的实验气态标准生成热及计算获得的基态总能量。表 2 为各高能化合物在 B3LYP/6-31G* 水平下的计算结果及基于此结果由原子化反应法求得的生成热。图 1 为生成热计算值 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^0(x)$ 与实验值 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,exp}(y)$ 的关联情况。结果表明, 它们之间呈现良好的线性相关, 线性方程为:

$$y = -75.79 + 0.98x$$

其线性相关系数 $R = 0.990$, 标准偏差 $SD = 28.21$ 。表 2 还给出了据回归方程求得的 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,corrected}$, 可以看出它们与实验值符合得较好, 与实验值的绝对偏差均小

于 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其中 35 个样品偏差绝对值小于 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 占样品总数的 71%。据公式(8)求得计算结果的均方根偏差 $\delta = 26.78$ 。对于含能材料, 生成热的主要用途是用于计算爆轰性能。例如, 用 Kamlet-Jacobs 公式^[17]计算爆热、爆速、爆压等参数时常用到生成热。研究表明生成热对爆轰性能影响较小^[18-19], 本文的计算精度能满足实际需要。

为了考察化合物结构对结果的影响, 将所研究化合物分为链状化合物(1~26)、环状非芳香化合物(27~34)、芳香化合物(35~49)三类进行进一步分析。结果分别如下: 链状化合物: $y = -65.98 + 0.98x$, $R = 0.994$, $SD = 24.93$; 环状非芳香化合物: $y = -78.82 + 1.0x$, $R = 0.974$, $SD = 36.24$; 芳香化合物: $y = -103.64 + 1.06x$, $R = 0.989$, $SD = 21.20$ 。各类化合物的线性相关系数都大于 0.97, 线性相关性均很好, 且以链状化合物为最佳。这说明原子化反应法对化合物结构的依赖性不强, 对各类高能化合物均较适用。

表 3 为各高能化合物在 HF/6-31G* 水平下的计算结果及基于此结果由原子化反应法求得的生成热。可以看出计算所得生成热与实验值间存在很大的差距。其与 DFT 方法结果的差异主要源于基态总能量 E_0 , 分析表明两种计算方法的 E_0 间存在如下线性关系: $E_{0,DFT} = 1.00 * E_{0,HF} - 4.93$, 相关系数 $R = 1.000$, 即 $E_{0,DFT}$ 比 $E_{0,HF}$ 低 4.93 a. u.。图 2 为基于 HF/6-31G* 水平的计算结果由原子化反应法求得的生成热与实验值的关联情况, 线性相关系数 $R = 0.243$, 表明两者之间不存在线性相关。

从上述分析可以看出, 基于 B3LYP/6-31G* 水平的原子化反应法适合于求算高能化合物的生成热, 而基于 HF/6-31G* 计算结果的方法则不适合。其原因应是后者对电子相关能的校正不够充分, 所得基态总能量存在较大误差。

表 1 C、H、N、O 原子的实验气态标准生成热 $\Delta_f H_{atom}^0$ 及其在各水平下的基态总能量 E_0

Table 1 Experimental heats of formation and calculated total energies for C, H, N and O atoms

	$\Delta_f H_{atom}^0$ ^[20] /kJ · mol ⁻¹	E_0 /a. u. at B3LYP/6-31G* level	E_0 /a. u. at HF/6-31G* level
C	716.7	-37.84628	-37.68086
H	218.0	-0.50027	-0.49823
N	472.7	-54.58449	-54.38544
O	249.2	-75.06062	-74.78393

表 2 高能化合物在 B3LYP/6-31G^{*} 水平下的总能量 E_0 、零点能 E_{ZPE} 、热校正值 ΔH_T^0 、 ΔnRT 、据原子化能方法求得的生成热 $\Delta_f H_{298,DFT}^0$ 、实验生成热 $\Delta_f H_{298,exp}^0$ 、经回归方程校正的生成热 $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,corrected}$ 及绝对偏差 $\Delta(\Delta_f H)$

Table 2 The calculated E_0 , E_{ZPE} , ΔH_T^0 , ΔnRT at B3LYP/6-31G^{*} level, $\Delta_f H_{298,DFT}^0$ calculated from atomization reactions, $\Delta_f H_{298,exp}^0$, $\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,corrected}$ and $\Delta(\Delta_f H)$ for energetic compounds

No.	title compounds	E_0	E_{ZPE}	ΔH_T^0	ΔnRT	$\Delta_f H_{298,DFT}^0$	$\Delta_f H_{298,exp}^0$	$\Delta_f H_{298,A_x B_y H_z}^{0,corrected}$	$\Delta(\Delta_f H)$
1	nitromethane	-245.00933	126.55	14.03	14.86	-43.77	-80.8	-118.69	-37.89
2	dinitromethane	-449.48725	134.11	17.26	19.82	-0.18	-61.5	-75.96	-14.46
3	trinitromethane	-653.95638	138.23	26.42	24.78	68.98	-13.4	-8.19	5.21
4	tetranitromethane	-858.41329	139.78	33.52	29.74	165.61	82.42	86.51	4.09
5	nitroethane	-284.32809	199.30	17.03	22.31	-61.84	-103.8	-136.39	-32.59
6	hexanitroethane	-1306.66563	219.31	50.47	47.09	292.35	179.08	210.71	31.63
7	1-nitropropane	-323.64195	272.19	20.20	29.74	-66.70	-124.3	-141.16	-16.86
8	2-nitropropane	-323.64575	270.83	20.61	29.74	-77.62	-138.9	-151.86	-12.96
9	1,1-dinitropropane	-528.12529	277.83	26.94	34.70	-35.75	-100.7	-110.83	-10.13
10	2-methyl-2-nitropropane	-362.96153	340.89	24.03	37.18	-90.11	-177.1	-164.10	13.00
11	1-nitrobutane	-362.95539	343.89	24.19	37.18	-70.85	-143.9	-145.22	-1.32
12	1-nitropentane	-402.26920	415.99	27.85	44.61	-75.90	-164.4	-150.17	14.23
13	methyl nitrate	-320.18944	137.99	15.74	17.35	-97.62	-122	-171.46	-49.46
14	ethyl nitrite	-284.32658	195.2	17.63	22.31	-61.36	-108.37	-135.93	-27.56
15	ethyl nitrate	-359.50872	209.96	19.30	24.78	-117.27	-154.1	-190.71	-36.61
16	propyl nitrite	-323.64029	267.56	21.19	29.74	-65.98	-118.83	-140.45	-21.62
17	propyl nitrate	-398.82241	282.25	23.00	32.22	-121.75	-174.1	-195.10	-21.00
18	isopropyl nitrate	-398.82707	280.70	22.85	32.22	-135.68	-191	-208.76	-17.76
19	tert-butyl nitrite	-362.95530	335.70	24.95	37.18	-78.03	-171.54	-152.26	19.28
20	butyl nitrite	-362.95397	339.77	24.80	37.18	-70.63	-145.6	-145.00	-0.60
21	1,2,3-propanetriol trinitrate	-958.16486	317.21	40.75	47.09	-206.69	-279.1	-278.34	0.76
22	tetranitropentaerythrite	-1316.46388	479.13	57.01	69.40	-259.42	-387	-330.37	56.63
23	isocyanomethane	-132.71657	114.59	12.64	12.39	210.36	163.5	130.37	-33.13
24	tetracyanoethene	-447.51834	117.59	27.09	22.31	792.74	705	701.09	-3.91
25	cyanogen azide	-257.00299	52.84	14.11	9.91	514.90	451.87	428.81	-23.06
26	N,N-dimethylformamide	-339.65656	241.46	20.41	27.26	29.61	-5.02	-46.77	-41.75
27	cyclotrimethylene trinitrosamine	-671.86076	319.19	30.89	42.13	440.89	394.55	356.28	-38.27
28	cyclotrimethylene trinitramine	-897.41723	360.5	36.25	49.57	244.21	192	163.54	-28.46
29	cyclotetramethylene tetranitramine	-1196.55348	482.24	49.52	66.92	334.98	187.9	252.49	64.59
30	1,4-nitrosopiperazine	-526.54341	358.23	26.63	42.13	261.99	194.14	180.96	-13.18
31	1,4-nitropiperazine	-676.91020	386.62	30.43	47.09	142.94	58.16	64.29	6.13
32	2-nitrofuran	-434.51796	184.43	18.82	24.78	21.27	-28.8	-54.94	-26.14
33	N-nitrosopiperidine	-381.21473	395.37	22.27	42.13	110.84	16.6	32.83	16.23
34	N-nitropiperidine	-456.39862	409.53	24.19	44.61	50.00	-44.5	-26.79	17.71
35	nitrosobenzene	-361.53978	245.94	19.24	29.74	267.87	201.25	186.72	-14.53
36	nitrobenzene	-436.75058	261.07	20.85	32.22	137.02	68.5	58.49	-10.01
37	4-nitrotoluene	-476.06963	330.12	23.65	39.66	114.31	31	36.24	5.24
38	2,4-dinitrotoluene	-680.56177	337.55	29.49	44.61	123.06	33.2	44.81	11.61
39	2,4,6-trinitrotoluene	-885.04418	342.78	39.21	49.57	159.03	24.06	80.06	56.00
40	1,3-dimethyl-2-nitrobenzene	-515.37931	401.86	29.49	47.09	121.93	8.79	43.70	34.91
41	nitromethylbenzene	-476.06168	333.21	25.07	39.66	139.70	30.7	61.12	30.42
42	2-nitrophenol	-511.95719	271.02	24.03	34.70	13.60	-128.78	-62.46	66.32
43	3-nitrophenol	-511.96683	271.18	23.98	34.70	-11.70	-109.29	-87.16	22.13
44	4-nitrophenol	-511.96901	271.45	23.91	34.70	-17.13	-114.68	-92.58	22.10
45	2,4-dinitrophenol	-716.47390	278.84	29.71	39.66	-41.93	-128.1	-116.89	11.21
46	2-nitroaniline	-492.10950	301.51	23.20	37.18	145.77	63.8	67.06	3.26
47	3-nitroaniline	-492.10498	302.86	24.82	37.18	160.60	58.4	81.59	23.19
48	4-nitroaniline	-492.10871	302.97	24.81	37.18	150.92	58.8	72.11	13.31
49	azidomethylbenzene	-435.14492	334.19	25.37	39.66	494.76	416.31	409.08	-7.23

Note: The unit of E_0 is a. u., and the units of other items are $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; the values of $\Delta_f H_{298,exp}^0$ are cited from references [20 - 21].

表 3 高能化合物在 HF/6-31G* 水平下的总能量 E_0 、零点能 E_{ZPE} 、热校正值 ΔH_T^0 、 ΔnRT 、
据原子化能方法求得的生成热 $\Delta_f H_{298, \text{HF}}^0$ 、实验生成热 $\Delta_f H_{298, \text{exp}}^0$
Table 3 The calculated E_0 , E_{ZPE} , ΔH_T^0 , ΔnRT at HF/6-31G* level, $\Delta_f H_{298, \text{HF}}^0$ calculated from
atomization reactions, and $\Delta_f H_{298, \text{exp}}^0$ for energetic compounds

No.	title compounds	E_0	E_{ZPE}	ΔH_T^0	ΔnRT	$\Delta_f H_{298, \text{HF}}^0$	$\Delta_f H_{298, \text{exp}}^0$
1	nitromethane	-243.6619833	137.4	11.33	14.86	1075.97	-80.8
2	dinitromethane	-447.1086428	149.78	18.52	19.82	1865.78	-61.5
3	trinitromethane	-650.5391201	158.06	24.39	24.78	2692.66	-13.4
4	tetranitromethane	-853.9476165	163.25	30.48	29.74	3574.38	82.42
5	nitroethane	-282.7009445	214.9	14.01	22.31	1351.93	-103.8
6	hexanitroethane	-1299.851271	256.47	45.3	47.09	5493.85	179.08
7	1-nitropropane	-323.641947	272.19	20.2	29.74	-3382.61	-124.3
8	2-nitropropane	-321.7398055	291.27	19.64	29.74	1629.98	-138.9
9	1,1-dinitropropane	-525.1872117	302.66	25.4	34.70	2415.41	-100.7
10	2-methyl-2-nitropropane	-360.7751061	366.24	22.67	37.18	1913.38	-177.1
11	1-nitrobutane	-360.7703826	368.92	20.86	37.18	1926.65	-143.9
12	1-nitropentane	-399.8051983	445.78	24.34	44.61	2213.66	-164.4
13	methyl nitrate	-318.4735618	151.88	14.91	17.35	1268.16	-122
14	ethyl nitrite	-243.6686368	135.33	13.46	14.87	1058.55	-66.1
15	ethyl nitrate	-357.5141203	228.17	18.31	24.78	1539.44	-154.1
16	propyl nitrite	-282.7083936	211.78	16.77	22.31	1332.01	-108.37
17	propyl nitrate	-396.5489414	305.15	21.81	32.22	1826.58	-174.1
18	isopropyl nitrate	-396.5525651	303.29	21.59	32.22	1814.99	-191
19	tert-butyl nitrite	-360.7772568	361.31	23.43	37.18	1903.56	-171.54
20	butyl nitrite	-360.7778638	365.73	23.64	37.18	1906.60	-145.6
21	1,2,3-propanetriol trinitrate	-953.0982384	353.93	37.68	47.09	3693.83	-279.1
22	tetranitropentaerythrite	-1309.442194	532.51	52.76	69.40	5202.98	-387
23	isocyanomethane	-131.8943638	122.79	12.43	12.39	969.78	163.5
24	tetracyanoethene	-444.9185292	129.97	25.77	22.31	2933.34	705
25	cyanogen azide	-255.5514692	58.12	13.48	9.91	1805.82	451.87
26	N,N-dimethylformamide	-337.701057	261.2	19.34	27.26	1783.59	-5.02
27	cyclotrimethylene trinitrosamine	-668.0885061	350.81	29.21	42.13	3724.89	394.55
28	cyclotrimethylene trinitramine	-892.5053425	399.32	33.83	49.57	4347.43	192
29	cyclotetramethylene tetranitramine	-1190.003017	534.68	45.81	66.92	5809.49	187.9
30	1,4-nitrosopiperazine	-523.468881	387.98	25.53	42.13	3039.44	194.14
31	1,4-nitropiperazine	-673.0869133	421.11	28.52	47.09	3437.30	58.16
32	2-nitrofurane	-432.0938896	201.49	17.71	24.78	1946.36	-28.8
33	N-nitrosopiperidine	-378.8410703	424.39	21.26	42.13	2374.14	16.6
34	N-nitropiperidine	-453.6507601	440.85	22.81	44.61	2571.25	-44.5
35	nitrosobenzene	-359.3464534	264.83	18.2	29.74	2162.61	201.25
36	nitrobenzene	-434.1752322	281.57	19.66	32.22	2309.79	68.5
37	4-nitrotoluene	-473.2136234	355	22.29	39.66	2583.13	31
38	2,4-dinitrotoluene	-676.6742558	366.07	29.98	44.61	3335.45	33.2
39	2,4,6-trinitrotoluene	-880.1231013	374.61	36.83	49.57	4115.34	24.06
40	1,3-dimethyl-2-nitrobenzene	-512.2411058	431	28.09	47.09	2890.86	8.79
41	nitromethylbenzene	-473.2100401	359.33	23.57	39.66	2598.15	30.7
42	2-nitrophenol	-509.0190269	293.03	22.74	34.70	2413.88	-128.78
43	3-nitrophenol	-509.0288172	292.96	22.81	34.70	2388.18	-109.29
44	4-nitrophenol	-509.0325033	293.37	22.62	34.70	2378.72	-114.68
45	2,4-dinitrophenol	-712.502406	304.28	28.2	39.66	3104.43	-128.1
46	2-nitroaniline	-489.2047073	325.03	22.06	37.18	2658.59	63.8
47	3-nitroaniline	-489.2027149	326.4	23.56	37.18	2666.69	58.4
48	4-nitroaniline	-489.2077676	326.54	23.37	37.18	2653.38	58.8
49	azidomethylbenzene	-432.4159027	358.49	23.83	39.66	3037.10	416.31

Note: The unit of E_0 is a. u., and the units of other items are $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; the values of $\Delta_f H_{298, \text{exp}}^0$ are derived from references [20-21].

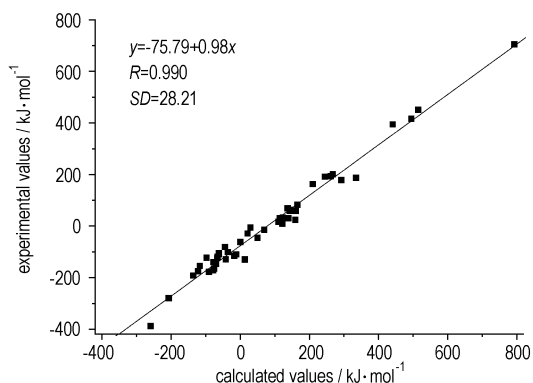


图 1 49 种高能化合物生成热实验值与基于 B3LYP/6-31G* 结果和原子化反应所得计算值的关联

Fig. 1 Correlation between experimental heats of formation and calculated values for 49 energetic compounds

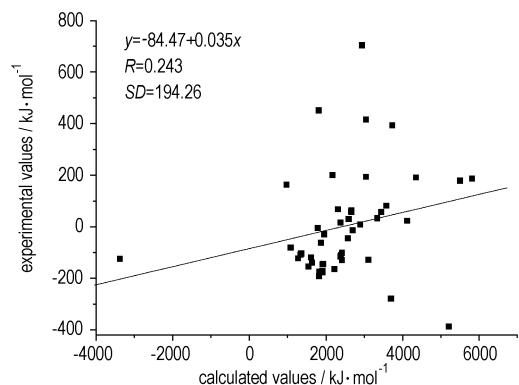


图 2 49 种高能化合物生成热实验值与基于 HF/6-31G* 结果和原子化反应所得计算值的关联

Fig. 2 Correlation between experimental heats of formation and calculated values for 49 energetic compounds

4 结 论

综上所述,基于 B3LYP/6-31G* 水平的原子化反应法经相关方程校正后适合计算高能化合物的生成热。此方法基于第一性原理的密度泛函理论计算结果,由原子化反应及严格的公式求化合物的生成热,克服了 Gn、MPn 等严格的 ab initio 方法只适用于小分子体系的局限性及经验方法对参数的依赖性,是一种兼顾适用性和可靠性的计算高能化合物生成热的较好方法。

参考文献:

- [1] Disch R L, Schulman J M. Ab initio heats of formation of medium-sized hydrocarbons. 7. The [n]prismanes [J]. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 2102 - 2105.
- [2] Nicolaidis A, Rauk A, Glukhovtsev M N, et al. Heats of formation from G2, G2 (MP2), and G2 (MP2, SVP) total energies [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 17460 - 17464.
- [3] CHEN Zhao-xu, XIAO Ji-mei, XIAO He-ming, et al. Studies on heat of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 8062 - 8066.
- [4] ZHANG Ji, XIAO Ji-jun, XIAO He-ming. Theoretical Studies on heats of formation for cubynitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods [J]. *Int J Quantum Chem*, 2002, 86: 305 - 312.
- [5] Dixon D A, Smart B E. Numerical simulation of molecular system. The determination of thermochemical properties [J]. *Chem Eng Commun*, 1990, 98: 173 - 184.
- [6] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods [J]. *I J Comp Chem*, 1989, 10: 209 - 220.
- [7] 邱玲, 居学海, 肖鹤鸣. 高能化合物生成热的半经验分子轨道研究 [J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 69 - 73.
QIU Ling, JU Xue-hai, XIAO He-ming. Semi-empirical MO investigation on heats of formation for energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 69 - 73.
- [8] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785 - 789.
- [9] ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xue-dong. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods [J]. *J Phys Org Chem*, 2001, 14: 583 - 588.
- [10] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of complete basis set methods for calculation of enthalpies of formation [J]. *J Chem Phys*, 1998, 108: 692 - 697.
- [11] Petyersson G A, Malick D K, Wilson W G, et al. Calibration and comparison of the G2, CBS, and DFT methods for computational thermochemistry [J]. *J Chem Phys*, 1998, 109: 10570 - 10579.
- [12] Castro E A. A simplified scheme of atom equivalents to relate ab initio energies to enthalpies of formation [J]. *J Mol Struct (Themchem)*, 1994, 304: 93 - 99.
- [13] Politzer P, Lane P, Concha M C. Computational determination of the energetics of boron ignition/combustion reactions [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 1419 - 1425.
- [14] Sana M, Leroy G, Peeters D, et al. The theoretical study of the heats of formation of organic compounds containing the substituents CH₃, CF₃, NH₂, NF₂, NO₂, OH and F [J]. *J Mol Struct (Themchem)*, 1988, 164: 249 - 274.
- [15] Raghavachari K, Stefanov B B, Curtiss L A. Accurate density functional thermochemistry for larger molecules [J]. *Mol Phys*, 1997, 91: 555 - 559.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [17] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations I. A simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *J Chem Phys*, 1968, 48: 23 - 35.
- [18] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能密度材料的理论设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
XIAO He-ming, XU Xiao-juan, QIU Ling. *Theoretical Design of High Energy Density Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2008.

- [20] Das D, Chand B G, Wu J S, et al. Manganese(II)-azido/thiocyanato complexes of naphthylazoimidazoles: X-ray structures of $\text{Mn}(\beta\text{-NaiEt})(\text{X})_2$ ($\beta\text{-NaiEt}$ = 1-ethyl-2-(naphthyl- β -azo)imidazole; $\text{X} = \text{N}_3^-$, NCS^-) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 842 (1-3): 17-23.
- [21] ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, WEI Zhao-rong, et al. Studies on preparation, crystal structure and application of $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22 (6): 895-897.
- [22] LI Yu-feng, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition mechanism of $[\text{K}(\text{HTNR})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(7): 1020-1024.
- [23] CHEN Hong-yan, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Crystal structure, thermal decomposition and properties of cesium 3,5-dihydroxy-2,4,6-trinitrophenolate [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31(4): 285-289.

Mn(CHZ)₂(N₃)₂ 配合物的合成、晶体结构与热分解研究

刘振华, 张同来, 张建国, 杨利, 张进, 臧艳

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 合成了以碳酰肼(CHZ)为配体,以叠氮离子为混合配体的配合物: $\text{Mn}(\text{CHZ})_2(\text{N}_3)_2$, 并对其进行了元素分析及红外表征。利用X射线单晶分析测定了其晶体结构,晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶体学数据为: $a = 8.2217(17) \text{ \AA}$, $b = 8.7427(18) \text{ \AA}$, $c = 9.4532(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.376(4)^\circ$, $\beta = 69.104(3)^\circ$, $\gamma = 74.019(3)^\circ$, $V = 609.8(2) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0316$, $wR_2[I > 2\sigma(I)] = 0.0826$, $S = 1.132$ 。中心Mn(II)离子与两个碳酰肼分子和两个叠氮离子配位形成六配位八面体结构,其中碳酰肼分子通过羰基上的氧原子和端基上的氮原子以二齿螯合配体方式配位,叠氮离子通过端基氮原子以单齿配体方式配位。用DSC、TG-DTG技术研究了标题配合物的热分解,研究表明,在500℃,分解的最终残渣为MnO。

关键词: 物理化学; 锰(II); 碳酰肼; 叠氮配合物; 晶体结构; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O741+.6; O64

文献标识码: A

(上接 651 页)

- [19] XU Xiao-juan, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Theoretical studies on the vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanisms for polynitroadamantanes [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 11268-11274.
- [20] David R L. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. LLC: CRC Press 2005.
- [21] Rice B M, Pai S V, Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118: 445-458.

Heats of Formation for Energetic Compounds Calculated using Atomization Reactions

QIU Li-mei^{1,2}, GONG Xue-dong¹, ZHENG Jian², XIAO He-ming¹

(1. Computation Research Institute of Molecules and Materials, Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. The 42nd Institute of the Fourth Academy of China Aerospace Science and Technology, Xiangfan 441003, China)

Abstract: Based on the calculated results at DFT-B3LYP/6-31G* or HF/6-31G* level, heats of formation for 49 energetic compounds were calculated using atomization reactions and physical chemistry equation. By comparing the theoretical and experimental results, a good linear correlation between the experimental heats of formation (y) and the ones calculated at B3LYP/6-31G* level (x) is obtained. For the investigated energetic compounds, the linear equation, the correlative coefficient and the standard deviation are $y = -75.79 + 0.98x$, 0.990 and 28.21, respectively. Heats of formation obtained by using the linear equation are close to the experimental ones. The results show that by means of atomization reactions and using the results of B3LYP/6-31G* calculation, heats of formation for energetic materials can be obtained. In comparison, the same method based on the results at HF/6-31G* level is not fit for calculating the heats of formation for energetic compounds.

Key words: physical chemistry; heat of formation; energetic compound; density functional theory (DFT); atomization reaction