

文章编号: 1006-9941(2011)05-0491-06

高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)分子和晶体结构与性能的理论研究

尚静¹, 张建国¹, 舒远杰², 殷明², 张同来¹, 周遵宁¹, 杨利¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

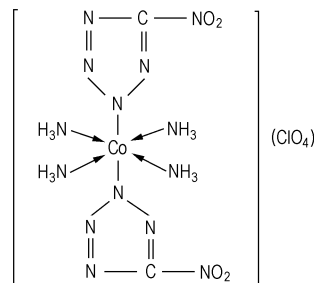
摘要: 运用密度泛函理论(DFT)分别对高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)分子和晶体进行了理论计算。首先选取4种常见密度泛函方法对BNCP气相分子进行优化,结果表明TPSS(Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria)方法最适合此体系。随后运用Materials Studio中DMOL³模块中PW91方法对BNCP晶体进行周期性计算。并在优化后的结构基础上对气相分子的电子结构以及晶体的态密度、晶格能以及热力学参数进行研究。结果表明,中心金属离子和配体之间的连接为共价性;且高氯酸根离子对前沿能带贡献最大,是主要活性部位;同时给出了晶体热力学参数和温度之间的关系式并计算了晶体的晶格能。

关键词: 物理化学; 密度泛函理论(DFT); 周期性计算; 态密度; 热力学函数; 高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)
中图分类号: TJ55; O64 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.002

1 引言

传统起爆药对于撞击、摩擦、火花以及静电和激光刺激具有优良的敏感度,但是它们大多数含重金属,容易对环境造成污染。因此,寻找一种高能、环保且应用范围广的起爆药仍然是人们研究的热点。过渡金属配合物具有良好性能,其作为新型高密度物质已引起科学家的广泛关注。1986年, Bates^[1]报道了一种新的过渡金属配合物——高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP),分子结构见Scheme 1。他指出, BNCP是一种结构上与高氯酸·[五氨·(5-硝基四唑)]合钴(III)(CP)类似的燃烧转爆轰(DDT)起爆药。在对BNCP的初步应用中发现,它比CP更容易完成DDT过程,有更大的能量输出。机械感度高于CP,而低于Pb(N₃)₂,雷管壳不需特殊材料,甚至在塑料管壳中都可以完成DDT过程。因此BNCP有望取代CP和Pb(N₃)₂等常规起爆药。随后,美国Sandia国家实验室对该配合物进行了一些研究, BNCP在美国已用于DDT雷管、半导体桥(SCB)雷管、激光起爆器及点火元件中。BNCP在雷管中既有起爆药作用,又有猛炸药作用,类似于无起爆药雷管中

的RDX^[2-3]。国内盛涤伦等^[4]也对BNCP的合成、表征和爆炸性能,尤其是激光引爆方面进行了研究,发现含有BNCP的药柱,当其受非单脉冲激光作用时可被引燃。具有高的激光脉冲感度的含能配合物可用于金属表面处理、采矿以及航空领域等。



Scheme 1 Molecular structure of BNCP

2005年,印度的Talawar^[5]等对BNCP及其过渡金属(Ni, Cu, Zn)高氯酸同系物进行了研究。他们合成了高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)、高氯酸·双-(5-硝基-2H-四唑-N²)·四氨合镍(III)(BNNP)、高氯酸·(5-硝基-2H-四唑-N²)·三氨合铜(II)(MNCuP)及高氯酸·(5-硝基-2H-四唑-N²)·三氨合锌(II)(MNZnP),并对这一系列配合物进行了元素、红外、电子能谱、X射线粉末衍射等性能表征和感度测试。感度测试结果表明, Co/Ni/Cu配合物的摩擦感度要比MNZnP高。所有这些配合物的撞击感度H₅₀为30~36 cm。BNCP/BNNP所具有的热特性和物化特性使其有可能应用于未来的起爆设备,实现其燃烧转爆轰。

收稿日期: 2010-12-08; 修回日期: 2011-03-10

基金项目: 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金(NSAF 10776002); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-09-0051)资助项目

作者简介: 张建国(1974-),男,副教授,博士,博导,主要从事含能材料理论与应用技术研究。e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

尽管 BNCP 具有良好的发展前景,但是目前为止对它的研究仍然是实验较多,较少见理论研究,盛添伦等人^[6]采用量子化学方法对它的分子微观特性进行了初步研究,以 BNCP 晶体为研究对象的文献目前未见报道。本课题组采用量子化学中密度泛函理论对 BNCP 的气相分子及晶体的结构和性能进行研究。着重分析了 BNCP 分子中金属-配体键的成键类型、晶体结构中的前线轨道组成以及热力学函数的线性关系,研究结果可为其在火工品中的应用提供理论参考。

2 计算方法

以高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)的实测分子结构作为几何优化的初始构型,运用4种不同的密度泛函方法(SVWN5^[7-8], PBE^[9], TPSS^[10]和 B3LYP^[11-12])对其分子结构进行全优化。BNCP的自旋多重度可为1、3和5,对所有多重度进行试计算后发现该配合物的低自旋态分子总能量较低,故有关计算均在低自旋态下进行。气相分子的密度泛函理论(DFT)计算都是应用 Gaussian^[13-14]程序包实现,对原子均取 6-31G^{**}^[15-16]基组,计算中所有收敛精度均取自程序限定的缺省值。BNCP的晶体计算由 Accelrys公司的 Materials Studio 中 DMOL³^[17]软件包完成。首先以 X 射线单晶衍射实验测得的晶体结构为初始构型进行优化,运用 PW91/DNP 方法对优化后的晶体结构进行能带、态密度及热力学函数分析^[18]。

3 结果与讨论

3.1 几何构型优化

BNCP 分子在 TPSS/6-31G^{**}^[15-16]理论水平下的全优化分子几何构型如图1所示,振动分析结果表明,所得优化几何均对应势能面上的能量极小点,即不存在虚频。目标化合物中部分键长的计算值与实验值之间的误差统计结果列于表1,实验值均由 X 射线单晶衍射分析技术测得。此处的偏差定义为计算值减去实验值。由表1结果可以看出,TPSS 密度泛函在计算键长时表现出很高的精度,所得数据偏差为最小,这与先前有关评估各种 DFT 方法在计算第一周期过渡金属配合物的金属-配体键长的研究结论一致^[19]。由此可见,对于表1所列4种经典密度泛函方法而言,TPSS 方法的精度最高,计算结果最可靠,故本文的分子计算均采用该方法进行。

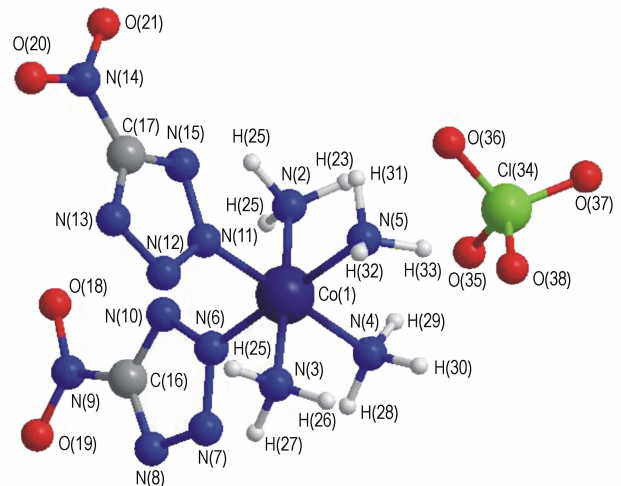


图1 BNCP 分子在 TPSS/6-31G^{**}理论水平下的全优化分子几何构型

Fig. 1 Full optimized structure of BNCP with TPSS/6-31G^{**}

表1 BNCP 分子配位键键长的计算值与实验值之间的误差统计分析

Table 1 Comparison of the computed metal-ligand bond lengths (Å) and experimental data for BNCP using four different DFT functionals

bond	TPSS	B3LYP	PBE	SVWN5	experiment ^[18]
Co—N(2)	1.954	1.964	1.955	1.905	1.948
Co—N(3)	1.975	1.987	1.975	1.918	1.962
Co—N(4)	1.969	1.981	1.975	1.914	1.951
Co—N(5)	1.975	1.981	1.970	1.914	1.956
Co—N(6)	1.892	1.929	1.894	1.841	1.926
Co—N(11)	1.904	1.927	1.888	1.832	1.936
MD	-0.002	0.015	-0.004	-0.060	

Note: MD means square deviation.

表2列出了 BNCP 优化后的气相分子及晶体结构中部分键长的计算值。从表2数据可以看出,无论气态还是固态分子几何,其优化结果均与实验值吻合良好,说明计算结果较为可靠。此外还可以看出,除 Co—N(6)、Co—N(11)及 Cl(34)—O(37)外,其余键长在气相中均比在晶体中大。BNCP 优化后的晶胞结构如图2所示,从图中可以看出其不对称重复单元 Z=4,即一个晶胞中存在4个分子,它们之间排列较为紧密,相互之间的作用力使得键长小于自由状态下的气相分子。对于 Co—N(6)、Co—N(11)来说,它们分别为中心金属离子 Co 与四唑配体中 N 的结合键,配体中硝基的 O 原子与相邻分子中—NH₃ 的 H 原子相邻,可以形成 O…H 氢键,由于氢键的作用使得整个配体分子均向远离中心金属离子方向移动,导致

Co—N(6)和 Co—N(11)距离增大。而Cl(34)—O(37)则是因为 O(37)与相邻—NH₃中的 H 的氢键作用导致键长变长。

表 2 BNCP 气相几何及晶体结构中部分键长的计算值

Table 2 Some bond length of BNCP molecule and crystal

bond	molecule/TPSS	crystal/PW91	experiment ^[18]
Co—N(2)	1.954	1.950	1.948
Co—N(3)	1.975	1.953	1.962
Co—N(4)	1.969	1.970	1.951
Co—N(5)	1.975	1.967	1.956
Co—N(6)	1.892	1.914	1.926
Co—N(11)	1.904	1.933	1.936
N(6)—N(7)	1.356	1.328	1.325
N(7)—N(8)	1.327	1.303	1.332
N(6)—N(10)	1.331	1.312	1.322
N(10)—C(16)	1.343	1.308	1.309
N(8)—C(16)	1.346	1.326	1.319
N(9)—C(16)	1.462	1.411	1.448
N(9)—O(18)	1.240	1.239	1.218
N(9)—O(19)	1.238	1.237	1.225
N(15)—N(11)	1.334	1.317	1.33
N(11)—N(12)	1.351	1.321	1.328
N(12)—N(13)	1.326	1.306	1.334
C(17)—N(15)	1.341	1.308	1.312
C(17)—N(13)	1.346	1.324	1.318
C(17)—N(14)	1.461	1.415	1.447
N(14)—O(21)	1.240	1.237	1.213
N(14)—O(20)	1.237	1.232	1.222
Cl(34)—O(35)	1.524	1.505	1.423
Cl(34)—O(36)	1.527	1.499	1.421
Cl(34)—O(37)	1.477	1.513	1.396
Cl(34)—O(38)	1.544	1.492	1.279

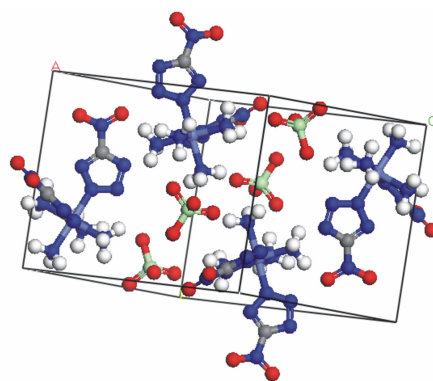


图 2 BNCP 晶体优化后的几何构型

Fig. 2 Optimized crystal structure of BNCP crystal

3.2 气相分子电子结构

表 3 中所示为通过自然键轨道分析得到的 BNCP 中金属离子、硝基配合物、高氯酸根所带的自然原子电荷,中心金属离子的电子构型,以及金属-氮(M-N)配位键的 Wiberg 键级及轨道电子占据数。由 BNCP 结构式可以推断其分子中各原子化合价分别为: Co³⁺、NTZ⁻(硝基四唑配体)、ClO₄⁻,然而自然键轨道分析结果表明 Co 约带一个单位的正电荷,表现为 +1 氧化态,而不是推断的 +3 氧化态,而配体硝基四唑和高氯酸根也不是推断的 -1 氧化态,故可以认为配合物中的金属-配体相互作用具有共价特征。研究表明,若化合键共价性越强,则该化学键两端原子之间的电子共用程度越高,同时两者之间的电荷转移数量也越少^[20]。

表 3 BNCP 中金属离子、硝基四唑、高氯酸根所带的自然原子电荷,中心金属离子电子构型,以及金属-氮(M-N)配位键的 Wiberg 键级及轨道电子占据数

Table 3 Natural charges on each metal atom¹⁾, nitro-tetrazole ring, coordinated O atoms and perchlorate, electron configuration of the metal atom, and WBIs and ecco of M-N

compound	formal electron	natural atom charge			electron configuration			M-N	
	configurations	Co	NTZ ring	ClO ₄	4s	4p	3d	WBI	e _{occ}
BNCP	3d ⁷ 4s ²	1.379	-1.185	-0.83	0.33	0.01	7.27	0.406	1.977

Note: 1) values are averaged except the natural charge of the metal value.

众所周知,Co 原子的电子构型为 3d⁷4s²,但是从表 3 数据看出,Co 离子的 ns 轨道上约有 0.33 个电子,np 轨道上约有 0.01 个电子,(n-1)d 轨道的电子数为 7.27。ns 轨道的电子数减少,np 和 (n-1)d 轨道的电子占据数都增大。自然键轨道(NBO)分析表明金属离子和配体之间存在较强的供体-受体相互作用,增加的这部分电子实际上来源于配位氮原子的

孤对电子,以及氨基的 N—H 成键轨道电子的离域。

另外,表 3 中还给出了 BNCP 金属配合物中金属-氮(M-N)配位键的 Wiberg 键级及其电子轨道占据数。Wiberg 键级是通过处理正交自然原子轨道基的密度矩阵获得的,与该键的特性密切相关,Wiberg 键级值越大,则化学键的共价性越强^[21-22]。由此也可推断配位键具有共价性,与先前电荷分布所得推论一致。

3.3 BNCP 晶体的态密度 (DOS) 及局域态密度 (PDOS) 分析

态密度 (density of state) 是指在一定能量范围 ($E + dE$) 内的能级数。它是晶体能带纵坐标的投影, 是表征晶体电子结构、反映晶体中各能带电子分布状况的重要物理量。而局域态密度 (PDOS) 是指各个原子对电子密度的贡献, 即将 DOS 对应到各个原子轨道上。

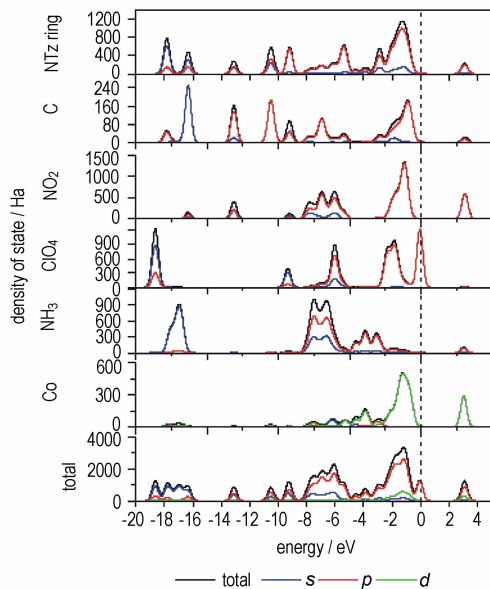


图3 BNCP 的总态密度 (DOS) 和局域态密度图 (PDOS)
Fig.3 The density of state (DOS) and partial density of state (PDOS) of title compound

从图3中可以看出, BNCP 晶体中的前沿能带高氯酸根 (ClO_4^-) 有一定贡献, 高氯酸根离子中 Cl 和 O 原子的 p 轨道对 Fermi 能级附近满带有主要贡献; 可以推测当配合物受热时, 高氯酸根将首先分解。在随后较低的能量区间内 ($-0.5 \sim -3.5$ eV), 硝基四唑上的一 NO_2 中 p 轨道作主要贡献。其次四唑环上 N 原子和高氯酸根离子中 Cl、O 原子的 p 轨道也有一定贡献。而对于高于 Fermi 能级的空带则主要由高氯酸根离子以及硝基四唑环上的 N 原子中的 p 轨道组成, 中心金属离子 Co 的 d 轨道也有一定贡献。由以上分析可知, 在 BNCP 晶体中其外界高氯酸根离子为主要活性位置, 此外配体硝基四唑中的硝基也较为活泼。结合气相分子计算结果可以推断当 BNCP 受热时, 外界的高氯酸根中的电子首先发生跃迁^[6], 生成高氯酸根自由基, 随后引发官能团 $-\text{NO}_2$ 的分解, 从而在短时间内发生一系列的快速反应, 引起爆炸。

3.4 热力学函数分析

根据统计热力学, 对 BNCP 晶体进行振动分析, 求

其在 25 ~ 1000 K 的热力学性质: 标准摩尔熵 (S_m^θ)、标准恒压摩尔热容 ($C_{p,m}^\theta$)、标准摩尔焓 (H_m^θ) 和标准摩尔吉布斯自由能 (G_m^θ) 并得出其与温度 (T) 之间的关系图, 如图4所示。根据图4数据, 经过拟合求得 BNCP 热力学性质与温度的函数关系式如式(1)~(4)所示, 这些关系式可为进一步研究此化合物的其他物化性能以及爆炸性质提供基础数据。

$$S_m^\theta = -1.4320 + 1.676T - 5.466 \times 10^{-4} T^2, \quad R^2 = 0.9997 \quad (1)$$

$$C_{p,m}^\theta = 41.780 + 1.366T - 7.162 \times 10^{-4} T^2, \quad R^2 = 0.9957 \quad (2)$$

$$H_m^\theta = 627.211 + 0.207T + 3.036 \times 10^{-4} T^2, \quad R^2 = 0.9992 \quad (3)$$

$$G_m^\theta = 655.756 - 0.107T - 5.526 \times 10^{-4} T^2, \quad R^2 = 0.9997 \quad (4)$$

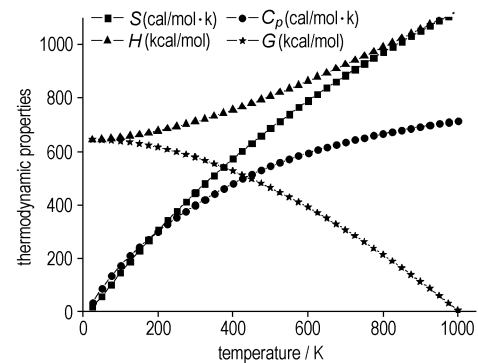


图4 BNCP 热力学性质与温度的关系
Fig.4 Relationship between thermodynamic properties and temperature

从图4和关系式(1)~(4)可以看出, S_m^θ 、 $C_{p,m}^\theta$ 、 H_m^θ 随温度 T 的增加而增加, 而 G_m^θ 却随温度的增加而逐渐减小。并且 S_m^θ 、 $C_{p,m}^\theta$ 的增幅随温度的升高而逐渐减小, H_m^θ 却随温度的升高增幅逐渐增大。同时, 四种热力学性质关系式中二次方系数均很小, 故可以判断它们随温度升高近似呈线性递变。

3.5 晶格能计算

晶格能是晶体的重要性能指标, 可由此推断晶体的稳定性, 解释和预测晶体的其它特性, 同时可以对分子间相互作用计算方法的可行性进行检验和评价^[23]。由于实验技术的发展有限及化合物存在一定的危险性, 至今为止多数高能化合物的晶格能或升华焓难以测出。研究表明, 可以由静电作用理论公式进行推算, 此为获得晶格能数据的重要来源。分子型晶体的晶格

能(E_{lattice})定义为晶体与气相分子的总能量之差,即:

$$E_{\text{lattice}} = E_{\text{crystal}} - nE_{\text{molecule}}$$

式中, E_{crystal} 和 E_{molecule} 分别是在PW91/DNP水平下对晶胞和分子几何构型全优化后得到的能量; n 为晶胞中所含的不对称分子数。根据定义可以看出,若晶体的晶格能 $E_{\text{crystal}} < 0$,则说明晶体中的分子间相互吸引力较强,该晶体为稳定晶体。相反,若 $E_{\text{crystal}} > 0$,则说明晶体中分子间的排斥作用较强,该晶体不稳定^[24]。计算得到BNCP的晶格能为 -641.203 eV,可以判断BNCP为稳定晶体。

4 结论

运用 Gaussian 中常见的 4 种密度泛函理论对 BNCP 分子进行全优化,对比所得结果发现 TPSS 方法计算得到的数值偏差最小,为最适合计算此类物质的方法。同时,运用 Materials Studio 软件中的 DMOL³ 模块对 BNCP 的晶体结构进行优化。对比优化后的气相几何和晶体构型发现,由于同一晶胞内存在多个分子,它们之间存在相互挤压,使得晶体中的分子间键长普遍小于气相几何的键长值。且由于同一晶体内分子间存在氢键,使得晶体中 Co—N(6)、Co—N(11)及 Cl(34)—O(37)的键长大于分子中键长值。在对分子的 NBO 分析中得到中心离子 Co 与配体中 N 原子之间的化学键呈共价性。对晶体态密度进行分析后发现,外界高氯酸根对前沿能带有很大贡献,为分子的活性部位,可引发爆炸反应的发生。同时还对晶体进行振动分析,得到其热力学参数,并对热力学参数和温度之间关系进行拟合,得到拟合函数,最后计算出晶体的晶格能,为后续研究此类化合物提供数据。

参考文献:

- [1] Bates L R. The potential of tetrazoles in initiating explosive systems[C]//Proceedings of the 13th Symposium on Explosives and Pyrotechnics, Hilton Head Island, 1986: 1-10.
- [2] Fronabarger J W, Sanbern W B, Massis T. Recent activities in the development of the explosive; BNCP[C]//Proceedings of the 22nd International Pyrotechnics Seminar Chandler, 1996: 645-652.
- [3] Oehrle S A, Massis T. Analysis of cobalt based explosives by capillary electrophoresis[J]. *J Energ Mater*, 1997, 15(2): 125-137.
- [4] 盛涤伦, 马凤娥. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 100-103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Han-neng Cailiao)*, 2000, 8(2): 100-103.
- [5] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N²) tetraammine cobalt(Ⅲ) perchlo-

rate(BNCP) and its new transition metal(Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues[J]. *J Hazard Mater*, 2005, 120(1-3): 25-35.

- [6] 盛涤伦, 王燕兰, 朱雅红. BNCP 的量子化学研究[J]. 火工品, 2010, 3: 34-38.
SHENG Di-lun, WANG Yan-lan, ZHU Ya-hong. Quantum-chemical studies on tetraamminebis(5-nitrotetrazolato) cobalt(m) perchlorate(BNCP)[J]. *Initiators & Pyrotechnics (HuoGong-pin)*, 2010, 3: 34-38.
- [7] Slater J C. Quantum Theory of Molecules and Solids[M]. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [8] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis[J]. *Can J Phys*, 1980, 59(8): 1200-1211.
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865-3868.
- [10] Tao J M, Perdew J P, Staroverov V N. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(14): 146401-146404.
- [11] 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.
- [12] Becke A D. Density-functional thermochemistry(Ⅲ). The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648-5652.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian 03[CP]. Gaussian, Inc., Wallingford, 2004.
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian development version[CP]. Revision F.02 ed, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2006.
- [15] Hehre W J, Ditchfield R, Pople J A. Self-consistent molecular orbital methods. Ⅲ. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules[J]. *J Chem Phys*, 1972, 56(5): 2257-2261.
- [16] Hariharan P C, Pople J A. Influence of polarization functions on MO hydrogenation energies[J]. *Theor Chim Acta*, 1973, 28(3): 213-222.
- [17] Materials Studio 4.3[CP]. Accelrys, San Diego, 2008.
- [18] Morosin B, Dunn R G, Assink R. The secondary explosive tetraammine-cis-bis(5-nitro-2H-tetrazolato-N²) cobalt(Ⅲ) perchlorate at 293 and 213 K[J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1997, 53(11): 1609-1611.
- [19] 邱玲. 氮杂环硝铵类高能密度材料(HEDM)的分子设计[D]. 博士论文. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [20] Huang H, Zhang T, Zhang J. Density functional theoretical study of transition metal carbohydrazide perchlorate complexes[J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 487(4-5): 200-203.
- [21] Wiberg K B. Application of the pople-santry-segal CNDD method to the cyclopropylcarbonyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane[J]. *Tetrahedron*, 1968, 24: 1083-1096.
- [22] Petrov K T, Veszprémi T. Hydrogen and silyl bridge in group 13 and 14 atom containing molecules[J]. *Int J Quantum Chem*, 2009, 109(11): 2526-2544.
- [23] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. A transferable intermolecular potential for nitramine crystals[J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102(43): 8386-8392.
- [24] 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. The Design Theory of High Energy Density Materials[M]. Beijing: Science Press, 2008.

Theoretical Studies on Structure and Properties of Bis-(5-nitro-tetrazolato) Tetraammine Cobalt (III) Perchlorate Molecule and Crystal

SHANG Jing¹, ZHANG Jian-Guo¹, SHU Yuan-jie², YIN Ming², ZHANG Tong-lai¹, ZHOU Zun-ning¹, YANG Li¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The density functional theory (DFT) was used to study molecule and crystal of bis-(5-nitro-tetrazolato) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP). DFT calculations of BNCP were performed using four different spin-restricted functionals (SVWN5, PBE, TPSS and B3LYP) with the 6-31G** as the basis set. The results show that the TPSS (Tao, Perdew, Staroverov and Scuseria) functional best reproduce the experimental geometries. At the same time, the crystalline of BNCP was studied by PW91 of DMOL³. Then, the electronic structure of molecule and density of state, lattice energy, thermodynamic parameters of BNCP crystal were explored. The results show that the metal-ligand interaction in the title complex is covalent. And the frontier band consisted in the main of perchlorate ion, so it is the most active part of the compound. Meanwhile, the relationship between the temperature and thermodynamic parameters was obtained.

Key words: physical chemistry; density functional theory (DFT); periodical calculation; density of state; thermodynamic parameter; bis-(5-nitro-tetrazolato) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.002

读者·作者·编者

《燃烧实验诊断学》第2版出版

西北工业大学航天学院汪亮教授编著的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《燃烧实验诊断学》第2版由国防工业出版社于2011年7月出版。

该书较系统地介绍了有代表性的燃烧实验诊断技术,并以光谱法为重点,包括一阶弹性与非弹性散射法、三阶非线性散射法以及光学发射与吸收法,着重讲述了每种诊断技术的工作原理、测量方法、实验装置和应用举例,为读者了解与应用这些诊断技术提供了必需的基本知识。

与第1版相比,该书一方面新增了3章:分子光谱学、平面流场的二维测速仪和内燃机的燃烧实验诊断法。另一方面该书对第1版各章进行了不同程度的充实与完善,主要涉及:增加了散射横截面、光与粒子的相互作用等基本概念的描述;补充了光纤耦合红外吸收法,新增了燃速测量用X射线吸收法和密闭燃烧器法;充实了拉曼散射法、激光诱导荧光法和简并四波混频法等章节的内容。

全书共12章,内容涉及分子光谱学、拉曼散射法、激光诱导荧光法、相干反斯托克斯拉曼散射法、简并四波混频法、红外吸收法、原子谐振吸收光谱法、固体推进剂燃速测量用X射线法、超声波法和密闭燃烧器法。本书还介绍了激光多普勒测速仪、相位多普勒粒子分析仪、粒子成像测速仪、平面多普勒测速仪、分子示踪测速仪、激波管技术、燃烧声导纳测量以及内燃机汽缸内的流场与燃烧测量等。

该书可作为工程热物理、热能动力、汽车内燃机、航空宇航推进理论与工程等学科专业的本科生与研究生教材或参考书,亦可供相关专业的科研和技术人员参考。

《含能材料》编辑部

2011.10