

文章编号: 1006-9941(2005)03-0162-04

## 二硝基多呋咱类气态标准生成热的计算

张朝阳, 舒远杰, 黄奕刚, 董海山, 王新锋

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 通过计算二硝基多呋咱类(呋咱环的个数为2~10)气态标准生成热, 获得了一种较大分子生成热的有效算法, 它包括三个步骤: (1) 设计等键等电子对反应; (2) 并行计算(如并行的 Gaussian、Dmol<sup>3</sup>)获得分子的总能量(含 ZPVE), 并进一步获得反应热; (3) 高精度能量计算方法(如 G2、CBS)计算误差不超过 7%, 同时, 还能够推广到其它体系。

**关键词:** 物理化学; 气态标准生成热; 二硝基多呋咱类; 计算

**中图分类号:** TJ55; O641.12

**文献标识码:** A

### 1 引言

计算分子标准生成焓(本文统称生成热)的方法很多, 大致可分为经验方法和理论方法两大类。Tatyana S. Pivina<sup>[1]</sup>分类说明了这些方法, 并对硝基呋咱类的生成热进行了计算, 其中只有部分结果满意。总的来说, 经验方法的局限性大; 半经验方法(如 PM3、AM1、MINDO/3、MNDO 等)计算速度快, 结果常常偏差大, 不可信; 量子力学从头算方法所得结果较为准确, 时间花费大, 高精度的能量计算方法 G1、G2、G3、CBS 受体系大小、计算机内存大小的限制。纯理论方法可比较精确地计算化合物的生成热; 由已有小分子的实验生成热经等键等电子对反应设计也可较精确计算大分子的生成热<sup>[2]</sup>。随着计算机技术飞速发展、相关理论方法及软件不断完善, 如高效并行处理的 Dmol<sup>3</sup>、Gaussian 等软件, 使较精确计算较大分子生成热已成为可能, 为开展高能量密度材料的“分子设计”创造了条件。

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所对呋咱含能化合物的研究表明: 在含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物的设计中, 呋咱基团是一个非常有效的结构单元<sup>[3]</sup>。一个氧化呋咱基代替一个硝基, 密度可提高 0.06 ~ 0.08 g · cm<sup>-3</sup>, 爆速可提高 300 m · s<sup>-1</sup> 左右<sup>[4]</sup>; 此外, 呋咱系列含能化合物的密度大多在 1.80 g · cm<sup>-3</sup> 以上, 有利于提高炸药的爆轰性能。因此, 目前以 3,4-二氨基呋咱(DAF)为原料合成含呋咱

环的氮杂硝胺类含能材料是含能材料合成领域中非常活跃的部分, DAF 被认为是推进剂和炸药发展史上的一个新起点。(氧化)呋咱类炸药不仅是含能材料家族的重要成员, 而且是合成新炸药时预先进行“分子设计”的重要对象。炸药的爆轰性能与其生成热相关, 所以需要较为完整的呋咱类生成热数据。但由于种种原因, 较准确的较大呋咱类分子生成热数据还比较缺乏。鉴于此, 本研究采用先进的方法计算了二硝基多呋咱类的生成热。

### 2 计算方法

本研究采用等键等电子对反应设计、G2、CBS-4 及 Dmol<sup>3</sup> 等方法计算了二硝基多(偶氮)呋咱(呋咱环的个数为 2 ~ 10)及二硝基多氧化(偶氮)呋咱(呋咱环的个数为 2 ~ 5)的生成热。具体包括以下三个步骤。

#### 2.1 等键等电子对反应设计

在等键反应过程中体系的各种类型键的数目相等, 在等电子对反应过程中体系的电子对数目保持不变。这两类反应, 反应物和产物因电子环境相近, 由电子相关能造成的误差可相互抵消, 这大大降低了生成热误差。据等键等电子反应设计要求将研究中的较大分子分别“分解”成较小分子, 见式(1)、(2)、(3)及(4)。

由于缺乏 DNF、DNOF、M1 及 M2 生成热实验值, 需从 DNBF、DNAF 生成热的实验值(422.58, 667.77 kJ · mol<sup>-1</sup>)<sup>[5,6]</sup> 设计等键等电子反应来计算 DNF 的生成热, 见式(5)、(6)。其中 DNOF 的生成热待 M2 的生成热获得后再计算。

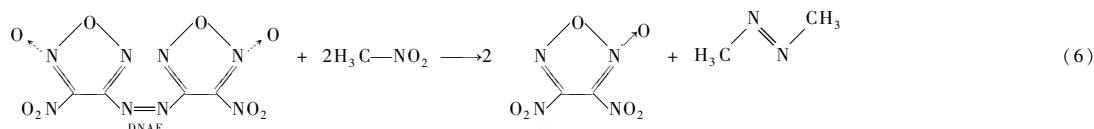
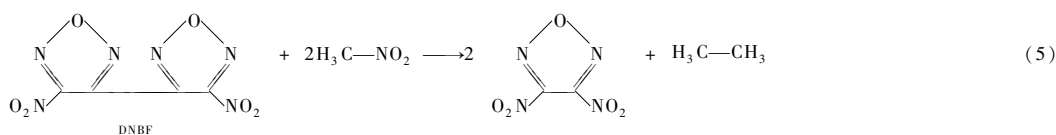
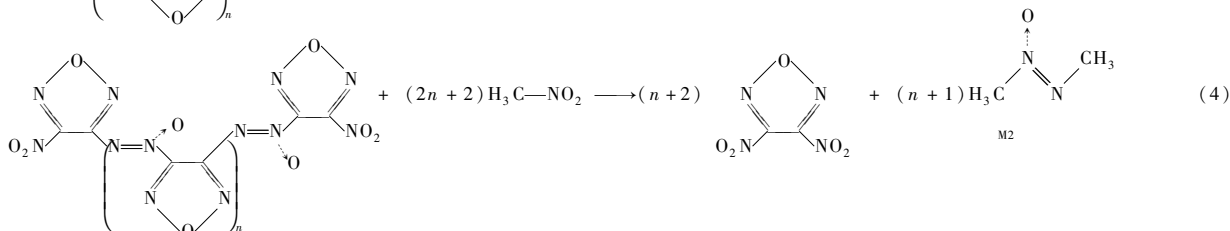
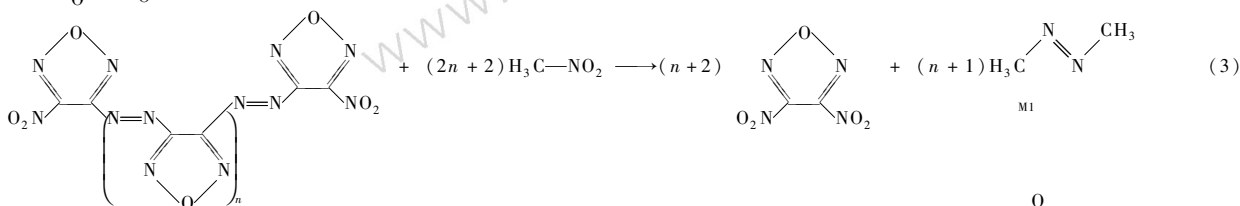
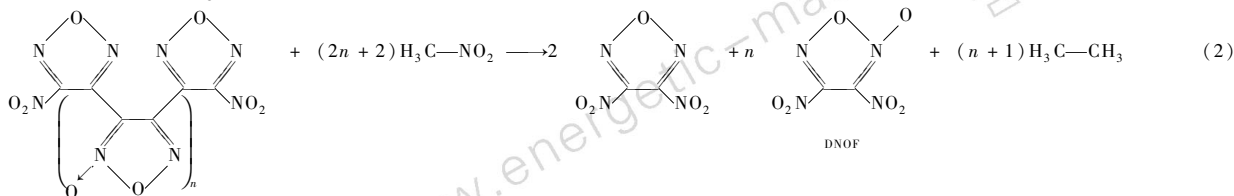
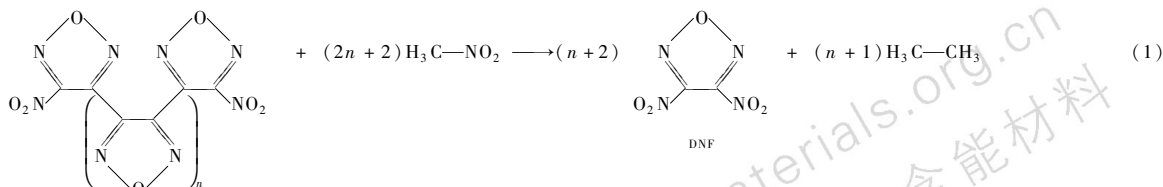
#### 2.2 Dmol<sup>3</sup> 方法计算分子的总能量

通常, 设计了等键等电子对反应之后, 便要通过计算所有物质的总能量  $E_{\text{T}}^{298.15}$  来求解物质的生成热, 见式(7)。

收稿日期: 2004-04-21; 修回日期: 2004-08-16

基金项目: 中国工程物理研究院基金(2002Z0501; 42101030404)

作者简介: 张朝阳(1971-), 助理研究员, 从事含能材料的模拟与计算。e-mail: zcy19710915@sina.com



$$\Delta H^{298.15} = \Delta E_{\text{I}}^{298.15} + \Delta nRT = \sum_{\text{product}} \text{HOF} - \sum_{\text{reactant}} \text{HOF} \quad (7)$$

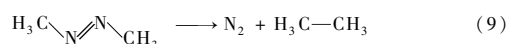
本文选择 Dmol<sup>3</sup> 计算分子的总能量,主要基于以下几点原因<sup>[7,8]</sup>: (1) Dmol<sup>3</sup> 以密度泛函理论(DFT)为基础,原子中心网格的数值函数为原子基,原子的基函数由不同原子的 DFT 方程解得,并储存为一系列的三次样条函数。这种基组精确,可减少重叠效应,准确描述体系。基组的长尾为正确的电荷分布,它可提高对分子极化描述的精度。(2) 在 Dmol<sup>3</sup> 中,电子密度以原子为中心的多极部分密度展开,可简洁精确地表示密度。通过求解 Poisson 方程,以电子密度的多极势表示估算库仑势,将较快的中心势能快速估算取代耗时的库仑势计算,使计算所用的时间与体系的大小成线性正比。(3) Dmol<sup>3</sup> 的算法允许对数值积分过程进行高效的并行处理。通过比较,发现 GGA/BLYP 具有最高计算效率、较少的机时和较高的计算精度,因此,本文所有总能量的计算均采用此法(精度为 fine)。

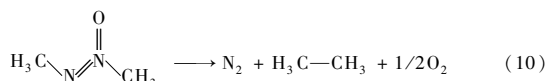
### 2.3 G2、CBS-4 方法计算 M1、M2 的生成热

G2 和 CBS-4 (Complete Basis Set Methods, 完全基组方法)都可精确计算能量。G2 分子基是在 55 个原子化能,38 个离子化能,25 个电子亲和势和 7 个质子亲和能的基础上发展来,所得热力学结果精确;CBS 是对热力学从头算方法的最大误差来源——基组切断的修正,与 G2 理论一样,所得的能量需经一系列的修正。二者的计算相当昂贵,常受计算条件的限制,一般用于小分子的计算。前述 M1、M2 分子符合 G2 和 CBS-4 的计算要求,在 PC 机内存为 1G 条件下,M1、M2 均能由 CBS-4 方法计算能量值,因 G2 方法更受内存限制,只能算出 M1 的能量值。此外,G2 和 CBS-4 方法能够直接给出标准状况下的焓值,所以式(7)变成:

$$\Delta H^{298.15} = \sum_{\text{product}} H^{298.15} - \sum_{\text{reactant}} H^{298.15} = \sum_{\text{product}} \text{HOF} - \sum_{\text{reactant}} \text{HOF} \quad (8)$$

以式(8)计算 M1、M2 的生成热,设计的反应如下:





由此而得多呋咱类生成热所需的 DNF、DNOF、M1 及 M2 的生成热值,见表 1。所有计算在化材所 SGI ORIGIN350 及 2.8 GHz 主频 PC 机上完成。

### 3 结果与讨论

从表 1 可见,计算获得的 DNF 生成热的理论值  $266.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  与文献[1]值  $267.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  接近,但缺乏实验值的比较。利用表 1 中 M1 的生成热两个计算值  $136.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $129.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,计算 3,3'-二硝基-4,4'-偶氮呋咱的生成热分别为  $677.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、

$670.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与其实验值  $704.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相比,误差在 5% 以内,前者更为接近。因此,在相关的计算中 M1 的生成热按 G2 方法计算所得值  $136.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  计算。使用 DNF 生成热的理论值计算所得结果比较理想,说明这个值可以用来进行其他相关计算。采用表 1 中的相关数据,按式(1)、(2)、(3)、(4)、(7)计算二硝基多(氧化)呋咱类、二硝基多(氧化)偶氮呋咱类的生成热,结果见表 2。与已知的实验值相比较,误差不超过 7%,计算结果可信。另外,对生成热有实验值的化合物,同时进行了 PM3 计算,结果偏大,偏差在 32% 以上。所以,对于该体系 PM3 方法的准确性低。

表 1 分子的总能量 (ET,含 ZPVE) 及生成热 (HOF)

Table 1 Total energy (ET, including ZPVE) and heat of formation (HOF) of molecules

molecule	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	DNAF	DNF	M1	M2	DNOF
$E_T^{(1)}$ (Hartree)	-79.783927	-245.077823	-1192.011839	-671.222449	-189.260886	-264.488248	-746.451247
HOF/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-84.68 (experiment)	-74.3 (experiment)	667.77 (experiment)	266.69 <sup>2)</sup> 267.52 <sup>3)</sup>	136.63 <sup>4)</sup> 129.21 <sup>5)</sup>	48.52 <sup>6)</sup>	196.66 <sup>7)</sup>

Note: 1) calculated at GGA/BLYP/Dmol<sup>3</sup> level; 2) calculated from formula (5) and (7); 3) from literature [1]; 4) calculated from formula (9) and (8) and by G2; 5) calculated from formula (9) and (8) and by CBS-4; 6) calculated from formula (10) and (8) and by CBS-4; 7) calculated from formula (6) and (7).

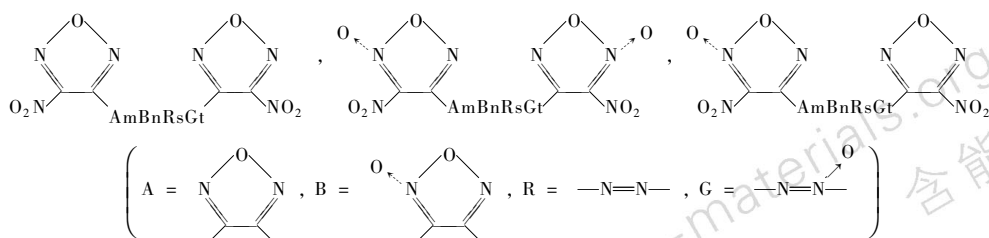
表 2 二硝基呋咱类分子的总能量 (ET, Hartree,含 ZPVE, GGA/BLYP/Dmol<sup>3</sup>) 及生成热 (HOF,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Table 2 Total energy (ET, Hartree, including ZPVE and by GGA/BLYP/Dmol<sup>3</sup>) and Heat of formation (HOF,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , in brackets) of dinitro-polyfuzan series

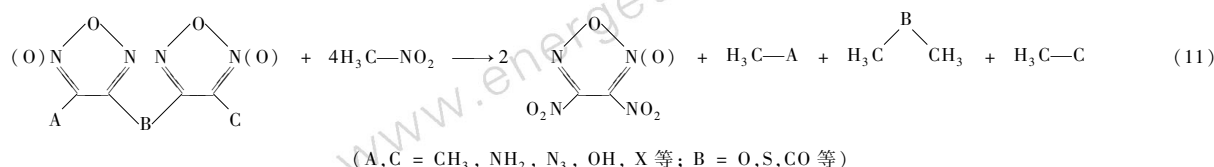
n				
0	-932.139708 (422.58)	-1041.602502 (677.93) (704.58 exp.) 932.49 PM3	-932.139708 (422.58)	-1116.815577 (630.53) (638.1 exp.) 938.22 PM3
1	-1193.049575 (597.97)	-1411.974660 (1116.29)	-1268.250184 (1113.81)	-1562.400753 (1015.25) (1092.57 exp.) 1502.74 PM3
2	-1453.958071 (776.92)	-1782.346689 (1551.80)	-1604.358379 (1449.65)	-2007.984979 (1402.46)
3	-1714.867906 (952.35)	-2152.717213 (1991.26)	-1940.472598 (1801.31)	-2453.571279 (1784.22)
4	-1975.777980 (1127.15)	-2523.090802 (2422.67)	-	-
5	-2236.686652 (1305.63)	-2893.464319 (2854.27)	-	-
6	-2497.595450 (1483.78)	-3263.835592 (3291.756)	-	-
7	-2758.506289 (1656.58)	-3634.20695 (3729.02)	-	-
8	-3019.132638 (2576.30)	-4004.578613 (4165.49)	-	-

将此方法还可以拓展到其它体系,如:

(1) 含(氧化)呋咱、(氧化)偶氮的体系。可利用本研究中的数据和方法直接计算体系生成热。



(2) 其它含(氧化)呋咱的体系。



按式(11)进行等键等电子对反应设计,再进行相关计算。通常,式(11)中后的三个小分子的生成热有实验值,若无也可从高精度能量计算方法获得,完成许多呋咱类生成热的计算。

#### 4 结论

获得了一种计算多呋咱类分子气态生成热的方法,计算结果较为准确,与实验值的相对误差不超过7%。该方法可推广到其它体系。它包括以下步骤:

(1) 通过设计等键等电子对反应,将大分子转变为小分子,不改变共价键的数目及其成键环境,保证了生成热计算值在理论上的可靠性。

(2) 充分利用计算资源优势,即通过并行计算(如并行的 Gaussian、Dmol<sup>3</sup>)获得分子的总能量(含 ZPVE),并进一步获得反应焓。

(3) 通过高精度能量计算方法(如 G2、CBS)计算未见生成热实验值的小分子的生成热,结合相关分子生成热实验值进行能量运算获得未知分子的生成热。

#### 参考文献:

- [1] Tatyana S P, Dmitrii V S, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [2] Hahre W J, Radom L, Schleyer P V R, et al. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*[M]. Wiley: New York, 1986.
- [3] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32: 371-384.
- [4] 欧育湘. 现代炸药合成化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1998.
- [5] Aleksei B Sheremetev, Valentina O Kulagina, et al. Dinitro trifurazans with oxy, azo and azoxy bridges [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(3): 142-149.
- [6] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azidocarbonylfuroxan as a universal synthon for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [A]. 30th International Annual Conference of ICT[C], 1999. 58.
- [7] Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach [J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94: 7245.
- [8] Delley B. In *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*; Seminario [A]. J. M., Politzer, P., Eds., Theoretical and Computational Chemistry (Vol. 2) [C], Amsterdam: Elsevier Science Publ., 1995.

### Calculation for Normal Heat of Formation of Dinitro-polyfuran Series in Gas State

ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan, WANG Xin-feng

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** By calculating the normal heat of formation (HOF) of dinitro-polyfuran series in gas state, an effective method was obtained to calculate the HOF of larger molecules (the relative error is below 7%). The method includes the following processes: (1) designing reactions which have equal bonds and equal electronic pairs, (2) obtaining the total energy (including ZPVE) and the heat of reaction by using parallel calculations (such as parallel Gaussian, Dmol<sup>3</sup>), (3) getting the HOF of small molecules without experimental value by accurately calculating energy (such as G2, CBS-4), and the HOF of unknown molecules by using the experimental values of HOF of the related molecules and calculating the energy. Moreover, the method can be used in other systems.

**Key words:** physical chemistry; normal HOF in gas state; dinitro-polyfuran series; calculating