

文章编号: 1006-9941(2006)06-0421-04

均四嗪热分解机理的从头算分子动力学模拟 及密度泛函理论研究

熊 鹰¹, 舒远杰¹, 周 歌², 王新锋¹, 田安民²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 四川大学化学学院, 四川 成都 610064)

摘要: 运用从头算分子动力学 (AIMD) 方法对均四嗪分子的热分解轨迹进行了模拟, 用密度泛函理论在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下计算了极小点和过渡态的几何结构和能量性质。然后在多种理论水平下 (包括 B3LYP/6-311 + G(2df,2p)、G3MP2B3、G3B3、CCSD(T)/6-311G(d,p)、CCSD(T)/6-311 + G(2df,2p)) 计算了反应物、产物和过渡态的单点能, 并运用微正则变分过渡态理论 (μ VT) 计算了均四嗪的热分解反应速率常数, 得到较为准确可靠的反应信息。研究表明: 均四嗪分子的热分解机理为协同的三键断裂, 生成 1 个 N_2 和 2 个 HCN, 此机理与均四嗪的光分解机理一致。

关键词: 物理化学; 均四嗪; 密度泛函理论 (DFT); 从头算分子动力学 (AIMD); 热分解机理

中图分类号: TJ55; O643.1

文献标识码: A

1 引 言

四嗪是一类含四个氮原子的六员杂环化合物, 在三种同分异构体中均四嗪 (1,2,4,5-四嗪, 或 s-四嗪) 最稳定。1900 年德国化学家 Hantsch 首先合成了 s-四嗪, 20 世纪 50 年代后人们发现此类化合物有很好的生物活性, 可以用做杀虫剂、除草剂, 还有抗菌、抗肿瘤的作用^[1-3]。大量学者对其光分解机理进行了研究^[4-10], 得到的产物均为 1 mol N_2 和 2 mol HCN, 然而这个过程是分步反应还是协同反应却存在分歧, 目前多数研究者认为是发生协同的单分子对称三键断裂。至于均四嗪的热分解机理, 研究得非常少, 仅见 V. L. Windisch 等^[5] 在研究均四嗪的光分解时对其热分解活化能和速率常数进行过测定, 得到的活化能为 $166.1 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

近年来, 人们发现均四嗪类高氮化合物在含能材料领域具有很好的应用前景^[11-17], 其应用研究出现在高能钝感炸药、低特征信号推进剂、气体发生剂、烟火药和高能环保烟花等多个方面。本文采用从头算分子动力学方法^[18-20] 以及密度泛函理论研究均四嗪分子的热分解反应机理, 为进一步研究具有复杂结构的四嗪衍生物的热分解机理提供信息, 并为四嗪类高密度化合物的分子设计提供技术支撑。

2 计算方法

在均四嗪的热分解机理研究中, 采用了基于从头算分子动力学原理的 VASP 程序包^[21-24], 该程序在分子动力学模拟的每一次处理过程中都采用经典的自洽方法来估计瞬间电子基态, 所以每一步中波函数均能在 Born-Oppenheimer 表面收敛。将均四嗪分子放入边长为 1 nm 的立方体中, 以模拟标题物在气相中的分解条件。所取的平面波基集对电子波函数的能量截断值为 $33587 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而电子波函数在每一次分子动力学循环中由总电子能量的共轭梯度极小求解。在交互校正函数中加入了 Perdew-Wang 梯度校正。至于原子核部分的处理, 则用 VASP 程序包提供的已经过优化的 N、H、O 原子的 Vanderbilt 超柔赝势分别加以表示。

为得到轨迹研究中较真实的且较容易分解的初始模拟构型, 首先在 2000 K 温度下对四嗪分子进行初始平衡构型模拟 (温度由 Nosé-Hoover 恒温器决定), 时间步长为 0.5 fs, 模拟总时间为 10 ps (即模拟 20000 步)。然后从这些初始平衡模拟的结果中每隔 200 步取出一个几何构型, 共选取了 100 个构型作为下面分子热分解反应轨迹模拟研究的起始结构。热分解轨迹模拟在 3500 K 的温度下进行, 每一条轨迹模拟时间步长仍设为 0.5 fs, 模拟时间长度为 3 ps (即模拟 6000 步)。如果在研究的模拟时间之内 (即 3 ps) 分子没有发生分解反应, 那么 6000 步后将终止该轨迹的模拟。

用密度泛函理论 B3LYP 方法对从头算分子动力学模拟研究中初步得到的局部能量极小结构以及相对

收稿日期: 2006-07-06; 修回日期: 2006-09-01

基金项目: 国家自然科学基金-中物院 NSAF 联合基金 (No. 10576030)

作者简介: 熊鹰 (1978 -), 女, 在读硕士, 主要从事含能材料的相关理论计算研究。e-mail: bearhawk1@163.com

通讯联系人: 舒远杰, 研究员, syjfree@sohu.com

应的过渡态结构进行完全优化,采用的基组是 6-311G(d,p)。频率分析在相同计算水平下进行,以确定过渡态和局部极小点的结构及零点振动能。为得到更可靠的能垒预测,将反应物、产物和过渡态分别在 B3LYP/6-311+G(2df,2p)、G3MP2B3、G3B3、CCSD(T)/6-311G(d,p)、CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)水平下进行单点能计算。由于组合方法(包括 G3MP2B3 和 G3B3)中默认的优化过程为对稳定点的优化,所以计算过渡态时,将组合方法中的各个步骤拆开计算,然后按照特定的组合规则手动计算能量,反应物、过渡态及产物的能量都没有考虑经验值部分,零点能也没有乘以修正因子。这些计算均采用 Gaussian 98 程序^[25]完成。

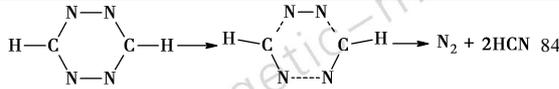
本文进一步用 Vklab 程序^[26]计算了均四嗪的热分解速率常数,所需势能面分别在 B3LYP/6-311G(d,p)、G3MP2B3//B3LYP/6-311G(d,p)、G3B3//B3LYP/6-311G(d,p)和 CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p)水平下获得。速率常数计算采用较为准确可靠的微正则变分过渡态理论(μ VT)。

3 结果与讨论

3.1 从头算分子动力学模拟

对均四嗪分子进行热分解轨迹模拟研究的结果是:100 个平衡构型中有 84 个发生分解,这 84 个分解反应途径完全相同,即,四嗪环发生断裂,生成 1 个 N_2 分子和 2 个 HCN 分子(如表 1 所示)。以下将进一步用量子化学方法优化过渡态并进行能量分析,然后用变分过渡态理论计算速率常数。

表 1 均四嗪分子的热分解轨迹模拟结果

path	observed reactions	freqs
1		84
2	No reaction	16
Total		100

3.2 量子化学计算

3.2.1 均四嗪分子的结构分析

根据 B3LYP/6-311G(d,p)水平下的完全优化计算(见图 1R),均四嗪分子具有 C_{2h} 对称性,四嗪环上 C—N 键长均为 0.1336 nm, N—N 键长均为 0.1322 nm。自然键轨道理论(NBO)分析发现,环上 C—N、N—N 的 Wiberg 键级分别为 1.429 和 1.444,均处于标准单键

(1.0)和标准双键(2.0)之间。由二阶稳定化作用能 $E(2)$ (见表 2)可知,环上每个 C—N、N—N 和 N 原子上的孤电子对都对其间位上的反键轨道有离域作用。以上分析证明均四嗪为一共轭分子,具有一定的稳定性。

表 2 均四嗪分子中的部分二阶稳定化作用能 $E(2)$

energies $E(2)$ of <i>s</i> -tetrazine			$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
donor(i)	acceptor(j)	$E(2)$	donor(i)	acceptor(j)	$E(2)$
BD(N1—C5)	BD*(N2—C6)	79.24	LP(N1)	BD*(N3—C5)	42.26
BD(N1—C5)	BD*(N3—N4)	86.15	LP(N2)	BD*(N1—C5)	38.66
BD(N2—C6)	BD*(N1—C5)	79.24	LP(N2)	BD*(N4—C6)	42.26
BD(N2—C6)	BD*(N3—N4)	86.15	LP(N3)	BD*(N1—C5)	42.26
BD(N3—N4)	BD*(N1—C5)	102.76	LP(N3)	BD*(N4—C6)	38.70
BD(N3—N4)	BD*(N2—C6)	102.76	LP(N4)	BD*(N2—C6)	42.26
LP(N1)	BD*(N2—C6)	38.66	LP(N4)	BD*(N3—C5)	38.70

3.2.2 均四嗪的热分解机理

用在冗余内坐标中冻结变量的方法,将均四嗪环上 C1—N2 键逐渐拉长(步长为 0.01 nm),计算 C1—N2 键断裂的最小能量途径,然后对所得最小能量途径中的能量最高点进行 TS 优化,得到的过渡态中 C4—N3 和 N5—N6 键同时也显著增长,反应物、过渡态和产物的几何构型如图 1 所示。通过频率分析,过渡态满足有且仅有一个虚频(-675 cm^{-1}),根据虚频对应的振动方向可判断为协同的三键断裂(如图 1TS 所示)。从过渡态出发进行内禀反应坐标(IRC)分析,反向、正向分别对应反应物均四嗪及产物 N_2 和 HCN。因此,均四嗪分子的热分解机理为协同的三键断裂,生成 1 个 N_2 和 2 个 HCN。这与 Sharmila V 等人得出的均三嗪的热分解机理类似^[27,28]。

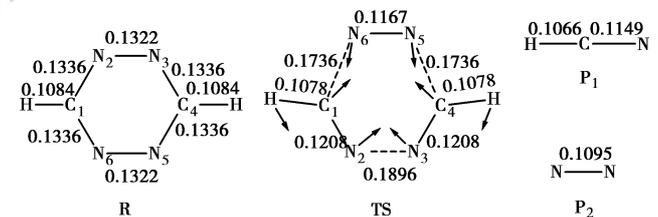


图 1 B3LYP/6-311G(d,p)水平下反应物、产物和过渡态的优化结构(箭头表示过渡态的虚振动模式)

Fig. 1 Optimized structures of the reactant, the products and the transition state (bond length in nm, arrow directs imaginary vibration mode of the transition state)

为得到比较可靠的反应能垒,研究中采用了多种方法来计算反应物、过渡态和产物的能量,结果见表 3。在所用方法中 CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)具有最高的计算水平,其次是 G3B3,两者得到的正向反应能垒和反

表 3 反应物、产物和过渡态在不同计算水平下的能量及反应能垒(含零点校正能)

Table 3 The energy of the reactant, the products and the transition state and the calculated energy barriers (with ZPE) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

	energy				energy barrier	
	R	TS	HCN	N ₂	forward	reverse
B3LYP/6-311G(d,p)	-778039.84	-777879.66	-245315.01	-287624.43	160.18	374.78
CCSD(T)/6-311G(d,p)	-776111.74	-775956.12	-244705.65	-286980.20	155.62	435.38
B3LYP/6-311+G(2df,2p)	-778111.12	-777941.59	-245334.48	-287650.63	169.52	378.01
G3MP2B3	-776556.89	-776392.87	-244834.85	-287127.75	164.02	404.58
G3B3	-777280.10	-777112.90	-245074.10	-287371.47	167.20	406.78
CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)	-776566.83	-776398.22	-244838.22	-287132.44	168.61	410.66

向反应能垒都非常接近,分别相差 1.41, 3.98 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 正向反应能垒与文献报道值 $166.1 \pm 0.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5] 也非常接近。此外,综合考虑正向反应能垒和反向反应能垒,与 CCSD(T)/6-311+G(2df,2p) 偏差较小的是 G3MP2B3, 分别相差 4.59, 6.08 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, G3MP2B3 是一种较准确而又便宜的方法,可用于更大的四嗪衍生物分子的能垒计算。

均四嗪的分解途径及其在 B3LYP/6-311G(d,p)、G3MP2B3、G3B3 和 CCSD(T)/6-311G+(2df,2p) 计算水平下得到的反应能垒值如图 2 所示。可以看出,由于生成了稳定分子 N₂ 和 HCN,该反应的反应焓高达 200 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上,为明显的放热反应。

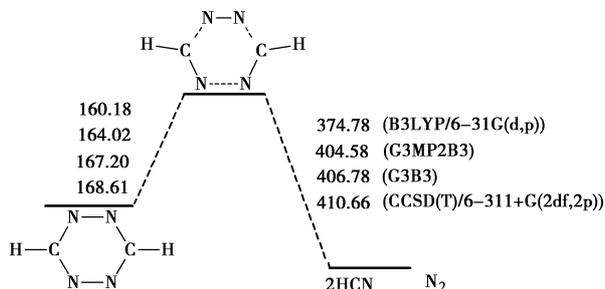


图 2 四嗪分子的热分解反应途径及能垒(已经过零点能校正)

Fig. 2 The reaction channel and energy barriers of the thermal decomposition of *s*-tetrazine (corrected by the zero-point energies, in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

3.3 热分解反应速率常数计算

均四嗪分子发生协同的三键断裂同时生成三个分子,其逆反应无论从熵的角度考虑还是能量的角度考虑,反应可能性都很小,所以只需计算正向反应速率常数。采用微正则变分过渡态理论(μVT)分别在 B3LYP/6-311G(d,p)、G3MP2B3//B3LYP/6-311G(d,p)、G3B3//B3LYP/6-311G(d,p)和 CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p)水平下计算得到的均四嗪的热分解反应速率常数如图 3 所示。从图中可以看出, G3B3//B3LYP/6-311G(d,p)和 CCSD(T)/6-311+G(2df,

2p)//B3LYP/6-311G(d,p)这两种较高水平下的计算值非常一致, B3LYP 的计算结果偏大,而 G3MP2B3 的计算值介于它们之间,得到了比较满意的结果。

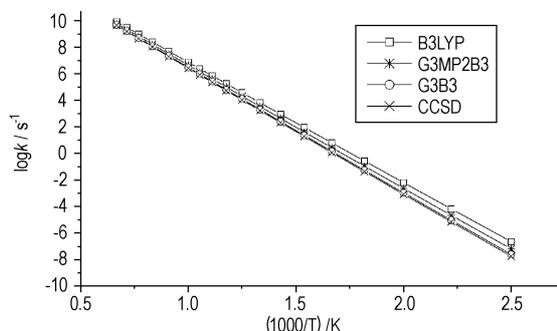


图 3 不同理论水平下均四嗪热分解反应速率常数的计算结果

Fig. 3 Rate constants of the thermal decomposition reaction for *s*-tetrazine at different levels

4 结论

用从头算分子动力学方法模拟出了均四嗪的热分解反应途径,即环上两个 C—N 键断裂,分解出 1 个 N₂ 分子;另外一个 N—N 键发生断裂,生成 2 个 HCN 分子。密度泛函理论证明以上三个键断裂是同时进行的,因此进一步明确了得出均四嗪的热分解机理:协同的三键断裂。此机理与文献报道的四嗪的光分解机理相似。

参考文献:

- [1] Albert W L, Ralph G C, Bryant L W. Controlling Undesirable Plant Growth[P]. US 3155488, 1964.
- [2] Pilgrim K H G, Skiles R D. Tetrazine Herbicides[P]. US 3860 589, 1975.
- [3] 周茂, 蔡志彬, 杨忠愚, 胡惟孝. 四嗪衍生物的合成及其抗癌性能研究(I) *N,N'*-二苯基-3,6-二甲基-1,4-二氢-1,2,4,5-四嗪-1,4-二甲酰胺[J]. 浙江工业大学学报, 1999: 128. ZHOU Mao, CAI Zhi-bin, YANG Zhong-yu. Studies on the synthesis of tetrazines and their antitumor activities (I) The *N,N'*-diphenyl-3,6-dimethyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dicarbamide [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 1999:128.
- [4] Seuseria G, Schaefer H F. Concerted Unimolecular Triple Dissociation of *s*-Tetrazine: Transition-State Structural Optimizations Using Configuration Interaction and Coupled Cluster Methods[J]. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5552 - 5554.

- [5] Windisch V L, Smith III A B, Hochstrasser R M. Unimolecular Photodissociation of *s*-Tetrazine and Derivatives[J]. *J Phys Chem*, 1988, 92: 5366 – 5370.
- [6] Zhao X, Miller W, Hints E J, et al. Concerted Triple Dissociation —the Photochemistry of *s*-Tetrazine[J]. *J Chem Phys*, 1989, 90: 5527 – 5535.
- [7] R M Hochstrasser, D S King. Isotopically selective photochemistry in molecular crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 4760 – 4762.
- [8] A C Scheiner, G E Scuseria, H F Schaefer III. Mechanism of the photodissociation of *s*-tetrazine: a unimolecular triple dissociation[J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 8160 – 8162.
- [9] A C Scheiner, H F Schaefer III. The electronic spectrum of *s*-tetrazine: Structures and Vibrational frequencies of the ground and excited electronic states[J]. *J Chem Phys*, 1987, 87(6): 3539 – 3555.
- [10] Xiaosong Li, Smriti Anand, J M Millamy, et al. An ab initio direct classical trajectory study of *s*-tetrazine photodissociation [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 2554 – 2559.
- [11] D E Chavez, M A Hiskey, R D Gilardi. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A Novel High-Nitrogen Energetic Material[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, 39: 1791 – 1793.
- [12] Stefan Löbbecke, Achim Pfeil, Horst H Krause. Thermoanalytical Screening of Nitrogen-Rich Substances [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24: 168 – 175.
- [13] M B Talawar, R Sivabalan, N Senthilkumar, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, A113: 11 – 25.
- [14] Zhang Jun. A Kinetics and mechanism study of the thermal decomposition of energetic materials[D]. Dissertation Abstracts International, Volume: 61 – 10, Section B: 5288.
- [15] Jochen Kerth, Stefan Löbbecke. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT- A new promising nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 111 – 118.
- [16] 岳守体, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成及其性能[J]. *含能材料*, 2004, 12(3): 155 – 157.
YUE Shou-ti, YANG Shi-qing. Synthesis and Properties of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 155 – 157.
- [17] David E Chavez, Michael A Hiskey, Darren L Naud. Tetrazine Explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 209 – 215.
- [18] Wai-Leung Yim, Zhi-feng Liu. Application of Ab Initio Molecular Dynamics for A Priori Elucidation of the Mechanism in Unimolecular Decomposition: The Case of 5-Nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO)[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2243 – 2250.
- [19] Jing Wang, Jiande Gu, Anmin Tian. The mechanisms of the thermal decomposition of 5-nitro-1-hydrogen-tetrazole: ab initio MD and quantum chemistry studies[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 351: 459 – 468.
- [20] XIONG Ying, SHU Yuan-jie, ZHOU Ge, et al. The Mechanisms of Thermal Decomposition of Simple Hydronitrogen Compounds [A]. *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceeding of IX seminar*[C], Pardubice, Czech Republic, April 19 – 21, 2006.
- [21] G Kresse, J Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558.
- [22] G Kresse, J Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49: 14251.
- [23] G Kresse, J Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Comput Mat Sci*, 1996, 6: 15.
- [24] G Kresse, J Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169.
- [25] M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, et al. Gaussian 98, Revision D. 3 [M]. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [26] Zhang S, Truong T N. Vklab. version 1.0 ed [CP]. University of Utah, 2001.
- [27] Sharmila V Pai, Cary F Chabalowski, Betsy M Rice. Ab Initio study of reactions of sym-triazine [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 5681 – 5689.
- [28] Sharmila V Pai, Cary F Chabalowski, Betsy M Rice. Comparative Study of Nonlocal Density Functional Theory and ab Initio Methods: The Potential Energy Surface of sym-Triazine Reactions [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 15368 – 15382.

Thermal Decomposition Mechanism of *s*-Tetrazine by *ab* Initio Molecular Dynamics and Density Functional Theory

XIONG Ying¹, SHU Yuan-jie¹, ZHOU Ge², WANG Xin-feng¹, TIAN An-ming²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: By combining the *ab* initio molecular dynamics (AIMD) method and density functional theory (DFT), the thermal decomposition mechanism of *s*-tetrazine was studied. The dissociation channel was first simulated in a number of trajectories using the VASP package based on *ab* initio MD method, then further examined by Gaussian 98 at the B3LYP/6-311G(d,p) level to locate the minimum points and the transition structure. The high accuracy single point calculations were performed by B3LYP/6-311 + G(2df,2p), G3MP2B3, G3B3, CCSD(T)/6-311G(d,p), CCSD(T)/6-311 + G(2df,2p) and the rate constants were calculated by the microcanonical variational transition state theory (μ VT). The studies suggest that *s*-tetrazine undergo concerted triple dissociation to form one N₂ and two HCN.

Key words: physical chemistry; *s*-tetrazine; density functional theory (DFT); *ab* initio molecular dynamics (AIMD); thermal decomposition