

文章编号: 1006-9941(2008)02-0180-05

4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮的分子结构和晶体能带结构的理论研究

严彪¹, 马海霞¹, 宋纪蓉^{1,2}

(1. 西北大学化工学院/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069;

2. 故宫博物院文保科技部, 北京 100009)

摘要: 应用阿姆斯特丹(ADF)的密度泛函理论(DFT)方法对 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)进行了几何优化和频率计算,通过变换基组和相对论效应,对所得结果进行了比较。提供了计算所得的几何构型参数、原子间 Mayer 键级、原子净电荷和前沿轨道能量及组成。比较发现在 ADF 程序中基组对计算结果影响较大,采用 TZP 基组与实验相符最好。运用晶体场理论计算了 ATO 的晶体能带结构和态密度,其性质接近绝缘体。

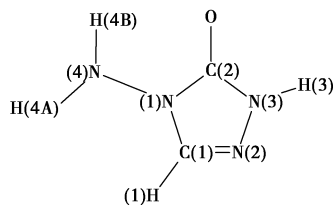
关键词: 物理化学; 密度泛函; 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO); 晶体能带结构

中图分类号: TJ55; O641.12⁺2

文献标识码: A

1 引言

4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO,分子结构见 Scheme 1)是一种含氮杂环化合物,具有含氮量高,结构致密等特点,是制备高能炸药的中间体。ATO 的合成、性质、热分解及配合物的合成等报道较多^[1-7],但是应用 ADF^[8-10]的 DFT 方法计算 ATO 性质尚未见报道。



Scheme 1

ADF 是 Kohn-Sham 近似下的密度泛函理论,它可以用来计算多原子体系的结构和分子光谱,也可以用于有机化学、无机化学、药物化学、固体表面吸附和晶体能带的计算研究。在具体的计算中,应用 ADF 程序可以进行单点计算、几何优化、寻找过渡态、计算力常数和热力学特性、追逐反应路径、研究电子构型、描述分子光谱、通过比较离子的激发态和基态而获得激发能。本文通过改变参数进行计算,将计算值与实验值相比较,找出最佳设置。这个设置也可为以后的计算

做指导,达到理论指导实验的目的。此外,运用晶体物理场理论对 ATO 的晶体能带结构和态密度进行了研究,以便从固体性质方面更深入地了解该类化合物。

2 计算方法

2.1 ATO 气象计算

ATO 的初始坐标选用实验值^[6]。应用 ADF2005.01 程序包的 DFT 方法,局域密度近似采用 VWN 函数^[11],广义梯度近似中的交换部分选用由 Zhang-Yang 建议的修正形式的 PBE 交换校正(revPBE_{ex})^[12],对于关联部分,选用 Perdew-Burke-Ernzerhof 提出的关联校正(PBE_c)^[13]。在计算时改变基组和相对论效应,一共进行了 6 个计算分别为:(I) 基组选用内层双分裂,价层三分裂,并用一个极化函数进行扩展(TZP);(II) 进行零级正则近似(ZORA)^[14-18]相对论效应,选用 TZP 基组;(III) 在(I)的基础上进行冻芯近似;(IV) 在(I)的基础上再加一个极化函数(TZ2P);(V) 在(II)的基础上再加一个极化函数;(VI) 应用与(II)相同的相对论效应,基组选用内层三分裂,价层四分裂,并用四个极化函数进行扩展(QZ4P)。

振动分析表明所得的优化几何均对应势能面上的能量极小点(无虚振动频率)。计算中所有收敛精度均取程序限定的缺省值。

2.2 晶体场能带结构和态密度的计算

运用晶体场理论对 ATO 固体进行了计算,在计算时使用范德比尔特所提出的超-赝势平面波函数^[19]和一种弥散平面波函数。用带共轭梯度(CG)方法确定体系自洽基态,使得与平面波系数有关的系统总能量达到最小。用 BFGS^[20]方法得到松弛结构并且通过混合密度方案去得到电子波函数。GGA 选用 PBE^[13]并

收稿日期: 2007-08-07; 修回日期: 2007-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20603026),陕西省自然科学基金资助项目(2005B15)

作者简介: 严彪(1981-),男,硕士,从事含能材料的合成及性质研究。

通讯联系人: 宋纪蓉(1958-),女,教授,博导,从事功能材料的合成及应用研究。e-mail: songji@nwu.edu.cn

且平面波能量切断值取为 300.0 eV。在倒易空间 K 点取值为 $1 \times 5 \times 4$ 的情况下按照 Monkist-Pack 规则在布里渊区进行取样。在几何收敛标准方面,总能量设为 2.0×10^{-5} eV,残余应力设为 0.05 eV/Å,原子位移设为 0.002 Å,残余体应力设为 0.1 GPa。全部计算均在 IBM Think Centre 9213 微机上完成。

3 计算结果与讨论

3.1 分子几何

表 1 给出不同设置计算所得优化结果(键长、键角),由理论计算的键长和键角与实验值很接近(键长最大偏差 0.004 nm,键角最大 2.3°)。I、II、III 的精

度一致,说明对于 ATO,在基组一定时,考虑 ZORA 相对论效应和冻芯近似对结果无影响。I 和 IV 的比较显然 IV 更接近实验值,在此选择大的基组有利于精度的提高。II、V、VI 的比较显示,V 的精度最好,可见对于 ATO 分子,精度并不随基组增大而增大。

通常,孤立的 C、N 之间的单、双键键长分别为 0.1471,0.1273 nm^[21],N、N 之间的单、双键键长分别为 0.1460,0.1234 nm。从 V 所提供的键长值都介于单、双键键长之间,按照价键理论 N(2)—C(1) 和 O—C(2) 为双键,其它键为单键,N(2)—N(3) 和 N(1)—C(1) 与 N(2)—C(1) 形成 $p-\pi$ 超共轭使键长发生改变,N(3)—C(2) 和 N(1)—C(2) 也与 O—C(2) 键形成 $p-\pi$ 超共轭。

表 1 ATO 原子间键长和键角

Table 1 Bond lengths and bond angles of ATO

	bond	experiment	I	II	III	IV	V	VI	VII
bond lengths/nm	O—C(2)	0.1224	0.1231	0.1231	0.1230	0.1227	0.1227	0.1227	0.1237
	N(1)—C(1)	0.1357	0.1377	0.1376	0.1377	0.1378	0.1377	0.1379	0.1357
	N(1)—C(2)	0.1381	0.1421	0.1421	0.1420	0.1420	0.1420	0.1421	0.1393
	N(1)—N(4)	0.1402	0.1408	0.1408	0.1409	0.1404	0.1404	0.1405	0.1391
	N(2)—C(1)	0.1300	0.1310	0.1310	0.1310	0.1307	0.1307	0.1309	0.1305
	N(2)—N(3)	0.1387	0.1388	0.1388	0.1388	0.1386	0.1386	0.1387	0.1382
	N(3)—C(2)	0.1360	0.1384	0.1384	0.1383	0.1385	0.1384	0.1386	0.1358
	bond angles/(°)	C(1)—N(1)—C(2)	109.3	108.8	108.8	108.7	108.7	108.7	108.8
C(1)—N(1)—N(4)		124.7	125.7	125.6	125.9	125.2	125.2	124.9	125.8
C(2)—N(1)—N(4)		125.9	125.5	125.5	125.4	126.1	126.1	126.3	125.5
C(1)—N(2)—N(3)		104.5	103.7	103.7	103.6	103.7	103.7	103.7	105.0
C(2)—N(3)—N(2)		112.4	114.6	114.6	114.6	114.7	114.7	114.8	112.3
N(2)—C(1)—N(1)		111.1	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2	111.1
O—C(2)—N(3)		129.7	131.7	131.7	131.7	131.2	131.2	131.2	130.5
O—C(2)—N(1)		127.7	127.6	127.7	127.6	128.2	128.1	128.3	126.5
N(3)—C(2)—N(1)		102.6	100.7	100.7	100.8	100.6	100.6	100.6	103.0

3.2 Mayer 键级

表 2 给出 ATO 分子原子间 Mayer 键级^[22],Mayer 键级由密度和重叠矩阵计算所得,它非常直观描述原子间的成键形式。I、II、III 比较可看出,相对论效应的影响不大,但冻芯却有显著影响,冻芯几乎全部使 Mayer 键级变小,这在重原子与重原子间更显著。II、V、VI 比较显示 V 更能体现出五元环上的共轭效应使环上单键 Mayer 键级更趋集中,而 VI 则由于基组过大而更加分散。从 V 所显示的数值看,N(1)—N(4) 的原子间 Mayer 键级最小,在热分解时相对较容易发生断裂,这与标题分子快速热分解过程是一致的^[5]。环上的 N(1)—C(2) 和 N(3)—C(2) 的 Mayer 键级值要较 N(1)—C(1) 小,这在快速热分解中容易生成碳氧化物,与实验一致^[5]。

表 2 原子间 Mayer 键级

Table 2 Atom-atom Mayer bond orders

bond	I	II	III	IV	V	VI
O—C(2)	1.7369	1.7338	1.6841	1.7486	1.7450	1.9191
N(1)—C(1)	1.1707	1.1724	1.1455	1.1583	1.1597	1.3325
N(1)—C(2)	1.0915	1.0922	1.0855	1.0819	1.0826	1.1688
N(1)—N(4)	0.9668	0.9667	0.9282	0.9547	0.9551	1.0570
N(2)—C(1)	1.7128	1.7139	1.7008	1.7192	1.7208	1.6477
N(2)—N(3)	1.1006	1.1029	1.0770	1.1008	1.1028	1.1704
N(3)—C(2)	1.1417	1.1441	1.1235	1.1263	1.1285	1.2228
N(3)—H(3)	1.1163	1.1154	1.1139	1.1331	1.1324	1.0958
N(4)—H(4A)	1.0778	1.0770	1.0725	1.0984	1.0977	0.9557
N(4)—H(4B)	1.0774	1.0772	1.0719	1.0975	1.0969	0.9680
C(1)—H(1)	1.0079	1.0072	1.0285	1.0119	1.0112	0.9214

3.3 前沿轨道能量及组成

表 3 列出了计算后所得的 ATO 分子前沿轨道能量和轨道主要成分百分比(全部原子 p 层轨道)。由表可知各种设置的计算结果几乎一致,差异性不明显,只在基组的选择上有微小差异。最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之差与体系的稳定性有关,所有计算值的能级差都大于 4.6 eV,表明标题化合物稳定性较好。O 和 N(2)在 HOMO 中占据百分比最大,证明它们易给出电子而形成配位原子,与报道相符合^[2-3]。前沿轨道中环上原子所占比重最大,同时也说明反应活性在环上。

3.4 原子净电荷

各原子净电荷列于表 4。由表 4 可知相对论效应影响不大,冻芯有一定影响,基组对原子净电荷值的影响依然显著。VI 中 C(1)和 C(2)得到电子,N(1)和 N(3)带有较多的正电荷,这显然与实际不符。实验结果表明 O、N(2)、N(4)为配位原子^[2-3],IV 和 V 中 N(4)净负电荷太低,很难成为配位原子,因此在计算原子净

电荷时选择 TZP 基组,并进行冻芯近似更合理一些。

3.5 能带结构及态密度分析

晶体优化后的晶胞参数($a = 2.0637$ nm, $b = 0.3872$ nm, $c = 0.5180$ nm)与实验值($a = 2.0633$ nm, $b = 0.3746$ nm, $c = 0.5152$ nm^[6])十分接近。计算的键长和键角见表 1 VII,与实验值比较,其值十分接近。

图 2 显示了 ATO 的部分能带结构。价带顶(最高占据晶体轨道 HOCO)和导带底(最低未占据晶体轨道 LUCO)都很平坦。ATO 的 HOCO 与 LUCO 之差为 4.66 eV,显示它是一种能隙较宽的绝缘体。比较可知 ATO 的能隙和气相分子计算中前沿轨道能级差值相差不大,晶体场理论和分子轨道理论在这一点上是相通的。

为获得固体 ATO 键性质的更多信息,计算了它的总态密度(TDOS)、局域态密度(PDOS)和角动量(s, p)投影态密度,计算结果在图 3 中显示。从图中可看到价带顶主要由 O- p ,和环 N- p 贡献,而导带底则由 C- p 和环 N- p 贡献。

表 3 化合物的前沿轨道能量及轨道主要成分所占百分比

Table 3 Some frontier orbital energy data and the main atomic orbital percentage in HOMO and LUMO

	frontier orbital energy and $\Delta E_{L-H}/\text{eV}$			main atomic orbital percentage in HOMO and LUMO/%			
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE_{L-H}^*	HOMO		LUMO	
I	-5.620	-0.939	4.681	O :30.71 N(2):19.70	N(1):12.01 N(3):18.97	N(1):5.83 N(3):7.10	N(2):30.69 C(1):48.70
II	-5.612	-0.931	4.681	O :30.72 N(2):19.73	N(1):12.04 N(3):18.93	N(1):5.84 N(3):7.10	N(2):30.68 C(1):48.70
III	-5.617	-0.937	4.680	O :30.65 N(2):19.67	N(1):12.02 N(3):18.99	N(1):5.85 N(3):7.10	N(2):30.70 C(1):48.71
IV	-5.635	-0.937	4.698	O :30.31 N(2):19.59	N(1):11.99 N(3):19.22	N(1):5.70 N(3):7.01	N(2):30.60 C(1):48.67
V	-5.628	-0.930	4.698	O :30.28 N(2):19.63	N(1):12.00 N(3):19.20	N(1):5.71 N(3):7.03	N(2):30.61 C(1):48.66
VI	-5.582	-0.907	4.675	O :30.07 N(2):19.25	N(1):11.36 N(3):18.34	N(1):3.82 N(3):7.17	N(2):30.20 C(1):49.34

Note: $\Delta E_{L-H} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

表 4 原子净电荷

Table 4 Atomic charges of the title compounds e

atom	I	II	III	IV	V	VI
O	-0.5789	-0.5794	-0.6252	-0.5935	-0.5943	-0.454
N(1)	-0.0843	-0.0846	-0.0474	-0.1061	-0.1074	0.8562
N(2)	-0.2639	-0.2621	-0.2682	-0.2545	-0.2523	-0.4702
N(3)	0.0718	0.0728	0.0615	0.0898	0.091	0.5922
N(4)	-0.1414	-0.1402	-0.2156	-0.0266	-0.0241	-0.7937
C(1)	0.4192	0.4180	0.3771	0.4354	0.4337	-0.1468
C(2)	0.5706	0.5702	0.6064	0.5906	0.5911	-0.1535
H(1)	-0.1086	-0.1095	-0.0722	-0.1261	-0.1267	0.1014
H(3)	-0.0154	-0.0162	0.0078	-0.0405	-0.0421	-0.1949
H(4A)	0.0648	0.0657	0.0871	0.0157	0.0157	0.3352
H(4B)	0.066	0.0653	0.0886	0.0156	0.0152	0.3281

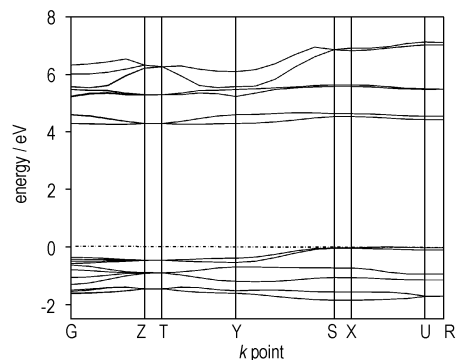


图 2 ATO 的能带结构

Fig. 2 Energy band structure of ATO

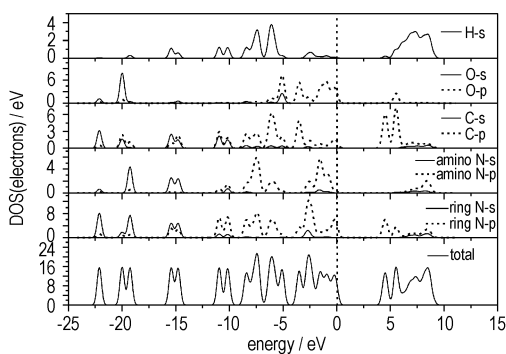


图3 ATO的总态密度和部分态密度(垂直虚线为费米能级)

Fig. 3 Total and partial density of states (DOS) of ATO
(The Fermi energy is shown as a dashed vertical line)

4 结 论

(1) 运用 ADF 软件计算 ATO 的性质, 基组的变化对计算值的影响最大, 冻芯的变化次之, 相对论效应几乎没有影响。

(2) ATO 晶体的能隙为 4.66 eV, 显示其性质接近绝缘体。

参考文献:

- [1] 李加荣. 唑类含能化合物的特征[J]. 火炸药学报, 1998, 21(1): 56-57.
LI Jia-rong. Properties of azoles energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(1): 56-57.
- [2] 张建国, 张同来, 张志刚. $\{[Ag(ATO)_2]ClO_4\}_n$ 的制备和分子结构[J]. 化学学报, 2000, 58(5): 533-537.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang. Preparation and molecular structure of $\{[Ag(ATO)_2]ClO_4\}_n$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(5): 533-537.
- [3] 张建国, 张同来. $[Mn(ATO)_2(H_2O)_4](PA)_2$ 的制备、结构表征和热分解机理研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1563-1566.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai. Preparation, structural characterization and thermal decomposition mechanism of $[Mn(ATO)_2(H_2O)_4](PA)_2$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(12): 1563-1566.
- [4] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 90-93.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [5] 张建国, 张同来. 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮的制备和快速热分解过程研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(2): 19-21.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai. Preparation and the flash pyrolysis of 4-amino-1, 2, 4-triazol-5-one (ATO)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001, 24(2): 19-21.
- [6] 马海霞. 三唑酮及其盐的合成、结构、热分解机理非等温热分解反

应动力学及理论研究[D]. 西安: 西北大学, 2004.

MA Hai-Xia. Synthesis, structure, thermal decomposition mechanism, non-isothermal kinetics and theoretical study of triadimefon and salt [D]. Xi'an: Northwest University, 2004.

- [7] 任莹辉, 宋纪蓉, 黄洁, 等. 4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮银配合物的制备与表征[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2005, 35(3): 313-315.
REN Ying-hui, SONG Ji-rong, HUANG Jie, et al. Preparation and characterization of 4-amino-1, 2, 4-triazol-5-one silver complex [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2005, 35(3): 313-315.
- [8] Velde G T, Bickelhaupt F M, Gisbergen S J, et al. Chemistry with ADF [J]. *J Comput Chem*, 2001, 22: 931-967.
- [9] Guerra C F, Snijders J G, Velde G T, et al. Towards an order-N DFT method[J]. *Theor Chem Acc*, 1998, 99(6): 391-403.
- [10] Baerends E J, Autschbach J, Carallo L, et al. ADF2005.01 [CP]. Amsterdam, The Netherlands: SCM and Theoretical Chemistry groups of the Vrije Universiteit, 2006.
- [11] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1980, 58: 1200-1211.
- [12] ZHANG Ying-kai, YANG Wei-tao. Comment on generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80: 890-890.
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77: 3865-3868.
- [14] Lenthe E V, Ehlers A E, Baerends E J. Geometry optimization in the zero order regular approximation for relativistic effects[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110: 8943-8953.
- [15] Lenthe E V, Baerends E J, Snijders J G. Relativistic regular two-component Hamiltonians[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 99: 4597-4610.
- [16] Lenthe E V, Baerends E J, Snijders J G. Relativistic total energy using regular approximations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(11): 9783-9792.
- [17] Lenthe E V, Snijders J G, Baerends E J. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 105(15): 6505-6516.
- [18] Lenthe E V, Leeuwen R V, Baerends E J, et al. Relativistic regular two-component Hamiltonians [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1996, 57(3): 281-293.
- [19] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Physical Review B*, 1990, 41: 7892-7895.
- [20] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wavefunction optimization [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 9768-9774.
- [21] Mayer I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory [J]. *Chemical Physics Letters*, 1983, 97(3): 270-274.
- [22] Marlin D H, Victor W L, Robert L K, et al. Molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1979, 8(3): 619-722.

Theoretical Study on Molecular Structure and Crystal Band Structure of 4-Amino-1,2,4-triazol-5-one

YAN Biao¹, MA Hai-xia¹, SONG Ji-rong^{1,2}

- (1. *College of Chemical Engineering/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;*
2. *Conservation Technology Department, the Palace Museum, Beijing 100009, China)*

Abstract: The density-functional theory (DFT) method of the Amsterdam density functional (ADF) was used to calculate the geometry and frequency of 4-amino-1,2,4-triazol-5-one (ATO). The calculated results were compared through varying basis sets and relativity effect. The geometry, Mayer bond orders, net charges of atoms, frontier orbital energy and the main atomic orbital percentage were calculated. Results indicate that the basis sets in ADF program have a great influence on the calculation. Results obtained by the basis set of TZP are good conformity with the experimental. The crystal field theory was used to calculate the energy band structure and density of state (DOS) on ATO. The properties of ATO are similar to insulators.

Key words: physical chemistry; density functional theory (DFT); 4-amino-1,2,4-triazol-5-one (ATO); crystal band structure

(上接 179 页)

Pattern Recognition for Images of Explosion Fireball of Condensed Explosives Based on Fisher Criterion

YI Jian-kun¹, WU Teng-fang², PENG Jian-xiong³, ZHAI Guo-feng²

- (1. *Artillery Academy of PLA, Hefei 230031, China;*
2. *Engineering Institute of Engineer Corps PLA University of Sci. & Tech., Nanjing 210007, China;*
3. *Preparatory Office for Navy Unit of PLA, Beijing 100841, China)*

Abstract: To investigate the feasibility of discriminating explosive type with RGB image of fireball of explosion, the curves of time vs area with intensive light on the images were obtained on the basis of a lot of photographs of explosion of condensed explosive with small dosage (30 g) by the high speed photography, and multi-dimension eigenvector space to describe firelight of explosion of condensed explosives was built by using feature parameters of configurations of curves of area vs time. And finally the linear three-type pattern recognition with optimal eigenvector was made by applying three-type Bayes's decision rule and generalized fisher criterion. The test data of TNT, RDX, HMX were discriminated. Results show that the inaccuracy is 10.07% of pattern recognition built by the training set, while it is 17.48% of pattern recognition with using Jackknifing method in the total sample sets.

Key words: explosion mechanics; light of explosion; Fisher criterion; pattern recognition

读者·作者·编者

2008 年钝感弹药学术研讨会召开

由中国工程物理研究院化工材料研究所、北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室联合主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办的 2008 年钝感弹药学术研讨会于 2008 年 3 月 29 日~4 月 1 日在海南省三亚市召开。来自北京理工大学、南京理工大学、国防科技大学、湖南大学、航天四院、航天六院、二炮军代室、甘肃 805 厂以及中国工程物理研究院各研究所的六十余位领导、专家、学者出席了大会,他们就有关钝感弹药技术及研究中产生的新材料、新工艺和新思想进行了深入的学术交流。此次会议的召开,对推动钝感弹药研究领域的交流与合作,促进钝感弹药的研究发展,将起到积极作用。

《含能材料》编辑部供稿