

文章编号:1006-9941(2019)05-0357-06

二元含能富氮化合物 PN_3 的理论研究

高斯萌¹,刘映岐¹,康志红¹,刘楠楠²,谷 笛¹,王宝辉¹

(1. 东北石油大学, 黑龙江 大庆 163318; 2. 哈尔滨商业大学, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 为寻找高能量和动力学性能优异的潜在含能分子,采用量子化学方法在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-31+G(d,p) 水平下构建了磷原子掺杂的富氮化合物 PN_3 的单重态与三重态势能面,共确认了 13 种异构体和 21 个与之相关联的过渡态。对比这些异构体的总能量发现,三态链状异构体 ${}^3\text{PNNN}(\text{C}_s)$ 是热力学最稳定的结构,四面体形异构体 ${}^1\text{PN}_3(\text{C}_{3v})$ 的解离能垒为 $231.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,为了进一步验证异构体的动力学稳定性,在 B3LYP/6-31+G(d) 水平下对 ${}^3\text{PNNN}(\text{C}_s)$ 和 ${}^1\text{PN}_3(\text{C}_{3v})$ 结构进行了波恩-奥本海默分子动力学(BOMD)模拟,结果表明两个异构体在 35 ps 内均未发生解离和异构化等变化,具有较好的动力学稳定性。

关键词: 富氮化合物;含能分子;稳定性;理论研究

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018124

1 引言

全氮类物质具有高密度、高生成焓、超高能量及爆轰产物无污染等优点,因此有希望作为新一代超高能含能材料应用于炸药、发射药和推进剂等领域。在过去三十年中,人们对全氮物质的结构和性质进行了广泛的探索^[1],由于氮原子上具有较多孤对电子,降低了这类分子的稳定性,迄今实验上仅合成或探测到少数几种全氮分子或离子, $\text{N}_3^{-[2]}$, $\text{N}_3^{[3]}$, $\text{N}_4^{[4]}$, $\text{N}_5^{+[5]}$ 和 $\text{N}_5^{-[6-7]}$ 。

相比之下,富氮化合物由于结构中的杂原子能够减少相邻氮孤对电子的排斥作用,通常具有比全氮分子更好的稳定性,有利于实验的制备。国内外学者已经成功制备了许多高能量富氮化合物,包括杂环类(噁类、唑类等)^[8-9]以及叠氮类化合物,如 $\text{C}(\text{N}_3)_3^{+[10]}$ 和

$\text{M}(\text{N}_3)_6^{2-}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 离子^[11], 以及中性的 $\text{M}(\text{N}_3)_4$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}$)^[12-13] 和 $\text{M}(\text{N}_3)_3$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) 等^[14-17]。通过引入碳原子,人们合成了一系列包含 $\text{N}_7^{[18]}$, $\text{N}_8^{[19]}$, $\text{N}_{10}^{[20]}$ 和 $\text{N}_{11}^{[21]}$ 链状结构的富氮化合物。理论研究也证实了当纯的 N_{12} 和 N_{18} 笼上的六个氮原子替换成六个磷原子后,笼状富氮分子具有比全氮结构更好的稳定性^[22]。越来越多的研究开始关注富氮分子作为含能结构单元的可能性^[23-25]。在掺杂原子的选择上,从金属原子向 C, O, B 等非金属原子过渡。在实验探测到 N_3O^+ 的基础上^[26],李前树等^[27]研究了 $[\text{N}_3\text{X}]^+$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 体系中的三种异构体的结构和稳定性,结果显示四面体结构的决速反应能垒均大于 $104.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,具有较好的动力学稳定性。丁益宏等^[28]研究了与 N_4 等电子体的 CN_3^- 的势能面,结果表明碳原子掺杂的四面体型富氮分子 CN_3^- 具有良好的动力学稳定性。

含杂原子的四面体结构,分解途径需要同时断裂若干键,通常伴随着较高能垒,已有的关于富氮化合物的研究很少有关注四面体结构展开。为探究与氮同族的磷原子作为杂原子形成的二元富氮化合物 PN_3 是否同样具有稳定的四面体结构,本研究在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-31+G(d,p) 水平下研究了 PN_3 化合物的单重态和三重态势能面,通过理论计算探究 PN_3 体系异构体的动力学稳定性,并对稳定异构

收稿日期: 2018-05-10; 修回日期: 2018-10-17

网络出版日期: 2018-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(21606042),黑龙江省自然科学基金(QC2015012),东北石油大学青年基金(2013NQ132),东北石油大学培育基金(2017PYQZL-08)

作者简介: 高斯萌(1985-),女,副教授,主要从事含能材料分子设计及理论计算研究。e-mail: gaosimeng2006@126.com

通信联系人: 谷笛(1983-),女,副教授,主要从事纳米材料研究。e-mail: Amy.g2002@163.com

引用本文: 高斯萌,刘映岐,康志红等.二元含能富氮化合物 PN_3 的理论研究[J].含能材料,2019,27(5):357-362.GAO Si-meng, LIU Ying-qi, KANG Zhi-hong, et al. Theoretical Investigations on a Binary Energetic Nitrogen-rich Compound PN_3 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(5):357-362.

体进行波恩-奥本海默分子动力学计算,以期更深层次了解此类体系的行成及转化过程。

2 计算方法

通过全局反应路径搜索程序 GRRM(Global Reaction Route Mapping)^[29],采用密度泛函 M06-2X/6-31+G(d,p)^[30]方法,对 PN₃ 分子的单重态和三重态势能面上的全部极小点的几何构型进行了全优化计算,经振动频率分析确定了异构体及异构体间异构化反应和解离反应的过渡态,通过内禀反应坐标分析,确认了异构体、分解产物和过渡态的相关性。

为获得更精确的能量,在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-31+G(d,p)^[31]水平下,计算了异构体和过渡态的单元能。使用 B3LYP/6-31G(d)方法^[32-33]对部分异构体进行了波恩-奥本海默分子动力学(Born-Oppenheimer molecular dynamics, BOMD)^[34]计算。所有计算均使用 Gaussian09 程序^[35]完成。

为了简化表述,本研究用数字代表异构体序号,DC 代表解离产物(PN+N₂),符号“TSm/n”表示连接异构体 m 和异构体 n 的过渡态,异构体、过渡态和解离产物左上角数字“1”和“3”代表自旋多重度(即单重态和三重态)。

3 结果与讨论

3.1 结构和能量

如图 1 所示,PN₃ 异构体包含链状、三元环、四元环、四面体等形式。异构体¹是具有 C_{3v} 对称性的四面体形异构体,其中 P 原子和 N 原子之间的键长(1.761 Å),比典型的 P—N 单键键长(1.766 Å)略短, N—N 键长(1.452 Å)比典型的 N—N 单键键长(1.466 Å)稍短,说明 P—N 和 N—N 原子之间能够形成较强的单键,因此该异构体的总能量较低,相对能量为 63.46 kJ·mol⁻¹(见表 1),表明异构体¹具有较好的热力学稳定性。

异构体⁷是由 P 原子位于端位形成的链状平面结构,其键长和 Wiberg 键序(WBI)分别为 $R_{P(1)-N(2),N(2)-B(3),B(3)-N(4)} = 1.701, 1.230, 1.131$, $WBI_{P(1)-N(2),N(2)-B(3),B(3)-N(4)} = 0.845, 1.470, 2.370$ Å, P 原子与 N₃ 分子以 P—N 单键连接。由表 1 中的总能量信息可知,该异构体为 PN₃ 分子能量最低的异构体。

异构体²,³¹¹和³¹³是三元环状异构体,从表 1 中

的能量信息可知,四个异构体的相对能量分别为 193.60, 274.84 kJ·mol⁻¹和 285.68 kJ·mol⁻¹,由于三元环结构具有较大的环张力,导致异构体总能量较高。异构体³²是由 N—N 和 P—N 组成的络合物, P(1)与 N(2)和 N(3)原子之间的成键较弱,均接近于单键,该异构体的总能量比基态高 80.87 kJ·mol⁻¹。

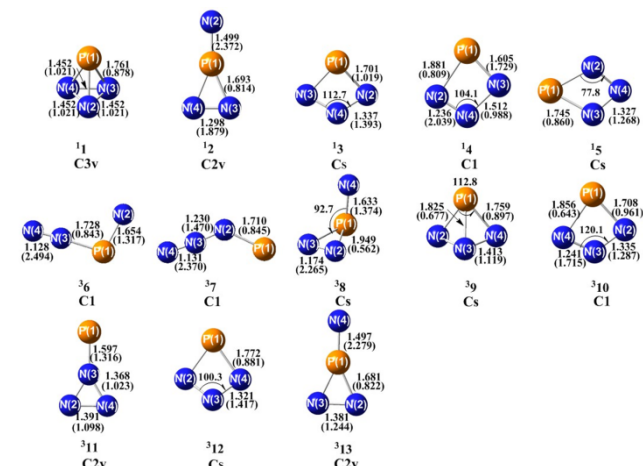


图 1 PN₃ 异构体的几何构型和对称性

Fig.1 Geometries and symmetry of PN₃ isomers

表 1 PN₃ 异构体的总能量和相对能量

Table 1 The total energy and relative energy of PN₃ isomers

isomers	CCSD(T)// M06+ZPVE /a.u.	RE /kJ·mol ⁻¹	CCSD(T)// M06+GFE /a.u.	RE /kJ·mol ⁻¹
¹ 1	-504.7729	63.46	-504.7986	68.69
¹ 2	-504.7234	193.60	-504.7500	196.44
¹ 3	-504.7490	126.41	-504.7751	130.68
¹ 4	-504.7556	108.96	-504.7818	112.93
¹ 5	-504.7169	210.59	-504.7429	215.19
³ 6	-504.9109	39.64	-504.9500	38.22
³ 7	-504.7820	0.00	-504.8103	0.00
³ 8	-504.7971	80.87	-504.8248	80.33
³ 9	-504.7663	217.16	-504.7942	218.71
³ 10	-504.7144	159.44	-504.7415	160.65
³ 11	-504.7364	274.84	-504.7636	275.30
³ 12	-504.6925	151.57	-504.7200	153.12
³ 13	-504.7394	285.68	-504.7665	285.60
¹ DC	-504.6883	-298.95	-504.7161	-328.84
³ DC	-504.7723	65.17	-504.8126	32.06

Note: RE represents the relative energy of PN₃ isomers to ³1 (³PNNN). ZPVE and GFE represent the energy with inclusion of ZPVE correction and with Gibbs free energy correction separately.

异构体³,⁴,⁵,³¹⁰和³¹²均为平面四元环结构,总能量分别为 126.41, 108.96, 210.59, 159.44 kJ·mol⁻¹和 151.57 kJ·mol⁻¹,其中由 PN 与 NN 形成的四元环异

构体¹4,在热力学上具有相对较低的总能量。异构体³9是由P原子同时与三个N原子成键形成的双环结构,P(1)与N(3)之间形成较弱的单键,总能量比基态结构高217.16 kJ·mol⁻¹。

综上所述,P原子掺杂的富氮化合物中,直链形异构体热力学上能量最低,三元环状结构能量较高。

3.2 异构体的稳定性分析

3.2.1 单重态异构体的稳定性

图2a是单重态PN₃分子异构化和解离过程的势能面图,其中过渡态的几何构型见图3。

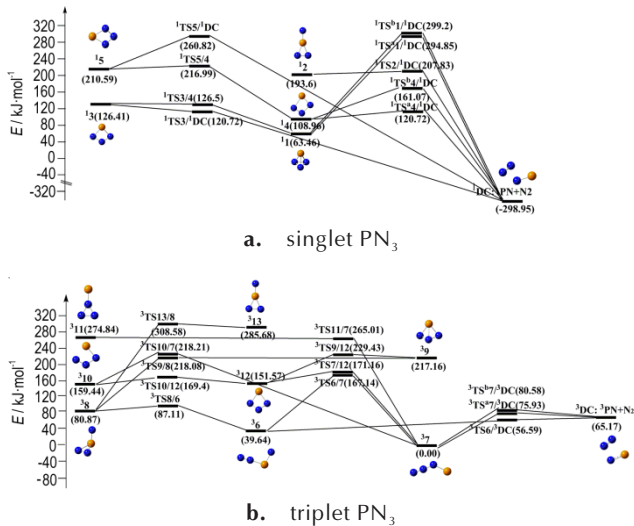
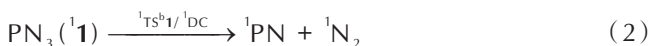


图2 PN₃分子的势能面图

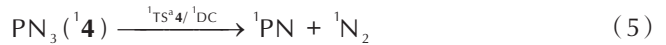
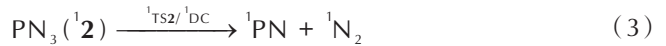
Fig.2 Potential energy profile of PN₃

由图2a异构体之间的连接关系可知,四面体形异构体¹1的解离有两种反应式(1)和(2),解离产物均为¹PN和¹N₂。反应式(1)异构体¹1同时断裂P—N单键和N—N单键,需要克服的能垒为231.39 kJ·mol⁻¹。反应式(2)需要同时断裂两个P—N单键,需要克服的能垒为235.75 kJ·mol⁻¹,因此异构体¹1的解离反应主要为反应式(1),该反应过程需要经过较高的反应能垒,表明异构体¹1具有很好的解离稳定性。

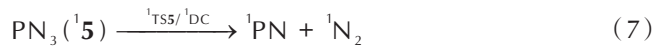


三元环状异构体¹2通过反应式(3)易分解生成¹PN和¹N₂,分解能垒为14.23 kJ·mol⁻¹,反应较容易发生,因此该异构体的动力学稳定性较差。四元环结构¹3和¹4可以通过反应式(4)发生异构化反应,转化过程仅需要经过0.08 kJ·mol⁻¹的能垒,表明异构体¹3和¹4较容易进行相互转化,且异构体¹4通过反应式(5)分解生成产物¹PN和¹N₂的过程仅需吸收49.23 kJ·mol⁻¹的能

量,因此异构体¹3和¹4在动力学上均不稳定。



异构体¹5可以通过反应式(6)与异构体¹4进行相互转化,也可以通过反应式(7)发生分解,其中反应式(6)仅需要经过6.40 kJ·mol⁻¹的能垒,因此是异构体¹5的主要反应途径。综上所述,异构体¹2、¹3、¹4和¹5动力学不稳定。



3.2.2 三重态异构体的稳定性

图2b是PN₃分子中三重态异构体的势能面。异构体³7(PNNN)的解离方式见反应式(8)和(9),均分解为产物³PN和¹N₂,与NNNN→³N₂+¹N₂的放热解离过程不同,异构体³7的解离反应从热力学上是吸热过程,反应需要吸收65.17 kJ·mol⁻¹的能量,结果表明,异构体³7具有较好的热力学稳定性。



异构体³6(NPNN)通过反应式(10)进行解离,由图3和表2可知断开P—N单键的解离过程仅需16.95 kJ·mol⁻¹的能量。三元环异构体³8可以通过三种方式进行转化,见反应式(11),(12)和(13),异构化能垒分别为6.24,137.21 kJ·mol⁻¹和227.71 kJ·mol⁻¹,其中通过P—N单键断裂开环转化到异构体³6的反应式(11)为反应的主要途径。

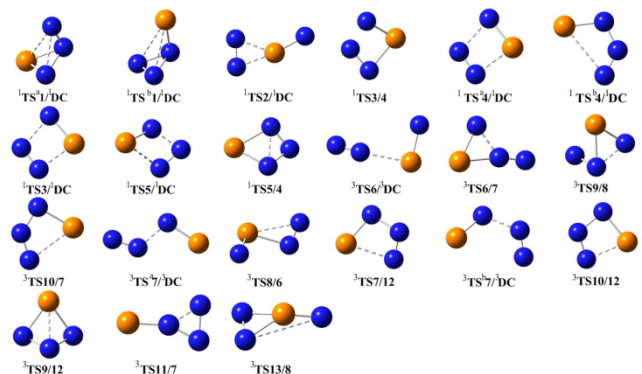


图3 M06-2X/6-31+G(d,p)水平下过渡态的几何结构

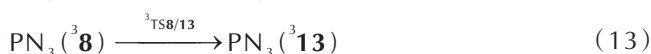
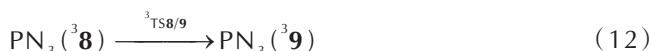
Fig.3 Geometries of transition states optimized by M06-2X/6-31+G(d,p)

表2 PN_3 分子过渡态的总能量及它们与异构体 ${}^3\mathbf{1}$ (${}^3\text{PNNN}$)的相对能量。

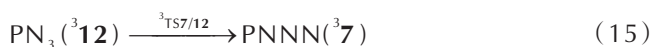
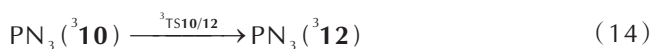
Table 2 The total energy and relative energy of PN_3 transition states to ${}^3\mathbf{1}$ (${}^3\text{PNNN}$)

TSs	CCSD(T)// M06+ZPVE /a.u.	RE /kJ·mol ⁻¹	CCSD(T)// M06+GFE /a.u.	RE /kJ·mol ⁻¹
${}^1\text{TS}^{\circ}\mathbf{0}/\text{DC}$	-504.6848	294.85	-504.7113	298.16
${}^1\text{TS}^{\flat}\mathbf{0}/\text{DC}$	-504.6832	299.20	-504.7094	303.22
${}^1\text{TS}\mathbf{1}/\text{DC}$	-504.7180	207.83	-504.7451	209.29
${}^1\text{TS}\mathbf{2}/\mathbf{3}$	-504.7489	126.50	-504.7748	131.27
${}^1\text{TS}^{\circ}\mathbf{3}/\text{DC}$	-504.7511	120.72	-504.7772	125.03
${}^1\text{TS}^{\flat}\mathbf{3}/\text{DC}$	-504.7358	161.07	-504.7620	164.96
${}^1\text{TS}\mathbf{2}/\text{DC}$	-504.7511	120.72	-504.7772	125.03
${}^1\text{TS}\mathbf{4}/\text{DC}$	-504.6978	260.82	-504.7240	264.80
${}^1\text{TS}\mathbf{4}/\mathbf{3}$	-504.7145	216.99	-504.7404	221.64
${}^3\text{TS}\mathbf{0}/\text{DC}$	-504.7756	56.59	-504.8053	51.28
${}^3\text{TS}\mathbf{0}/\mathbf{1}$	-504.7335	167.14	-504.7609	167.77
${}^3\text{TS}\mathbf{3}/\mathbf{2}$	-504.7141	218.08	-504.7411	219.76
${}^3\text{TS}\mathbf{4}/\mathbf{1}$	-504.7140	218.21	-504.7414	219.13
${}^3\text{TS}^{\circ}\mathbf{1}/\text{DC}$	-504.7682	75.93	-504.7968	73.46
${}^3\text{TS}\mathbf{2}/\mathbf{0}$	-504.7639	87.11	-504.7920	86.06
${}^3\text{TS}\mathbf{1}/\mathbf{6}$	-504.7319	171.16	-504.7591	172.46
${}^3\text{TS}^{\flat}\mathbf{1}/\text{DC}$	-504.7664	80.58	-504.7949	78.44
${}^3\text{TS}\mathbf{4}/\mathbf{6}$	-504.7326	169.40	-504.7597	170.95
${}^3\text{TS}\mathbf{3}/\mathbf{6}$	-504.7098	229.43	-504.7368	231.02
${}^3\text{TS}\mathbf{5}/\mathbf{1}$	-504.6962	265.01	-504.7237	265.68
${}^3\text{TS}\mathbf{7}/\mathbf{2}$	-504.6796	308.58	-504.7077	307.62

Note: RE represents the relative energy of PN_3 isomers to ${}^3\mathbf{1}$ (${}^3\text{PNNN}$). ZPVE and GFE represent the energy with inclusion of ZPVE correction and with Gibbs free energy correction separately.



双环异构体 ${}^3\mathbf{9}$ 向 ${}^3\mathbf{8}$ 转化的过程可通过反应式(12)的逆过程进行,反应仅需要经过 $0.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒,因此异构体 ${}^3\mathbf{9}$ 极其不稳定。四元环异构体 ${}^3\mathbf{10}$ 可以通过反应式(14)经过 $9.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒转化到异构体 ${}^3\mathbf{12}$ 。异构体 ${}^3\mathbf{12}$ 有多种异构化途径,其中转化为链状结构的反应式(15)经过的能垒最低,约为 $17.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结果表明,异构体 ${}^3\mathbf{10}$ 和 ${}^3\mathbf{12}$ 极易发生异构化反应,动力学上不能稳定地存在,实验检测困难。



综上所述,异构体 ${}^1\mathbf{1}$ 和异构体 ${}^3\mathbf{7}$ 是 PN_3 分子中最

稳定的两个异构体,有望于实验获得。

3.3 分子动力学模拟(BOMD)

在B3LYP/6-31G(d)水平下通过波恩-奥本海默分子动力学(BOMD)方法,研究了异构体 ${}^1\mathbf{1}$ 和 ${}^3\mathbf{7}$ 的动力学稳定性,图4和图5分别是300 K下异构体 ${}^1\mathbf{1}$ 和 ${}^3\mathbf{7}$ 的能量随时间变化的轨迹,可以看出异构体 ${}^1\mathbf{1}$ 的结构变化较小,在35 ps范围内未发生分解和异构化等变化,其能量变化范围在 $35.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之内,初始构型可以保持35 ps。链状异构体 ${}^3\mathbf{7}$ 在模拟过程中,结构也未发生分解或异构化等变化,其能量随时间的变化范围在 $24.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之内。这两个异构体均可以保持最初的构型至少35 ps,足够光谱上的检测。因此,四面体形异构体 ${}^1\mathbf{1}$ 和链状异构体 ${}^3\mathbf{7}$ 均具有优异的动力学稳定性。

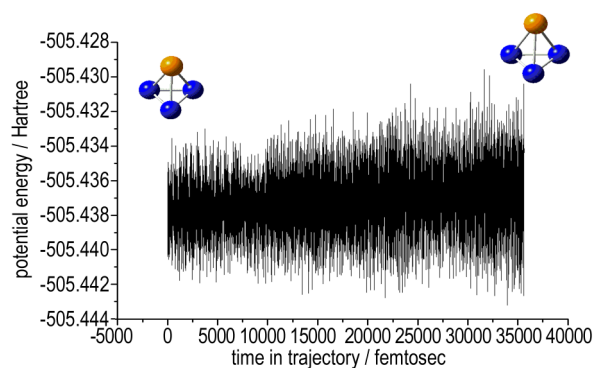


图4 ${}^1\text{PN}_3(\text{C}_{3v})$ 异构体的分子动力学模拟轨迹

Fig.4 BOMD simulation of ${}^1\text{PN}_3(\text{C}_{3v})$

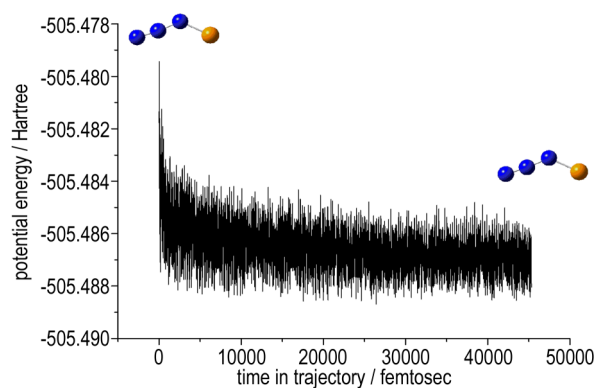


图5 ${}^3\text{PNNN}(\text{C}_s)$ 异构体的分子动力学模拟轨迹

Fig.5 BOMD simulation of ${}^3\text{PNNN}(\text{C}_s)$

4 结论

在 M06-2X / 6-31 + G (d, p), CCSD (T)/ aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-31+G(d,p)水平下,研究了二元富氮化合物 PN_3 的结构和稳定性,构建了 PN_3 的

单重态和三重态势能面,并对异构体¹1和³7进行了波恩-奥本海默分子动力学(BOMD)计算。结果表明:

(1)PN₃分子的基态为链状的三重态异构体³7(³PNNN, C_s),该异构体分解过程为吸热反应,需要吸收的能量为65.17 kJ·mol⁻¹,具有较好的热力学稳定性。

(2)四面体形异构体¹1(¹PN₃, C_{3v})的决速能垒为231.39 kJ·mol⁻¹,具有较好的动力学稳定性。

(3)在B3LYP/6-31G(d)水平下通过波恩-奥本海默分子动力学方法,研究了300 K温度下,异构体¹1和³7的动力学轨迹,结果表明两个异构体在35 ps内均未发生解离和异构化等变化,具有优异的动力学稳定性。

参考文献:

- [1] Samartzis P C, Wodtke A M. All-nitrogen chemistry: how far are we from N₆₀?[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2006, 25(4): 527-552.
- [2] Curtius T. Ueber Stickstoff was serstoffsäure azoimid N₃H[J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1890, 23(2):3023-3033.
- [3] Hansen N, Wodtke A M. Velocity map ion imaging of chlorine-azidephotolysis: Evidence for photolytic production of cyclic-N₃[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(49): 10608-10614.
- [4] Cacase F, Petris G, Troiani A. Experimental detection of tetranitrogen[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 480-481.
- [5] Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. N₅⁺: A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(13): 2004-2009.
- [6] ZHANG Chong, SUN Cheng-guo, HU Bing-cheng, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl[J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [7] Christe K O. Polynitrogen chemistry enters the ring [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 351.
- [8] 王宏社,杜志明,韩志跃.含氧富氮含能化合物的合成研究进展[J].含能材料,2018,26(8):708-719.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming, HAN Zhi-yue. Progress of study on the synthesis of nitrogen-rich energetic compounds containing oxygen [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 708-719.
- [9] 张英豪,杜志明,韩志跃,等.无氢富氮含能化合物的研究进展[J].含能材料,2015,23(5):496-503.
ZHANG Ying-hao, DU Zhi-ming, HAN Zhi-yue, et al. Review on nitrogen-rich compounds without hydrogen [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 496-503.
- [10] Petrie M A, Sheehy J A, Boatz J A, et al. Novel high-energy density materials. synthesis and characterization of triazidocarbenium dinitramide, -perchlorate, and -tetrafluoroborate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(38):8802-8808.
- [11] Filippou A C, Portius P, Neumann D U, et al. The hexaazido-silicate (IV) ion: synthesis, properties, and molecular structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(42): 12396-12397.
- [12] Banert K, Joo Y H, Rüffer T, et al. The exciting chemistry of tetraazidomethane [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46(7): 1168-1171.
- [13] Portius P, Filippou A C, Schnakenburg G, et al. Neutral lewis base adducts of silicon tetraazide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(43): 8013-8016.
- [14] Al-Jihadl A, LIU Bing, Linnen C J, et al. Generation of NNBN via photolysis of B(N₃)₃ in low-temperature argon matrices: IR spectra and ab initio calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(31): 6220-6226.
- [15] LIU Feng-yi, ZENG Xing-rong, ZHANG Jing, et al. A simple method to generate B(N₃)₃ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 419(1-3): 213-216.
- [16] Haiges R, Boatz J, Vij A, et al. Polyazidechemistry: preparation and characterization of Te(N₃)₄ and [P(C₆H₅)₄]₂[Te(N₃)₆] and evidence for [N(CH₃)₄][Te(N₃)₅][J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 42(47): 5847-5851.
- [17] Haiges R, Boatz J A, Williams J M, et al. Preparation and characterization of the binary group 13 azides M(N₃)₃ and M(N₃)₃·CH₃CN(M=Ga, In, Tl), [Ga(N₃)₅]²⁻, and [M(N₃)₆]³⁻(M=In, Tl)[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(38): 8890-8995.
- [18] YU Tao, LIU Ying-zhe, Haiges R, et al. 4-Oxo- or 1-oxo-N₇O⁺? A computational and experimental study[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(54): 28377-28389.
- [19] LI Yu-chuan, QI Cai, LI Sheng-hua, et al. 1, 1'-Azobis-1, 2, 3-triazole: a high-nitrogen compound with stable N₈ structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172-12173.
- [20] Klapötke T M, Piercey D G. 1, 1'-Azobis(tetrazole): a highly energetic nitrogen-rich compound with a N₁₀ chain [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 2732-2734.
- [21] Tang Y, Yang H, Wu B, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N₁₁ energetic salt [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(18): 4875-4877.
- [22] Strout D L. Stabilization of cylindrical N₁₂ and N₁₈ by phosphorus substitution [J]. *Journal of Chemical Theory Computation*, 2005, 1(4): 561-565.
- [23] LIANG Yan-hong, LI Nan. Chain or ring: which one is favorable in nitrogen-rich molecules N₆XH_m, N₈XH_m, and N₁₀XH_m (X=B, Al, Ga, m=1 and X=C, Si, Ge, m=2)? [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(1): 248-259.
- [24] Tsyshkevsky R, Pagoria P F, ZHANG Mao-xi, et al. Comprehensive end-to-end design of novel high energy density materials: I. Synthesis and characterization of oxadiazolebased heterocycles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39):1-26.
- [25] YU Tao, LIU Ying-zhe, LAI Wei-peng. Exploration for the stabilities of CHN₇ and CN₇⁻: a theoretical study on the formation and dissociation mechanisms [J]. *Chemical Physics*, 2018, 502(6): 27-32.
- [26] Engelke, R, Blais N.C, Sander, R. K. Mass spectroscopic observation of [N₃O]⁺ [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(28): 5611-5614.

- [27] LI Qian-shu, CHENG Li-ping. Theoretical study of $[\text{N}_3\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) systems [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(29): 5561–5565.
- [28] GAO Si-meng, DING Yi-hong. Theoretical study of nitrogen-rich CN_3^- anion and related salts $\text{M}^+[\text{CN}_3]^-$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(31): 11764–11776.
- [29] Maeda S, Ohno K, Morokuma K. Systematic exploration of the mechanism of chemical reactions: the global reaction route mapping (GRRM) strategy using the ADDF and AFIR methods [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(11): 3683–3701.
- [30] Hohenstein E G, Chill S T, Sherrill C D. Assessment of the performance of the M05-2X and M06-2X exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules [J]. *Journal of Chemical Theory Computation*, 2008, 4(12): 1996–2000.
- [31] Brinck T, Rahm M. Theoretical design of green energetic materials: predicting stability, detection, synthesis and performance [M]. John Wiley Sons: Green Energetic Materials, 2014: 15–44.
- [32] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [33] LEE C, YANG Wei-tao, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–289.
- [34] Thompson D L. Modern methods for multidimensional dynamics computations in chemistry [M]. Singapore World Scientific, 1998: 143–147.
- [35] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian09, Revision D.01 [CP]. Gaussian, Inc, Wallingford C T, 2009.

Theoretical Investigations on a Binary Energetic Nitrogen-rich Compound PN_3

GAO Si-meng¹, LIU Ying-qi¹, KANG Zhi-hong¹, LIU Nan-nan², GU Di¹, WANG Bao-hui¹

(1. Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Harbin University of Commerce, Harbin 150000, China)

Abstract: To explore promising energetic molecular species with huge energy release and significant kinetic stability, the singlet and triplet potential energy surface of nitrogen-rich compound PN_3 were constructed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-31+G(d,p) level. The computations performed identified 13 isomers and 21 transition states. The ground state isomer was the chain-like triplet PNNN(C_s). The kinetic stability of PN_3 was further evaluated by studying the dissociation, isomerization as well as the Born-Oppenheimer molecular dynamic (BOMD) simulations at the B3LYP/6-31+G(d) level. The results indicated that the chain-like triplet PNNN(C_s) and the tetrahedral-like singlet PN_3 (C_{3v}) are both kinetically stable.

Key words: nitrogen-rich compound; energetic molecules; stability; theoretical investigation

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018124

(责编:高毅)