

潜在高能密度材料 N_8 的分子设计和爆炸性质

王晓琳¹,高媛²,姜维¹,赵晓雷³

(1. 北京理工大学 化学学院,北京 100081 ;2. 北京农业职业学院,北京 102442 ;
3. 河南理工大学 物理化学学院,河南 焦作 454000)

摘 要 : 设计了 20 种新颖的不同类型结构的 N_8 分子 ,分别采用三种高精度的量子化学计算方法优化并从中筛选出 6 种可稳定存在的分子构型 ,对其结构、电子及爆炸等性质进行了可靠的理论预测 ,给出结构参数、能量、密度、生成热及爆速和爆压等决定高能材料热稳定性和爆轰性能的重要信息。结果表明 , N_8 分子双五元环结构的张力最小、能量最低且 HOMO - LUMO 能级差最大 ,故热稳定性最好 ,且它与立方结构分别具有最小和最大的生成热。6 种 N_8 分子的爆速和爆压的理论预测值均大于爆轰性能优越的黑索金和奥克托今 ,可以作为潜在的优秀环保型高能材料候选目标。

关 键 词 : 高能密度材料 ;量子化学 ;热稳定性 ;分子轨道 ;爆速爆压

中图分类号 : TJ 55 ;O 641. 12 文献标志码 : A 文章编号 : 1005 - 3026(2016)06 - 0824 - 04

Molecular Design and Explosive Properties of N_8 Isomers as Potential High Energy Density Materials

WANG Xiao-lin¹,GAO Yuan²,JIANG Wei¹,ZHAO Xiao-lei³

(1. School of Chemistry ,Beijing Institute of Technology ,Beijing 100081 ,China ;2. Beijing Vocational College of Agriculture ,Beijing 102442 ,China ;3. School of Physics and Chemistry ,Henan Polytechnic University ,Jiaozuo 454000 ,China. Corresponding author :WANG Xiao-lin ,E-mail : wangxl614@ bit. edu. cn)

Abstract : Twenty novel N_8 molecular structures with different shapes of ring , cage , ladder and etc are designed. Three high-precision quantum chemistry methods are used to optimize these structures and six thermodynamic stable molecular configurations have been screened out from them. Then the reliable theoretical predictions of their structural , electronic and explosive properties are performed to obtain the optimal structural parameters , energy , density , heat of formation and detonation velocity and pressure. The results show that a planar double five-membered cyclic structure has the most thermal stability among the six N_8 isomers because it has the lowest molecular tension , the minimum total energy and the maximum HOMO-LUMO energy gap. Moreover , the double five-membered cyclic and cubic structures possess the minimum and maximum heat of formation , respectively. It is also found that the theoretical values of detonation velocity and pressure of these six N_8 molecules are greater than those of the hexogen and octogen , which are well-known explosives. Therefore , the six N_8 molecules can be considered as potential excellent pollution-free candidates for high energetic materials.

Key words : high energy density materials ; quantum chemistry ; thermal stability ; molecular orbital ; detonation velocity and pressure

高能密度材料(HEDM)作为武器系统、民用爆破、喷涂加工等领域的能源材料 ,其性能的改进将对一个国家的军事、生产和生活产生重大影

响 ,所以兼具高能、低耗、安全和环保特性的高能量密度化合物的设计与合成已成为各国争先研究的焦点。全氮化合物是一种仅靠自身分解即可产

生高能、无毒无污染的超高能量密度物质,其能量来源于分子键能。 $N-N$ 的键能是 159.8 kJ/mol , $N=N$ 的键能是 418.0 kJ/mol , $N \equiv N$ 的键能是 954.0 kJ/mol ,全氮化合物完全分解成 N_2 时,由于键接方式改变释放出的能量是现有炸药的几倍,甚至几十倍,且最终产物是环境友好的 N_2 。

1891 年, Curtius 和 Radenhausen 发现了单质 N_2 之外的全氮物质 N_3^- 离子^[1]。之后,国内外学者对各种全氮分子设计、研究、预测的步伐从未停歇^[2-10]。Christe 等成功合成了蕴含巨大爆炸能量的链状结构 N_5^+ ,并通过理论计算预测其稳定性^[2-3]。Cacace 等通过电子轰击氮气得到了亚稳态的 N_4^{+} ^[4]。根据已合成的 N_3^- 和 N_5^+ , 科研工作者预测今后最可能合成的物质是 N_8 , 并进行了相关研究^[5-10],例如 Hirshberg 等报道了理论预测的不同压力下 N_8 晶体的存在形式^[7]。本文拟从分子设计的角度出发,采用高精度的量子化学计算方法预测不同 N_8 分子的结构、热稳定性和爆轰性能,筛选出 6 种优秀的高能材料候选分子。

1 计算方法

本文采用 Gaussian 09 程序包^[11]中的三种量子化学计算方法 B3LYP, MP2 和 CCSD 结合 $6-31G^*$ 和 $6-311++G^*$ 基组对 20 种设计新颖的 N_8 分子进行优化和振动频率分析,对筛选出的 6 种稳定构型进行了性质预测,包括 Wiberg 键级、分子轨道、分子静电势、能量和密度、生成热以及爆速和爆压等。

生成热、爆速和爆压是衡量高能材料爆轰性能的重要参数。生成热可通过原子化能方法^[12]分两步求得,首先计算分子在 0 K 时的生成热:

$$\Delta_f H^\ominus(M, 0 \text{ K}) = \sum_{\text{atoms}} x_{\Delta_f} H^\ominus(X, 0 \text{ K}) - \left[\sum_{\text{atoms}} x \varepsilon_0(X) - \varepsilon_0(M) - \varepsilon_{\text{ZPE}}(M) \right].$$

其次计算分子在 298.15 K 时的生成热:

$$\Delta_f H^\ominus(M, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\ominus(M, 0 \text{ K}) + (H_M^\ominus(298.15 \text{ K}) - H_M^\ominus(0 \text{ K})) - \sum_{\text{atoms}} x (H_X^\ominus(298.15 \text{ K}) - H_X^\ominus(0 \text{ K})).$$

其中 M 表示分子; X 表示组成分子 M 的每一种元素; x 表示分子 M 中元素 X 的原子个数; $\varepsilon_0(M)$ 表示分子的总能量; $x\varepsilon_0(X)$ 表示元素 X 的总能量; $\varepsilon_{\text{ZPE}}(M)$ 表示分子的零点能; $\Delta_f H^\ominus(M, 0 \text{ K})$ 和 $\Delta_f H^\ominus(M, 298.15 \text{ K})$ 分别表示分子在 0 K 和 298.15 K 的标准生成焓; $H_M^\ominus(298.15 \text{ K}) - H_M^\ominus(0 \text{ K})$ 表示分子的焓的热校正; $H_X^\ominus(298.15 \text{ K}) -$

$H_X^\ominus(0 \text{ K})$ 表示原子的焓的热校正^[13]。

爆速和爆压可根据修正氮当量公式^[14-15]求得

$$D = (690 + 1160\rho_0) \sum N^w,$$

$$P = 11.06 \times (\rho_0 \sum N^w)^2 - 8.40,$$

$$\sum N^w = \frac{100}{M} \left(\sum P_i N_{P_i} + \sum B_k N_{B_k} + \sum G_j N_{G_j} \right).$$

其中 D 为炸药的爆速 (m/s); P 为炸药的爆压 (GPa); ρ_0 为装药密度 (g/cm^3); $\sum N^w$ 为炸药的修正氮当量; P_i 为每克炸药爆轰时所形成第 i 种产物的摩尔数; N_{P_i} 为第 i 种产物的修正氮当量系数; B_k 为第 k 种化学键在分子中出现的次数; N_{B_k} 为第 k 种化学键的修正氮当量系数; G_j 为第 j 种基团在分子中出现的次数; N_{G_j} 为第 j 种基团的修正氮当量系数。

2 结果与讨论

2.1 几何结构

利用三种方法 B3LYP, MP2 和 CCSD 优化均可得到图 1 所示的 6 种稳定的 N_8 同分异构体,并通过频率分析确认它们是 N_8 势能面上的极小值点(以 B3LYP 数据为例进行结果讨论,其他方法可得到相同结论)。其中,结构 1 为平面双五元环, D_{2h} 点群, Wiberg 键级分析表明 N_2-N_5 最弱 (1.0638), 为单键, N_1-N_3 , N_3-N_4 , N_6-N_7 和 N_6-N_8 四键相等且最强 (1.4798), 介于单键和双键之间,表明分子中存在共轭 π 键。结构 2 是 C_{2h} 点群的梯状结构, N_4-N_7 和 N_5-N_6 键级相等 (1.8733) 且接近于双键,其余皆为单键。 $N_2-N_1-N_5$ 和 $N_3-N_8-N_7$ 的角度分别是 84.59° 和 84.65° , 远远小于 N 原子 sp^3 等性杂化角度 107.3° , 表明分子内部存在较大张力。结构 3 和 4 是 C_{2v} 点群的笼状结构,各键的键级值均接近 1, 为单键氮化物。结构 5 近似于链状, C_{2v} 点群, N_1-N_4 , N_2-N_4 , N_6-N_7 和 N_7-N_8 四键相等且最弱 (0.8401), N_1-N_2 和 N_6-N_8 为双键。结构 6 为 C_3 点群的单键立方结构,分子张力较大。通过上述对分子化学键强度的分析可以预测爆炸反应发生的最可能途径。

2.2 热力学性质

表 1 和图 2 给出了 6 种 N_8 分子在 B3LYP/6-311++G** 计算水平下得到的能量、前线轨道及静电势。前线轨道的能级差 ε 为分子的最低

空轨道 LUMO 和最高占据轨道 HOMO 的能量之差 ε 越大,电子越难转移和跃迁,分子越稳定.因此,经过对比发现结构 1 的能量最低且 ε 最大,表明其发生电子转移和跃迁比较困难,相对热稳定性最高.

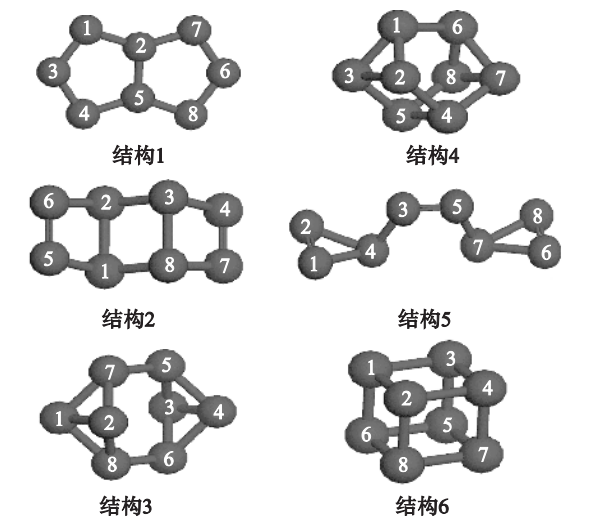


图 1 B3LYP/6-31G* 计算水平下优化得到的 6 种 N₈ 分子结构

Fig. 1 Optimized molecular structures of six N₈ isomers at B3LYP/6-31G* level

表 1 分子总能量(E)、前线轨道能量(E_{HOMO} , E_{LUMO})及差值 ε ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$)
Table 1 Total energies , frontier orbital energies and gaps of six N₈ isomers kJ/mol

结构	$E \times 10^{-6}$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ε
1	-1.149 6	-877.468 4	-274.942 4	602.552 3
2	-1.149 1	-846.487 5	-379.174 7	467.339 0
3	-1.148 8	-832.861 1	-306.290 8	526.675 3
4	-1.148 9	-868.541 7	-288.673 7	579.973 0
5	-1.149 3	-760.371 1	-339.345 9	421.130 2
6	-1.148 6	-816.793 1	-327.951 2	488.868 1

分子中与核距离不等的空间各点处的静电势是不同的.分子静电势图(图 2)可以清晰直观地描述出分子中电子的空间排布情况,蓝色和红色分别代表正电性和负电性.通过对分子中电子富集和缺失区域的观察,能够预测分子的活性位点.位点附近的电子密度越大,负电性越高,更容易发生化学反应.

表 2 给出了 6 种 N₈ 分子在 B3LYP/6-31G* 计算水平下得到的生成热,数值大小顺序为 结构 1 < 5 < 2 < 4 < 3 < 6.结合图 1 中各分子结构,发现含有共轭键的分子的生成热较小,不含共轭键且张力较大的分子的生成热较大.例如,结构 1 的双五元环中存在较强的离域 π 键,分子结构稳定、张力较小,生成热最小;立方烷结构 6 完

全由单键构成且存在很大张力,从而导致分子不稳定,生成热最大.

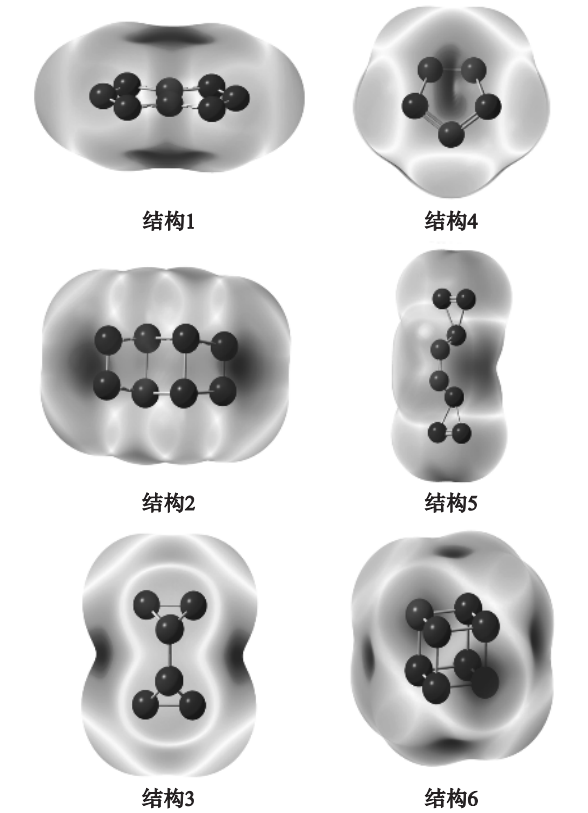


图 2 B3LYP/6-311++G** 水平下 6 种 N₈ 分子的静电势图

Fig. 2 Contour plots of molecular electrostatic potentials of six N₈ isomers at B3LYP/6-311++G** level

表 2 分子零点校正能(ZPE)、焓校正(H_T)和气相生成热(HOF)
Table 2 Calculated zero point energies , thermal correction and gas-phase heat of formation of six N₈ isomers kJ/mol

结构	ZPE	H_T	HOF(0 K)	HOF(298.15 K)
1	99.012 9	111.197 8	-1239.431 5	-1262.057 4
2	89.789 5	105.949 4	-781.263 4	-799.914 3
3	79.080 1	95.654 8	-524.001 2	-542.237 3
4	86.581 1	100.992 5	-630.459 9	-650.859 5
5	74.519 6	97.043 7	-945.493 7	-957.780 4
6	90.015 3	103.717 8	-334.461 1	-355.569 5

2.3 密度和爆速爆压

表 3 列出了采用修正氮当量公式在 B3LYP/6-311++G** 计算水平下^[10]得到的 6 种 N₈ 分子的密度和爆速爆压,并与黑索金(RDX)和奥克托今(HMX)的计算值^[14-15]和实验值^[16]进行了比较.结果表明 6 种 N₈ 分子的性质(ρ , D , P)排序为:笼状结构(3 , 4 , 6) > 环状结构(1 , 2) >

链状结构(5). N₈ 分子的爆速和爆压大于 RDX 和 HMX 的爆速和爆压 ,因此 ,这 6 种 N₈ 分子是很有潜力的优秀高能量密度材料分子.

表 3 N₈ 分子的密度、爆速和爆压与 RDX 和 HMX 的比较

Table 3 Comparison of theoretical densities ,detonation velocities and pressures of six N₈ isomers with those of RDX and HMX

结构	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$D/(\text{km}\cdot\text{s}^{-1})$	P/GPa
RDX	1. 82 ^a	8. 89 ^a	33. 90 ^a
	1. 82 ^b	8. 97 ^b	35. 20 ^b
HMX	1. 90 ^a	9. 18 ^a	39. 50 ^a
	1. 91 ^b	9. 32 ^b	39. 60 ^b
1	1. 791	10. 049	45. 924
2	1. 777	10. 251	47. 647
3	1. 886	11. 072	57. 391
4	1. 866	10. 985	56. 197
5	1. 606	9. 353	37. 446
6	1. 881	11. 051	57. 107

注 a 为计算值^[14 - 15] ; b 为实验值^[16].

3 结 论

本文设计并筛选出 6 种新颖的 N₈ 同分异构体 ,采用高精度的量子化学计算方法预测其热稳定性和爆轰性能 ,发现 6 种 N₈ 分子的爆速和爆压大于爆轰性能优越的 RDX 和 HMX ,是非常理想的环保型高能量密度材料的候选目标. 本文为此类新型全氮高能材料的研发提供了可靠的理论依据 ,针对该类分子的热裂解途径和机理等后续研究正在进行中.

参考文献：

[1] Curtius T , Radenhausen R. Zur kenntniss der stickstoffwasserstoffsäure[J]. *Journal für Praktische Chemie* , 1891 ,43(1) :207 - 208.

[2] 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 (13/14) :2004 - 2009.

[3] Vij A ,Pavlovich J G ,Wilson W W ,et al. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion ,cyclo-N₅⁻ [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2002 ,41(16) :3051 - 3054.

[4] Cacace F ,De Petris G ,Troiani A. Experimental detection of tetranitrogen[J]. *Science* 2002 ,295(5554) :480 - 481.

[5] Lauderdale W J ,Stanton J F ,Bartlett R J. Stability and

energetics of metastable molecules : tetraazatetrahedrane (N₄) ,hexaazabenzene (N₆) ,and octaazacubane (N₈) [J]. *The Journal of Physical Chemistry* ,1992 ,96(3) :1173 - 1178.

[6] Chung G ,Schmidt M W ,Gordon M S. An ab initio study of potential energy surfaces for N₈ isomers[J]. *The Journal of Physical Chemistry A* 2000 ,104(23) :5647 - 5650.

[7] Hirshberg B ,Gerber R B ,Krylov A I. Calculations predict a stable molecular crystal of N₈[J]. *Nature Chemistry* 2014 ,6 (1) :52 - 56.

[8] Wang L J ,Li S ,Li Q S. Theoretical studies on a possible synthesis reaction pathway on N₈(CS) clusters[J]. *Journal of Computational Chemistry* 2001 ,22(13) :1334 - 1339.

[9] Li Y C ,Qi C ,Li S H ,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.

[10] 牛晓庆 ,张建国 ,王颖 ,等. 叠氮唑类高氮含能化合物的理论研究[J]. *化学学报* 2011 ,69(6) :610 - 616.

(Niu Xiao-qing , Zhang Jian-guo , Wang Ying , et al. Theoretical studies of azide-azole nitrogen-rich energetic compounds[J]. *Acta Chimica Sinica* , 2011 , 69 (6) : 610 - 616.)

[11] Frisch M J ,Trucks G W ,Schlegel H B ,et al. Gaussian 09 , revision A. 02[M]. Wallingford :Gaussian Inc 2009.

[12] Curtiss L A ,Raghavachari K ,Redfern P C ,et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation[J]. *Journal of Chemical Physics* ,1997 ,106(3) :1063 - 1079.

[13] Curtiss L A ,Redfern P C ,Smith B J ,et al. Gaussian-2 (G2) theory :reduced basis set requirements [J]. *Journal of Chemical Physics* ,1996 ,104(13) :5148 - 5152.

[14] 国迁贤 ,张厚生. 炸药爆轰性质计算的氮当量公式及修正氮当量公式 :炸药爆速的计算[J]. *爆炸与冲击* ,1983 ,3 (3) :56 - 66.

(Guo Yu-xian ,Zhang Hou-sheng. Nitrogen equivalent (NE) and modified nitrogen equivalent (MNE) equations for predicting detonation parameters of explosives :prediction of detonation velocity of explosives[J]. *Explosion and Shock Waves* ,1983 ,3(3) :56 - 66.)

[15] 张厚生. 用氮当量公式及修正氮当量公式计算炸药爆轰压力[J]. *爆炸与冲击* ,1984 ,4(2) :79 - 82.

(Zhang Hou-sheng. Prediction of detonation pressures of explosives by nitrogen equivalent (NE) and modified nitrogen equivalent (MNE) equations[J]. *Explosion and Shock Waves* ,1984 ,4(2) :79 - 82.)

[16] Wang R H ,Xu H Y ,Guo Y ,et al. Bis [3 -(5 - nitroimino - 1 ,2 ,4 - triazole)]-based energetic salts :synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2010 ,132(34) :11904 - 11905.