

文章编号: 1001-1455 (2000)03-0221-07

PBX 量子化学研究——TATB 与甲烷、 聚乙烯分子间的相互作用

李金山^{1,2}, 肖鹤鸣², 董海山¹

(1. 中物院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 南京理工大学化学系, 江苏 南京 210094)

摘要: 运用密度泛函理论 (DFT) B3LYP/3-21G^{*} 方法, 求得 TATB (1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯) 与 CH₄ 模型体系的优化构型, 经 Boys-Bernardi 方案校正基组叠加误差求得其精确结合能为 -2.33 kJ/mol, 经自然键轨道 (NBO) 分析, 表明二者之间存在较强电荷转移。还用 MO-PM3 方法计算 TATB 与 (-CH₂-CH₂-)_n (n=1, 2, 3, 4, 5) 的混合体系, 由色散能校正电子相关求得其近似结合能。随着 n 增大, (-CH₂-CH₂-)_n 与 TATB 混合体系的计算结果呈规律性递变; 当 n=5 时, 求得其与 TATB 的最大结合能约为 -36.27 kJ/mol。

关键词: 1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯; 甲烷; 聚乙烯; 分子间相互作用; DFT-B3LYP 法; MO-PM3 法

中图分类号: O641.12⁺1; TQ564.4 文献标识码: A

1 引 言

自 1947 年第一种高聚物粘接炸药 (PBX-9205) 配方问世以来, 由于 PBX 具有能量密度高、安全性能好、机械强度大和易成型等优点, 在现代军事、航天、深井探矿等领域获得广泛应用。PBX 研制的关键之一是选择与基炸药粘接强度大的高分子材料, 通常经大量预选配方的力学和界面等性能的实测加以筛选。早期用酸碱、扩散和界面理论等解释 PBX 中炸药与高分子材料间的相互作用, 近来已见有用分子力学进行研究的报道^[1]。

分子间相互作用的量子力学研究在化学、物理和生物领域中引起广泛关注, 取得重要进展。我们首次引入到高能体系, 企图为混合炸药配方设计奠定近代理论基础^[2~4]。密度泛函理论 (DFT) 方法因考虑了电子相关, 精确度高, 加之节省机时可用于较大体系, 故倍受关注, 其中 B3LYP^[5] 实用性很好; 我们用 B3LYP 法取 3-21G^{*} 基计算研究了 TATB 与小分子甲烷的混合模型体系。半经验 MO-PM3^[6] 对于较大的系列体系使用效果较好, 用于研究 TATB 与聚乙烯的混合体系。结果表明, 借助量子化学方法可方便模拟计算炸药分子与高分子链间的相互作用, 从而可望为 PBX 的研究设计开辟一条新途径。

* 收稿日期: 1999-09-22; 修回日期: 1999-11-28

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金项目 (20000552)

作者简介: 李金山 (1968—), 男, 博士研究生, 助理研究员。

2 计算原理和方法

2.1 构型优化和电子结构计算

在 B3LYP/3-21G^{*} 水平上, 先对 TATB 和 CH₄ 孤立分子进行全几何参数优化; 然后用 Chem3D 软件组合得到 TATB 和 CH₄ 混合体系的各种可能稳定构型, 并先后在 HF/3-21G^{*} 和 B3LYP/3-21G^{*} 水平上优化分子间坐标; 最后对 B3LYP/6-31G^{*} 优化得到的构型进行自然键轨道(NBO)分析^[7]。采用类似步骤, 用 PM3 方法求得 TATB+(-CH₂-CH₂-)_n (n=1, 2, 3, 4, 5) (端基以 H 原子饱和)混合体系的全优化构型。在优化构型下经 SCF 计算求得电子结构。收敛精度取程序设定值。

2.2 分子间相互作用能计算

分子间相互作用能(ΔE)为 SCF 相互作用能 ΔE^{SCF} 和相关相互作用能(ΔE^{COR})之和^[8]。对于 DFT-B3LYP 计算, ΔE 为混合体系的总能量减去混合前各分子的总能量之和, 同时对 ΔE 进行基组叠加(BSSE)^[9]校正。对于 PM3 计算, 分子间相互作用能中的 ΔE^{SCF} 为 ΔE^{PM3} , ΔE^{COR} 由色散能(ΔE^{D})近似计算, 即

$$\Delta E = \Delta E^{\text{PM3}} + \Delta E^{\text{D}} \quad (1)$$

式中: ΔE^{D} 由原子-原子势经验方法求得^[10]

$$\Delta E^{\text{D}} = - \sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6} \quad (2)$$

R_{ij} 为 A 分子中 i 原子与 B 分子中 j 原子的间距; C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均。C、H、N 和 O 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^9 、 1.038×10^8 、 1.5105×10^9 和 $8.821 \times 10^8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-6}$ ^[8]。

全部计算采用 Gauss94^[11] 程序在 Pentium/350 微机上完成, 共耗时约为 1400 个小时。

3 结果和讨论

3.1 TATB 与 CH₄ 的相互作用

TATB 和 CH₄ 分子的 B3LYP/3-21G^{*} 全优化几何参数见表 1。由表 1 中 TATB 的二面角可见, TATB 为典型平面分子。为节省机时, 参照文献[8], 将 TATB 和 CH₄ 视为刚性分子, 在 HF/3-21G^{*} 水平上优化 TATB+CH₄ 的分子间坐标求得 I 和 II 两种较为稳定的构型(见图 1); 接着用 B3LYP/3-21G^{*} 法优化 I 和 II 的分子间坐标, 结果是 I 也收敛为 II, 其最小分子间距为 0.2478nm, 参见图 1 中 II。

B3LYP/3-21G^{*} 计算的总量(E)、分子间相互作用能和偶极矩列于表 2, 其中 ΔE_{C} 为经 Boys-Bernardi 方法^[12] 校正 BSSE 后的分子间相互作用能。由表 3 可见, 经 BSSE 校正, TATB 与 CH₄ 的结合能由 -19.19kJ/mol 变为 -2.33kJ/mol , 这说明二者间的相互作用很弱, 同时说明计算分子间作用能必须进行 BSSE 校正。

从 B3LYP/3-21G^{*} 水平上的 NBO 分析, 求得在构型 II 中由 TATB 转移给 CH₄ 的电荷为 $0.022e$ 。NBO 的电子占据数见表 3。由表 3 可见, TATB 与 CH₄ 形成混合体系(II)后, TATB 的 C(6)-N(12)成键轨道上的占据数增加 0.004, C(6)-N(12)反键轨道占据数减少 0.007, 而 O(23)和 O(24)的孤对(1)的电子占据数均减少 0.005, 孤对(2)的电子占据数均减少 0.002; CH₄ 的 C(1)-H(4)反键轨道上的占据数增加 0.016, 其余自然键轨道的电子占据数没有变化。参见几何

构型 II (见图 1), II 中 TATB 与 CH₄ 间的电荷转移主要发生在 O(23) 和 O(24) 孤对电子与 C(1)-H(4) 反键轨道之间。

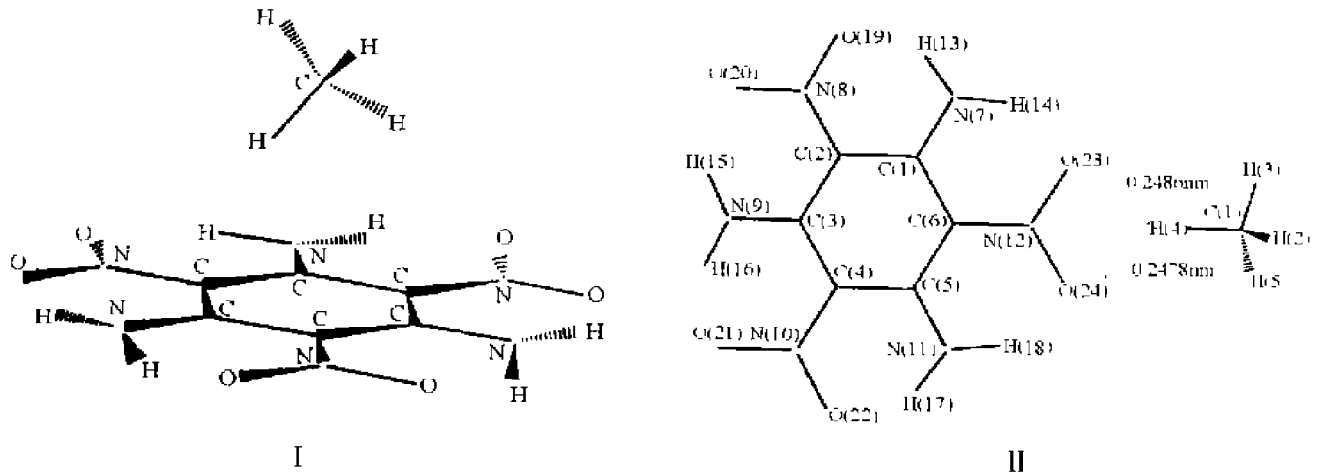


图 1 TATB+CH₄ 复合物的优化构型

Fig. 1 Optimized structures of TATB+CH₄ complex

表 1 TATB 和 CH₄ 的全优化几何参数

Table 1 The fully optimized geometrical parameters of TATB and CH₄

TATB			CH ₄		
键长/nm		键角/(°)	键长/nm		键角/(°)
$r_{2-1}=0.1441$	$\theta_{3-2-1}=120.86$	$\theta_{7-1-2-3}=180.00$	$\theta_{16-9-3-4}=-0.02$	$r_{2-1}=0.1093$	$\theta_{3-1-2}=109.47$
$r_{7-1}=0.1323$	$\theta_{4-3-2}=119.14$	$\theta_{8-2-1-6}=180.00$	$\theta_{17-11-5-6}=180.00$		$\theta_{4-1-2-3}=-120.00$
$r_{8-2}=0.1416$	$\theta_{7-1-2}=120.43$	$\theta_{9-3-2-1}=179.99$	$\theta_{18-11-5-6}=0.00$		$\theta_{5-1-2-3}=120.00$
$r_{13-7}=0.1033$	$\theta_{8-2-1}=119.57$	$\theta_{10-4-3-2}=-179.98$	$\theta_{19-8-2-1}=0.13$		
$r_{19-8}=0.1314$	$\theta_{13-7-1}=115.20$	$\theta_{11-5-4-3}=179.99$	$\theta_{20-8-2-1}=-179.88$		
	$\theta_{19-8-2}=121.39$	$\theta_{12-6-1-7}=0.01$	$\theta_{21-10-4-3}=0.02$		
	$\theta_{4-3-2-1}=-0.02$	$\theta_{13-7-1-2}=-0.06$	$\theta_{22-10-4-3}=-179.98$		
	$\theta_{5-4-3-2}=0.03$	$\theta_{14-7-1-2}=179.97$	$\theta_{23-12-6-1}=0.02$		
	$\theta_{6-1-2-3}=-0.01$	$\theta_{15-9-3-4}=179.96$	$\theta_{24-12-6-1}=-179.99$		

表 2 体系总能量、相互作用能和偶极矩的 B3LYP/3-21G* 计算结果

Table 2 Calculated total energies, interaction energies, and dipole moments at the B3LYP/3-21G* level

结构	E /(kJ/mol)	ΔE /(kJ/mol)	ΔE_C /(kJ/mol)	偶极矩/(Debye)
TATB	-2641826.80			0.00
CH ₄	-105811.86			0.00
II	-2747657.85	-19.19	-2.33	0.91

表 3 B3LYP/3-21G*水平的一些自然键轨道电子占据数

Table 3 The occupancies of selected NBOs at the B3LYP/3-21G* level

TATB 的自然键轨道	占据数/ <i>e</i>		CH ₄ 的自然键轨道	占据数/ <i>e</i>	
	孤立 TATB	II		孤立 CH ₄	II
C(6)–N(12) bond	1.727	1.731	C(1)–H(2) bond	1.999	1.999
N(12)–O(23) bond	1.994	1.994	C(1)–H(3) bond	1.999	1.999
N(12)–O(24) bond	1.994	1.993	C(1)–H(4) bond	1.999	1.999
O(23) lone pair(1)	1.973	1.968	C(1)–H(5) bond	1.999	1.999
O(23) lone pair(2)	1.854	1.852	C(1)–H(2) antibond	0.001	0.001
O(24) lone pair(1)	1.973	1.968	C(1)–H(3) antibond	0.001	0.001
O(24) lone pair(2)	1.854	1.852	C(1)–H(4) antibond	0.001	0.017
C(6)–N(12) antibond	0.779	0.772	C(1)–H(5) antibond	0.001	0.001
N(12)–O(23) antibond	0.058	0.058			
N(12)–O(24) antibond	0.058	0.058			

3.2 TATB 与 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ 的相互作用

在计算炸药分子与线型高聚物链间的结合能时, n 取值越大, 所需机时越多, 且为计算机容量和速度所不允许。但化学直觉和计算结果表明, 当重复度 n 由 1 增大到某一值时, 结合能将趋于稳定。由表 4 可见, 随 n 由 1 增至 5, TATB 与 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ 的相互作用能逐渐增大并趋于定值。因 n 为 5 比 n 为 4 时的分子间相互作用能仅大 2.63kJ/mol, 而该差值在 PM3 计算精度范围内, 故用 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ 模拟线型聚乙烯链与 TATB 相互作用能时, 取 $n=5$ 即可满足要求。TATB+正癸烷的优化构型参见图 2 和表 5。由表 4 还可见, 色散能 ΔE^D 在总的结合能中所占比例很大, 如 TATB+正癸烷的 ΔE^D 为其 ΔE 的 78%。这说明 TATB 与聚乙烯链间的相互作用能主要来自色散能, 亦即不进行色散能校正的 ΔE 计算毫无意义。此外, 比较表 2 和表 4 可见, 由式(2)计算的 TATB 与 CH₄ 的结合能比 B3LYP 法小于 1.77kJ/mol。

表 4 总能量, 相互作用能和偶极矩的 PM3 计算结果

Table 4 The calculated total energy, interaction energy and dipole moment by the PM3 method

结构	$E^{\text{PM3}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol})$	$\Delta E^{\text{PM3}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol})$	$\Delta E^D/(\text{kJ}\cdot\text{mol})$	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol})$	偶极矩/(Debye)
TATB	-45.23				0.07
甲烷	-54.52				0.00
乙烷 ($n=1$)	-76.02				0.00
正丁烷 ($n=2$)	-121.88				0.00
正己烷 ($n=3$)	-167.39				0.00
正辛烷 ($n=4$)	-212.90				0.00
正癸烷 ($n=5$)	-258.41				0.00
TATB+甲烷	-99.78	-0.03	-0.53	-0.56	0.06
TATB+乙烷	-124.18	-2.93	-7.24	-10.17	0.12
TATB+正丁烷	-173.32	-6.21	-16.28	-22.49	0.14
TATB+正己烷	-220.31	-7.69	-25.34	-33.03	0.08
TATB+正辛烷	-265.76	-7.63	-26.01	-33.64	0.07
TATB+正癸烷	-311.71	-8.07	-28.20	-36.27	0.10

表 5 PM3 法全优化的一些几何参数^①Table 5 Selected fully optimized geometrical parameters with the PM3 method^①

参数	TATB		参数	<i>n</i> -Decane	
	孤立	III		孤立	III
r_{2-1}/nm	0.1436	0.1435	r_{4-3}/nm	0.1520	0.1520
r_{3-2}/nm	0.1436	0.1437	r_{5-4}/nm	0.1520	0.1520
r_{6-5}/nm	0.1437	0.1436	r_{6-5}/nm	0.1520	0.1520
r_{7-1}/nm	0.1360	0.1358	r_{7-6}/nm	0.1520	0.1520
r_{8-2}/nm	0.1455	0.1455	r_{16-3}/nm	0.1109	0.1109
r_{12-6}/nm	0.1457	0.1453	r_{19-4}/nm	0.1109	0.1114
r_{13-7}/nm	0.1003	0.1011	r_{20-5}/nm	0.1109	0.1109
r_{14-7}/nm	0.1003	0.1011	r_{23-6}/nm	0.1109	0.1114
r_{20-8}/nm	0.1226	0.1226	r_{24-7}/nm	0.1109	0.1109
r_{19-8}/nm	0.1226	0.1226			
$\theta_{1-2-3}/(^{\circ})$	118.71	118.82	$\theta_{4-3-2}/(^{\circ})$	111.41	111.43
$\theta_{7-1-2}/(^{\circ})$	119.93	120.61	$\theta_{5-4-3}/(^{\circ})$	111.33	111.27
$\theta_{8-2-3}/(^{\circ})$	120.65	120.45	$\theta_{6-5-4}/(^{\circ})$	111.33	111.78
$\theta_{12-6-5}/(^{\circ})$	120.47	120.64	$\theta_{7-6-5}/(^{\circ})$	111.33	111.24
$\theta_{13-7-1}/(^{\circ})$	119.00	120.84	$\theta_{8-7-6}/(^{\circ})$	111.32	111.37
$\theta_{14-7-1}/(^{\circ})$	119.52	120.24	$\theta_{9-8-7}/(^{\circ})$	111.41	111.33
$\theta_{16-9-3}/(^{\circ})$	119.55	119.02	$\theta_{16-3-2}/(^{\circ})$	109.89	109.93
$\theta_{19-8-2}/(^{\circ})$	120.51	120.71	$\theta_{19-4-3}/(^{\circ})$	109.96	109.79
$\theta_{20-8-2}/(^{\circ})$	120.51	120.71	$\theta_{20-5-4}/(^{\circ})$	109.96	110.02
$\theta_{23-12-6}/(^{\circ})$	120.75	120.46	$\theta_{23-6-5}/(^{\circ})$	109.96	110.25
$\theta_{24-12-6}/(^{\circ})$	120.62	120.59	$\theta_{24-7-6}/(^{\circ})$	109.96	109.92

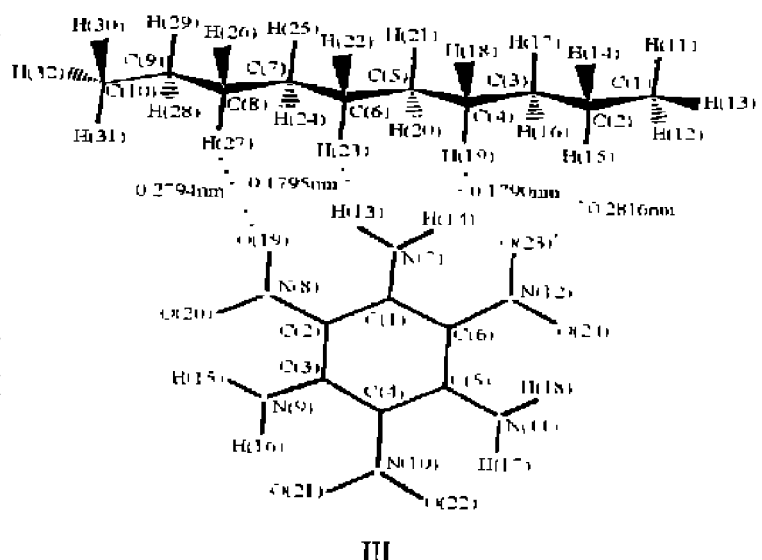
由图 2 可知, TATB 与正癸烷间经 TATB 的 H(13)、H(14)、O(19) 和 O(23) 分别与正癸烷的 H(23)、H(19)、H(27) 和 H(15) 接触而发生作用。由表 5 可见, TATB 与正癸烷作用后, TATB 的 r_{13-7} 和 r_{14-7} 均增长 0.8pm, r_{12-6} 减小 0.4pm; 正癸烷的 r_{19-4} 和 r_{23-6} 均增长 0.5pm, 其余 C—C 和 C—H 键长变化不明显。

4 结 论

通过计算和讨论, 得出如下结论:

(1) 运用量子化学方法可模拟炸药分子与高聚物混合体系的几何构型、电子结构、偶极矩和二者的结合能, 这为

PBX 的研制提供了丰富的结构、性能基础数据; (2) TATB 与 CH_4 的分子间相互作用能很弱, 其间电荷转移主要是由于硝基 O 的孤对电子向 CH_4 的 C(1)-H(4) 反键轨道转移; (2) 当 $n=5$ 时,

图 2 TATB + *n*-Decane 复合物的优化构型Fig. 2 The optimized structure of TATB + *n*-Decane complex

TATB+(—CH₂—CH₂)_n 可近似代表 TATB 的线型聚乙烯链的混合体系, 其间的结合能以色散能为主。

参考文献:

- [1] Cumming A S, Leiper G A, Robson E. Molecular Modelling as a Tool to Aid the Design of Polymer Bonded Explosives [A] . 24th International Annual Conference of ICT[C] . Karlsruhe, Germany: [s. n.] , 1993.
- [2] 肖鹤鸣, 李金山, 董海山. 高能体系分子间相互作用研究——含 NNO₂ 和 NH₂ 混合物 [J] . 化学学报, 2000, 58: 297—302.
- [3] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. A Study on the Intermolecular Interaction of Energetic System—Mixtures Containing CNO₂ and NH₂ Groups [J] . Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25: 26—30.
- [4] LI Jin-shan, XIAO He-ming, DONG Hai-shan, et al. Fundamental Research for the Design of Mixed Explosives Formulation; Intermolecular Interaction Calculation [A] . 26th International Pyrotechnics Seminar [C] . Nanjing, China: [s. n.] , 1999.
- [5] Becke A D. Density-functional Thermochemistry (III): The Role of Exact Exchange [J] . J Chem Phys, 1993, 98: 3648—5652.
- [6] Stewart J J P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods [J] . J Comp Chem, 1989, 10: 209.
- [7] Reed A E, Weinhold F. Natural Bond Orbital Analysis of Near-Hartree-Fock Water Dimer [J] . J Chem Phys, 1983, 78: 4066 ~ 4073.
- [8] Hobza P, Zahradnik R. Intermolecular Interactions between Medium-sized Systems [J] . Chem Rev, 1988, 88: 871—897.
- [9] Ransil B J. Studies in Molecular Structure (IV): Potential Curve for the Interaction of Two Helium Atoms in Single-configuration LCAO MO SCF Approximation [J] . J Chem Phys, 1961, 34: 2109—2118.
- [10] Hobza P, Sandorfy C. Nonempirical Calculations on All the 29 Possible DNA Base Pairs [J] . J Am Chem Soc, 1987, 109: 1302—1307.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A. Gaussian 94 (E. 1) [M] . Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1995.
- [12] Boys S F, Bernadi F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies Some Procedures with Reduced errors [J] . Mol Phys, 1970, 19: 533—566.

A Quantum-chemical Study of PBX-Intermolecular Interactions of TATB with Methane and with Polyethylene

LI Jin-shan^{1, 2}, XIAO He-ming², DONG Hai-shan¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Miangyang, Sichuan 621900, China ;

2. Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing, Jiangsu 210094, China)

Abstract: The optimized geometry of TATB (1, 3, 5-trianime-2, 4, 6-trinitroenzene)+CH₄ mixed system is derived by using the B3LYP/3-21G^{*} method, which is based on the density functional theory. The accurate calculated binding energy is -2.33kJ/mol, the Boys-Bernardi “counterpoise” method is used to correct the basis set superposition error. The natural bond orbital analysis shows that there is a strong charge transfer between TATB and CH₄. In addition, MO-PM3 method is employed to investigate the intermolecu-

lar interactions of TATB and $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) (the end atoms are H), the approximate value of the binding energies of TATB and $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) are obtained with the electronic correlation corrected by the dispersion energy. With the augment of n , the calculated results of $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n + \text{TATB}$ mixed systems changes regularly; at $n=5$, the greatest binding energy is about -36.27kJ/mol .

Key words: 1, 3, 5-trinitrobenzene; 2, 4, 6-trinitrobenzene; methane; polyethylene; intermolecular interaction; DFT-B3LYP method; MO-PM3 method