

# 环四甲撑四硝胺(HMX)结构和性质的 DFT 研究\*

肖继军, 张 骥, 杨 栋, 肖鹤鸣\*\*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要: 用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法,取6-31G\*基组,求得环四甲撑四硝胺分子的几何构型、电子结构、IR谱和2981200K的热力学性质.全优化几何构型和电子结构均具有 $C_2$ 对称性.在相邻原子之间以N-NO<sub>2</sub>键的Mulliken集居数最小,表明其间电子分布较少,预示其为热解和起爆的引发键. IR谱与实验结果良好相符.

关键词: 环四甲撑四硝胺; 密度泛函理论; 电子结构; IR谱; 热力学函数

中图分类号: O641.12<sup>+1</sup> 文献标识码: A

## 1 引言

环四甲撑四硝胺即奥克托金(octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine),代号HMX,典型的八员杂环硝胺类猛炸药.因HMX在各种炸药中综合性能最佳,故军民应用极广.其晶体结构、物理、化学和爆炸性能已有许多报道和总结<sup>[1-12]</sup>.近期用分子动力学<sup>[10,11]</sup>、Monte Carlo<sup>[9,12]</sup>和量子力学<sup>[1]</sup>等理论方法模拟计算其晶体结构特别引人注目,但至今未见较高水平的气相分子结构和性质的报道,更未涉及热力学和爆炸性质.考虑到孤立气相分子的研究是重要基础,故本文用密度泛函理论(DFT)<sup>[13-16]</sup>B3LYP<sup>[17]</sup>方法全优化计算了HMX的分子几何构型、电子结构、IR谱和热力学性质,并联系其撞击感度进行了讨论.

## 2 计算方法

HMX有4种晶型<sup>[26]</sup>,本文参照其中最稳定的 $\beta$ 型X衍射实验结构,借助Hyperchem程序搭建模型,

以PM3优化几何构型为初始值,用Gaussian98程序<sup>[18]</sup>Berny能量梯度法<sup>[19]</sup>进行几何全优化.因DFT-B3LYP/6-31G\*的研究<sup>[20]</sup>既包含了电子相关,结果较好,同时又较节省机时,可在微机上顺利完成,故本文即在该水平下以微机完成全部计算.收敛精度取程序内定值.振动分析无虚频,证明所得的优化构型对应于势能面上极小点.基于统计热力学方法,求得2981200K的标准热力学函数.

## 3 结果和讨论

### 3.1 分子几何构型

图1为HMX的原子编号和全优化几何示意.由图1可见,整个分子呈现两折花篮状.表1列出全优化几何参数.因结果具有很好的 $C_2$ 对称性,故表中仅列出约一半的参数.由表1可知,环C-N键长在0.1440~0.148nm之间,N-N键长为0.1390~0.140nm,N-O键长为0.1220~0.123nm,C-H键长为0.109nm.由于孤立C-N单、双键长分别为

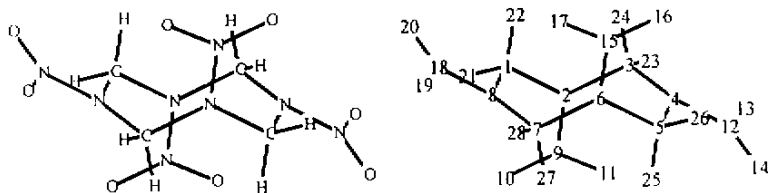


图1 HMX的原子编号和B3LYP/6-31G\*优化几何示意

Fig.1 Atomic number and optimized geometries of HMX at B3LYP/6-31G\* level

\* 国防科工委基础研究项目. \*\* 通讯联系人, Email: xiao@mail.njust.edu.cn

收稿日期: 2001-06-18; 修回日期: 2001-10-16.

表 1 HMX 的 B3LYP/6-31G\* 全优化几何参数<sup>a</sup>

Table 1 The full optimized geometric parameters for HMX at B3LYP/6-31G\* level

Bond Length/nm			Bond Angle/(°)			Dihedral Angle/(°)	
	B3LYP	Exp. <sup>[5]</sup>		B3LYP	Exp. <sup>[5]</sup>		B3LYP
$R(C1-N2)$	0.144	0.143	$A(C1-N2-C3)$	123.6	125.3	$D(C1-N2-C3-N4)$	113.8
$R(N2-C3)$	0.146	0.145	$A(N2-C3-N4)$	114.3	108.7	$D(N2-C3-N4-C5)$	-42.3
$R(C3-N4)$	0.145	0.143	$A(C3-N4-C5)$	123.3	124.3	$D(C3-N4-C5-N6)$	-19.8
$R(N4-C5)$	0.148	0.146	$A(N4-C5-N6)$	111.3	114.4	$D(N4-C5-N6-C7)$	100.2
$R(N2-N9)$	0.140	0.141	$A(C1-N2-N9)$	118.1	115.9	$D(C3-C1-N2-N9)$	-172.6
$R(N9-O10)$	0.123	0.122	$A(N2-N9-O10)$	116.8	119.9	$D(C1-N2-N9-O10)$	-6.2
$R(N9-O11)$	0.123	0.123	$A(N2-N9-O11)$	115.9	116.0	$D(C1-N2-N9-O11)$	175.2
$R(N4-N12)$	0.139	0.137	$A(C3-N4-N12)$	118.2	117.3	$D(N2-C3-N4-N12)$	113.7
$R(N12-O13)$	0.122	0.122	$A(N4-N12-O13)$	118.1	116.6	$D(C3-N4-N12-O13)$	19.1
$R(N12-O14)$	0.123	0.122	$A(N4-N12-O14)$	115.1	115.2	$D(C3-N4-N12-O14)$	-163.5
$R(C1-H21)$	0.109		$A(N2-C1-H21)$	109.8		$D(N4-C5-N6-N15)$	-87.2
$R(C1-H22)$	0.109		$A(N2-C1-H22)$	108.3		$D(N2-N9-O10-O11)$	-178.5
$R(C3-H23)$	0.109		$A(N2-C3-H24)$	105.9		$D(N4-N12-O13-O14)$	177.4
$R(C3-H24)$	0.109		$A(N4-C5-H25)$	110.1			
			$A(N4-C5-H26)$	108.6			

a. Atom labels consistent with ones in Fig. 1.

0.147 和 0.127 nm, 孤立 N-N 单、双键长分别为 0.145 和 0.125 nm<sup>[21]</sup>, 可见 HMX 中环 C-N 键为单键, N-N 键介于单、双键之间. 再结合表 1 键角和二面角数据考察, 发现以 C1、C3、C5 为中间原子的键角计算值均与 109° 相差不大, 以 N2、N4 和 N9、N12 为中间原子的键角的计算值均与 120° 相差不大, 考虑 HMX 分子的中心对称性, 可知所有环 C 原子取 sp<sup>3</sup> 杂化, 环 N 和硝基 N 原子均取 sp<sup>2</sup> 杂化, 二面角 N2-N9-O10-O11 和 N4-N12-O13-O14 的绝对值均接近 180°, 所以 -NNO<sub>2</sub> 为局部共轭体系, 4 原子近似共面. 若将 HMX 的全优化分子几何构型与  $\beta$ -HMX 晶体结构中的分子结构<sup>[5]</sup>作比较, 发现二者极为接近, 键长差值最大为 0.002 nm, 键角差值最大为 5.6°. 考虑到计算所得结果为理想气体状态下的分子结构和所用基组的近似性, 以及晶体中分子受晶格能束缚和周围分子的影响, 优化计算所得构型与晶体状态下的分子结构不可能完全一致, 所以计算值和晶体数据之间有一定的偏差是合理的.

### 3.2 电子结构

表 2 和表 3 分别给出了其原子上净电荷和原子间 Mulliken 集居数, 与几何参数相对应. 从表 2 可见, 其电荷分布也具有中心对称性. 环 C 上净电荷接近

为 0, 环 N 上约具 -0.3e 电子电荷, H 原子净电荷大于 +0.2e, 硝基 N 上具 +0.7e 电子电荷, 硝基 O 上具 -0.4e 电子电荷, 故硝基从环上约获得 0.1e 电子电荷. 由表 3 并考虑 HMX 分子具有 C<sub>i</sub> 对称性, 在所有价键的 Mulliken 集居数中, 以 N-NO<sub>2</sub> 的为最小(0.1540, 189) 表明 N-N 原子间电子分布较少, 该键相对较弱. 据此预示该键为热解引发键, 该键在外界撞击作用下将优先断裂引发热解和起爆. 这与由半经验分子轨道导出的判别炸药撞击感度的

表 2 HMX 的 B3LYP/6-31G\* 原子上净电荷<sup>a</sup>

Table 2 The calculated net charges on atoms of HMX at B3LYP/6-31G\* level

Atom	Charge	Atom	Charge
C1, C5	0.023	N12, N18	0.676
N2, N6	-0.324	O13, O19	-0.403
C3, C7	-0.035	O14, O20	-0.410
N4, N8	-0.292	H21, H26	0.239
N9, N15	0.665	H22, H25	0.204
O10, O16	-0.402	H23, H28	0.257
O11, O17	-0.4003	H24, H27	0.202

a. Atom labels consistent with ones in Fig. 1.

表 3 HMX 键上的 B3LYP/6-31G\* Mulliken 集居数<sup>a</sup>

Table 3 The Mulliken populations on bonds for HMX at B3LYP/6-31G\* level

Bond	Population	Bond	Population
C1 - N2	0.214	N9 - O10	0.331
N2 - C3	0.220	N9 - O11	0.328
C3 - N4	0.247	C3 - H23	0.363
N4 - C5	0.207	C3 - H24	0.380
C1 - H21	0.380	N4 - N12	0.189
C1 - H22	0.373	N12 - O13	0.341
N2 - N9	0.154	N12 - O14	0.324

a. Atom labels consistent with ones in Fig. 1.

表 4 校正后的 HMX 振动频率和强度

Table 4 Scaled vibrational frequencies and intensities for HMX

Frequency/cm <sup>-1</sup>	Intensity/(km/mol)	Frequency/cm <sup>-1</sup>	Intensity/(km/mol)	Frequency/cm <sup>-1</sup>	Intensity/(km/mol)
19	4.2	627	10.4	1285	460.7
51	6.7	633	0.0	1295	0.0
61	0.0	704	0.0	1308	22.8
66	1.4	727	19.2	1309	0.0
68	0.0	729	0.0	1329	22.6
88	0.0	734	0.0	1331	0.0
93	0.3	734	34.2	1352	0.0
114	0.0	814	4.4	1380	37.9
123	0.6	752	15.6	1387	44.3
155	0.0	815	0.0	1405	0.0
161	10.2	846	23.3	1437	0.0
203	20.9	856	0.0	1439	36.4
212	0.0	912	270.3	1453	0.0
262	0.0	914	0.0	1456	108.0
291	0.0	926	0.0	1603	0.0
331	8.0	928	246.0	1607	511.6
337	0.0	1045	125.2	1616	0.0
362	7.1	1050	0.0	1618	544.0
387	0.0	1122	174.9	2974	0.0
391	7.7	1152	0.0	2975	8.4
411	0.0	1187	0.0	2992	28.3
412	6.9	1202	178.8	2992	0.0
574	0.0	1222	72.0	3054	0.6
575	37.3	1224	0.0	3054	4.4
604	34.1	1263	0.0	3057	6.6
609	0.0	1270	938.6	3057	0.0

“最小键级原理”<sup>[1, 2224]</sup>和“热解引发活化能”<sup>[2528]</sup>判断是一致的.求得 HMX 的最高占有 MO( HOMO )能级( -0.3082 Hartree )和最低未占 MO( LUMO )能级( -0.0921 Hartree )之间的差值  $\Delta E_g$  ( 5.881 eV )较大,可预示 HMX 是较稳定的.这与之安定性好、较为钝感并成为综合性能最佳的实用炸药不无关系.

### 3.3 振动频率和强度

基于简谐振动分析,求得 HMX 的  $3N - 6$  (  $N = 28$  )共 78 个基谱频率和强度列于表 4.表中频率已作校正,校正因子取 0.96<sup>[29]</sup>.

由表 4 可知,由于 HMX 属于  $C_i$  群,故对其 78 个振动方式进行基频活性归类时,一半是 IR 活性的属  $A_u$ ;另一半是 Raman 活性的属  $A_g$ . 比较实验值<sup>[30]</sup>与本文计算值,HMX 环的伸缩振动在  $1203\text{ cm}^{-1}$ 处,计算值为  $1202\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{NO}_2$  加 N-N 的对称伸缩振动在  $1269$ 及  $1288\text{ cm}^{-1}$ 处,计算值为  $1270$ 和  $1285\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$  的变形振动在  $1395$ 、 $1434$  和  $1463\text{ cm}^{-1}$ 处,计算值为  $1387$ 、 $1439$  和  $1456\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$  的对称伸缩振动在  $2978\text{ cm}^{-1}$ 处,计算值为  $2975\text{ cm}^{-1}$ . 由此可见,计算值与实验值良好相符.

### 3.4 热力学性质

在振动分析基础上,根据统计热力学方法,求得 HMX 在  $2981200\text{ K}$  的标准恒压热容  $C_{p,m}^0$ 、标准熵  $S_m^0$  和标准焓  $H_m^0$ , 列于表 5.

表 5 HMX 的标准热力学函数

Table 5 Standard thermodynamic function of HMX

$T/\text{K}$	$C_{p,m}^0/(\text{J/mol K})$	$S_m^0/(\text{J/mol K})$	$H_m^0/(\text{J/mol K})$
298	277.69	588.34	49.35
400	346.12	679.74	81.20
500	402.43	763.24	118.72
600	447.51	840.75	161.31
700	483.32	912.52	207.92
800	512.01	979.00	257.73
900	535.29	1040.70	310.14
1000	554.39	1098.11	364.65
1100	570.24	1151.72	420.91
1200	583.49	1201.92	478.61

由表 5 可见,随温度升高,标准热力学函数值均增大.通过拟合求得  $H_m^0$  与温度之间具有良好的线性关系,相关系数为 0.997.对于高能化合物,这些热力学量是计算评估其爆炸性(如爆温和爆热等)以及研究其它性质和反应的必备参数<sup>[20,31-33]</sup>.

### 参 考 文 献

[1] Xiao Heming (肖鹤鸣). The Molecular Orbital Theory for Nitro-compounds (硝基化合物的分子轨道理论), National Defence Industrial Publishing House (国防工业出版社), Beijing (北京), 1993

[2] Eiland P R, Pepinsky R Z. *Kristallogr.*, 1955, **106**: 273

[3] USA Armour Research Foundation 1959. Crystallographic Properties of Primary Explosives, Report No. 11

[4] Cady H H, Smith L C. Studies on the Polymorphs of HMX, Report No. LAMS-2652, Los Alamos Scientific Laboratory, 1961

[5] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. *Acta Cryst.*, 1963, **16**: 617

[6] Choi C S, Boutin H P. *Acta Cryst.*, 1970, **B26**: 1235

[7] Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives, Vol. I

[8] Bill T B, Reese C O. *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**: 1376

[9] Thomas D S. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4142

[10] Dmitry B, Grant D S, Thomas D S. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **324**: 64

[11] Dmitry B, Grant D S, Thomas D S. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **112**: 7203

[12] James P L, Thomas D S, Richard B E, Gregory A V. *J. Phys. Chem.*, 2000, **B104**: 1009

[13] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, **B136**: 864

[14] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, 1965, **140**: 1133

[15] Sham L J, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1966, **145**: 561

[16] Parr R G, Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989

[17] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5684

[18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A, Stratmann Jr R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A G, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Gonzalez C, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Andres J L, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople J A. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998

[19] Peng C, Ayala P Y, Schlegel H B, Frisch M J. *J. Comp. Chem.*, 1996, **17**: 49

[20] Xiao Heming (肖鹤鸣), Chen Zhaoxu (陈兆旭). The Modern Theory for Tetrazole Chemistry (四唑化学的现代理论), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 2000

[21] Harmony M D, Laurie V W, Kuczkowski R L, Schwendeman R H, Ramsay D A, Lovas F L, Lafferty W J, Maki A G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979, **893**: 619

[22] Xiao Heming (肖鹤鸣), Wang Zunyao (王遵尧), Yao

- Jianmin(姚剑敏). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1985, **43**:14
- [23] Xiao Heming(肖鹤鸣), Li Yongfu(李永富). *Science in China B*(中国科学 B), 1995, **38**:538
- [24] Xiao Heming(肖鹤鸣), Li Yongfu(李永富). *Energy Bonds and Electronic Structures for Metal Azide(金属叠氮化合物的能带和电子结构)*, Science Press(科学出版社), Beijing(北京), 1996.
- [25] Fan J F, Xiao H M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1996, **365**:225
- [26] Xiao H M, Fan J F, Gu Z M, Dong H S. *Chemical Physics*, 1998, **226**:15
- [27] Chen Z X, Xiao H M, Yang Shulin. *Chemical Physics*, 1999, **250**:243
- [28] Chen Z X, Xiao H M. *Inter. J. Quantum Chem.*, 2000, **79**:350
- [29] Wong M W. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**:391
- [30] Iqbal Z, Bulusu S Autera J R. *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**:221
- [31] Li Jinshan(李金山), Xiao Heming(肖鹤鸣). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**:597
- [32] Li Jinshan(李金山), Xiao Heming(肖鹤鸣), Dong Haishan(董海山). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:55
- [33] Wang Zunyao(王遵尧), Xiao Heming(肖鹤鸣), Gong Xuedong(贡雪东), Ji Guangfu(姬广富). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:533

## The DFT Studies on Structure and Property of Octahydro - 1 3 5 7 - tetranitro - 1 3 5 7 - tetrazocine \*

Xiao Jijun, Zhang Ji, Yang Dong, Xiao Heming\*\*

(Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** The compound octahydro - 1 3 5 7 - tetranitro - 1 3 5 7 - tetrazocine is a well known energetic material called cyclotetramethylene - tetranitramine( commonly known as HMX in the explosives field). It is an eight - numbered cyclic nitramine with best comprehensive properties and with applications ranging from explosives and rocketed propellants to automobile air bags. It is unusual among high explosives as it has four readily formed and well - recognized polymorphs.  $\beta$  - HMX is the thermodynamically stable form under ambient condition. Despite the many experimental investigations, very few theoretical studies have previously been reported for HMX. The high accurate calculation for HMX has been carried out based on ab initio quantum mechanics. Geometry optimization and normal - mode analysis of HMX in  $\beta$  form are performed using nonlocal density functional theory(DFT) method. The density functional used in this study is B3LYP and the basis set employed is 6 - 31G\*. Normal - mode analyses are used to characterize the stable point and to determine harmonic vibrational frequencies for  $\beta$  - HMX conformer. The molecular geometry, electronic structures, IR spectra and thermodynamic properties are obtained. The fully optimized geometric parameters and the net electric charges on atoms all have  $C_4$  symmetric property. C - N bond lengths are among 0.1440.148 nm. This indicates that all cyclic C - N bonds are single bond. The N - NO<sub>2</sub> bond Mulliken population is the smallest among the bonding atoms. The fact indicates that there are less electronics between them and predicts that this bond is an initial bond for pyrolysis and explosive. The IR spectra are in good agreement with the corresponding experiment data. Half of the 78 harmonic vibrational frequencies for  $\beta$  - HMX are IR active and belong to Au representation, the rest are Raman active and belong to Ag representation. The calculated standard thermodynamic functions, heat capacities at standard condition  $C_{p,m}^0$ , standard entropy  $S_m^0$  and standard enthalpy  $H_m^0$  between 2981200 K increase with the increasing temperature. These functions are helpful to further study on the reaction and properties for HMX.

**Key words** Cyclotetramethylene tetranitramine, Density functional theory, Electronic structure, IR spectra, Thermodynamic functions

\* Project supported by the fundamental research foundation of National Defence Science and Industry committee of China.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email: xiao@mail.njust.edu.cn