

1,1-二氨基二硝基乙烯晶体的密度泛函理论研究*

居学海, 肖鹤鸣**

(南京理工大学化学系, 南京 210094)

摘要: 对 1,1-二氨基二硝基乙烯晶体进行了 DFT-B3LYP 水平计算. 计算所得晶格能为 -105.81 kJ/mol, 与文献值相近. 晶体的前线能带较为平坦, 表明分子轨道能态受分子晶体场的影响较小. 电荷的分布决定了晶体中 DADNE 以“头-尾”方式通过分子间氢键相连形成层状结构, 而层与层之间相互作用较弱. 从带隙 4.0 eV 推知 DADNE 的导电性介于半导体和绝缘体之间. 前线轨道由 C-NO₂ 的原子轨道所组成, 说明分子的强共轭性, 也表明 C-NO₂ 为化学反应活性部位. C-NO₂ 键的布居数远小于其它键, 提示该键为起爆引发键.

关键词: 1,1-二氨基二硝基乙烯; DFT; 感度; 能带结构; 电子结构

中图分类号: O643 文献标识码: A

Periodic DFT Study on 1,1-diamino Dinitroethylene Crystal*

Ju Xuehai, Xiao Heming**

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract The electronic structural properties of 1,1-diamino dinitroethylene crystal have been studied by the DFT method with B3LYP function. The calculated crystal energy is -105.81 kJ/mol, which is comparable to the reference value. The frontier bands are quite flat, indicating that the molecular states are hardly perturbed by the crystalline environment. The distribution of electronic charges determines that the molecules pack through head-end to form wave-shaped layers with extensive intermolecular hydrogen bonding within the layers and ordinary van der Waals interactions between the layers. Judged by the value of band gap of 4.0 eV, it could be predicted that the conductivity of DADNE is between the semiconductor and insulator. The frontier orbital consists of atomic orbitals of C-NO₂ group, indicating that there exists a stronger conjugation among the molecules and that C-NO₂ is the region with high reactivity. The population of C-NO₂ bond is much less than those of all the other bonds and therefore the detonation is initiated by the breakdown of this bond.

Keywords 1,1-diamino dinitroethylene, DFT, Sensitivity, Band structure, Electronic structure.

1 引言

1,1-二氨基二硝基乙烯(diamino dinitroethylene, DADNE)作为一种新颖钝感高能炸药(IHE)而倍受关注. DADNE 的结构、物理、化学和爆炸性质

已有许多报导和总结^[1-4]. 然而可能由于分子型晶体较为复杂, 已有的理论研究只限于气相分子, 对其分子晶体的周期性计算则未见报道. 本工作通过对 DADNE 晶体进行密度泛函理论(DFT-B3LYP/6-31G** 水平)周期性计算, 求得其能带和电子结构,

* Project supported by the National Natural Science Foundation (20173028) and the Postdoctoral Foundation of the Educational Ministry of China.

** Corresponding author, E-mail: xiao@mail.njust.edu.cn Received 11 June 2003; in final form 15 October 2003.

探讨了结构-性能关系.

2 计算方法

用 Crystal 98^[5]程序包完成 DADNE 的晶体周期性计算和孤立单分子计算. 为了考察晶体中分子间相互作用的协同效应,同时还从晶胞中抽取以氢键相连接的二聚体分子进行单点计算. 由于 Crystal 98 程序不能进行非周期性基组叠加误差 (BSSE)^[6,7]校正,故二聚体分子的计算用 Gaussian 98 程序^[8]. DADNE 晶胞结构参数取自 X 射线衍射数据. 其晶胞属 $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为 $a = 0.6941$ nm, $b = 0.6569$ nm, $c = 1.1315$ nm, $\beta = 90.55^\circ$ ^[3]. DADNE 的分子和晶胞结构如图 1 所示. 计算采用密度泛函理论 (DFT) Becke 三参数杂化方法^[9]结合 Lee-Yang-Parr 非定域相关函数^[10],即 B3LYP 方法,此方法充分考虑了电子相关,保持了 *ab initio* 方法的很多优点,又较为节省机时. 基组选用 6-31G**,该基组已成功地应用于 HMX 和尿素等有机晶体分子的计算^[11,12]. 周期计算中的 Monkhorst 格点收缩因子^[13]取 12,能量收敛精度均取 10^{-7} a. u. 晶体的晶格能为气相分子与晶体分子的总能量之差:

$$\Delta E = E_{\text{bulk}} - E_{\text{molecule}} \quad (1)$$

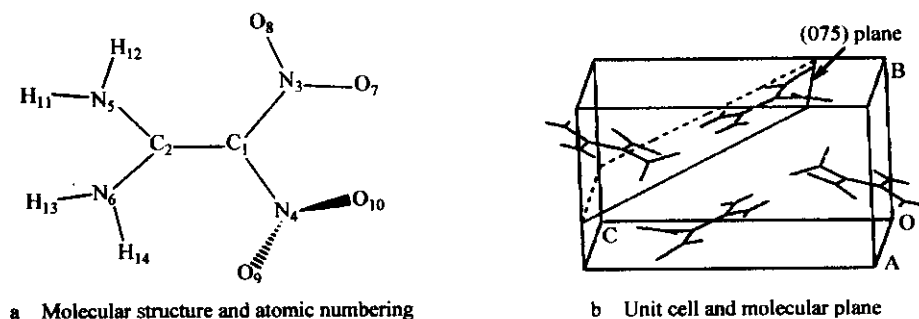


图 1 DADNE 的分子结构和晶胞结构

Fig. 1 Molecular and crystal structure of DADNE

表 1 DADNE 气相单分子和晶体分子的总能量,二聚体分子结合能 (ΔE_{dimer}),晶体晶格能 (ΔE) (kJ/mol)

Table 1 Total energies of molecule and bulk, binding energy of dimer (ΔE_{dimer}) and lattice energy of crystal (ΔE) (kJ/mol)

E_{molecule}	E_{bulk}	ΔE_{dimer}	$\Delta E_{\text{dimer},c}$	ΔE	ΔE_c
-1569793.64	-1569915.94	-59.23	-50.86	-122.30	-105.81

3.2 电荷分布和 Mulliken 布居数

晶体和气相分子在 B3LYP/6-31G** 水平下的 Mulliken 电荷分布列于表 2. 由表 2 可知,晶体和气

经 BSSE 校正后的晶格能为:

$$\Delta E_c = \Delta E + BSSE \quad (2)$$

所有计算均在 PIII 微机上完成.

3 结果与讨论

3.1 气相分子、晶体分子的总能量和晶格能

表 1 给出 DADNE 气相单分子和晶体分子的总能量、二聚体分子结合能、晶体晶格能,晶格能 ΔE 由 (1) 式求得. 由表 1 可见,计算所得晶格能为 -122.30 kJ/mol,经 BSSE 校正为 -105.81 kJ/mol,与文献值 -108.68 kJ/mol^[2]相符. 但本工作属于高水平严格的周期性 DFT 计算,所得晶格能为较精确的理论值. 取晶体结构中同层面上的二聚体分子作单点计算,在 B3LYP/6-31G** 水平下求得二聚体的 BSSE 校正结合能为 -50.86 kJ/mol,该值远小于晶格能值,这主要由于晶体中分子间相互作用的协同效应所致,另一方面则缘于层与层之间的色散和偶极作用. 为了考察电子相关能的值,在 MP2/6-31G** 水平下,求得该二聚体的结合能为 -63.63 kJ/mol,经 BSSE 校正后为 -52.71 kJ/mol,其中相关相互作用能对结合能的贡献仅为 2.8%,可见电子相关能的贡献对这类分子晶体的相对能量(如晶格能和结合能)影响较小.

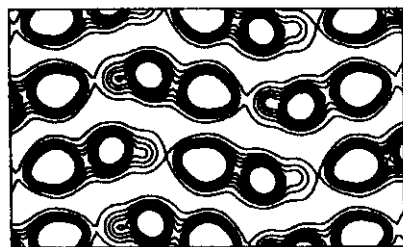
相分子的电荷分布状况相近,即碳、硝基氮和氢原子带正电荷,而氧和氨基氮原子带负电荷. 电荷的分布方式决定了在晶体中 DADNE 以“头-尾”方式相连,

表2 DADNE 分子和晶体在 B3LYP/6-31G**
水平下各原子的电荷分布

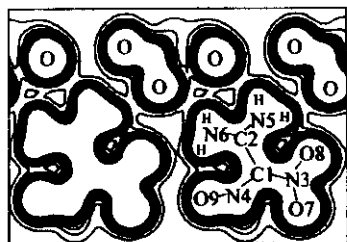
Table 2 Atomic charges of DADNE molecule and bulk
at the B3LYP/6-31G** level

Atoms	In molecule	In bulk
C ₁	0.348	0.352
C ₂	0.383	0.388
N ₃ , N ₄	0.340 ~ 0.364	0.357 ~ 0.377
O	-0.345 ~ -0.450	-0.405 ~ -0.445
N ₅ , N ₆	-0.413 ~ -0.444	-0.441 ~ -0.445
H	0.241 ~ 0.269	0.262 ~ 0.284

同时在 b 轴方向上一分子的氨基分别与其上下层上的另外两个分子的硝基相重叠,从而形成最稳定的堆积. 电荷密度在(10 $\bar{1}$)面和(075)面(见图 1b)上的投影分别如图 2a 和图 2b 所示,其中,等密度线的电荷密度差值为 0.01. 由图 2a 可见,分子呈显波浪形层状结构,同层分子之间存在较强的分子内和分子间氢键,而层与层之间仅有静电和色散力作用. 由图 2b 可见,在(075)面上的投影呈连续分布状态,电子云高度离域. O₇ 与 O₁₀ 相距较近而产生负电荷排斥,使后者偏离分子平面,故在图 2b 中 O₁₀ 的投影基本上没有显示出来. 从图 2b 中还可看出,在(075)面上同时存在强度大致相当的分子间和分子内氢键. 表 3 列出了原子间距和 Mulliken 集居分析,相对于孤立分子而言,晶体中 Mulliken 集居呈现出



a. (10 $\bar{1}$) plane



b. (075) plane

图2 电荷密度在不同晶面上的投影

Fig. 2 Projection of charge density

平均化倾向,即弱键的布居数增大而强键的布居数减小. 例如, C₁ - N₄ 键在晶体中的布居数为 0.179, 大于分子中相应值 0.168; 相反, N - O 键在晶体中的布居数约为 0.31, 小于分子中的相应值 0.36. 布居数的这种强烈变化趋势从另一角度表明了分子间存在较强的相互作用. 此外, C - NO₂ 键的布居数远小于其它键,并以 C₁ - N₄ 布居数最小,提示该键为起爆引发键. 从表 3 中还可看出,在波浪形分子层面上分子间 O...H 键的布居数为 0.020 ~ 0.035,表明分子间存在氢键,而不同层之间距离较大相互作用较弱. 这可解释 DADNE 晶体受热膨胀时的各向异性和无熔点等实验事实.

表3 DADNE 分子和晶体中的原子间距和 Mulliken 集居数

Table 3 Atomic distances and Mulliken populations of
DADNE molecule and bulk

Bond	r/nm	Molecule	Bulk
C ₁ - C ₂	0.146	0.369	0.309
C ₁ - N ₃	0.140	0.199	0.200
C ₁ - N ₄	0.143	0.168	0.179
C ₂ - N ₅	0.132	0.457	0.436
C ₂ - N ₆	0.133	0.461	0.467
N - H	0.084 ~ 0.087	0.360 ~ 0.349	0.355 ~ 0.343
N - O	0.124 ~ 0.125	0.359 ~ 0.354	0.301 ~ 0.311
O ₇ ...H ₁₁ *	0.222		0.029
O ₁₀ ...H ₁₃ *	0.222		0.020
O ₉ ...H ₁₄	0.203	0.047	0.027
O ₈ ...H ₁₂	0.196	0.058	0.035

* Hydrogen atom of another molecule.

3.3 能带和态密度

晶体的前线能带较为平坦,表明分子轨道能态受分子晶体场的影响较小. 最高导带能量为 -0.224 a. u., 最低空带能量为 -0.077 a. u. 从带隙约为 4.0 eV 推知, DADNE 晶体的导电性处于半导体和绝缘体之间,这与其实际情况相符合. DADNE 的态密度(DOS)如图 3 所示,由图 3 可见, HOMO 主要由 C₁ 和硝基氧原子的原子轨道组成,此外氨基氮原子也略有贡献; LUMO 则完全由硝基上的氧原子和氮原子的原子轨道组成. 前线轨道主要由硝基及其相连的 C₁ 原子的原子轨道所组成,表明 DADNE 分子的化学反应活性部位为 C - NO₂, 与由布居数分析所得出的 C₁ - N₄ 为起爆引发键的结论

相一致,前线轨道组成分析也表明了 C-NO₂ 的强共轭作用^[4]. 由于强共轭作用的存在,相对于 HMX 等常用炸药而言, DADNE 的 C-NO₂ 键较稳定,故表现为钝感.

参 考 文 献

- [1] Gindulyte A , Massa L , Huang L , et al. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** :11045
- [2] Politzer P , Concha M C , Grice M E , et al. *J. Mol. Struct. (Theochem)* , 1998 , **452** :75
- [3] Bemm U , Ostmark H. *Acta Cryst.* , 1998 , **C54** :1997
- [4] Ji Guangfu (姬广富) , Xiao Heming (肖鹤鸣) , Dong Haishan (董海山) , et al. *Acta Chim. Sin.* (化学学报) , 2001 , **59** , 39
- [5] Saunders V R , Dovesi R , Roetti C , et al. CRYSTAL 98. University of Torino , Torino , Italy , 1998.
- [6] Boys S F , Bernardi F. *Mol. Phys.* , 1970 , **19** :553
- [7] Chalasinski G , Szczesniak M M. *Chem. Rev.* , 2000 , **100** :4227
- [8] Frisch J , Trucks G W , Schlegel H B , et al. GAUSSIAN98 , RevisionA. 7. Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 1998.
- [9] Becke A D. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** :5648
- [10] Lee C , Yang W , Parr R G. *Phys. Rev. B* , 1988 , **37** :785
- [11] Dovesi R , Causa M , Orlando R , et al. *J. Chem. Phys.* , 1990 , **92** :7402
- [12] Ji Guangfu (姬广富) , Xiao Heming (肖鹤鸣) , Dong Haishan (董海山) . *Acta Chim. Sin.* (化学学报) , 2002 , **60** , 194
- [13] Monkhorst H J , Pack J D. *Phys. Rev. B* , 1976 , **13** :5188

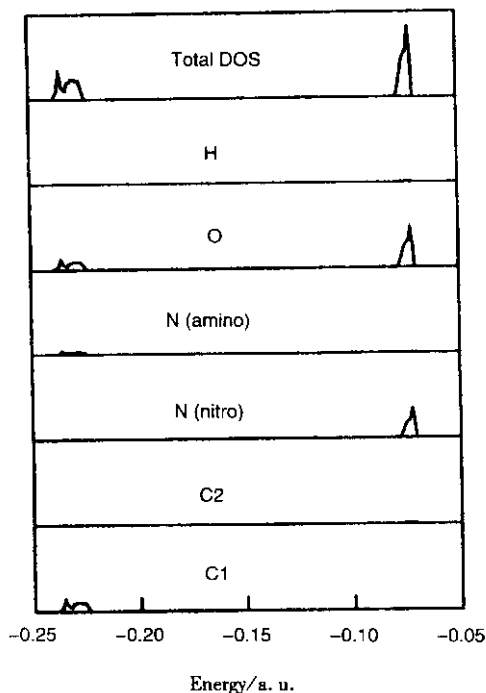


图3 DADNE 的态密度(DOS)

Fig. 3 Density of State (DOS) of DADNE