

文章编号: 1006-9941(2017)07-0552-05

全氮材料基础性能理论研究: II. 生成焓预测

刘英哲¹, 来蔚鹏¹, 尉涛¹, 葛忠学¹, 骆艳娇², 徐涛², 尹世伟²

(1. 西安近代化学研究所 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065; 2. 陕西师范大学, 陕西 西安 710062)

摘要: 为了准确预测全氮材料的生成焓, 基于原子化反应, 采用 B3PW91、B3P86、B3LYP、X3LYP、O3LYP、M052X、M062X、M06HF、B2PLYP 9 种密度泛函分别对 52 种多氮化合物的气相生成焓进行了计算。通过与实验数据对比, 双杂化泛函 B2PLYP 的平均绝对偏差最小, 为 $30.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且优于 G4 方法, 选择该泛函计算了 $\text{N}_4(\text{T}_d)$ 、 $\text{N}_6(\text{D}_{3h})$ 、 $\text{N}_8(\text{O}_h)$ 、 $\text{N}_{10}(\text{D}_{5h})$ 及 $\text{N}_{12}(\text{D}_{6h})$ 5 种全氮分子的气相生成焓, 计算结果依次为 $756.4, 1338.2, 1878.5, 2144.3, 2787.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 密度泛函; 笼型结构; 原子化反应; 全氮材料**中图分类号:** TJ55**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.004

1 引言

全氮材料具有能量高、无污染的优点, 是潜在的新型高密度材料^[1-5]。生成焓是评价全氮材料爆轰性能的关键参数。对于稳定化合物, 生成焓可由实验方法测得, 但全氮材料尚难以获得样品, 导致生成焓无法实测。因此, 采用理论计算方法成为了获取全氮材料生成焓的主要手段。然而, 如何准确可靠地计算全氮材料的生成焓仍然是一个难点。

目前, 生成焓的计算方法主要有以下几种: (1) 基团加和法、半经验分子轨道法能直接而快速地给出生成焓, 但该类方法强烈依赖于参数的准确性, 可靠性不强, 只能用于生成焓的估算; (2) 从头算方法特别是高水平理论方法如 QCISD(T), CCSD(T) 等能够准确地预测生成焓, 但需要巨大的计算资源, 只能用于小分子; (3) 以 Gn 及 CBS 为代表的混合方法具有很高的计算精度, 但同样需要较大的计算资源, 通常只适用于小分子体系; (4) 密度泛函理论能够合理地预测生成焓, 且只需较少的计算资源, 因此成为当前广泛使用的热门方法, 但计算结果强烈依赖于所使用的密度泛函。

本研究基于原子化反应, 采用 3 类 9 种密度泛函分别对 52 种多氮化合物的气相标准生成焓进行了计算, 通过比较计算值与实验值, 筛选出计算精度最高的密度

泛函, 为全氮材料生成焓预测提供一种合理的方法。

2 计算方法

2.1 数据采集

采集多氮化合物的生成焓数据, 包括唑、噁、叠氮、酯、烷、硝胺、苯胺、硝基胺、硝基苯、腈等 52 个分子, 气相生成焓实验数据取自 NIST 数据库, 见表 1。

2.2 生成焓计算

采用密度泛函理论 B3LYP/6-31G(d)^[6-7] 方法对 52 个多氮化合物进行几何构型优化, 经振动频率计算确认所得构型为能量最优。然后, 分别采用 3 类 9 种不同的密度泛函方法进行生成焓计算, 包括 (1) 单杂化密度泛函 B3PW91^[8]、B3P86^[9]、B3LYP^[6-7]、X3LYP^[10] 和 O3LYP^[11]; (2) meta 杂化密度泛函 M052X、M062X 和 M06HF^[12]; (3) 双杂化密度泛函 B2PLYP^[13]。借助原子化反应计算生成焓, 以气相分子 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$ 为例, 在标准条件下, 计算途径如图 1 所示。

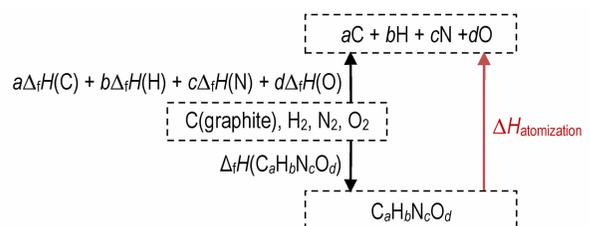


图 1 基于原子化反应计算生成焓示意图

Fig. 1 Schematic of atomization reaction route to calculate the enthalpy of formation

收稿日期: 2016-08-18; 修回日期: 2017-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助(21403162, 21503160)

作者简介: 刘英哲(1986-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事含能材料计算模拟研究。e-mail: liuyz_204@163.com

表 1 52 个多氮化合物标准生成焓实验值与计算值偏差

name	formula	deviations										experiment
		B3PW91	B3P86	B3LYP	X3LYP	O3LYP	M052X	M062X	M06HF	B2PLYP	G4	
imidazole	C ₃ H ₄ N ₂	-55.2	-187.0	-24.3	-31.0	-33.9	-33.9	-27.2	-35.1	-22.2	-29.7	132.88
pyrazole	C ₃ H ₄ N ₂	-59.0	-190.4	-26.8	-33.1	-39.3	-32.6	-24.3	-25.5	-24.7	-30.1	179.41
1,2,4-triazole	C ₂ H ₃ N ₃	-51.0	-177.4	-31.4	-36.4	-30.1	-23.4	-18.4	-20.5	-20.1	-24.3	192.72
1H-tetrazole	CH ₂ N ₄	-36.0	-156.1	-26.8	-29.3	-17.2	5.4	7.1	17.2	-6.3	-5.9	319.99
1-methyl-1H-tetrazole	C ₂ H ₄ N ₄	-62.3	-222.2	-46.9	-51.9	-42.7	-23.0	-20.1	-19.2	-32.6	-36.0	322.88
5-methyl-1H-tetrazole	C ₂ H ₄ N ₄	-52.7	-212.1	-34.3	-39.7	-33.1	-10.9	-7.1	5.9	-19.2	-23.0	280.70
1,5-dimethyl-1H-tetrazole	C ₃ H ₆ N ₄	-68.2	-267.8	-43.1	-51.5	-46.0	-29.7	-25.1	-20.9	-35.6	-44.4	273.22
2-methyl-2H-tetrazole	C ₂ H ₄ N ₄	-85.4	-245.2	-68.6	-74.1	-65.3	-46.0	-41.8	-40.6	-55.2	-57.3	328.40
2,5-dimethyl-1H-tetrazole	C ₃ H ₆ N ₄	-62.3	-261.1	-36.4	-44.4	-41.0	-22.2	-15.9	-10.9	-29.3	-35.1	251.21
1-aminotetrazole	CH ₃ N ₅	71.5	-83.3	77.8	73.6	95.0	115.9	117.6	121.8	105.0	103.3	323.80
5-amino-1-methyl-1H-tetrazole	C ₂ H ₅ N ₅	-55.2	-250.2	-40.6	-47.7	-28.0	-16.3	-10.9	-8.8	-20.1	-25.9	302.42
5-amino-2-methyl-2H-tetrazole	C ₂ H ₅ N ₅	-71.5	-266.1	-55.6	-62.8	-44.8	-30.5	-22.6	-18.4	-36.4	-39.3	298.78
5-nitroaminotetrazole	CH ₂ N ₆ O ₂	48.1	-149.4	73.2	67.8	75.7	132.2	126.4	205.9	110.9	108.8	252.00
4,4'-dinitrodifurazyl ether	C ₄ N ₆ O ₇	-136.0	-435.6	-39.3	-50.6	-90.4	36.4	-9.6	236.4	-19.2	-68.2	422.79
trinitrosotrimethylenetriamine	C ₃ H ₆ N ₆ O ₃	-92.5	-389.1	-57.3	-68.6	-54.4	-15.1	-29.3	19.7	-33.9	-62.3	394.55
RDX	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	-98.7	-449.4	-31.0	-45.2	-63.6	5.0	-8.8	131.0	-9.6	-42.7	191.63
1-phenyltetrazole	C ₇ H ₆ N ₄	-115.1	-374.5	-31.0	-48.1	-43.1	-59.4	-44.8	-13.8	-38.5	-60.7	447.98
1H-benzotriazole	C ₆ H ₅ N ₃	-109.2	-319.7	-30.5	-44.4	-50.6	-56.1	-39.7	-7.5	-36.4	-52.3	335.51
1,3,5-triazine	C ₃ H ₃ N ₃	-60.2	-201.7	-36.8	-43.9	-25.9	-33.9	-26.4	-28.5	-26.4	-29.7	225.85
cyanuric acid	C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	46.9	-150.2	94.6	82.8	91.6	54.8	53.1	100.4	102.5	73.6	-564.09
2,4,6-trimethoxy-1,3,5-triazine	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	-174.1	-490.8	-115.5	-135.1	-120.9	-176.1	-179.1	-157.3	-121.3	-156.9	-293.01
cytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O	-86.2	-286.2	-44.4	-55.6	-44.4	-58.6	-47.3	-19.7	-34.7	-46.4	-58.99
s-triazaborane	B ₃ H ₆ N ₃	-21.8	-192.5	-32.6	-43.5	33.9	-42.3	-47.3	-76.1	-28.5	2.9	-510.03
1,4-dinitrosopiperazine	C ₄ H ₈ N ₄ O ₂	-72.0	-347.7	-29.7	-41.8	-43.1	-22.2	-23.4	2.9	-25.9	-52.7	194.14
1,4-dinitropiperazine	C ₄ H ₈ N ₄ O ₄	-89.5	-401.7	-26.4	-40.6	-61.5	-26.4	-28.5	54.4	-24.7	-57.7	58.16
1-nitropiperidine	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	-62.8	-335.1	-2.9	-17.2	-44.8	-35.1	-26.8	4.6	-21.3	-50.6	-44.35
3-nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	-97.5	-332.6	-20.9	-34.3	-56.1	-43.1	-31.8	38.9	-30.5	-54.0	62.34
2,4-dinitrotoluene	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	-120.9	-403.8	-18.4	-33.9	-76.1	-35.6	-34.7	101.7	-36.8	-77.4	33.18
2,4,6-trinitrotoluene	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	-108.8	-434.7	9.6	-6.7	-59.0	10.9	0.8	202.5	-7.9	-63.6	24.06
(dinitromethyl)benzene	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	-80.8	-361.9	19.7	4.6	-41.8	0.0	2.1	130.5	-4.2	-51.5	34.73
nitroglycerine	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	-103.3	-419.7	-33.9	-42.7	-116.7	12.1	-21.8	212.5	-25.5	-68.6	-279.11
dinitromethane	CH ₂ N ₂ O ₄	-29.7	-170.7	-5.0	-5.4	-46.9	44.4	31.0	134.7	3.3	-13.8	-58.87
tetranitromethane	CN ₄ O ₈	-59.8	-286.6	-2.9	-4.2	-75.3	97.9	59.0	332.6	-2.1	-43.9	82.42
hexamethylenetetramine	C ₆ H ₁₂ N ₄	-35.6	-368.2	41.0	17.2	42.3	-72.8	-45.6	-138.5	3.8	-71.1	198.99
azidocyclopentane	C ₅ H ₉ N ₃	-30.5	-272.0	17.2	6.3	-10.9	7.9	17.2	50.6	-4.6	-14.6	220.79
benzyl azide	C ₇ H ₇ N ₃	-115.5	-360.7	-45.2	-58.6	-67.4	-56.1	-42.3	18.4	-61.5	-66.1	416.31
cyanogen azide	CN ₄	-2.5	-90.4	-8.4	-6.7	10.5	59.0	44.8	113.8	10.0	31.0	451.87
dinitrogen	N ₂	12.1	-21.3	-4.6	-2.5	15.9	13.0	11.3	10.0	-2.9	-5.0	0.00
hydrazine	H ₄ N ₂	-58.6	-146.0	-78.2	-77.8	-69.9	-53.6	-48.1	-66.9	-63.2	-60.7	150.00
3H-diazirine	CH ₂ N ₂	23.8	-49.0	28.5	28.9	19.2	49.4	36.4	61.5	36.4	29.7	267.11
diazomethane	CH ₂ N ₂	16.7	-56.5	10.9	12.1	13.4	53.6	46.9	76.1	26.4	38.1	215.02
dimethylnitramine	C ₂ H ₆ N ₂ O ₂	-51.9	-227.6	-37.2	-41.8	-59.8	-17.2	-18.8	15.1	-29.7	-33.9	-5.02
dinitrogen tetroxide	N ₂ O ₄	-61.1	-160.2	-44.4	-38.9	-93.7	51.9	31.8	210.0	-29.3	-16.7	9.08
dinitrogen trioxide	N ₂ O ₃	-31.4	-113.0	-28.9	-23.8	-56.5	56.9	35.6	164.0	-12.1	-12.1	82.84
tetrafluorohydrazine	F ₄ N ₂	-49.8	-133.5	-49.4	-51.9	-64.9	-15.9	-25.5	7.9	-12.1	-29.7	-8.37
pentafluoroguanidine	CF ₅ N ₃	-67.4	-199.2	-59.4	-66.5	-66.5	-21.8	-36.4	6.7	-12.1	-36.0	95.69
trans-difluorodiazene	F ₂ N ₂	-29.3	-87.4	-34.7	-33.9	-39.3	5.9	0.4	27.2	-7.1	-12.6	81.17
cis-difluorodiazene	F ₂ N ₂	-25.5	-83.7	-31.4	-30.1	-37.2	14.6	8.4	43.1	-3.8	-5.0	68.62
propionitrile	C ₃ H ₅ N	-20.9	-138.5	-10.9	-14.2	-20.1	-10.9	-10.0	-5.4	-20.9	-24.3	51.51
1,1,1-ethanetricarbonitrile	C ₅ H ₃ N ₃	-16.3	-176.6	7.1	0.0	25.1	6.3	-4.2	36.4	-18.4	-42.3	422.50
3-aminopropanenitrile	C ₃ H ₆ N ₂	-22.6	-175.3	-15.5	-20.9	-15.5	-16.3	-12.1	-17.2	-22.2	-30.5	89.75
tetracyanoethylene	C ₆ N ₄	-51.0	-206.7	-20.1	-26.8	12.6	14.2	-8.4	92.0	-38.1	-53.1	705.00

由图 1 中的热力学循环可知, $C_aH_bN_cO_d$ 的气相生成焓 $\Delta_f H(C_aH_bN_cO_d)$ 可通过下式求解:

$$\Delta_f H(C_aH_bN_cO_d) = a\Delta_f H(C) + b\Delta_f H(H) + c\Delta_f H(N) + d\Delta_f H(O) - \Delta H_{\text{atomization}} \quad (1)$$

式中, $\Delta_f H(C)$, $\Delta_f H(H)$, $\Delta_f H(N)$, $\Delta_f H(O)$ 为原子 C、H、N 和 O 的实验气相生成焓^[14], $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{atomization}}$ 为原子化反应的标准反应焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 通过振动频率分析可获得反应物与产物的焓值, 再经由下式计算得到:

$$\Delta H_{\text{atomization}} = aH(C) + bH(H) + cH(N) + dH(O) - H(C_aH_bN_cO_d) \quad (2)$$

为了更直观地体现各密度泛函的优劣, 在焓值计算中没有使用校正因子, 并统一使用 Dunning 基组 cc-PVTZ^[15-16] 进行计算。所有计算均由 Gaussian^[17] 软件完成。

2.3 误差分析

采用平均偏差 (MSD) 和平均绝对偏差 (MAD) 评价气相生成焓计算值与实验值的偏离程度, 其定义分别如下:

$$MSD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \quad (3)$$

$$MAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |e_i| \quad (4)$$

式中, e_i 是计算值与实验值的偏差, n 为分子个数, 即 52。

3 结果与讨论

3.1 密度泛函筛选

基于原子化反应, 采用不同密度泛函计算了 52 个多氮化合物的气相标准生成焓, 计算偏差示于表 1。为了更客观地评价不同密度泛函的优劣, 也采用组合方法 G4^[18] 计算了生成焓。将计算偏差按照化合物顺序作图可得图 2, 由图 2 可知, B3P86 与 M06HF 两种泛函显著偏离了其他泛函, 计算偏差最大, 尤其是 B3P86 泛函, 每个化合物的计算偏差均为负值, 说明计算结果存在系统误差。除了 B3P86 与 M06HF, 其

表 2 不同密度泛函计算气相生成焓的平均偏差和平均绝对偏差

Table 2 Mean signed deviations and mean absolute deviations of standard enthalpies of formation for different functionals

	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$									
deviation	B3PW91	B3P86	B3LYP	X3LYP	O3LYP	M052X	M062X	M06HF	B2PLYP	G4
MSD	-54.4	-240.6	-20.9	-28.0	-32.6	-5.4	-8.4	43.5	-14.6	-29.3
MAD	62.8	240.6	35.6	39.3	49.4	38.1	32.6	71.5	30.1	44.4

Note: MSD is mean signed deviation; MAD is mean absolute deviation.

他方法的计算偏差既有正值也有负值, 随机误差可以相互抵消。

为了更准确地评价不同密度泛函的计算结果, 计算了 52 个多氮化合物气相生成焓预测值的平均偏差与平均绝对偏差。如表 2 所示, M052X、M062X 与 B2PLYP 三个泛函的平均偏差较小, 均小于 $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明与实验值吻合较好。其中, 以 M052X 泛函计算最精确。相比之下, B3P86 泛函计算结果最差。若进一步区分正、负偏差对计算结果的影响, 从平均绝对偏差上看, 计算精度最高的前三种泛函分别为 B2PLYP、M062X 和 B3LYP, 并且平均绝对偏差均小于 G4 方法。尽管 G4 方法在计算小分子原子化能时可以达到化学精度, 但并不适用于大于 10 个原子的多氮化合物生成焓计算。因此, 最终选择双杂化泛函 B2PLYP 预测全氮材料的气相标准生成焓。

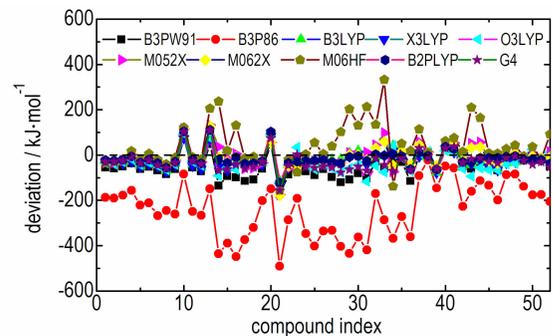


图 2 不同密度泛函计算的标准生成焓偏差图

Fig. 2 Deviations of standard enthalpies of formation for different functionals as a function of compound number

3.2 生成焓预测

笼型全氮因具有较大环张力而备受瞩目。采用 B2PLYP 泛函对 5 种笼型全氮分子的气相标准生成焓进行了计算, 结果示于表 3。由表 3 可知, 笼型全氮具有较高的正生成焓, 且随着氮原子数的增加而增加。将 B2PLYP 的预测结果与其他文献报道的结果进行了比较, 包括 (1) 瑞典国防研究院 FOI 计算结果^[19]; (2) 英国 QinetiQ 公司计算结果^[20]。如图 3 所示, 随

着氮原子数的增加, B2PLYP 计算结果的增长趋势与 FOI 计算结果类似, 但生成焓数据整体偏小。相比之下, QinetiQ 计算结果的增长趋势较为平缓。

表 3 笼型全氮分子的气相标准生成焓

Table 3 Standard enthalpies of formation for representative all-nitrogen molecules with cage type $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{N}_4(\text{T}_d)$	$\text{N}_6(\text{D}_{3h})$	$\text{N}_8(\text{O}_h)$	$\text{N}_{10}(\text{D}_{5h})$	$\text{N}_{12}(\text{D}_{6h})$
				
756.4	1338.2	1878.5	2144.3	2787.0

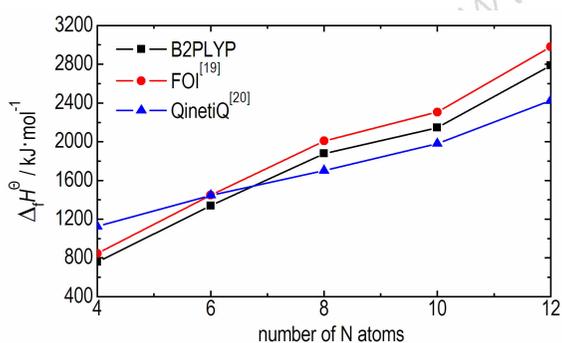


图 3 生成焓预测值与笼型全氮原子数关系图

Fig. 3 Predicted enthalpies of formation for all-nitrogen molecules with cage type as a function of nitrogen atom number

通常, 在预估含能材料爆轰性能时更关注的是固相生成焓。考虑到气相生成焓的实验数据比固相生成焓多, 为了准确评价不同密度泛函的优劣, 需采集尽可能多的数据, 因此本研究只计算了气相生成焓。至于全氮材料的固相生成焓, 可根据本系列论文“ I. 晶体密度预测”^[21]中预测的晶体结构进行晶格能计算, 从而获得固相生成焓。

4 结 论

(1) 基于原子化反应, 通过 3 类 9 种密度泛函分别对 52 种多氮化合物的气相标准生成焓进行了计算, 双杂化泛函 B2PLYP 的计算精度最高, 平均绝对偏差为 $30.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 采用 B2PLYP 泛函预测了 5 种笼型全氮分子 $\text{N}_4(\text{T}_d)$, $\text{N}_6(\text{D}_{3h})$, $\text{N}_8(\text{O}_h)$, $\text{N}_{10}(\text{D}_{5h})$, $\text{N}_{12}(\text{D}_{6h})$ 的气相生成焓分别为 756.4, 1338.2, 1878.5, 2144.3, 2787.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 随着氮原子数目的增加, 生成焓逐渐增加。

参考文献:

- [1] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(8): 558–563.
- [2] Samartzis P C, Wodtke A M. All-nitrogen chemistry: how far are we from N_{60} ? [J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2006, 25(4): 527–552.
- [3] Hirshberg B, Gerber R B, Krylov A I. Calculations predict a stable molecular crystal of N_8 [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(1): 52–56.
- [4] 李玉川, 庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(1): 1–8.
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of all-nitrogen ultrahigh-energetic material[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2012, 35(1): 1–8.
- [5] 张光全, 董海山. 氮簇合物——潜在的高能量密度材料候选物[J]. *含能材料*, 2004, 12(增刊): 105–113.
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Nitrogen clusters—potential candidates as high-energy density materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(suppl): 105–113.
- [6] Lee C, Yang W, 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): 785–789.
- [7] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [8] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [9] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 8822–8824.
- [10] Xu X, Goddard III W A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties[J]. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2004, 101(9): 2673–2677.
- [11] Cohen A J, Handy N C. Dynamic correlation[J]. *Molecular Physics*, 2001, 99(7): 607–615.
- [12] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1–3): 215–241.
- [13] Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124: 034108.
- [14] <http://webbook.nist.gov/chemistry/2016.01.10>.
- [15] Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J. MP2 energy evaluation by direct methods[J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 153(6): 503–506.
- [16] Kendall R A, Dunning T H, Harrison R J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(9): 6796–6806.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP], Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [18] Curtiss L A, Redfern P C, Raghavachari K. Gaussian-4 theory

- [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126; 084108.
- [19] Östmark H. High energy density materials (HEDM): overview, theory and synthetic efforts at FOI[C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2006; 231–250.
- [20] Haskins P J, Fellows J, Cook M D, et al. Molecular level studies of polynitrogen explosives [C] // 12th International Detonation Symposium, California, 2002.
- [21] 刘英哲, 来蔚鹏, 尉涛, 等. 全氮材料基础性能理论研究: I. 晶体密度预测[J]. 含能材料, 2017, 25(2): 100–105.
LIU Ying-zhe, LAI Wei-peng, WEI Tao, et al. Theoretical investigations on fundamental properties of all-Nitrogen materials: I. Prediction of crystal densities[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(2): 100–105.

Theoretical Investigations on Fundamental Performances of All-nitrogen Materials: II. Prediction of Enthalpies of Formation

LIU Ying-zhe¹, LAI Wei-peng¹, YU Tao¹, GE Zhong-xue¹, LUO Yan-jiao², XU Tao², YIN Shi-wei²

(1. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: To accurately predict the enthalpies of formation of all-nitrogen materials, nine density functionals including B3PW91, B3P86, B3LYP, X3LYP, O3LYP, M052X, M062X, M06HF, B2PLYP52 were employed to calculate the enthalpies of formation of nitrogen-rich compounds via atomization reaction. The calculation results show that double hybrid functional B2PLYP has the smallest mean absolute deviation of $30.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is more accurate than G4 method. Hence, the enthalpies of formation of five all-nitrogen molecules with cage structure, namely, $\text{N}_4(\text{T}_d)$, $\text{N}_6(\text{D}_{3h})$, $\text{N}_8(\text{O}_h)$, $\text{N}_{10}(\text{D}_{5h})$, and $\text{N}_{12}(\text{D}_{6h})$, were predicted by B2PLYP functional, and the corresponding results were 756.4, 1338.2, 1878.5, 2144.3, 2787.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively.

Key words: density functionals; cage structures; atomization reactions; all-nitrogen materials

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.004



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部