文章编号：1000-5773(2005)02-0189-04

# 硝酸丙酯键离解能和热解机理的密度泛函理论研究*

张芳沛[1]，程新路[1]，刘子江[1]，胡 栋[2]，刘永刚[1]

(1. 四川大学原子与分子物理研究所，四川成都 610065；
2. 四川大学应用物理所，四川成都 610065)

**摘要**：采用 B3LYP 方法、在 6-31G* 基组水平上，优化了硝酸丙酯单体的平衡几何构型，计算了分子中各键的离解能。结果表明该分子中最弱的键为 O—$NO_2$ 键，次弱键为 C—O 键。同时研究了热解机理，探索性的预测了断裂 O—$NO_2$ 键及 C—O 键后的产物，并采用从头算法、半经验方法和密度泛函理论分别计算了硝酸丙酯的生成热，由半经验方法中的 PM3 得到的数值和实验结果符合较好。

**关键词**：键离解能；热解机理；生成热；密度泛函理论；硝酸丙酯
**中图分类号**：O641.13 **文献标识码**：A

## 1 引 言

高能炸药的热解被认为是炸药爆炸过程中非常关键的一个环节，特别是炸药分子的最弱键的键离解能在最初的反应过程中起着很大的作用，研究炸药分子的键离解能对研究武器系统的安全性和可靠性以及炸药的性能有重要意义。硝酸酯类化合物在国防和医学方面用途广泛，可以用作炸药和推进剂。用从头算分子轨道理论中的 Hartree-Fock 和考虑了二级电子相关能校正的 MP2 方法[1]计算硝酸甲酯、硝酸乙酯和硝酸丙酯分子的文献已见报道[2]，但仅仅计算了几何结构及静电势的分布，并没有从键离解能的角度来分析热解机理。另外，所采用的方法虽可获得理想结果，但所需计算机容量较大，消耗 CPU 时间很多。Politzer[3]采用 DFT 中的 BLYP、B3LYP、B3PW91 方法，取 6-31G** 为基组，对 C—$NO_2$、N—$NO_2$、C—$NF_2$ 各键的离解能进行了比较计算，但是并没有涉及到 O—$NO_2$ 的键离解能。

采用比较流行的密度泛函理论(DFT)[4]中的 BLYP、B3LYP 及 BPW91 等方法，加上一系列不同基组，对硝酸丙酯分子的几何构型进行全空间优化，并通过计算分子中各键的键离解能，加以分析比较，预测出了硝酸丙酯分子中各键逐级断裂后的产物，对实验测量具有实际的指导意义。

## 2 计算方法

用 BLYP、B3LYP 及 BPW91 方法，取标准的 6-31G*、6-31G**、6-311G* 及 6-311G** 基组，全空间优化计算了硝酸丙酯分子的平衡几何构型(几何构型的优化采用 Berny 能量梯度法)。在 B3LYP/6-31G* 的水平上，研究了硝酸丙酯分子中 O—$NO_2$ 键和 C—O 键的离解能。O—$NO_2$ 键的键离解能计算公式为

$$D_0 = E[CH_3(CH_2)_2O] + E_{ZP}[CH_3(CH_2)_2O] + E(NO_2) + E_{ZP}(NO_2) - E[CH_3(CH_2)_2ONO_2] - E_{ZP}[CH_3(CH_2)_2ONO_2] \quad (1)$$

* **收稿日期**：2004-01-16；**修回日期**：2004-03-30
**基金项目**：国家自然科学基金(10172076，10376021)；中国工程物理研究院化工材料所所长基金
**作者简介**：张芳沛(1977—)，男，硕士研究生，主要研究方向：材料的原子分子设计.
**通讯作者**：程新路，博士，教授，主要研究方向：原子分子结构. E-mail：chengxl@scu.edu.cn

式中：$D_0$ 表示考虑了零点修正时的键离解能，$E$ 为分子能量，$E_{ZP}$ 为零点能校正能量。

利用从头算法、半经验方法以及 DFT 对硝酸丙酯分子的生成热进行了比较研究。硝酸丙酯的生成热可以由反应 $CH_3(CH_2)_2ONO_2+2CH_4 \longrightarrow 2C_2H_6+CH_3ONO_2$ 计算得出。计算公式为

$$\Delta_f H^0_{298}[CH_3(CH_2)_2ONO_2]=2\Delta_f H^0_{298}(C_2H_6)+\Delta_f H^0_{298}(CH_3ONO_2)-2\Delta_f H^0_{298}(CH_4)-\Delta H^0_{298} \quad (2)$$

式中：$C_2H_6$、$CH_3ONO_2$、$CH_4$ 生成热的实验值都是已知的[5]，因此只需计算上述反应过程中的焓变 $\Delta H^0_{298}$，即可得到硝酸丙酯分子的生成热。全部计算均使用 Gaussian 98/DFT 程序[6]在 IBM 奔腾微机上完成。

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 键离解能

图 1 是硝酸丙酯的结构示意图。运用 B3LYP/6-311G**、B3LYP/6-31G*、B3LYP/6-31G**、BLYP/6-311G*、BLYP/6-31G*、BLYP/6-31G** 和 BPW91/6-31G* 对硝酸丙酯分子的各个单键的键离解能进行了比较计算(见表 1、表 2)。

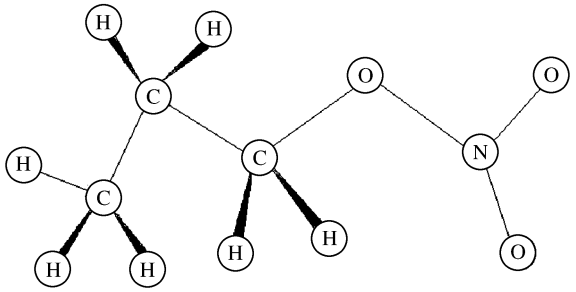



图 1 硝酸丙酯的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of propyl nitrate

虽然由以上 7 种方法计算所得的 O—$NO_2$ 键的 $D_e$(未考虑零点修正的键离解能)有所差别(168.2～185.35 kJ/mol)，但是 $D_e$ 与 $D_0$ 的差值却基本相同，都为 20.92 kJ/mol。由 B3LYP/6-31G*、B3LYP/6-31G**、BLYP/6-31G* 和 BLYP/6-31G** 计算的离解能很接近，平均为 156.06 kJ/mol。理论上，炸药分子热分解的初始反应是单分子反应。因此，硝酸丙酯分子的 O—$NO_2$ 键断裂之后，剩下的基团为 $CH_3(CH_2)_2O$。

由以上 7 种方法计算的 C—O 键的 $D_e$ 差别较大(309.62～353.13 kJ/mol)，但是 $D_e$ 与 $D_0$ 的差值仍基本相同，最大为 32.64 kJ/mol。B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-31G** 计算的离解能很接近，平均为 320.08 kJ/mol。BLYP/6-31G* 和 BLYP/6-31G** 计算的离解能很接近，平均为 291.21 kJ/mol。断掉 C—O 键后，剩下的基团为 $CH_3(CH_2)_2$。

**表 1 O—$NO_2$ 的键离解能**

**Table 1 Bond dissociation energy of O—$NO_2$**

| Theory level | $E(CH_3(CH_2)_2ONO_2)$ /($10^{-21}$ kJ) | $E(CH_3CH_2CH_2O)$ /($10^{-21}$ kJ) | $E(NO_2)$ /($10^{-21}$ kJ) | $E_{BD}$ /(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| B3LYP/6-311G** | −1 739.264 461 | −844.657 861 | −894.326 966 | 168.20 |
| B3LYP/6-311G** (0 K) | −1 738.780 760 | −844.247 064 | −894.288 508 | 147.70 |
| B3LYP/6-31G* | −1 738.765 187 | −844.410 258 | −894.063 140 | 175.73 |
| B3LYP/6-31G* (0 K) | −1 738.276 952 | −843.992 376 | −894.024 665 | 156.48 |
| B3LYP/6-31G** | −1 738.807 224 | −844.452 046 | −894.063 140 | 175.73 |
| B3LYP/6-31G** (0 K) | −1 738.320 737 | −844.037 626 | −894.024 665 | 155.64 |
| BLYP/6-311G* | −1 738.834 755 | −844.228 657 | −894.325 148 | 169.03 |
| BLYP/6-311G* (0 K) | −1 738.366 832 | −843.829 177 | −894.289 407 | 149.37 |
| BLYP/6-31G* | −1 738.340 656 | −844.000 302 | −894.048 644 | 175.73 |
| BLYP/6-31G* (0 K) | −1 737.870 227 | −843.597 736 | −894.012 824 | 156.48 |
| BLYP/6-31G** | −1 738.382 571 | −844.041 881 | −894.048 644 | 175.73 |
| BLYP/6-31G** (0 K) | −1 737.913 558 | −843.640 928 | −894.012 824 | 156.48 |
| BPW91/6-31G* | −1 738.672 102 | −844.265 039 | −894.099 147 | 185.35 |
| BPW91/6-31G* (0 K) | −1 738.197 692 | −843.860 358 | −894.062 155 | 165.69 |

Note: (0 K) = Sum of electronic and zero-point energies.

**表 2　C—O 的键离解能**

**Table 2　Bond dissociation energy of C—O**

| Theory level | $E(CH_3(CH_2)_2)/(10^{-21}$ kJ) | $E(NO_3)/(10^{-21}$ kJ) | $E_{BD}$/(kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| B3LYP/6-311G** | −516.662736 | −1222.031065 | 343.51 |
| B3LYP/6-311G**(0 K) | −516.279152 | −1221.983910 | 311.71 |
| B3LYP/6-31G* | −516.504224 | −1221.674638 | 353.13 |
| B3LYP/6-31G*(0 K) | −516.116425 | −1221.628193 | 320.50 |
| B3LYP/6-31G** | −516.547996 | −1221.674638 | 351.87 |
| B3LYP/6-31G**(0 K) | −516.161648 | −1221.628193 | 319.66 |
| BLYP/6-311G* | −516.252946 | −1222.067935 | 309.62 |
| BLYP/6-311G*(0 K) | −515.878073 | −1222.017384 | 283.68 |
| BLYP/6-31G* | −516.120750 | −1221.693664 | 316.73 |
| BLYP/6-31G*(0 K) | −515.743400 | −1221.642907 | 291.62 |
| BLYP/6-31G** | −516.164077 | −1221.693664 | 315.90 |
| BLYP/6-31G**(0 K) | −515.787891 | −1221.642907 | 290.79 |
| BPW91/6-31G* | −516.382400 | −1221.762552 | 317.57 |
| BPW91/6-31G*(0 K) | −516.003189 | −1221.709882 | 292.04 |

Note:(0 K)=Sum of electronic and zero-point energies.

## 3.2　热解机理

根据参考文献[2]，使用考虑了二级相关能校正的 MP2/6-311G* 得到的硝酸丙酯的总能量是 $-1734.465446\times10^{-21}$ kJ，同表 1 中 7 种方法得到的总能量进行比较。我们发现，B3LYP/6-31G* 计算得到的数值最接近 MP2 优化计算得到的结果。以上表明，相对考虑了电子相关效应的 MP2 方法，DFT 尤其是其中的 B3LYP 方法优化的分子总能量与之非常接近，但是计算量却大为减少。因此，B3LYP/6-31G* 是一种研究硝酸酯类等较大体系化合物分子结构和性质的卓有成效和颇有前途的方法。

表 1、表 2 显示，采用 B3LYP/6-31G* 方法，O—$NO_2$ 键断裂的离解能为 156.48 kJ/mol，C—O 键断裂所需要的能量为 320.49 kJ/mol。众所周知，C—H 的键离解能为 439.32 kJ/mol[7]。比较三者，O—$NO_2$ 解离显然比 C—H、C—O 容易得多。由此推得分子中最弱的键为 O—$NO_2$ 键，次弱键为 C—O 键，进而可以预测硝酸丙酯热解反应该由 O—$NO_2$ 断裂开始。

根据以上结果可以预测，硝酸丙酯可按 ON 模式热解。在反应过程中，随着 O—$NO_2$ 键长的逐渐增大，体系能量逐渐升高，离去基团 $NO_2$ 所带正电荷增大。当 O 与 $NO_2$ 之间的距离达到一定的值时，体系能量和 $NO_2$ 所带正电荷升至最高点；当距离继续增大，体系能量和 $NO_2$ 所带正电荷均突然减小，最后得到产物 $CH_3(CH_2)_2O$ 和 $NO_2$，此时 $NO_2$ 所带电荷为零。贡雪东等人[8]运用 SCF-AM1-MO 方法，计算研究了硝酸甲酯的热解反应，结果证明 O—$NO_2$ 键断裂的反应最易进行，这与我们从键离解能的角度出发所得出的结论是一致的。

## 3.3　生成热

分别采用从头算法中的 HF/6-31G* 和 MP2/6-31G*，以及 DFT 中的 BLYP/6-31G**，计算了反应中各反应物和生成物的焓以及反应过程中的焓变 $\Delta H^0_{298}$（见表 3），进而根据计算公式(2)得到硝酸丙酯的生成热(见表 4)，并且同利用半经验方法中的 AM1 和 PM3 法直接得到的硝酸丙酯的生成热加以分析比较。

硝酸丙酯生成热的实验数据为 −173.89 kJ/mol[9]。对以上 5 种方法得到的生成热的数值进行比较，可以看出，PM3 方法的计算结果和实验数据最接近，相差仅为 1.08 kJ/mol 。其次为考虑了电子相关能修正的 MP2 方法，再次则为最经典的从头算法中的 HF 方法。由 DFT 方法计算得到的结果和实验数据偏差很大。可见，利用 DFT 和从头算法计算硝酸丙酯分子的生成热时，并没有将计算结果的准确度提高很多。

表 3 反应的焓变

Table 3 Enthalpy change of reaction

| Theory level | $H[CH_3(CH_2)_2ONO_2]$ /($10^{-21}$ kJ) | $H[CH_3ONO_2]$ /($10^{-21}$ kJ) | $H[CH_4]$ /($10^{-21}$ kJ) | $H[C_2H_6]$ /($10^{-21}$ kJ) | $\Delta H^0_{298}$ /(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| HF/6-31G* | −1 728.290 068 | −1 388.177 399 | −175.015 866 | −345.050 751 | 25.73 |
| MP2/6-31G* | −1 733.162 588 | −1 391.901 570 | −175.621 139 | −346.221 453 | 36.49 |
| BLYP/6-31G** | −1 737.874 883 | −1 395.679 139 | −176.294 620 | −347.445 823 | 64.32 |

表 4 $CH_3(CH_2)_2ONO_2$ 的生成热

Table 4 Heat of formation (Unit: kJ/mol)

| HF/6-31G* | MP2/6-31G* | BLYP/6-31G** | AM1 | PM3 | Exp. |
|---|---|---|---|---|---|
| −167.64 | −178.17 | −206.03 | −184.88 | −174.97 | −173.89 |

## References:


[1] Frisch M J, Head-Gordon M, Pople J A. A Direct MP2 Gradient Method [J]. Chem Phys Lett, 1990, 166(3): 275−280.

[2] Gong X D, Xiao H M, van de Graaf B. Ab initio Studies on Four Nitric Esters [J]. J Mol Struct (Theochem), 1997, 393: 207−212.

[3] Politzer P, Lane P. Comparison of Functional Calculations of C—$NO_2$, N—$NO_2$ and C—$NF_2$ Dissociation Energies [J]. J Mol Struct (Theochem), 1996, 388: 51−55.

[4] Seminario J M, Politzer P. Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry [M]. New York: Elsevier, 1995.

[5] Politzer P, Murray J S. Relationships between Dissociation Energies and Electrostatic Potentials of C—$NO_2$ Bonds: Applications to Impact Sensitivities [J]. J Mol Struct 1996, 376: 419−424.

[6] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98(Rev A. 9), Gaussian, Inc, Pittsburgh P A, 1998.

[7] Luo Y R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds [M]. New York: CRC Press, 2004.

[8] Gong X D, Xiao H M. Theoretical Study on Pyrolysis of Mononitrate Esters [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(1): 36−41. (in Chinese)
贡雪东, 肖鹤鸣. 一元硝酸酯热解反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(1): 36−41.

[9] Gong X D, Xiao H M. Ab Initio and Density Functional Methods Studies on the Conformations and Thermodynamic Properties of Propyl Nitrate [J]. J Mol Struct (Theochem), 2000, 498: 181−190.


# Density Functional Studies on the Bond Dissociation Energy and Pyrolysis Mechanism of Propyl Nitrate


ZHANG Fang-Pei[1], CHENG Xin-Lu[1], LIU Zi-Jiang[1], HU Dong[2], LIU Yong-Gang[1]

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *Institute of Applied Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)



**Abstract**: The geometry of propyl nitrate was fully optimized using the B3LYP method of density functional theory (DFT) and the standard 6-31G* basis set. The bond dissociation energy of propyl nitrate was calculated. Calculations show that the weakest bond is O—$NO_2$ and the less weak bond is C—O. The pyrolysis mechanism of propyl nitrate was also discussed, and the products after the cleavage of O—$NO_2$ as well as C—O had been predicted. In addition, the heat of formation was calculated by ab initio, semi-empirical, and density functional methods, and the result of PM3 is in agreement with the experimental data.



**Key words**: bond dissociation energy; pyrolysis mechanism; heat of formation; DFT method; propyl nitrate