

 现代化学专著系列·典藏版 10

高能量密度材料的 理论设计

肖鹤鸣 许晓娟 邱 玲 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 10

高能量密度材料的 理论设计

肖鹤鸣 许晓娟 邱 玲 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者近十年高能量密度材料部分科研工作的总结。全书共三篇 20 章。第一篇第 1 章简介一般理论计算方法,主要有量子化学、分子力学、分子动力学和静态力学分析等方法;第 2 章重点介绍高能量密度化合物(HEDC)能量和稳定性的定量判别标准及其计算方法。后两篇共 18 章,以被誉为“新世纪能源材料”的有机笼状和氮杂环硝胺两类多系列高能物质为研究对象,主要包括多取代基金刚烷和多取代基六氮杂金刚烷(第二篇)以及单环硝胺、双环硝胺、三环硝胺、螺环硝胺和呋咱稠环硝胺(第三篇)等体系,按能量和稳定性标准细致判别和筛选 HEDC 目标物,包括它们的气相分子、固态晶体直至复合材料,详细阐述一般条件下的结构-性能关系以及温度、压力、浓度等条件的变化对其的影响,总结了 HEDC 分子设计至高能量密度材料(HEDM)配方设计的成果和规律。

本书可供基础化学、高分子物理与化学、炸药化学、爆炸化学、理论和计算化学以及材料学、材料物理与化学等专业的高校师生和科技工作者参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:黄 海 / 责任校对:张 琪

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷 印张:21 1/2

字数:422 000

定价:7980.00 元(全 45 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



作者简介



肖鹤鸣,南京理工大学教授,博士生导师,分子与材料计算研究所所长。1940年7月出生于江苏省泰兴市。1963年毕业于南京大学化学系。1978~1980年吉林大学量子化学进修班结业。1990年以来,先后出访前苏联(俄罗斯、乌克兰)、美国、荷兰、法国、新加坡和捷克等国,作学术报告、参加国际会议、进行合作研究和联合培养博士生。

从事教学和科研工作40多年。主讲过无机化学、物理化学、普通化学、化学热力学、硝化理论基础、结构化学、量子化学、群论和化学、分子轨道计算等本科和研究生课程,指导了硕士生、博士生、博士后和国内外访问学者数十人。出版译作和统编教材各一部。开辟我国(高)含能材料结构、性能理论研究新的方向和领域。主持国家自然科学基金和“973”子专题等科研项目共约30项,获省部级科研成果奖5项,在国内外学术期刊上发表论文360多篇,出版学术专著6部。在撞击感度理论判别、生成热精确计算、热解和水解机理揭示、芳烃硝化和Mannich反应机理阐明、基于量子化学计算密度爆速和爆压、开辟高能体系分子间相互作用及其精确分割研究,对HEDC/HEDM进行分子设计、晶体计算和分子模拟等方面,取得原创性丰硕成果,被较多引用和应用,在国内和国际上产生了广泛的影响。

被评为首批“江苏省优秀研究生教师”(1989)、国务院“政府特殊津贴”专家(1993)、“全国优秀博士学位论文指导教师”(2001)和“江苏省优秀博士生导师”(2002)。



许晓娟,女,博士。2007年1月毕业于南京理工大学化工学院,被评为“国防科工委优秀毕业生”。现为盐城师范学院化学化工学院讲师。主要从事物理化学教学以及理论和计算化学科研工作,已发表学术论文20多篇。



邱玲,女,博士。2007年7月毕业于南京理工大学化工学院,被评为“国防科工委优秀毕业生”。现就职于江苏省原子医学研究所、卫生部核医学重点实验室,助理研究员。主要从事应用量子化学、分子动力学和分子材料学研究,已发表学术论文20多篇。

目 录

引言	1
----	---

第一篇 理论计算方法

第 1 章 一般理论计算方法简介	5
1.1 量子化学方法	5
1.2 “量化后”计算	9
1.3 力场方法	11
1.4 静态力学分析方法	13
参考文献	14
第 2 章 HEDC 的定量判别方法	19
2.1 晶体密度预测	19
2.2 爆速爆压预测	29
2.3 稳定性和感度预测	32
参考文献	38

第二篇 有机笼状类 HEDM

第 3 章 金刚烷的硝基衍生物	47
3.1 IR 谱	48
3.2 热力学性质	50
3.3 能量特性	54
3.4 热解机理和稳定性	56
3.5 感度理论判据	62
参考文献	63
第 4 章 金刚烷的 NO_2 气相硝化反应机理	66
4.1 反应机理	67
4.2 分子几何	69
4.3 原子电荷	70
4.4 IR 谱	72
参考文献	74
第 5 章 金刚烷的硝酸酯基衍生物	76
5.1 生成热	76

5.2	能量特性	79
5.3	热解机理和热稳定性	81
	参考文献	83
第6章	六氮杂金刚烷的硝基衍生物	84
6.1	IR 谱	84
6.2	热力学性质	86
6.3	能量性质	90
6.4	热解机理和稳定性	92
	参考文献	95
第7章	六氮杂金刚烷的氰基、异氰基和硝酸酯基衍生物	97
7.1	生成热	97
7.2	能量性质	101
7.3	热稳定性	103
	参考文献	103
第8章	CL-20 4 种晶型和不同压力下 ϵ -CL-20 的能带结构	105
8.1	计算方法及其验证	106
8.2	CL-20 4 种晶体的能带结构和感度判别	108
8.3	压力对 ϵ -CL-20 晶体结构和性能的影响	112
	参考文献	116
第9章	潜在 HEDC 晶体结构和性能的预测	119
9.1	晶体结构预测的原理和方法	119
9.2	晶型预测结果	121
9.3	晶体能带和电子结构	125
9.4	带隙和感度	129
	参考文献	133
第10章	ϵ -CL-20/氟聚物 PBX 的 MD 模拟	135
10.1	力场、模型和模拟细节	135
10.2	力学性能	137
10.3	结合能	139
10.4	爆炸性能	140
	参考文献	141
第11章	温度、高聚物含量和晶体缺陷对 PBX 性能的影响	143
11.1	模拟方法、模型和细节	143
11.2	温度的影响	146
11.3	高聚物含量的影响	149

11.4 晶体缺陷的影响·····	152
参考文献·····	153
第12章 ϵ -CL-20 基 PBX 配方设计初探·····	155
12.1 模型和模拟细节·····	155
12.2 相容性·····	157
12.3 安全性·····	160
12.4 力学性能·····	161
12.5 能量性质·····	162
参考文献·····	163

第三篇 氮杂环硝胺类 HEDM

第13章 单环硝胺·····	169
13.1 电子结构·····	170
13.2 IR 谱·····	173
13.3 热力学性质·····	177
13.4 爆炸性能·····	182
13.5 热解机理·····	186
参考文献·····	188
第14章 双环-HMX 及其同系物·····	192
14.1 电子结构·····	193
14.2 IR 谱·····	196
14.3 热力学性质·····	200
14.4 爆炸性能·····	203
14.5 热解机理·····	205
参考文献·····	208
第15章 TNAD 及其同分异构体·····	210
15.1 电子结构·····	211
15.2 IR 谱·····	213
15.3 热力学性质·····	215
15.4 爆炸性能·····	217
15.5 热解机理·····	218
参考文献·····	220
第16章 三环硝胺衍生物·····	223
16.1 热力学性质·····	224
16.2 爆炸性能·····	228

16.3 热力学稳定性·····	229
参考文献·····	230
第 17 章 螺环硝胺·····	233
17.1 分子几何·····	234
17.2 电子结构·····	237
17.3 IR 谱·····	239
17.4 热力学性质·····	241
17.5 爆炸性能·····	244
17.6 热解机理·····	245
参考文献·····	248
第 18 章 呋咱稠环硝胺·····	250
18.1 分子几何·····	252
18.2 电子结构·····	257
18.3 IR 谱·····	259
18.4 热力学性质·····	263
18.5 爆炸性能·····	265
参考文献·····	267
第 19 章 双环-HMX 和 TNAD 晶体结构和性能的 DFT 计算·····	269
19.1 计算方法及其比较·····	269
19.2 常压下的结果·····	274
19.3 不同压力下的结果·····	281
参考文献·····	298
第 20 章 双环-HMX 和 TNAD 晶体及其为基 PBX 的 MD 模拟·····	300
20.1 力场、模型和模拟细节·····	300
20.2 晶体的热膨胀性能·····	305
20.3 晶体的弹性力学性能·····	309
20.4 PBX 的弹性力学性能·····	312
20.5 PBX 的结合能和爆炸性能·····	316
参考文献·····	318
附录·····	321
I. 预测晶体密度中所选 45 种硝胺化合物的分子结构·····	321
II. 8 种笼状 HEDC 晶体结构的 Dreiding 力场预测·····	323
III. 8 种笼状 HEDC 的 3 种优化分子结构·····	326
IV. 氮杂环硝胺键离解能计算中涉及的总能量和零点能·····	329
结语·····	335

引 言

高能量密度材料(HEDM)由高能量密度化合物(HEDC)与其他多种成分(如黏结剂、增塑剂和钝感剂等)所构成。要在研制 HEDM 上求得突破,关键是进行分子设计,合成出新型品优 HEDC;其次是根据国防和国民经济对能源材料的需求进行配方设计,通过实验研制出实用的 HEDM。

HEDM(核心是 HEDC)的特点是密度高、能量高,较少(单位体积)的药剂就能释放出巨大的能量。为适应高新技术条件下战略战术武器的发展,推进航天事业的发展 and 使核武器小型化,提高各军种武器的使用效率,也为了适应国民经济现代化的发展,如满足民用爆破和深井探矿等需要,人们对“(含)高能材料”(energetic material,泛指推进剂、发射药、炸药、起爆药和传爆药等)提出了新的更高要求。为此,HEDC 和 HEDM 已成为全世界能源和材料科学家、工程师密切关注的焦点。

早在 1991 年,美国国防部就已将 HEDC 的合成列为该国 21 项关键项目之一。在近期美国国防部的基础研究计划中,化学学科的“分子设计”、“化合物的合成和性质”被列为各军种共同感兴趣的国防科研分领域。继 1987 年美国海军武器中心 Nilsen 首次合成出 CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷, HNIW)并付诸使用后,另一轰动世界能源界的是 2000 年 M. X. Zhang 和 Eaton 等合成出 ONC(八硝基立方烷),这些化合物都是典型的有机笼状类 HEDC。1998 年美国人首次合成出 N_5^+ ,具有惊人威力,被称为“神奇物质”。它引发了对氮原子簇($N_n, n>3$) HEDC 分子设计的研究热潮,但氮原子簇化物极不稳定,可能在很长时间内也难以实际应用。俄罗斯人合成出具有代表性的 HEDC 是 DNAF,属氧化呋咱类衍生物。我国 204 所和 214 所在 20 世纪 80 年代就曾合成出“662”和“7201”等环脲硝酸胺化合物,爆速极高,确为 HEDC,可惜水稳定性较差从而影响使用。

总之,世界各国都很重视 HEDC 和 HEDM 的研究。其重要发展趋势是将分子设计、理论模拟与实验合成和配方研制相结合。在理论指导下进行实验研究,可避免浪费、缩短周期,达到事半功倍的效果。但以前国内外的较多 HEDM 分子设计工作,通常只以量子化学方法计算气态高能化合物的分子和电子结构,关联一般物理化学性质。由此筛选出的 HEDC 目标物,缺乏可辨性和实用性,仅对于气态分子的理论计算,距实际晶体和复合材料也较远。

当代理论与计算化学方法和计算机技术的突飞猛进,为计算、模拟和研究化合物分子、晶体,直至复合材料的结构、性能以及它们之间的规律性联系,提供了有利条件和强有力的手段。我们有幸承担国家自然科学基金和国家“973”等项

目的科研任务,在这个多学科交叉的前沿领域,对 HEDC/HEDM 理论设计进行了多年的研究。本书是这些科研工作的总结。在一般条件下结构-性能关系研究的基础上,首次提出了 HEDC 的能量和稳定性定量标准及其量子化学计算方法。这些标准是密度 $\rho \approx 1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $D \approx 9.0 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 $p \approx 40.0 \text{ GPa}$ 和引发键离解能 $\text{BDE} \approx 80 \sim 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。按 ρ 、 D 、 p 和 BDE 标准,在有机笼状和氮杂环硝胺多系列化合物中判别和筛选 HEDC 目标物;以经典力场方法(主要是分子力学和分子动力学)与量子化学相结合,预测潜在 HEDC 所属晶型,计算它们的能带结构;对以高聚物黏结炸药(PBX)为典型的高能复合材料进行理论模拟;探讨外界条件如压力、温度和浓度等对晶体和材料结构-性能的影响;关联 HEDM 的四大属性(相容性、力学性能、安全性和能量特性),进行配方设计初探。相信本书能够对 HEDC 实验合成和 HEDM 配方实践有所助益。

第一篇 理论计算方法

第1章 一般理论计算方法简介

对高能化合物分子、晶体以及复合材料的广泛理论研究需要运用较多的理论和方法。本篇包括两章。第1章简介本书所用到的一般理论和计算化学方法。主要包括量子化学和“量化后”计算方法以及力场方法,力场方法主要指分子力学和分子动力学方法。此外,还介绍了静态力学分析方法。第2章阐述高能量密度化合物(HEDC)的能量和稳定性的定量判别方法,主要包括密度、爆速和爆压的理论预测方法以及热解引发机理、稳定性和感度的理论预测方法。

1.1 量子化学方法

1900年 Planck 提出量子论。1926年 Schrödinger 方程问世,标志着量子力学的建立。1927年 Heitler 和 London 用量子力学基本原理研究氢分子结构,标志着量子化学新学科的诞生。随着量子化学理论方法的发展和计算机技术的进步,80多年来,量子化学已渗透应用到各学科各领域,在研究原子、分子和晶体结构以及揭示物质结构与性质的关系方面,取得了举世瞩目的成就。关于各种量子化学计算方法的原理和应用,可参见许多教科书和相关著作。囿于作者见闻,文献中仅列出一些供参考^[1~22]。限于篇幅,以下仅作简介。

1.1.1 第一性原理方法

量子化学中的从头计算(*ab initio*)方法,即计算全电子体系的全部积分,严格地求解 Schrödinger 方程的方法。它建立在3大近似基础之上:非相对论近似、Born-Oppenheimer 近似(即把电子运动和核运动分别加以处理的绝热近似)和 Hartree 近似(以单电子波函数的反称化乘积表示多电子波函数)。把3个基本近似引入 Schrödinger 方程经变分法导出 Hartree-Fock-Roothaan(HFR 或 HF)方程^[23~25]。在求解 HF 单电子方程的过程中,只利用了3个物理常数(Planck 常量、电子的静止质量和电量),而不再引进任何其他经验参数。求得的是分子轨道(MO)即单电子波函数和相应的能级,进而通过集居分析和能量分割求得所研究体系(如原子、离子、分子、超分子、自由基、原子簇和化学反应体系等)的电子运动状况,可得出原子上净电荷、原子间键级、前沿轨道及其能隙以及总能量、核和电子的能量等多种常用物理量,借以关联体系的静态和动态性质。

值得注意的是,在 HF 理论方案中,体系中某电子所受其他电子的作用只取平均值,在很大程度上忽略了电子的瞬时相互作用,这是电子相关能误差的主要来源。因此,必须用多个 Slater 行列式的线性组合作试探函数,即需要考虑组态相互作用(CI),才能超越 HF-SCF 计算的极限,获得较精确的总能量。除 CI 外,处理电子相关问题还经常采用 Möller-Plesset 多体微扰理论方法,即把单电子 Fock 算符之和组成零级哈密顿($\hat{H}$)。当计入微扰到 n 级时,就称之为 MP n 方法^[26]。这两种方法虽能给出超 HF 的更精确的计算结果,但所需电子计算机运行时间和计算空间很大,难以应用于较大体系或较多体系。

近年来发展迅速的密度泛函理论(DFT)方法因较方便、快速地处理电子相关问题而得到极为广泛的关注和应用。DFT 建立在两个著名定理的基础之上。它们是在 1964 年由 Hohenberg 和 Kohn 在研究均匀电子气 Thomas-Fermi(TF)模型的理论基础时提出的,通常称为 HK 定理^[27]。HK 第一定理是:在微观体系中,电子所处外部势场 $V_{\text{ext}}(r)$ 是体系电子密度 $\rho(r)$ 的唯一泛函,而体系的 $\hat{H}$ 由 $V_{\text{ext}}(r)$ 所确定,故处于基态的多电子体系的状态是其电子密度 $\rho(r)$ 的唯一泛函。HK 第二定理是:处于基态的多电子体系的能量是体系电子密度 $\rho(r)$ 的唯一泛函 $F_{\text{HK}}[\rho]$,该泛函是体系电子密度的变分函数,即当给出的电子密度为体系真实的基态电子密度 ρ_0 时,所得到的能量值最小。根据 HK 定理,原子、分子和固体的基态性质可用电子密度加以描述。据此,Kohn 和 Sham 又导出了 DFT 中的单电子自洽场方程,通常称为 KS 方程^[28]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right]\phi_i^{\text{KS}}(r) = \epsilon_i\phi_i^{\text{KS}}(r) \quad (1.1)$$

HK 定理和 KS 方程奠定了 DFT 方法的坚实基础。对 KS 单电子方程进行 SCF 求解,可得 KS 轨道 ϕ_i 及其相应本征值 ϵ_i 。相比于我们熟悉的 HF 轨道,KS 轨道的占有电子能级偏高,非占能级偏低,故带隙相对较小;但最高占有和最低未占 KS 轨道能级关联电离能和电子亲和能尚好。对较大的体系,DFT 耗时比传统的超 HF 从头计算要少 1~2 个数量级。它可以处理有机、无机、金属、非金属体系,几乎可以囊括周期表中所有元素的化合物。国内学者熟知的 X_α 方法就是 DFT 的一种,但它只是对 HF 方法中的交换势作近似而未考虑电子相关。

在 HF 理论中,体系总能量具有如下表示形式

$$E_{\text{HF}} = V + \langle hP \rangle + 1/2\langle PJ(P) \rangle - 1/2\langle PK(P) \rangle \quad (1.2)$$

式中: V 为核排斥能; P 为密度矩阵; $\langle hP \rangle$ 为单电子能量(动能和势能); $1/2\langle PJ(P) \rangle$ 为电子的经典库仑排斥能; $-1/2\langle PK(P) \rangle$ 为由电子的量子性质所产生的交换能。

在 DFT 中,把 HF 总能量(E_{HF})中的交换能项用具普遍意义的交换-相关泛函代替。交换-相关泛函同时包括交换能和在 HF 理论中被忽略的电子相关能。其

总能量如式(1.3)所示,其中 $E_x[P]$ 是交换泛函, $E_c[P]$ 是相关泛函。

$$E_{\text{DFT}} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_x[P] + E_c[P] \quad (1.3)$$

HF 理论中的 $E_x[P] = -1/2 \langle PK(P) \rangle$, 且 $E_c[P] = 0$, 故 HF 理论可视为 DFT 的特例。当然前者以波函数、后者以电子密度来表征体系的状态, 这是基本的不同点。

选择不同的交换泛函 $E_x[P]$ 和相关泛函 $E_c[P]$, 构成用于实际计算的不同的 DFT 方法。在这些方法中有所谓的“杂化”DFT 方法, 其 $E_x[P]$ 和 $E_c[P]$ 由 HF 交换能和 DFT 交换-相关能构成。因 HF 总能量中已准确地包括了交换能, 在 HF 计算的基础上再利用 DFT 求得相关能的校正, 既强调了 DFT 精确交换能的作用, 又保留了 HF 分子轨道理论的若干概念, 并最终使得总能量的计算更为精确, 有利于综合 HF 和 DFT 两类方法的优点, 取长补短。常用的“杂化”DFT 方法有 B3LYP、B3P86 和 B3PW91 等^[29~32], 其中 B3LYP 杂化方法使用密度泛函理论 Beck 三参数杂化方法^[29], 结合 Lee-Yang-Parr 非定域相关泛函^[30]。此方法充分考虑了电子相关, 保持了从头计算 MO 法的很多优点, 又较为省时。相对于一组精确的实验数据 G2 测试组, B3LYP 的误差绝对值仅略大于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, B3LYP 方法近年来在分子的电子结构计算中获得了广泛的应用和空前的成功, 是目前最为流行的 DFT 方法之一。本书后续应用最多的量子化学计算方法就是 B3LYP。

必须强调, 无论是 *ab initio* 还是 DFT, 它们计算的精确程度均依赖于所选的基组。原则上讲, 只要基组足够大, 自洽迭代计算次数足够多, 就可以获得所希望的高精确结果。但在实际计算中, 我们只能使用有限个基函数。所以, 通常需要仔细选择 1 组合适的基组, 使得由个数有限(截断效应)引起的误差尽量小。对化学家而言, 最简单直观的基组是原子轨道线性组合(LCAO)基组。LCAO 基组包括解析基组和数值基组两类, 其中解析基组又包括在量子化学计算中广泛运用的 Gauss 型轨道(GTO)^[25] 和 Slater 型轨道(STO)^[33]。为了综合两者的优点, 现在广泛运用 STO-GTO 缩并基组, 即用几个 GTO 的线性组合逼近 1 个 STO。GTO 是数学工具, STO 是 SCF 计算的基组, 求得的分子轨道(MO)也以 STO 线性组合表示。例如, 6-31G 基组, 就是指每个原子的内层轨道用 6 个 GTO 组合逼近 1 个 STO 基, 而价层轨道则劈成两个 STO 基, 分别用 3 个和 1 个 GTO 组合表示。如在 6-31G 基组中除 H 原子外的每个原子上都加上 d 轨道, 则构成 6-31G* 基; 在 6-31G* 基组中每个 H 原子再加上 p 轨道, 则形成 6-31G** 基。6-31G** 只比 6-31G* 多考虑了 H 原子的极化, 二者相差并不大。

1998 年诺贝尔化学奖由著名化学家 Pople 和 Kohn 共享, 主要奖励他们分别在发展 *ab initio* 和 DFT 方法中的重大贡献。从此, 量子化学进入了 *ab initio* 和 DFT 时代。*ab initio* 和 DFT 是构成当代量子化学计算主流的第一性原理方法。

1.1.2 固体密度泛函方法

固体由大量原子组成,每个原子又有原子核和电子。为把多体问题简化为单电子问题,需进行绝热近似、电子势场平均化和势场周期性的简化。求解晶体中电子运动本征态问题可简化为求解周期场中的单电子 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \varphi(r) = E \varphi(r) \quad (1.4)$$

式中: $\varphi(r)$ 和 E 分别为单电子波函数和相应的能量。其中 $V(r)$ 是以晶格原胞为周期的势场, $V(r + \mathbf{R}_n) = V(r)$ 。设 $\mathbf{R}_n$ 为任意格矢量,则波函数具有平面波的形式

$$\varphi(r) = e^{ik \cdot r} u(r) \quad (1.5)$$

$$u(r + \mathbf{R}_n) = u(r) \quad (1.6)$$

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.7)$$

这里 $u(r)$ 是以晶格原胞为周期的函数。通常把式(1.4)和式(1.5)所表示的波函数称为 Block 函数。

求解方程(1.4)需选择合适的周期势场。对于势场的处理,大致有自由电子法、紧束缚法、正交平面波法和赝势法。我们通常选用平面波基组,它是自由电子气的本征函数,是最简单的正交完备集。平面波基组可通过增加截断能量而改善基函数集的性质;但由于体系波函数在原子核附近有很强的定域性,动量较大,平面波展开收敛很慢,故通常将平面波基组和赝势方法配套使用。赝势是模拟离子实对价电子作用的有效势,其发展经历了从经验赝势、模守恒赝势到超软赝势(USPP)^[34]几个阶段。其中 USPP 通过引入多参考能量、补偿电荷等概念,对所有元素均有较高的运行效率。当前,赝势平面波方法^[35]已成为固体能带结构计算中较为成熟、应用很广的重要方法。

Material Studio (MS) 程序包主要用于材料模拟,但其中也含有两个密度泛函计算模块 Dmol³ 和 CASTEP。前者采用数值局域原子基而后者使用平面波基组。它们既可用于模拟分子体系,也可对周期性边界条件进行处理而用于固体计算。Dmol³ 能以较高效率提供较可靠的计算结果,CASTEP 计算具有较高精度。本书后续章节主要用这些方法进行 HEDC 晶体能带结构的周期性计算。

1.1.3 半经验分子轨道方法

为节省计算空间,较快地计算较大体系或寻求系列较多化合物的结构-性能递变规律,科学家们提出了很多的半经验分子轨道(MO)方法。这些方法均可视为对求解 HF 方程的近似。它们通过忽略一些积分的计算,并引进一些经验参量,达

到对从头计算或相关实验结果的近似。20 世纪 70 年代, Pople 以零微分重叠假设为基础, 先后提出了著名的 CNDO/2、INDO 和 NDDO 等近似的 SCF-MO 方法^[36~38], 其参数化的标准是使计算结果尽量逼近从头计算的结果。而以计算结果(如分子几何、偶极矩和生成热等)符合实验事实为标准, Dewar 改进 Pople 的方法, 先后提出了 MINDO/3^[39]、MNDO^[40]和 AM1^[41]等参量化方法。Dewar 的学生 Steward 在 Pople 的 NDDO 近似方法基础上, 又进一步提出了参量化的 PM3 方法^[42], 成为半经验方法中较成功的一种。虽然半经验 MO 方法不够严格, 计算结果不太准确, 但由于节省计算机运行时间和容量, 能够很快获得丰富信息, 对于多系列化合物或较大体系的计算研究, 特别在寻求结构、性能递变规律方面还是很有用的。目前, 后 4 种方法特别是 PM3 方法更为流行通用, 在 Gaussian 系和 Mopac 系等程序包中均包含这些标准方法, 其突出优点是能够直接快速地求得生成热。本书后续计算高能化合物的生成热和热解均裂反应活化能, 便运用了 PM3 等方法。

1.2 “量化后”计算

基于量子化学计算结果, 借助统计热力学和绝对反应速率理论, 运用 Gaussian 程序包中相应子程序, 可方便地求得体系在不同温度下的性质参数, 如熵、焓、自由能、热容和生成热以及反应的平衡常数和平衡组成, 也可以方便地求得各温度下化学反应的活化能、指前因子和速率常数。这类对“量化”结果的“再加工”计算, 俗称“量化后”(PQ)研究。

1.2.1 热力学性质计算

依据统计热力学, 从分子的配分函数(f)可计算分子的热力学函数^[43~46]。而分子的配分函数定义为

$$f = f_t f_{in} \quad (1.8)$$

$$f_{in} = f_0 f_v f_r f_e f_n \quad (1.9)$$

式中: f_t 为平动配分函数; f_{in} 为分子内部运动的配分函数; f_v 、 f_r 、 f_e 和 f_n 分别为振动、转动、电子和核配分函数。因子 f_0 相当于分子处于基态时的配分函数

$$f_0 = e^{-\epsilon_0/KT} \quad (1.10)$$

式中: K 为玻尔兹曼常量; T 为热力学温度; ϵ_0 为基态能量。0K 时, $\epsilon_0 = 0$, 故 $f_0 = 1$ 。分子的平动配分函数 f_t 与内部结构无关, 故又称外配分函数

$$f_t = \frac{(2\pi MRT)^{3/2}}{h^3 N_0} V_m \quad (1.11)$$