

典型 含能材料奥克托今 的结构与特性

崔红玲◎著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

典型含能材料奥克托今 的结构与特性

崔红玲 著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

内 容 简 介

奥克托今是典型的含能材料,也是综合性能最优的含能材料之一。本书在密度泛函理论、分子动力学及耗散粒子动力学方法的基础上,对 α -HMX、 β -HMX、 δ -HMX、 γ -HMX这4种晶体及以 β -HMX为主炸药,以F₂₃₁₁、F₂₃₁₂、F₂₃₁₃、F₂₃₁₄、F₂₄₆₃、F₂₆₀₃、PVDF、PCTFE、PTFE、PPFP为粘结剂的PBXs进行较为系统的研究。研究发现,在高温下三种晶体之间存在两次相变,即在360K温度附近的 β -HMX到 α -HMX相变,在440K附近时的 α -HMX到 δ -HMX相变。在高压下, β -HMX到 δ -HMX的相变发生在27GPa时。增加一定量的氟聚物,可以使 β -HMX的力学性能有显著的提高,而且在不同的晶面上,氟聚物的影响顺序为:(100)>(001)>(010)。温度和摩尔比对氟聚物在 β -HMX基PBXs中的分散有一定影响,氟聚物对 β -HMX的包覆性和温度及摩尔比存在一个最佳值,为更好地了解HMX的性能提供了理论依据。

本书可供化学、材料、物理专业的科研人员、高校教师和研究生阅读参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

典型含能材料奥克托今的结构与特性 / 崔红玲著. —北京:电子工业出版社, 2017.10

ISBN 978-7-121-32575-5

I. ①典… II. ①崔… III. ①功能材料—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第210582号

策划编辑:王晓庆

责任编辑:王晓庆

印 刷:北京京华虎彩印刷有限公司

装 订:北京京华虎彩印刷有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编:100036

开 本:787×1092 1/16 印张:7.5 字数:192千字

版 次:2017年10月第1版

印 次:2017年10月第1次印刷

定 价:55.00元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010)88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zltts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: wangxq@phei.com.cn。

前 言

奥克托今 (HMX) 是最典型的、综合性能最优的含能材料之一。奥克托今优秀的热稳定性和高爆速,使其在作为高性能起爆物及推进物方面是非常有用且重要的含能材料。尽管含能材料在军事和民用方面的应用由来已久,但我们对其在极端条件下的结构、光学和热力学性质的了解并不全面。本书通过第一性原理、分子动力学、耗散粒子动力学等方法,对 HMX 晶体在高温高压的极端条件下的结构及性能进行了较为深入、系统的研究,为更好地利用 HMX 提供了理论依据。

本书首先简要介绍奥克托今的研究背景及现状,在此基础上,对书中所用的研究方法的理论进行概述,后面的章节系统地介绍关于 HMX 的结构及性能。

本书的主要内容是在总结作者近年来对 HMX 的结构及性能研究方面的相应成果的基础上撰写的,同时,也吸收了国内外同行的研究成果。书中的相关研究及分析工作得到了河南科技大学、四川大学、中国工程物理研究院流体物理研究所的大力支持。本书的出版得到了国家自然科学基金 (No: 11247262)、科学挑战专题资助 (No: TZ2016001) 和河南省高等学校重点科研项目计划 (No: 15B140002) 的资金支持,在此深表感谢。

本书在撰写时参考的相关文献,已在每一章后列出,如有疏漏,敬请海涵,在此对相关学者、专家表示衷心感谢。由于作者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,望广大读者、专家、学者多多批评、指导、指正。

崔红玲

2017 年 9 月于河南科技大学图书馆

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究现状	1
1.3 研究内容及意义	3
参考文献	4
第 2 章 理论方法	7
2.1 第一性原理计算方法	7
2.1.1 基本理论	7
2.1.2 Thomas-Fermi 模型	8
2.1.3 Hohenberg-Kohn 定理	9
2.1.4 Kohn-Sham 方程	9
2.1.5 局域密度近似和广义梯度近似	9
2.1.6 Bloch 定理和平面波基集	10
2.1.7 赝势平面波方法	11
2.1.8 准谐 Debye 模型	12
2.1.9 弹性性质	13
2.2 分子动力学方法	14
2.2.1 分子动力学方法概述	14
2.2.2 分子动力学的系综	15
2.2.3 原子间的相互作用势	16
2.3 耗散粒子动力学	17
2.3.1 耗散粒子动力学发展史	17
2.3.2 耗散粒子动力学方法	19
2.3.3 排斥参数与 Flory-Huggins 参数之间的映射关系	20
2.4 结论	21
参考文献	21
第 3 章 极端条件下奥克托今结构及性质的第一性原理计算	27
3.1 引言	27
3.2 理论方法与模拟模型	29
3.2.1 理论方法	29
3.2.2 模型结构	30

3.3 结果与讨论	31
3.3.1 常压下 4 种 HMX 的结构性质	31
3.3.2 β -HMX 的相关性质的研究	47
3.3.3 不同压强下 α -HMX、 β -HMX、 γ -HMX 的晶体、电子结构及其他性质	60
3.3.4 α -HMX、 β -HMX、 γ -HMX 在不同压强下的电子和键的布局分析	65
3.4 结论	73
参考文献	74
第 4 章 极端条件下奥克托今相变及力学性质的分子动力学研究	77
4.1 计算方法	77
4.2 常温常压下 HMX 的结构性质	78
4.3 不同温度、压强下 3 种 HMX 的结构性质及相变	81
4.3.1 不同温度下的结构性质及相变	81
4.3.2 不同压强下的结构性质及相变	84
4.4 不同温度、不同压强下 α -HMX、 β -HMX 和 γ -HMX 的力学性质	88
4.5 结论	93
参考文献	94
第 5 章 β -HMX 基 PBXs 的分子动力学研究	97
5.1 计算方法及模型的建立	97
5.2 结果和讨论	98
5.3 结论	102
参考文献	102
第 6 章 β -HMX 基 PBXs 的耗散粒子动力学研究	105
6.1 引言	105
6.2 模拟方法及模型建立	105
6.3 结果与讨论	107
6.3.1 粒子间的排斥参数	107
6.3.2 298K 时 β -HMX 基 PBXs 的内部微观结构	109
6.3.3 在 350K 及 550K 条件下 β -HMX 基 PBXs 的内部微观结构	110
6.4 结论	112
参考文献	112

第 1 章 绪 论

本章简要介绍含能固体 HMX 的结构、相变及其他相关性质的研究现状，以及本书的研究意义、目的和内容。

1.1 研究背景

含能材料，如推进剂、炸药、起爆药、发射药等，一般都具有能量高、密度高、在短时间内可释放出大量能量等特点，在国防、军事、商业等领域都有着广泛的应用。实际使用中的含能材料，很少是化合物、单体炸药或单质炸药，一般都为混合物，每种炸药在保存各自特性的同时又保存着许多共性。目前的凝聚态含能材料一般主要是由 C、H、O、N 这 4 种元素组成的，常用的有奥克托今（HMX）、黑索金（RDX）、奥克托（Octol）、梯恩梯（TNT）、二氨基三硝基苯（DATB）、三氨基三硝基苯（TATB）、特屈儿（Tetryl）、太胺（PETN）、3,3-三硝基氮杂环丁烷（TNAZ），以及近年来新合成的 CL-20 等。含能材料的化学结构、晶体结构不同，其爆轰能力和感度也不同，它们一般会保持其稳定分子的结合键，直到外界足够的刺激引发其最初的发热分解，其宏观的行为变化最终是由其微观的性质，如电子结构、原子间相互作用力等决定的。由于一般有机分子晶体存在两种不同的相互作用：分子内共价键作用和分子间的范德华作用力。高温高压等极端条件下，凝聚态物理的核心是对我们所关心的研究对象在这些条件下所发生的分解、相变等问题的研究，这些问题均与含能材料在存储、运输、起爆等过程中的安全性有着密切的联系。尽管对含能材料的研究很受重视，尤其是实际应用中的安全性、稳定性问题都是国内外研究的热点，但由于其不稳定性，尤其是在极端条件下其不安全性的增强，在实验上很难捕捉到我们所关心的很多问题。而理论与量子力学、量子化学的发展及计算机技术的突飞猛进，为我们对含能材料在不同条件下，各种复杂性能的研究提供了理论和技术支持，也为实验的发展提供了参考。

1.2 研究现状

HMX^[1]即奥克托今或环四次甲基四硝基胺（octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine），自 20 世纪 30 年代合成以来，以其最优的综合性能、极为广泛的使

用率成为最炙手可热的猛炸药,许多高能材料的综合性能均将其作为参考对比的标准。HMX 有 4 种结构,3 种纯晶体相 α -HMX、 β -HMX、 δ -HMX 和一种水合物相 γ -HMX^[2]。在常温常压条件下,这 4 种结构相应的稳定性次序为 $\beta > \alpha > \gamma > \delta$ ^[3]。通常情况下, β -HMX 是最稳定相,它属于单斜晶系的 $P2_1/c$ 的空间结构,有着最高的爆炸能、最大的密度和较低感度等优秀特点^[4]。通过 X 射线及中子衍射等研究表明,一个 β -HMX 晶胞包括两个 $C_4H_8N_8O_8$ 分子,以 b 轴为对称轴,有 13 个独立的弹性常数^[5,6]。 α -HMX 相中每个晶胞包括 8 个 $C_4H_8N_8O_8$ 分子,属于斜方晶系的 $Fdd2$ 空间群,有 9 个独立的弹性常数^[5]。 δ -HMX 相为 HMX 突然爆炸融化时的中间相,每个晶胞包括 6 个 $C_4H_8N_8O_8$ 分子,它具有六角形的 $P6_122$ 的空间结构,对称轴为 c 轴,有 5 个独立的弹性常数且在极端条件下是比较稳定的相^[7,8]。而水合物的 γ -HMX 相中,每个晶胞包括两个 $C_4H_8N_8O_8 \cdot 0.5H_2O$ 分子,具有 Pn 空间对称群^[4]。关于 HMX 的结构、物理、化学、安全和爆炸性能在以前的研究中多有报道^[1~62]。

通过金刚石压砧实验,Goeta 等人^[3,12]得到了 HMX 在不同温度和压强下的红外和拉曼光谱,结果表明压强和温度对光谱有一定的影响。温度和压强的改变,会导致诸如光谱的偏移、加宽和消失等现象,可以预测,在一定的温度和压强下会导致 HMX 结构的相变。Gump^[19]等人通过角散射同步加速器 X-衍射实验,得到了在 303K、373K 及 413K 时静水压和非静水压下的等温压强和体积的状态方程。结果表明,在实验的所有温度下, β -HMX 保持稳定直到静水压至 5.8GPa。然而在 413K 时,在非静水压下至 4GPa, β -HMX 发生相变到 δ -HMX^[19]。通过金刚石压砧和角分辨同步辐射 X-射线衍射及微拉曼光谱仪,Yoo^[20]等人研究了在静水压至 45GPa 及非静水压至 10GPa 的条件下, β -HMX 的体积和压强之间的关系及相应的拉曼光谱,结果表明,在静水压压强为 27GPa 时, β -HMX 的体积突变而发生了相变。通过酶标仪费托合成的-40 分光仪,Brand^[21]等研究了 α -HMX、 β -HMX、 δ -HMX 的傅里叶红外光谱,结果表明,不同晶型的 HMX 分子决定了该晶型的振动光谱,振动光谱也可作为判断不同晶型的方法。撞击感度的表示方法有:爆炸百分数法、上下限法、50%落高法(特性落高法)、最小落高法和撞击能法^[22]等,测定时以自由落体撞击炸药,观察炸药受撞击后的反应,通常自由落体的速度为 2~10m/s^[22~27],通常用爆炸百分数、发生 50%爆炸的落高(称为特性落高或临界高度)等表示。Keshavarz^[28]等认为撞击感度的测试只能是爆炸感度的一种粗糙的参考标准,由于影响撞击感度的不确定因素很多,但仍有许多研究都尝试着通过落锤试验来联系分子性质和感度间的关系。已经发现撞击感度和分子性质间的一些简单的相关性,如分子中的氧平衡^[28~30]、分子的电子^[31,32]、震动状态^[33,34]分子质量和爆炸气体的浓度^[35]、氧化数量的参数^[36]、局部原子电荷^[34,37~41]、反应热^[42]、爆炸热^[43]、活化能^[43~48]和键序^[45~47]等。Oraechowski^[49]等采用钝感炸药 NTO、NGU 作为添加剂,获得了以 RDX、

HMX 为基的低感高能炸药配方,研究了 NTO、NGU 对其撞击感度的影响,结果表明, NTO 可降低其撞击感度,对其他性能产生的影响不大,说明低感或顿感炸药的加入是降低塑性炸药感度的有效方法。Ye^[50]等测量了 PETN、HMX、RDX、Tetryl、TNT、Fox-7、m-DNB、ANTA、NQ、NTO、PN、DMN 和 TATB 的撞击感度,结果表明,撞击感度不仅和样品的化学性质有关,而且在很大程度上跟样品的物理性质也有关,同时,作者认为撞击感度跟能量转移率有关。通过布里渊散射实验,Stevens^[59]等得到了 β -HMX 的 13 个弹性常数,且根据硬度进行了排序: C_{11} (18.4GPa)、 C_{22} (14.4GPa)、 C_{33} (12.4GPa),这一顺序表明,硬度序列与 β -HMX 晶体的生长模式及分子的排列方式有密切的关系。

Lewis^[16]等利用从头算电子结构方法研究了 3 种纯 HMX 晶型的能量稳定性。Sewell^[51]通过 Monte Carlo 方法研究了 β -HMX 在 0~7.5GPa 范围内的等温线。后来, Sewell^[52, 53]等又通过高水平量子化学的分子间及分子内力场研究了 0~10.6GPa 范围内 3 种纯 HMX 晶型的室温等温线,得到了相应的弹性常数、体模量及状态方程。Kohn^[54]等利用分子动力学方法研究了 HMX 的分解机理,结果表明, N-N 在其模拟过程中的振动幅度很大,预测 N-N 在分解过程中起决定性的作用。Sorescu^[55]等通过经典分子动力学,模拟了 3 种纯 HMX 晶型在 4.2~553K 温度范围内的结构和弹性性质等。Smilowitz^[56]和 Henson^[57]等分别从理论和实验两方面研究了 β - δ 相及 δ - β 相的相变动能及热力学模型,结果表明,其动能模型在整个从 $10^6 \sim 10^{-4}$ s 的时间范围内,相变时间是该时间的一半。Zhu^[58]等利用第一性原理方法,对 HMX 的电子结构、振动性质及稳定性进行了研究,发现其撞击感度顺序为 β -HMX < γ -HMX < α -HMX < δ -HMX。Brand^[21]、Byrd^[60]和 Lu^[61, 62]等利用量子方法研究了 β -HMX 的结构、振动性质和相变等。

1.3 研究内容及意义

尽管已有这么多对 HMX 实验及理论方面的研究,且对 HMX 的一些性质的研究也取得了一定的进展,然而,关于 HMX 在极端条件下所有构相的结构、电子、光学及热力学性质, β -HMX 基 PBXs 在不同温度压强下的弹性性质及力学性质,添加粘结剂条件下 β -HMX 的相关性质的了解并不完整,而这些性质对 HMX 的设计、发展、利用、存储等都是非常重要的。因此,本书在密度泛函理论的基础上,通过从头算、分子动力学和耗散粒子动力学等方法,对 HMX 的结构、弹性、电子、相变及添加粘结剂等不同条件下的性质进行研究,主要包括:在密度泛函理论的基础上,通过利用 GGA 和 LDA 两种交换相关函数,对 4 种结构相的 HMX 在 0~40GPa 压强范围内进行研究。通过键长、键角、二面角、能带及键的布局分析等方法,考

察了 4 种结构相 HMX 的稳定性。通过声子谱和德拜模型两种方法研究了 β -HMX 的热力学性质。利用经典分子动力学方法,在 NPT 系综下,研究了 4 种结构相的 HMX 的晶体结构、相变、弹性性质及力学性质与温度和压强间的关系等。利用经典分子动力学方法,对以 β -HMX 为基在(100)、(010)和(001)不同晶面上的 PBXs 进行模拟,研究了不同晶面对相应 PBXs 的影响。利用耗散粒子动力学方法,对 β -HMX 和 F₁₂₁₁、F₁₂₁₂、F₁₂₁₃ 和 F₁₂₁₄ 这 4 种粘结剂间的排斥性和这 4 种粘结剂对 β -HMX 包覆的影响进行了研究。

内容安排如下:第 2 章简要介绍本书所使用的理论基础及计算方法;第 3 章描述通过密度泛函理论对 4 种结构的 HMX 在高压下相关性质的从头算研究;第 4 章介绍通过分子动力学方法对 3 种纯 HMX 晶体在高温高压下的性质的研究;第 5 章列举通过分子动力学方法对以 β -HMX 为基的 PBXs 在不同晶面上的性质研究;第 6 章说明通过耗散粒子动力学方法研究氟聚物对 β -HMX 的包覆影响。

参 考 文 献

- [1] Cooper P W, Kurowski S R. *Introduction to the Technology of Explosives*. Wiley: New York, 1996.
- [2] Cady H H, Smith L C. *Studies on the Polymorphs of HMX*. Los Alamos Scientific Laboratory Report LAMS-2652 TID-4500. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 1961.
- [3] Goetz F, Brill T B, Ferraro J R. *J. Phys. Chem.*, 1978, 82: 1912
- [4] Main P, Cobblestick R E, Small R W H. *Acta Crystallogr. C*, 1985, 41: 1351
- [5] Cady H H, Larson A C, Kromer D T. *Acta Crystallogr.*, 1963, 16: 617
- [6] Choi C S, Boutin H P. *Acta Crystallogr B*, 1970, 26: 1235
- [7] Landers A G, Brill T B. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84: 3573
- [8] Cobblestick R E, Small R W H. *Acta Crystallogr. B*, 1974, 30: 1918
- [9] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京: 国防工业出版社, 1993.
- [10] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山. 化学学报, 2002, 60: 194
- [11] Eiland P R, Pepinsky R Z. *Kristallogr*, 1955, 106: 273
- [12] Goetz F, Brill T B. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83: 340
- [13] Urbanski T. *Chemistry and Technology of Explosives*. Vol I. New York: Pergamon, 1964.
- [14] Brill T B, Reese C O. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84: 1376
- [15] Billingsley J P. *Shock Compression of Condensed Matter*, 1999, CP505: 899
- [16] Lewis J P, Sewell T D, Evans R B, Voth G A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 1009
- [17] Dmitry B, Grant D S, Thomas D S. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112: 7203

- [18] Dmitry B, Grant D S, Thomas D S. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 324: 64
- [19] Gump J C, Peiris S M. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97: 053513
- [20] Yoo C S, Cynn H. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111: 10229
- [21] Brand H V, Rabie R L, Funk D J, Diaz-Acosta I, Pulay P, Lippert T K. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 10594
- [22] Field J E, Bourne N K, Palmer S J P, Walley S M. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, 1992, 25: 489
- [23] Field J E, *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25: 489
- [24] Mohan V K, Field J E, Swallow G M. *High Speed Photographic Study Combustion Science and Technology* 1984, 40: 269
- [25] Mohan V K, Field J E, Swallow G M. *Propellants Explosives and Pyrotechnics* 1984, 9: 77
- [26] Swallow G M, Field J E. *Proc. R. Soc. Lond.*, 1982, A379: 80
- [27] Ludovit V. *Propellants, Explosives and Pyrotech.*, 1992, 17: 126
- [28] Keshavarz M H. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 148: 648
- [29] Kamlet M J. *Proceedings of the Sixth Symposium (International) on Detonation*, Coronads, CA, Washington, DC: Office of the Chief of Naval Operations, 1976, p. 312
- [30] Kamlet M J, Adolph H G. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1979, 4: 30
- [31] Mullay J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1987, 12: 60
- [32] Mullay J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1987, 12: 121
- [33] Fried L E, Ruggiero A J. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 9786
- [34] McNesby K L, Coffey C S. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 3097
- [35] Adolph H G, Holden J R, Cichra D A. *Technical Report NSWC TR 80-495*, Dahlgren, VA: Naval Surface Weapons Center, 1981.
- [36] Jain S R. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1987, 12: 188
- [37] Delpuech A, Cherville J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1978, 3: 169
- [38] Delpuech A, Cherville J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1979, 4: 61
- [39] Delpuech A, Cherville J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1979, 4: 121
- [40] Owens F J, Jayasuriya K, Abrahmsen L, Politzer P. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 116: 434
- [41] Murray J S, Lane P, Politzer P, Bolduc P R. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 168: 135
- [42] Vaullerin M, Espagnacq A, Morin-Allory L. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1998, 23: 237
- [43] Fukuyama I, Ogawa T, Miyake A. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1986, 11: 140
- [44] Fan J F, Xiao H M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1996, 365: 225
- [45] Owens F. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 1996, 370: 11
- [46] Xiao H M, Fan J F, Gu Z M, Dong H S. *Chem. Phys.*, 1998, 226: 15
- [47] Fan J F, Gu Z M, Xiao H M, Dong H S. *J. Phys. Org. Chem.* 1998, 11: 177

- [48] Chen. Z X, Xiao H M. *Int. J. Quantum Chem.* 2000, 79: 350
- [49] Oraechowski A, Maranda A, Powala D, Bordowski J. *Energetic Materials.*, 2004, 12: 364
- [50] Ye S J, Tonokura K, Koshi M. *Combustion and Flame*, 2003, 132: 240
- [51] Sewell T D. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83: 4142
- [52] Sewell T D, Menikoff R, Bedrov D, Smith G D. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119: 7417
- [53] Sewell T D, Menikoff R. *Shock Compression of Condensed Matter*. 2003, CP706: 157
- [54] Kohno Y, Uida K, Imamura A. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 4701
- [55] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 6692
- [56] Smilowitz L, Henson B F, Asay B W, Dickson P M. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117: 3789
- [57] Henson B F, Smilowitz L, Asay B W, Dickson P M. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117: 3780
- [58] Zhu W H, Xiao J J, Ji G F, Zhao F, Xiao H M. *J. Chem. Phys. B*, 2007, 111: 12715
- [59] Stevens L L, Eckhard C J. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122:174701
- [60] Byrd E F C, Rice B M. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 2787
- [61] Lu L Y, Wei D Q, Chen X R, Lian D, Ji G F, Zhang Q M, Gong Z Z. *Mol. Phys.*, 2008, 106: 2569
- [62] Lu L Y, Wei D Q, Chen X R, Lian D, Ji G F, Wang X J, Chang J, Zhang Q M, Gong Z Z. *Mol. Phys.*, 2009, 107: 2373

第2章 理论方法

本章主要介绍本书使用的理论基础及计算方法，包括第一性原理计算方法（主要在第3章中使用）、分子动力学方法（在第4、5章中使用）和耗散粒子动力学方法（在第6章中使用）等。

2.1 第一性原理计算方法

众所周知，量化计算在原子分子尺度上可归结为薛定谔方程（SchÖrdinger Equation），但薛定谔方程的求解却极其复杂和困难，密度泛函理论^[1,2]（Density Functional Theory-DFT）的建立和计算机技术的飞速发展使薛定谔方程的求解在很大程度上得到了解决。密度泛函理论于20世纪60年代，在Thomas-Fermi^[3,4]理论的基础上发展而来，其最核心的部分是用粒子密度描述体系基态的物理性质来代替传统量子理论作为体系基本物理量的波函数，而粒子的密度只跟空间坐标有关，这将使复杂的 $3N$ 维波函数问题简化为3维的粒子密度问题，其最基本的近似是Born-Oppenheimer近似^[5,6]。而粒子密度可以通过实验直接观测，使其应用起来简单且直观，具有相当诱人的应用前景。Born-Oppenheimer近似又称绝热近似^[5, 6]。原子核的质量是电子质量的几千倍，因而使电子运动的速度远高于原子核的速度。电子处于高速运动中，而原子核只是在其平衡位置附近振动。当原子核间进行任一微小运动时，电子立即调整建立起与新位置的原子核力场相对应的运动状态，始终跟上原子核的运动。在讨论电子运动和结构时，离子的动能被忽略，可以不考虑核的运动，在计算总能时才需考虑；而考虑核的运动时，不需考虑电子在空间的具体分布，只考虑电子运动的平均结果即可。因而电子和核的运动可以分开考虑，多种粒子系问题可简化为多电子问题。绝热近似是固体量子理论中的基本近似，是能带理论及密度泛函理论中的基础性近似。一般将基于密度泛函理论的计算称为第一性原理（First-principles）计算或从头算（Ab-initio），它是将多原子体系当做由电子和原子核构成的多粒子体系，在仅采用 m_0 、 e 、 $\hbar$ 、 c 、 k_B 这5个常数而不引入任何经验参数情况下，对多粒子体系进行处理的方法，是量化计算的基础和核心。

2.1.1 基本理论

多体理论是量子力学的核心问题，要确定含 N 个粒子的量子体系的性质^[7]，原

则上可以通过求解该体系的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 \Psi + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

当体系的势场 U 与时间无关时, 上面的薛定谔方程的解可以用分离变量法进行简化, 即可以得到定态薛定谔方程

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \right] \Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (2.4)$$

对于多粒子体系, 上述方程仍然不能求解, 我们必须借助一些物理模型和一些基本原理, 如 Thomas-Fermi^[3,4]模型、Hohenberg-Kohn^[1,2]定理、Kohn-Sham 方程及常用的分子轨道理论近似方法^[8]等。

2.1.2 Thomas-Fermi 模型

Thomas^[3]和 Fermi^[4]在 1927 年提出了 Thomas-Fermi 模型。其基本原理是: 体系的动能可以通过电子密度来表达。他们考察理想的均匀电子气模型, 把空间分割成足够小的立方体, 在这些立方体中求解无限深势阱中粒子的方程, 假设电子之间无相互作用, 得到相应的能量和密度的表达式。把它们联系起来, 简化后得到动能与粒子密度的关系式为

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.5)$$

对于原子的情况, 加上核吸引势和电子间的库仑势的作用, 得到总能量与电子密度 ρ 的关系为

$$E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.6)$$

式中, Z 是核电荷数。该模型的表达式比较简单, 但在实际计算中结果却不是很好, 在原子的计算中并没有显示出比其他方法更突出的优越性, 且在分子的计算中得不到原子间可能的成键。后来, 很多学者在该模型中加入了各种修正项进行修改, 如 Dirac^[9]加入了交换作用项, 该项对均匀电子气中的交换能进行处理。而 Slater^[10, 11]近似认为, 一个具有变化电子密度的体系的交换势可以近似地用一个局域密度依赖的项 $n(\mathbf{r})/3$ 来表示, 这样的近似使得从头算可以计算真实的固体。

2.1.3 Hohenberg-Kohn 定理

密度泛函理论的关键在于用电子密度分布，而不是把电子波函数分布作为试探函数，将总能量 E 表示为电子密度的泛函。这样的处理首先要在理论上确认，存在总能量对于电子密度分布的这样一个泛函。Hohenberg 和 Kohn^[1,2] 对非均匀电子气理论提出了两个定理。

定理 1: 不计自旋的全同费密子系统的基态能量是粒子数密度函数的唯一泛函。

定理 2: 能量泛函 $E[\rho]$ 在粒子数不变的条件下，对正确的粒子数密度函数 $\rho(r)$ 取极小值，并等于基态能量。

这里所处理的基态并非是简并态的，多电子体系哈密顿量分开写为动能部分、多电子系统相互作用部分和多电子系统之外的外场部分。

$$H = T + U + V \quad (2.7)$$

则 Hohenberg-Kohn 定理证明体系总能存在对基态电子密度分布函数的泛函形式。

$$E[\rho] = \langle \Phi | T + V | \Phi \rangle + \int dr v(r) \rho(r) \quad (2.8)$$

2.1.4 Kohn-Sham 方程

Kohn-Sham 方程的具体形式为

$$F[\rho] = \langle \Phi | T + V | \Phi \rangle \quad (2.9)$$

式中， $|\Phi\rangle$ 是基态波函数， $F[\rho]$ 是与外场无关的部分，不管外场取什么形式， $F[\rho]$ 总是有共性的部分，因此 $F[\rho]$ 泛函的具体形式是整个密度泛函理论最关键的部分^[1,2]。Hohenberg-Kohn 定理虽证明了总能量的确能通过求解最有利的基态电子密度分布函数而得到，但是总能量对于电子密度分布函数的具体泛函形式，以及如何才能利用以上泛函极值的性质求解总能量的问题，Hohenberg-Kohn 定理并没有给出回答。而 Kohn 和 Sham 提出的 Kohn-Sham 方法最终将密度泛函理论和实际应用结合起来。Kohn-Sham 方程利用无相互作用粒子的哈密顿量，代替有相互作用粒子的哈密顿量，将粒子之间的相互作用全部归入交换关联泛函。

2.1.5 局域密度近似和广义梯度近似

密度泛函理论整个框架中只有一个未知部分

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.10)$$

即交换关联势的形式未知，实际应用中，密度泛函计算结果的精度取决于选取怎样

的交换关联势。局域密度近似 (LDA, Local Density Approximation)^[12]和广义梯度近似 (GGA, Generalized Gradient Approximation)^[13]是两种常用的交换关联势的近似方法。LDA 是最实用、最有效的一种近似,它最早由 Slater 在 1951 年提出并应用^[10~11,14~15]。该近似假定空间某点的交换关联能只与该点的电荷密度有关,且等于同密度的均匀电子气的交换关联能,可表示为

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(r)) \quad (2.11)$$

目前计算中最常用的交换关联势的局域密度近似是根据 Ceperley^[16]和 Alder^[17]用蒙特-卡罗方法计算均匀电子气的结果。

$$\varepsilon_x^{LDA}(r) = -0.9164 / r_s \quad \left(r_s = \sqrt{\frac{3}{4\pi\rho}} \right) \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_c^{LDA} = \begin{cases} -0.28946 / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334r_s)(r_s \leq 1) \\ -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.023r_s + 0.0040r_s \ln r_s (r_s \geq 1) \end{cases} \quad (2.13)$$

通过实际计算表明,使用 LDA 计算原子游离能、分子解离能的误差在 10%~20% 之内,对分子键长、晶体结构可准确到误差在 1% 左右^[18],对大多数材料的计算具有相当的优势。但对于均匀电子气或者空间缓慢变化的、电子气相差太远的系统却不太适用。需更精确地考虑计入某处附近的电荷密度对交换关联能的影响,如要考虑密度的一级梯度对交换关联能的贡献。

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int dr f_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) \quad (2.14)$$

可以取交换能为修正的 Becke 泛函形式^[19,20] ($x = |\nabla\rho| / \rho^{4/3}$, β 是常数)

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \beta \int dr \rho^{4/3} \frac{(1 - 0.55 \exp[-1.65x^2])x^2 - 2.40 \times 10^{-4}x^4}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} + 1.08 \times 10^{-6}x^4} \quad (2.15)$$

这称为广义梯度近似 (GGA, Generalized Gradient Approximation)^[13]。计算中常用的 GGA 方法的交换关联势有 Becke^[19,20]、Perdew-Wang 91^[21~23]和 BLYP^[24]等。更进一步地,还可考虑密度的高阶梯度近似,称为 Meta-GGA 或 Post-GGA;甚至可考虑非局域的交换关联作用,如 Vander Waals 作用^[25,26]。对这些问题,人们虽都有研究,但仍未找到一个足够精确的、适合的、简单的形式。

2.1.6 Bloch 定理和平面波基集

在 0K 时,完整晶体中粒子呈周期性规则排列,因而电子受到的外部势能也是周期性的,该周期与单位晶胞的长度 l 相同,即一个电子的表面势可表示为: $V(r) = V(r+l)$,这是应用 Bloch 定理的前提。Bloch 定理利用晶体的周期性,将一个电子的

无穷数量波函数的计算转化为简单晶体单位晶胞中电子数量的计算。通过 Bloch 定理, 可能将无限晶体的波函数用 Bravais 晶格倒空间矢量的波函数来描述。波函数可表示为晶胞周期性和类波两部分的乘积

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (2.16)$$

式中, 第一项是类波部分, 第二项是波函数的晶胞的周期性部分。可用有限数量的平面波来表示, 平面波波向量是晶体的倒晶格向量

$$f_i(r) = \sum_G c_{iG} e^{iG \cdot r} \quad (2.17)$$

上式中, G 是倒晶格向量, G 对所有 l 定义为 $G \cdot l = 2\pi m$, l 是晶体的晶格向量, m 取整数。因此每个电子波函数可写为平面波之和。

$$\psi_i(r) = \sum_G c_{i(k+G)} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (2.18)$$

通过 Bloch 理论的运用, 将电子无穷数量的问题简化为在周期晶胞的第一个 Brillouin 区内, 用无穷倒空间向量 k 表示波函数的问题。

每个 k 点处的电子波函数可用离散的平面波基集来表示。理论上, 这个傅里叶级数是无穷的, 平面波的每个系数 $c_{i(k+G)}$ 都有一个动能 $(\hbar^2 / 2m) |k+G|^2$ 。通常, 具有较小动能的平面波比那些具有很高动能的平面波更重要, 而引入平面波能量截断值可将基集加以限制。这个能量截断将导致在计算体系总能量时出现误差, 但通过加大能量截断值和增加集基的大小可以降低误差。能量截断值的大小取决于研究的体系, 需要在研究之初通过测试来确定适当的能量截断值。

将电子波函数用平面波集基展开的另一优点是 Kohn-Sham 方程的形式非常简单。将式 (2.15) 代入 Kohn-Sham 方程, 可得

$$\sum_G \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 + V_{\text{ion}}(G-G') + V_{\text{elec}}(G-G') + V_{\text{xc}}(G-G') \right\} c_{i(k+G')} = \varepsilon_i c_{i(k+G)} \quad (2.19)$$

可以看到, 动能的倒空间表示是对角化的, 各个势能可用其傅里叶级数来描述。通常, Kohn-Sham 方程平面波展开式可通过 Hamiltonian 矩阵的对角化来求解, 该矩阵元素 $H_{k+G, k+G'}$ 由方程 (2.17) 中波形括号项给出, 所以 Hamiltonian 矩阵的大小是由能量截断值决定的。

2.1.7 赝势平面波方法

通常, 对一个由许多原子组成的固体, 坐标空间根据波函数的不同可分成两部分, 设存在某个截断半径 r_c 。① r_c 以内的核区域 (芯区)。波函数由紧束缚的芯电子波函数组成, 对周围其他原子是否存在不敏感, 与近邻的原子的波函数相互作用