

21 世纪科学版化学专著系列

高能体系中的分子间相互作用

肖鹤鸣 居学海 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者近六年来部分研究工作的总结，概述高能多聚体、混合体和晶体中的分子间相互作用和结构-性能关系。全书共分八章：第一章简述超分子化学和分子间相互作用的概念、本质、研究方法和目的；第二至六章依次讨论四大类（硝基、硝胺、硝酸酯和叠氮类）体系以及其他高能体系中的分子间相互作用，多为气相下高精度计算结果，含结构、IR 谱和热力学性质的讨论，并发现最稳定二聚体与分子型晶体的结构相似性；第七章描述典型高能晶体及其吸附体系中的分子间相互作用，与实验晶格能、吸附热等相一致；第八章预估典型高能化合物与系列高聚物之间的近似相互作用，为高聚物黏结炸药（PBX）或其他复合高能材料的配方设计开辟新的途径。

本书可供四大基础化学、高分子物理与化学、炸药化学、理论和计算化学专业以及材料学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

高能体系中的分子间相互作用/肖鹤鸣，居学海著．—北京：科学出版社，2003

（21 世纪科学版化学专著系列）

ISBN 7-03-012179-1

I．高… II．①肖… ②居… III．高能-体系-分子作用-研究
IV．O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 086492 号

责任编辑：黄 海/ 责任校对：朱光光

责任印制：钱玉芬/ 封面设计：陈 敬

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 12 月第 一 版 开本：B5(720×1000)

2003 年 12 月第一次印刷 印张：20 1/4

印数：1—2 000 字数：390 000

定价：50.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉）

前 言

1992 年 2 月，我国理论化学奠基人唐敖庆教授在《硝基化合物的分子轨道理论》一书序的结尾写到：“我希望在国内除进行‘基础量子化学’研究外，更多的同志应结合各自的专业从事‘应用量子化学’研究。希望有更多富有特色的著作和教材问世，百花齐放，满园春色，繁荣祖国的科技和教育事业，为‘四化’建设服务。”十年之后，再读唐老师这段文字，备感亲切。

过去的十余年，我们研究的内容虽较宽、较广，涉及小分子激发态、卤素与卤代物的置换反应和应用、有机分子在沸石中的吸附、扩散和催化，以及功能染料的结构和性能等，但始终结合含（高）能材料（energetic materials）专业搞应用量子化学研究，亦即重点从事高能材料量子化学（俗称“量子炸药化学”）研究。并且，继《硝基化合物的分子轨道理论》之后，又先后出版了《金属叠氮化物的能带和电子结构-感度和导电性》、《四唑化学的现代理论》，以及与本书同时出版的《高能化合物的结构和性质》。这些著作和教学用书，均为科研工作的总结，内容各具特色。

本书的特色是什么？过去的六年中，我们一方面密切关注高能化合物研究热点如 HEDM（高能量密度材料）和 IHE（钝感高能炸药），并积极从事相关研究；另一方面，我们运用量子化学和计算化学方法，首次系统地计算研究了多系列各类型高能多聚体、混合体和晶体中的分子间相互作用，探讨了高能超分子体系的结构-性能关系。简言之，我们一方面继续研究高能化合物分子和化学键，另一方面则率先开辟高能超分子和分子间弱相互作用的研究。当我们的后一方面工作成果在我国和美、英、德等国专业期刊相继发表，相关 PBX（高聚物黏接炸药）分子水平研究即将结题，且作为该项研究总结的本书即将问世时，国际上对含（高）能材料超分子的研究似乎才刚刚启动。

因而，我们希望通过本书进一步拓宽“量子炸药化学”研究领域，丰富其研究内容；促进学科交叉发展，使含（高）能材料学科赶上新世纪重视超分子研究的大趋势。此外，因实际使用的都是混合炸药，其物理、化学和爆炸性质均与聚集态和分子间相互作用有关。故希望通过本书为新型品优复合高能材料（以 PBX 为例）的配方设计奠定理论基础，提供理论方法指导，进而开辟一条新的途径。但愿抛砖引玉，果真能对繁荣科技教育事业有所裨益。

目 录

前言

第一章 超分子化学和分子间相互作用	1
1.1 超分子化学	1
1.2 分子间相互作用的本质和作用能分割	2
1.3 分子间相互作用的研究方法	4
1.4 高能超分子体系的结构和性能	7
参考文献	7
第二章 硝基类高能体系中的分子间相互作用	14
2.1 $(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2$ 体系的分子间相互作用	14
2.2 $(\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{NO}_2)$ 混合体系的分子间相互作用	19
2.3 $(\text{TNB} + \text{TATB})$ 混合体系的分子间相互作用	22
2.4 $(\text{TATB} + \text{RDX})$ 及 $(\text{TATB} + \text{HMX})$ 体系的分子间相互作用	24
2.5 $(\text{TNT})_2$ 、 $(\text{TNT} + \text{RDX})$ 体系的分子间相互作用	27
2.6 TATB 与小分子和相关高分子链模型物的相互作用	39
2.7 Fox-7 二聚体的分子间相互作用	51
2.8 NTO 二聚体的分子间相互作用	59
参考文献	66
第三章 硝胺高能体系中的分子间相互作用	71
3.1 $(\text{H}_2\text{NNO}_2)_2$ 体系的分子间相互作用	71
3.2 $(\text{CH}_3\text{NHNO}_2)_2$ 体系的分子间相互作用	78
3.3 二甲硝胺多聚体的分子间相互作用	85
3.4 $(\text{RDX})_2$ 的分子间相互作用	93
3.5 RDX 和 HMX 与若干小分子的相互作用	97
参考文献	105
第四章 硝酸酯高能体系中的分子间相互作用	109
4.1 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 体系的分子间相互作用	109
4.2 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 体系的分子间相互作用	119
4.3 硝化甘油二聚体的分子间相互作用	131
4.4 (硝化甘油 + 硝化乙二醇) 混合体的分子间相互作用	137
4.5 太安与小分子、太安与高分子链的分子间相互作用	144

参考文献	176
第五章 叠氮化物分子间的相互作用	179
5.1 叠氮化氢多聚体的分子间相互作用——协同效应	179
5.2 叠氮甲烷二聚体的分子间相互作用	187
5.3 叠氮乙烷二聚体的分子间相互作用	194
5.4 叠氮乙烯二聚体的分子间相互作用	200
参考文献	205
第六章 其他高能体系中的分子间相互作用	209
6.1 $(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2$ 体系的分子间相互作用	209
6.2 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$ 体系的分子间相互作用	216
6.3 $(\text{NHF}_2)_n$ ($n = 2 \sim 4$) 体系的分子间相互作用	220
6.4 $(\text{HNO}_3)_2$ 体系的分子间相互作用	226
6.5 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1 \sim 3$) 混合体系的分子间相互作用	232
参考文献	238
第七章 高能晶体及其吸附体系中的分子间相互作用	241
7.1 β -HMX 晶体中的分子间相互作用	241
7.2 TATB 晶体及其吸附水体系的分子间相互作用	248
7.3 Fox-7 晶体的分子间相互作用	259
7.4 八硝基立方烷晶体中的分子间相互作用	263
7.5 季戊四醇四硝酸酯晶体中的分子间相互作用	268
参考文献	271
第八章 PBX 配方设计的分子水平研究	276
8.1 计算方法、模型和细节	276
8.2 TATB 与高聚物的(MM)分子间相互作用	282
8.3 TATB 与高聚物的(MO)分子间相互作用	287
8.4 HMX 与高聚物的(MM)分子间相互作用	295
8.5 HMX 与高聚物的(MO)分子间相互作用	299
8.6 PETN 与高聚物的(MM)分子间相互作用	303
8.7 PETN 与高聚物的(MO)分子间相互作用	307
8.8 PBX 配方设计新途径	309
参考文献	314
后记	317

CONTENTS

Introduction

Chapter 1	Supramolecular chemistry and intermolecular interactions	1
1.1	Supramolecular chemistry	1
1.2	Nature of intermolecular interactions and energy decomposition	2
1.3	Method of intermolecular interactions	4
1.4	Structure and property of high energetic supramolecular systems	7
	References	7
Chapter 2	Intermolecular interactions of nitro energetic systems	14
2.1	Intermolecular interactions of $(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2$	14
2.2	Intermolecular interactions of $(\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NH}_3)$ mixture system	19
2.3	Intermolecular interactions of (TATB + TNB) mixture system	22
2.4	Intermolecular interactions of (TATB + RDX) and of (TATB + HMX)	24
2.5	Intermolecular interactions of $(\text{TNT})_2$ and of (TNT + RDX)	27
2.6	Intermolecular interactions of TATB with small molecules, and of TATB with the models of macromolecules	39
2.7	Intermolecular interactions of Fox-7 dimers	52
2.8	Intermolecular interactions of NTO dimers	60
	References	67
Chapter 3	Intermolecular interactions of nitramino energetic systems	72
3.1	Intermolecular interactions of $(\text{H}_2\text{NNO}_2)_2$	72
3.2	Intermolecular interactions of $(\text{CH}_3\text{NHNO}_2)_2$	79
3.3	Intermolecular interactions of dimethylnitramine clusters	86
3.4	Intermolecular interactions of $(\text{RDX})_2$	95
3.5	Intermolecular interactions of RDX and HMX with some small molecules	99
	References	107
Chapter 4	Intermolecular interactions of organic nitrate-containing energetic systems	111
4.1	Intermolecular interactions of $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$	111

4.2	Intermolecular interactions of $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$	121
4.3	Intermolecular interactions of nitroglycerin dimers	133
4.4	Intermolecular interactions of nitroglycerin with ethane glycol dinitrate	139
4.5	Intermolecular interactions of pentaerythritol tetranitrate with small molecules, and with the units of macromolecules	146
	References	178
Chapter 5	Intermolecular interactions among azides	181
5.1	Cooperativity of intermolecular interactions among hydrazoic acid clusters	181
5.2	Intermolecular interactions of methyl azide dimers	189
5.3	Intermolecular interactions of ethyl azide dimers	196
5.4	Intermolecular interactions of azidoethene dimers	202
	References	207
Chapter 6	Intermolecular interactions of other energetic systems	211
6.1	Intermolecular interactions of $(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2$	211
6.2	Intermolecular interactions of $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$	218
6.3	Intermolecular interactions of $(\text{NHF}_2)_n$ ($n = 2 \sim 4$)	222
6.4	Intermolecular interactions of $(\text{HNO}_3)_2$	228
6.5	Intermolecular interactions of $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1 \sim 3$)	234
	References	241
Chapter 7	Interactions among the energetic bulks and with the adsorbed molecules	243
7.1	Intermolecular interactions of β -HMX bulk	243
7.2	Intermolecular interactions of TATB bulk and with adsorbed water	250
7.3	Intermolecular interactions of Fox-7 bulk	261
7.4	Intermolecular interactions of octanitrocubane bulk	264
7.5	Intermolecular interactions of pentaerythritol tetranitrate bulk	269
	References	273
Chapter 8	Supramolecular design for the compositions of PBX	278
8.1	Computational methods, model and the related details	278
8.2	Intermolecular interactions of TATB with polymers using MM method	284
8.3	Intermolecular interactions of TATB with polymers using MO method	

.....	288
8.4 Intermolecular interactions of HMX with polymers using MM method	
.....	296
8.5 Intermolecular interactions of HMX with polymers using MO method	
.....	301
8.6 Intermolecular interactions of PETN with polymers using MM method	
.....	305
8.7 Intermolecular interactions of PETN with polymers using MO method	
.....	309
8.8 New ways for the molecular design for PBX compositions	313
References	317
Postscript	320

作为与超分子化学密切相关的学科之一,材料化学主要研究材料的组成、结构、性质和功能及其相互关系。按其性能划分时,其中有一类材料在外界因素引发下发生爆燃反应,并瞬时产生大量光、热、冲击波,通常称其为含能材料,亦即本书所谓高能材料(energetic materials)。无论是由单个组分(所谓单体炸药)还是多个组分(所谓混合炸药)构成的高能材料,虽然分子的组成和结构对其性能起决定作用,但各组分多聚体中或混合组分之间的分子间相互作用,对它们的聚集状态、(液体)黏度、(固体)堆积方式和密度以及材料的多种性能也产生重要影响。因此,广义地讲,高能材料也属于超分子化学研究的范畴。

超分子体系是由分子间相互作用力结合起来的。分子间相互作用力之于超分子体系的重要性,正如化学键之于分子的重要性一样。可以说,只有深入研究分子间相互作用力的特征,才能从本质上认识超分子体系的结构和性能,进而对现有的超分子体系进行改性,并为设计新颖的具有特殊功能的超分子创造条件。

1.2 分子间相互作用的本质和作用能分割

现代物理学的研究表明物质间有强相互作用、弱相互作用、电磁作用和引力作用。电磁作用在化学中最为重要,共价键(形成分子)和分子间的非共价键(形成超分子)均属电磁作用,前者在化学中又常称为强作用,后者则称为物理作用、弱作用或 van der Waals(vdW)作用^[3]。由于分子间相互作用在物理、化学和生物等学科领域均起重要作用^[3~7],故对它的研究很早就受到重视。约在 1783 年, Boscovich 提出分子间有引力和排斥力的概念,后来 Clausius、Maxwell 和 van der Waals 等人在分子间相互作用的早期研究中均做出过重要贡献^[4]。

共价键的形成来源于部分占有轨道间的重叠或电子给予体的 HOMO 与电子接受体的 LUMO 间的重叠。但在超分子体系中子体系的成键轨道已被电子占据,所有的反键轨道均未被占据,且成键与反键轨道的能隙很大,完全占据轨道间的相互作用应导致不稳定;那么,超分子的结合能来自哪里? 分子间相互作用力来源于静电、诱导、色散和交换等作用,它是除共价键、离子键和金属键之外的基团间或分子间相互作用的总称^[3~6]。

1.2.1 长程分子间相互作用的 Rayleigh-Schrodinger(RS)微扰理论

在分子间仅存在长程作用时,分子间的电子交换作用可予以忽略,即在忽略 Pauli 原理的前提下,可将分子间相互作用的 Hamilton 算符视为超分子体系的 Hamilton 算符(H)与子分子体系的 Hamilton 算符之差^[8]:

$$H^{\text{inter}} = H - H^1 - H^2 \quad (1.1)$$

式中: H^1 和 H^2 分别为子分子 1 和子分子 2 的 Hamilton 算符。 H^{inter} 的具体表达

式为

$$H^{\text{inter}} = \sum_{K1} \sum_{L2} \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{K1} \sum_{j2} \frac{Z_K}{r_{Kj}} - \sum_{i1} \sum_{L2} \frac{Z_L}{r_{Li}} + \sum_{i1} \sum_{j2} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

式中: K 和 L 为原子核, 相应的电荷为 Z_K 和 Z_L 。若分子 1 和分子 2 的基态波函数分别为 ψ_0^1 和 ψ_0^2 , 相应本征值为 ϵ_0^1 和 ϵ_0^2 ; 激发态波函数分别为 ψ_a^1 和 ψ_b^2 , 相应本征值为 ϵ_a^1 和 ϵ_b^2 ; 则由 RS 微扰理论, 把 H^{inter} 作用于体系基态波函数 $\psi_0^1 \psi_0^2$, 并忽略二阶以上的高阶项, 于是可得分子间的长程相互作用能为

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{RS}} = & \langle \psi_0^1 \psi_0^2 | H^{\text{inter}} | \psi_0^1 \psi_0^2 \rangle \quad (\text{Electrostatic term}) \\ & - \sum \left| \langle \psi_0^1 \psi_0^2 | H^{\text{inter}} | \psi_a^1 \psi_0^2 \rangle \right|^2 / (\epsilon_a^1 - \epsilon_0^1) \quad (\text{Polarization of 1 by 2}) \\ & - \sum \left| \langle \psi_0^1 \psi_0^2 | H^{\text{inter}} | \psi_0^1 \psi_b^2 \rangle \right|^2 / (\epsilon_b^2 - \epsilon_0^2) \quad (\text{Polarization of 2 by 1}) \\ & - \sum \sum \left| \langle \psi_0^1 \psi_0^2 | H^{\text{inter}} | \psi_a^1 \psi_b^2 \rangle \right|^2 / (\epsilon_a^1 + \epsilon_b^2 - \epsilon_0^1 - \epsilon_0^2) \quad (\text{Dispersion term}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

该式只适用于长程分子间相互作用能的计算, 因为体系的总波函数对于分子 1 和分子 2 之间的电子交换项不是反对称的。

1.2.2 一般情形下分子间相互作用的微扰理论

分子间相互作用的微扰理论方法的基础是用 *ab initio* 法求得的单体分子的电荷和极化率来拟合精确的分子间势能函数。虽然复杂的势函数可更精确地描述分子间相互作用, 但对大体系则受计算资源的限制。各种微扰理论方法的差别在于其势函数的简化程度。构造势函数的第一步为由分子的电荷分布建立所谓多极矩展开式。 H^{inter} 算符中的电子项可表示为^[8]

$$V^{\text{ee}} = \sum_{i1} \sum_{j2} \frac{1}{r_{ij}} \sum_{i1} \sum_{j2} \frac{1}{|r_i - r_j + R|} \quad (1.4)$$

式中: R 为分子 1 与分子 2 质心的间距; r_{ij} 为 i 电子与 j 电子的间距; r_i 为 i 电子与分子 1 质心的间距。假定 r_i 和 r_j 比 R 小得多, 则 V^{ee} 按多极矩展开为

$$V^{\text{ee}} = \frac{1}{R} + \sum_i r_{ia} \Delta_a \left[\frac{1}{R} \right] - \sum_j r_{ja} \Delta_a \left[\frac{1}{R} \right] + \cdots \quad (1.5)$$

式中: Δ_a 为分子多极矩。在此基础上再假定体系的总波函数为分子 1 和分子 2 基态波函数的乘积 $\psi_0^1 \psi_0^2$, 则仅由单个分子的性质以及描述分子间距和方向的函数即可求得分子间相互作用能。

1.2.3 分子间相互作用能的分割

分子间相互作用能通常分割为 4 部分^[8]:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ele}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} \quad (1.6)$$

式中: E_{ele} 为静电能; E_{ind} 为诱导能; E_{rep} 为交换-排斥能; E_{disp} 为色散能。它们分别表示为^[8~10]

$$E_{\text{ele}} = \int V_A(r_2) \gamma_B(r_2, R_B) d r_2 \quad (1.7)$$

式中: $V_A(r_2)$ 为 A 分子的静电势 $\int \gamma_A(r_1, R_A) / |r_1 - r_2| d r_1$; γ_A 为密度矩阵元。

$$E_{\text{ind}} = - (1/2) (F_A^0 \mu_B + F_A^0 \mu_A) \quad (1.8)$$

式中: F_A^0 是分子 A 的固有电场; μ_B 是 F_A^0 作用在 B 分子上所产生的诱导偶极。

$$E_{\text{rep}} = \sum_{mn}^{\text{atoms}} \alpha_{mn} \Theta_{mn} + \beta_{mn} \Theta_{mn}^2 + \gamma_{mn} \Theta_{mn}^3 \quad (1.9)$$

或

$$E_{\text{rep}} = \sum_{ij}^{\text{atoms}} f_{ij} e^{-g_{ij}} + \left[\frac{h_{ij}}{r_{ij}} \right]^n \quad (1.10)$$

式(1.9)中: Θ_{mn} 包含重叠积分 S , 与 $S^2(1 + S^2)$ 有关; α_{mn} 、 β_{mn} 和 γ_{mn} 是由二聚体计算拟合出的原子参数。式(1.10)为交换-排斥能的原子-原子势表达式。

$$E_{\text{disp}} = \frac{1}{4} \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \alpha_{\alpha\gamma} \alpha_{\beta\delta} \quad (1.11)$$

式中: E_1 、 E_2 分别为分子 1 激发能 ($\epsilon_a^1 - \epsilon_0^1$) 和分子 2 激发能 ($\epsilon_b^2 - \epsilon_0^2$); T 为偶极-偶极传播子(propagator); α 为偶极矩极化率。

1.3 分子间相互作用的研究方法

分子间范德华作用通常在几十 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下, 比共价键弱得多。这种弱作用的研究十分困难, 对实验手段和理论方法都提出了严峻的挑战。实验上, 由于拉曼光谱(Raman spectroscopy)、微波和红外谱(microwave and infrared spectroscopy)、质量脉冲电离光谱(mass-analyzed pulsed field threshold ionization spectroscopy)、零点动能谱(zero kinetic energy, ZEKE)、分子束电共振(molecular beam electric resonance)、傅里叶变换微波谱(Fourier transform microwave spectroscopy)等技术的发展^[11~26], 人们对范德华分子结构获得了越来越多的信息。大量的实验数据为人们利用理论武器探讨范德华分子性质提供了可靠依据。由于本书通过理论计算研究高能体系中的分子间相互作用, 故这里仅将后续用到的主要理论方法予以介绍。

量子化学对分子和化学键的处理已较为成熟^[27~53]。但对于超分子(或范德华分子)体系中的分子间弱相互作用, 它是否亦能有所作为? 几十年来, 人们在应用量子化学理论方法计算分子间相互作用方面完成了大量研究工作^[54~97], 在精确计算和应用分子间相互作用能等方面均取得重大突破。分子间的弱作用最早从

研究氢键开始, Scheiner 较详细地归纳了 1990 年以前关于氢键的从头计算理论研究工作^[98]。随后在 Møller-Plesset 微扰理论的基础上, 结合基函数的改进和基组叠加误差(BSSE)完全均衡校正的从头计算, 能从理论上精确地再现小分子体系氢键的结构及其结合能。如对水分子二聚体, 较高级别理论计算给出其结合能为 $(19.6 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[67], 与实测值 (22.6 ± 2.9) ^[99] 和 (22.6 ± 0.8) ^[100] $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相差较小。目前, 依靠计算机技术的迅速发展, 用量子化学方法已可较好地研究小体系和中等体系的分子间相互作用^[89, 96]。

1.3.1 计算分子间相互作用能的变分法和微扰法

分子间相互作用能(ΔE)表征分子间相互作用的强度。从理论上精确计算 ΔE 是超分子化学和分子间相互作用研究中最重要课题。目前主要有两种量子化学理论方法用于计算 ΔE , 一种是超分子变分方法, 另一种是微扰方法。超分子变分法定义 ΔE 为(超)体系的总能量减去(子)孤立体系的总能量之和, 即

$$\Delta E = E_s - \sum_i E_i \quad (1.12)$$

式中: ΔE 为相互作用能; E_s 为体系的能量; E_i 为子体系 i 的能量。而微扰法定义 ΔE 为静电、诱导、色散和交换作用能之和, 两种方法各有优缺点。变分法的优点是简捷明了, 适用于很多标准量子化学计算代码, 并且输出的波函数使我们能更深入地了解(超)体系的物理、化学性质, 其缺点是计算得到的 ΔE 存在基组叠加误差(basis set superposition error, BSSE)。而微扰法(如其中 symmetry-adapted perturbation theory, SAPT 法)直接计算相互作用能为 $\Delta E_{(i,j)}$, (i, j) 分别表示对分子间相互作用势的微扰阶数和对分子内相关势的微扰阶数之和^[67], 故不存在基组叠加误差。而且由于微扰法计算仅限于分子间作用能部分, 故对计算机要求低于变分法, 因而能使用较大基组。目前, 在研究分子间相互作用中, 普遍使用变分法, 微扰法仅用于非常高精度的计算。

对于超分子变分法计算, 相互作用能为 SCF 相互作用能(ΔE_{SCF})和相关相互作用能(ΔE_{COR})之和^[76], 即

$$\Delta E = \Delta E_{\text{SCF}} + \Delta E_{\text{COR}} \quad (1.13)$$

根据体系大小不同, ΔE_{COR} 的计算方案很多。对于小体系, 可用高水平量子化学方法求得; 对于中等体系, 可用中等水平的量子化学计算得到。若相关相互作用能通过 MP n (Møller-Plesset)微扰法^[101]计算, 则

$$\Delta E_{\text{COR}} = \Delta E(\text{MP } n) - \Delta E(\text{HF}) \quad (1.14)$$

对于较大体系, ΔE_{COR} 可由原子-原子势经验方法所得色散能(ΔE_{D})加以近似估算^[102]:

$$\Delta E_D = - \sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6} \quad (1.15)$$

式中: R_{ij} 为 A 分子中 i 原子与 B 分子中 j 原子的间距; C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均。C、H、N、O、F 和 Cl 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^{-3} 、 1.038×10^{-4} 、 1.5105×10^{-3} 、 8.821×10^{-4} 、 5.114×10^{-4} 和 $7.0335 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^6$ ^[103]。

若采用包含电子相关的密度泛函理论(DFT)方法作超分子变分法计算, 则 Hamilton 算符中已包含相关相互作用, 故相互作用能即为超分子体系的总能量与孤立体系的总能量之差。

1.3.2 大小一致性和基组一致性

应用变分法计算分子间相互作用能时, 要求计算体系和子体系的能量满足大小一致性(size consistency)和基组一致性(basis set consistency)条件。大小一致性是指由相距无穷远(无相互作用)的子体系所组成的(超)体系的总能量等于孤立子体系(如分子)的总能量之和。在分子间相互作用计算中, 大小一致性是很好解决的, 这就是要避免使用水平不一的计算方法。在常用量子化学计算方法中, Møller-Plesset MP n ($n = 2 \sim 6$)、二次组态相互作用 QCI、偶合簇 CC、Bruckner 轨道 BD 以及完全组态相互作用 FCI 等方法均

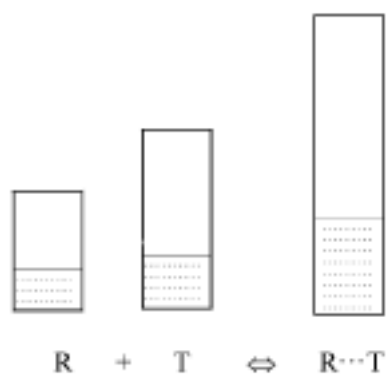


图 1.1 基组叠加误差示意图
(长方形表示基组大小,
点线部分表示占据空间)

满足大小一致性条件, 而非 FCI 的简单 CI 和参考态 MRCI 等方法不满足大小一致性条件^[3, 83]。

对(超)体系和子体系采用相同的标准基组进行计算, 似乎不存在基组不一致问题。但在有限基组下, 由于体系由组成它的两个子体系的基组重叠所形成的更大基组所描述(图 1.1), 故不可避免地影响体系的总能量。这种由于体系和子体系基组不等所引起的体系总能量的变化称为基组叠加误差

(BSSE)^[54]。由于实际计算所选用的基函数均为有限基集合, 不是一个完备集, 故基组叠加误差一定存在。BSSE 的存在将夸大相互作用能 ΔE 的数值, 并达到影响计算结果可靠性的程度, 故不可忽略。许多体系的研究表明, 经过 BSSE 校正的相互作用能 ΔE 以实验值为下界, 不经 BSSE 校正的 ΔE 则不存在此下界。目前行之有效的 BSSE 校正方法为 20 世纪 70 年代初 Boys 和 Bernardi 提出的均衡校正法(counterpoise procedure, CP)^[55]。对于二聚体 AB, 其 CP 方法校正后的相互作用能 ΔE_c 为

$$\Delta E_c = E_{A^* B^*} - E_A - E_B + \text{BSSE}$$

$$= E_{A^*B^*} - E_A - E_B + E_{A^*} + E_{B^*} - E_{A^*}(A^*B^*) - E_{B^*}(A^*B^*) \quad (1.16)$$

式中: A^*B^* 为二聚体的优化构型; $E_{A^*B^*}$ 为二聚体 A^*B^* 的能量; E_A 为单体 A 的能量; E_{A^*} 为子体系 A^* 取二聚体构型时的单点能; $E_{A^*}(A^*B^*)$ 则为选用二聚体 A^*B^* 的所有基集时 E_{A^*} 的单点能; 子体系 B 的各种能量含义与 A 相同。20 世纪 80 年代初, Mayor 提出了一种化学 Hamiltonian 方法 (CHA) 用于校正基组叠加误差^[57]。与 CP 方法相比, CHA 方法较简便, 但是否适用于相关相互作用能的 BSSE 校正, 尚需进一步考察和完善。

1.4 高能超分子体系的结构和性能

黑火药是我国古代四大发明之一, 属于最早的混合炸药, 它的发明对人类文明、军事技术和社会进步都产生过深远的影响。从 18 世纪起, 现代炸药合成渐次发展, 至今已合成出诸如 α -三硝基甲苯(α -TNT)、2, 4, 6-三硝基苯甲硝胺(Tetryl)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、1, 3, 5-三硝基-1, 3, 5-三氮杂环己烷(RDX)、1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷(HMX)、1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯(TATB)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和八硝基立方烷(ONC)等各类型众多的单体炸药。但由于弹丸、战斗部的种类不同, 对炸药的性能提出了不同的要求, 而单体炸药不能同时满足这些要求, 于是便出现了适应弹药多种要求的混合炸药。事实上目前世界各国使用的炸药绝大部分都是混合炸药。单体炸药作为特殊的有机或无机化合物, 研究其分子间相互作用对认识其凝聚态性质具有重要意义。对于混合炸药, 因在熔铸炸药、高聚合物黏结炸药、分子间炸药等的研制中, 界面分子间相互作用对其力学、感度和成型等性能影响均较大, 故通常认为对分子间相互作用研究应予重视^[104~106]。显然, 混合炸药中界面分子间相互作用越强, 结合力越大, 组分间便能更好润湿和包覆, 从而提高混合体系的力学、感度和成型性能。

尽管分子间相互作用研究在物理、化学和生物等学科领域早已广泛开展并取得重要进展, 然而迄今为止, 除我们近年来陆续发表的工作外^[107~136], 尚未见有其他的用量子化学方法研究高能多聚和混合体系的报道。我们首次应用量子化学理论方法较系统地研究了硝基、硝胺、硝酸酯、叠氮类等高能分子的多聚和混合体系中的分子间相互作用; 还研究了高能晶体及其吸附体系、高聚物黏结炸药中的分子间相互作用; 探讨了超分子体系的结构-性能关系。所得结果和结论令人信服地证明, 运用当代量子化学和计算化学方法研究分子间相互作用和结构-性能关系, 不仅可为混合炸药配方设计奠定理论基础, 提供丰富信息, 而且将对含(高)能材料学科发展起到重要推进作用, 因而具有重要理论和实际意义。

参 考 文 献

[1] Lehn J M. Supramolecular chemistry: scope and perspectives. molecules, supermolecules, and molecular de-

- vices, (Nobel Lecture, 8 .12 .1987) . *Angew Chem . Int . Ed . Engl .*, 1988, 27:89~112
- [2] Lehn L M, Atwood J L, Davies L E D, MacNicol D D, V gtle F . *Comprehensive supermolecular chemistry* . Vol . 1~11, Pergamon, 1996
- [3] Hobza P, Zahradník R . Intermolecular interactions between medium-sized systems: Non-empirical and empirical calculation of interaction energies . *Chem . Rev .*, 1988, 88: 871~897
- [4] Kaplan I G . *Theory of molecular interactions* . Amsterdam: Elsevier, 1986
- [5] Hatajczak H, Orville-Thomas W J (Eds .) . *Molecular interactions* . Vol . 1~2, Pitman Press, 1980
- [6] Jeffrey G A . *An introduction to hydrogen bonding* . Oxford: Oxford University Press, 1997
- [7] Burley S K, Petsko G A . Aromatic-aromatic intermolecular: A mechanism of protein structure stability . *Science*, 1985, 229: 23~28
- [8] Engkvist O, strand P O, Karlstr m G . Accurate intermolecular potentials obtained from molecular wave functions: bridging the gap between quantum chemistry and molecular simulations . *Chem . Rev .*, 2000, 100: 4087~4108
- [9] Brdarski S, Karlstr m G . Modeling of the exchange repulsion energy . *J . Phys . Chem . A*, 1998, 102: 8182~8192
- [10] Kim K S, Tarakeshwar P, Lee J Y . Molecular clusters of π -systems: theoretical studies of structure, spectra, and origin of interaction energies . *Chem . Rev .*, 2000, 100: 4145~4186
- [11] Dyke T R, Howard B J, Klemperer W . Radio frequency and microwave spectrum of the hydrogen fluoride dimer: A nonrigid molecule . *J . Chem . Phys .*, 1972, 56: 2442~2454
- [12] Ewing G E . The spectroscopy of van der Waals molecules . *Can . J . Phys .*, 1976, 54: 487~504
- [13] Campbell E J, Buxton L W, Balle T J, Flygare W H . The theory of pulsed Fourier transform microwave spectroscopy carried out in a Fabry-Cavity: Static gas . *J . Chem . Phys .*, 1981, 74: 813~828
- [14] Pichard D G, Nandi R N, Muentner J S . Vibrational-rotation spectrum of the carbon dioxide-acetylene van der Waals complex in the 3 μ region . *J . Chem . Phys .*, 1988, 89: 1245~1250
- [15] B rnsen K O, Lin S H, Selzle H L, Schlag E W . Spectra of isotopically mixed benzene trimers . *J . Chem . Phys .*, 1989, 90: 1299~1306
- [16] Ventura V A, Felker P M . Intermolecular Raman bands in the ground state of benzene dimer . *J . Chem . Phys .*, 1993, 99: 748~751
- [17] Carrington A, Leach C A, Marr A L, Shaw A M, Viant M R, Hutson J M, Law M M . Microwave spectroscopy and interaction potential of the long-range $\text{He} \cdots \text{Ar}^+$ ion . *J . Chem . Phys .*, 1995, 102: 2379~2403
- [18] Cong P, Simon J D, She C Y . Intermolecular spectral densities of liquids: A quantitative comparison of time-domain and frequency-domain techniques . *J . Chem . Phys .*, 1996, 104: 962~966
- [19] Gerhards M, Schmitt M, Kleinerhanns K, Stahl W . The structure of phenol . (H_2O) obtained by microwave spectroscopy . *J . Chem . Phys .*, 1996, 104: 967~971
- [20] Xu Y, McKellar A R W . Continuous slit-jet infrared spectrum of the $\text{CO}-\text{N}_2$ complex . *J . Chem . Phys .*, 1996, 104: 2488~2496
- [21] Haines S R, Dessent C E H, Müller-Dethlefs K . Mass analyzed threshold ionization of phenol .CO: Intermolecular binding energies of a hydrogen-bonded complex . *J . Chem . Phys .*, 1999, 111: 1947~1954
- [22] Ngarĩ M S, J ger W . Fourier transform microwave rotational spectra of the $\text{Ne}_2-\text{N}_2\text{O}$ and $\text{Ar}_2-\text{N}_2\text{O}$ van der Waals trimers . *J . Chem . Phys .*, 1999, 111: 3919~3928

- [23] Buck U, Huisken F . Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters . Chem . Rev . , 2000 , 100: 3861~3862
- [24] Neusser H J, Siglow K . High-resolution spectroscopy of neutral and ionic clusters: hydrogen bonding and the external heavy atom effect . Chem . Rev . , 2000 , 100: 3921~3942
- [25] Dessent C E H, Müller-Dethlefs K . Hydrogen-bonding and van der Waals complexes studied by ZEKE and REMPI spectroscopy . Chem . Rev . , 2000 , 100: 3999~4022
- [26] Niedner-Schatteburg G, Bondybey V E . FT-ICR Studies of Solvation Effects in Ionic Water Reactions . Spectroscopy . Chem . Rev . , 2000 , 100: 4059~4086
- [27] Dewar M J S . 戴树珊, 刘有德译 . 有机化学分子轨道理论 . 北京: 科学出版社, 1977
- [28] Pople J A 等 . 江元生译 . 分子轨道近似方法理论 . 北京: 科学出版社, 1978
- [29] 加特金娜 . 朱龙根译 . 分子轨道理论基础 . 北京: 人民教育出版社, 1978
- [30] 唐敖庆, 江元生, 鄢国森, 戴树珊 . 分子轨道图形理论 . 北京: 科学出版社, 1980
- [31] 曹阳 . 量子化学引论 . 北京: 人民教育出版社, 1980
- [32] Hanna M W . 曾成, 王国雄译 . 化学量子力学 . 南京: 江苏科学技术出版社, 1980
- [33] 王志中, 李向东 . 半经验分子轨道理论与实践 . 北京: 科学出版社, 1981
- [34] Levine I N . 宁世光, 余敬曾, 刘尚长译 . 量子化学 . 北京: 人民教育出版社, 1981
- [35] Johuson C S, Pedersen L G . 肖鹤鸣译 . 量子化学和量子物理题解 . 北京: 人民教育出版社, 1981
- [36] 唐敖庆, 杨忠志, 李前树 . 量子化学 . 北京: 科学出版社, 1982
- [37] Eyring H, Walter J, Kinball G E . 石宝林译 . 量子化学 . 北京: 科学出版社, 1983
- [38] 刘若庄 . 量子化学基础 . 北京: 科学出版社, 1983
- [39] 徐光宪, 黎乐民 . 量子化学(基本原理和从头计算法) . 北京: 科学出版社, 1984
- [40] 廖沐真, 吴国是, 刘洪霖 . 量子化学从头计算方法 . 北京: 清华大学出版社, 1984
- [41] 张乾二 . 多面体分子轨道 . 北京: 科学出版社, 1987
- [42] 封继康 . 基础量子化学原理 . 北京: 高等教育出版社, 1987
- [43] 陈念贻, 许志洪, 刘洪霖等 . 计算化学及其应用 . 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- [44] 赵成大 . 固体量子化学 . 北京: 高等教育出版社, 1993
- [45] 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
- [46] 肖鹤鸣, 李永富 . 金属叠氮化物的能带和电子结构-感度和导电性 . 北京: 科学出版社, 1996
- [47] Szabo A, Ostlund . Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced electronic structure theory . Dover Publications INC ., Mineola, New York, 1996
- [48] 江元生 . 结构化学 . 北京: 高等教育出版社, 1997
- [49] 肖慎修, 王崇愚, 陈天朗 . 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用 . 北京: 科学出版社, 1998
- [50] 孙家钟, 何福城 . 定性分子轨道理论 . 长春: 吉林大学出版社, 1999
- [51] Jensen F . Introduction to computational chemistry . New York: John Wiley & Son, 1999
- [52] 唐敖庆, 杨忠志, 叶元杰 . 大分子体系的量子化学 . 长春: 吉林大学出版社, 2000
- [53] 肖鹤鸣, 陈兆旭 . 四唑化学的现代理论 . 北京: 科学出版社, 2000
- [54] Ransil B J . Studies in molecular structure . IV . Potential curve for the interaction of two Helium atoms in single-configuration LCAO-MO-SCF approximation . J . Chem . Phys . , 1961 , 34: 2109~2118
- [55] Boys S F, Bernardi F . The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies . Some procedures with reduced errors . Mol . Phys . , 1970 , 19: 553~566