

固相硝基甲烷相变的第一性原理计算

张力 陈朗[†]

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

(2013年11月19日收到; 2014年1月9日收到修改稿)

研究极端条件下固相分子晶体含能材料的相变机理, 对于人们认识固相含能材料的爆轰反应有着重要的意义. 采用基于校正密度泛函理论的第一性原理方法研究固相硝基甲烷在静水压下的行为. 分析晶格参数 a , b 和 c 轴随压强的变化, 发现在 1 GPa 到 12 GPa 时晶格参数出现不连续的变化, 表明体系发生相变. 在相变时最大的二面角从 155.3° 增加到 177.5° , 二面角的增加限制 CH_3 官能团自由旋转, 使得 C—N 和 C—H 键的键长发生变化. 在相变之前, 体系主要存在由 C—H \cdots O 组成的分子间的氢键, 而在相变之后存在分子内的 H \cdots O 和分子间 C—H \cdots O 组成的氢键. 此外通过对硝基甲烷体系的电子结构进行计算, 发现相变会影响带隙随压强的变化, 而且还会影响费米能级附近的态密度结构.

关键词: 相变, 硝基甲烷, 校正密度泛函理论

PACS: 81.30.Hd, 61.50.Ks, 64.70.kt, 31.15.E—

DOI: 10.7498/aps.63.098105

1 引言

硝基甲烷(NM)、三硝基甲苯(TNT)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)等有机分子含能材料^[1], 被广泛应用于军事和国民生产中. 在含能材料的固相结构中, 存在多种不同的亚稳态晶体结构, 当受到加热或冲击等刺激下体系发生相变^[2], 导致含能材料物理和化学性质发生变化^[3]. 因此研究极端条件下的相变现象, 不仅在含能材料的生产、运输、存储和使用过程中安全性具有重要作用, 而且对于深入认识固相含能材料的在不同刺激下的反应机理.

硝基甲烷(NM)分子和晶体结构比其他含能材料的分子和晶体结构简单, 因此在实验和理论上被用作研究含能材料的原型. 在实验方面, Trevino等^[4]最早采用X射线衍射对低温下固相NM的晶体结构进行测试. 随后Comer等^[5]通过金刚石压腔技术(DAC)和拉曼散射光谱实验发现NM在3 GPa时发生相变. Courtecuisse等^[6,7]通过相同的方法对高压下NM的相变进行研究, 发现

在 3.5 GPa, 7.5 GPa, 13.2 GPa 和 25 GPa 发生固相NM结构相变, 并且在 7.5 GPa 时固相NM发生化学反应, 这种带化学反应的相变与 NO_2 官能团有关. Citroni等^[8]通过DAC和角分布X射线衍射技术研究NM的结构随静水压的变化, 发现在高压下存在两次相变. Pinna等^[9]通过测量0.3—45 GPa时 CH_3NO_2 和 CD_3NO_2 晶体的拉曼光谱, 却没有观察到相变现象. 由于实验中压强的限制和样品的不同, 使得人们很难直接对NM相变现象和机理进行深入的分析.

为了从理论上对高温高压下固相NM的行为进行研究, 人们通过密度泛函理论(DFT)^[10–12], 经典分子动力学^[13]和第一性原理分子动力学方法对NM的结构随压强的变化及其初始反应^[14–18]进行计算. Margetis等^[10]和Reed等^[11]采用DFT方法表明在10—30 GPa时NM结构会发生变化, Sorescu等^[13]采用经典分子动力学方法也发现NM在7 GPa时发生相变, 但Liu等^[12]采用DFT的计算结果表明在静水压作用下NM晶体没有发生相变. 这是由于分子晶体之间存在着范德华力等色散相互作用, 使得采用DFT对含能材料

[†] 通讯作者. E-mail: chenlang@bit.edu.cn

的晶体结构进行计算时,不能准确描述低压下的晶体结构^[19,20],而经典分子动力学方法则能够描述分子间的弱相互作用。

最近许多研究小组^[21-27]在DFT理论上,增加了对弱色散相互作用进行描述的方案。人们^[28-33]发现Grimme等^[25]提出的校正密度泛函理论,即DFT-D方法可以准确描述固相含能材料在不同压强下的行为,因此在本文中我们也采用Grimme等^[25]提出DFT-D方法对固相NM的晶体结构进行计算,通过分析1—30 GPa时NM的晶格参数和分子结构,能带和态密度随静水压的变化,研究NM晶体在高压下的相变行为。另外本文还研究了不同赝势对NM晶体在高压下相变行为影响,发现采用超软赝势^[34]和模守恒赝势^[35]均能很好的描述NM晶体的相变行为,但超软赝势得到的相变压强范围比模守恒赝势得到的相变压强范围要高。

2 计算方法

2.1 计算模型和方法

通过美国Accelrys公司Material Studio5.5计算软件包程序的CASTEP^[36]进行计算,电子交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)中的PBE形式,采用超软赝势^[34]和模守恒赝势^[35]来描述离子实与价电子之间的相互作用,采用Grimme等^[25]提出DFT-D方法修正体系的色散作用。在倒易 K 空间中,经过优化测试,超软赝势和模守恒赝势的平面波截断能分别取680 eV和1030 eV。

在迭代过程,两种赝势的其他收敛精度相同。其中总能和本征能量的收敛精度分别为 5.0×10^{-7} eV/atom和 2.92×10^{-7} eV/atom, Monkhorst-Pack的网格划分为 $5 \times 4 \times 3$,基态能量选用Pulay密度混合算法,整体电荷数设置为零。几何结构优化过程采用BFGS方法,在优化过程中,总能、最大粒子所受力、最大粒子的位移、外界压强的收敛精度分别为 5×10^{-6} eV/atom, 1×10^{-2} eV/Å, 5×10^{-4} Å和 2×10^{-3} GPa。

Trevino等^[4]在4.2 K采用X射线衍射实验表明NM的晶格结构为正交晶系的 $P2_12_12_1$ 空间群,在每个晶胞中包括4个NM分子。在具体计算过程中,以Trevino等^[4]得到的固相NM的晶胞参数为初始结构,首先在常压下对单胞结构中的原子位置和晶格参数进行优化。从优化晶胞结构开始,每

次增加1 GPa的压强,增加到30 GPa,然后对不同压强下固相NM的晶胞体系的能带和态密度进行计算。

2.2 状态方程(EOS)拟合和弹性模量的计算

拟合EOS有两种方法,第一种是人们用来拟合固相含能材料EOS时采用Murnaghan方程^[37]。通过Murnaghan方程,人们还得到固相NM的弹性性质,即弹性模量 B_0 和其一阶压强导数 B'_0 。第二种是Olinger等^[38,39]和Yarger等^[40]通过引入Hugoniot关系,得到包含冲击波速度和粒子速度的EOS。

第一种方法是采用

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (1)$$

的Murnaghan状态方程,通过对不同压强下静水压 P 和单胞体积 V 进行拟合,直接得到体弹性模量 B_0 和其初始压强导数 B'_0 :

$$B_0 = -V \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{P \rightarrow 0} \quad (2)$$

和

$$B'_0 = -V \left. \frac{\partial B_0}{\partial V} \right|_{P \rightarrow 0} \quad (3)$$

在(1), (2)和(3)式中, P_0 和 V_0 , P 和 V 分别为常压下和静水压为 P 时固相NM的压强和单胞的体积。

第二种方法是引入Hugoniot关系得到EOS。首先根据冲击波的质量、能量和动量守恒方程,得到

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{u_p}{u_s} \quad (4)$$

和

$$P = P_0 + \frac{1}{V_0} \times \frac{u_p}{u_s} \quad (5)$$

的Hugoniot关系。

上式中 P_0 和 V_0 , P 和 V 分别为常压下和静水压为 P 时固相NM的外界压强和单胞的体积, u_p 是粒子速度, u_s 是冲击速度。

将(4)和(5)式进行变换,得到粒子速度 u_p 和冲击速度 u_s :

$$u_p = \sqrt{(P - P_0)(V_0 - V)}, \quad (6)$$

$$u_s = V_0 \sqrt{\frac{P - P_0}{V_0 - V}}. \quad (7)$$

将 (6) 和 (7) 式的粒子速度 u_p 和冲击速度 u_s 代入下式:

$$u_s = c + su_p, \quad (8)$$

$$u_s = c + su_p + tu_p^2. \quad (9)$$

得到

$$V_0 \sqrt{\frac{P - P_0}{V_0 - V}} = c + s \sqrt{(P - P_0)(V_0 - V)}, \quad (10)$$

$$V_0 \sqrt{\frac{P - P_0}{V_0 - V}} = c + s \sqrt{(P - P_0)(V_0 - V)} + t(P - P_0)(V_0 - V). \quad (11)$$

(8) 式为线性冲击波关系式, (9) 式为非线性冲击波关系. 在上式中, c , s 和 t 为待定参数.

将 (10) 和 (11) 式进行重新排列, 得到压强 P 和体积 V 的关系, 即包含冲击波速度和粒子速度的 EOS, 如下:

$$P(V) = \frac{(V_0 - V) \times c^2}{[V_0 - s(V_0 - V)]^2}, \quad (12)$$

$$P(V) = \frac{V_0 - \sqrt{[s(V_0 - V) - V_0]^2 - 4ct(V_0 - V)^2}}{[2t(V_0 - V)^{3/2}]} + \frac{s(V_0 - V)}{[2t(V_0 - V)^{3/2}]}. \quad (13)$$

对 Murnaghan 方程进行求导, 可以得到冲击波关系的 c 值为

$$c = \left[-V^2 \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{P \rightarrow 0} \right]^{1/2}, \quad (14)$$

而通过冲击波关系的 c 和 s 也可以得到体系弹性性质为

$$B_0 = -V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{P \rightarrow 0} = \rho_0 c^2 \quad (15)$$

和

$$B'_0 = - \frac{\partial B_0}{\partial V} \Big|_{P \rightarrow 0} = 4s - 1. \quad (16)$$

当外界压强趋近于 0 GPa 时, c 为体系的声速, c 和 s 为与体系的弹性性质有关的参量.

在具体计算时, 采用 Murnaghan 方程对 EOS 进行拟合, 得到固相 NM 的弹性模量 B_0 和其初始压强导数 B'_0 的 EOS; 采用非线性冲击波关系和线性冲击波关系拟合 EOS, 得到不同压强范围下包含冲击速度和粒子速度的待定参数 c , s 和 t , 然后由待定参数 c , s 和 t 得到固相 NM 的弹性模量 B_0 和其初始压强导数 B'_0 .

3 结果与分析

3.1 常压下固相 NM 晶格参数

表 1 列出实验和本文计算得到的固相 NM 的晶格参数. 从表 1 中看出, 采用超软赝势得到硝基甲烷晶胞参数 a , b 和 c 分别为 5.168 Å, 6.398 Å, 和 8.467 Å, 本文得到的晶格参数 a , b 和 c 与 Trevino 等 [4] 在 4.2 K 得到的晶格参数误差分别为 -0.289%, 2.56% 和 -0.493%; 本文采用模守恒赝势计算得到的硝基甲烷的晶胞参数 a , b 和 c 分别为 5.168 Å, 6.398 Å, 和 8.467 Å, 与 Trevino 等 [4] 的低温常压下的实验结果的误差分别为 -0.733%, 2.389% 和 -0.4%. 本文得到的晶格参数与实验得到的晶胞参数 a , b 和 c 的最大误差在 3% 以内, 而晶格体积与实验结果的误差在 2% 以内, 表明采用 DFT-D 方法计算得到的结果与实验的结论基本一致, 采用这种方法可以准确描述常压下固相 NM 的晶体结构.

表 1 常压下实验和本文计算的得到的 NM 的晶格参数 (括号中的数为本计算结果与 Trevino 等 a) 实验值的误差)

作者	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
Trevino 等 a)	5.183	6.236	8.518	275.31
Trevino 等 b)	5.198	6.246	8.564	278.04
Cromer 等 c)	5.185	6.237	8.507	275.11
Yarger 等 d)	5.197	6.292	8.747	286.023
超软赝势 e)	5.145 (-0.733%)	6.385 (2.389%)	8.484 (-0.4%)	278.728 (1.241%)
模守恒赝势 f)	5.168 (-0.289%)	6.398 (2.56%)	8.467 (-0.493%)	279.963 (1.7%)

a) 和 b) 为 Trevino 等 [4] 采用中子衍射技术在 4.2 K 和 78 K 时得到的结果, c) 和 d) 为 Cromer 等 [5] 和 Yarger 等 [40] 在 298 K 时得到的结果, e) 和 f) 为本文采用 DFT-D 方法得到 0 K 的结果.

表2 理论方法计算得到的NM的晶胞参数(括号中的数为理论计算结果与Trevino等的实验值的误差)

作者	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
Sorescu 等 ^{a)}	5.212 (0.56%)	6.342 (1.7%)	8.646 (1.5%)	285.77 (3.8%)
Manaa 等 ^{b)}	5.279 (1.85%)	6.46 (3.59%)	8.863 (4.05%)	302.27 (9.79%)
Liu 等 ^{c)}	5.317 (2.59%)	6.754 (8.31%)	8.98 (5.42%)	322.49 (17.14%)
Appalakondaiah 等 ^{d)}	5.05 (-2.6%)	6.24 (0.1%)	8.44 (-0.9%)	266.43 (-3.2%)
Appalakondaiah 等 ^{e)}	5.21 (0.5%)	6.48 (3.9%)	8.64 (1.4%)	291.97 (6.1%)
Appalakondaiah 等 ^{f)}	5.19 (0.1%)	6.29 (0.9%)	8.58 (0.7%)	280.01 (1.7%)
Sorescu 等 ^{g)}	5.1654 (0.34%)	6.2825 (0.75%)	8.5259 (0.09%)	276.67 (0.50%)

a) 为 Sorescu 等^[13] 采用经典 MD, b) 为 Manaa 等^[14] 采用 GGA-PW91, c) 为 Liu 等^[12] 采用 GGA-PBE, d), e) 和 f) 为 Appalakondaiah 等^[33] 采用 GGA-PW91-OBS^[41], GGA-PBE-TS^[42] 和 GGA-PBE-G06^[25], g) 为 Sorescu 等^[31] 采用 GGA-PBE-G06^[25] 得到的理论结果.

为了与理论结果进行比较, 表2给出不同理论方法计算得到的NM的晶格参数. 与低温常压下 Trevino 等^[4] 结果进行比较, 采用DFT-D方法得到的结果均高估晶格体积. 本文得到的 a 和 b 轴的误差趋势与Sorescu等^[31]采用DFT-D^[25]计算得到的误差趋势相同, 均为低估 a 值, 高估 b 值, 但我们计算的 c 值的误差与Sorescu等计算得到 c 值的误差不同, 而Appalakondaiah等^[33]采用三种不同的密度泛函理论校正方法^[25,41,42]对固相NM的晶胞参数进行计算, 结果表明Grimme等^[25]的校正方案与实验结果比较一致, 但得到的 a , b 和 c 均高估了晶格参数. 这可能是由于采用不同的截断能和收敛精度造成的差异.

在含能材料的反应过程中, 存在从晶体变为分子的过程, 因此采用理论方法对含能材料的分子状态和晶体状态的能量差值, 即晶格能进行计算, 具有十分重要的意义. 为了得到固相NM结构的晶格能, 需要对每个NM分子的能量进行计算, 在计算时不考虑NM分子间的相互作用, 将分子放置在 $20 \text{\AA} \times 20 \text{\AA} \times 20 \text{\AA}$ 的盒子中, 在压强为0.0001 GPa时对NM分子体系进行几何优化, 然后对固相和气相的NM分子的能量进行计算, 得到的晶格能为52.68 kJ/mol, Sorescu等^[13]通过采用分子堆积方式和力场方法对建立的NM晶体结构和分子结构进行计算, 得到的晶格能为60.1 kJ/mol, 实验得到的NM的晶格能为52.3 kJ/mol, 而Liu等^[12]采用DFT计算得到的晶格能大小为25.09 kJ/mol, 这是由于Liu等^[12]在计算过程中没有考虑低压下体系的范德华力等色散相互作用引起的误差, 而本文计

算得到的晶格能与经典MD方法和实验的数据符合得很好.

3.2 固相NM晶格参数随静水压的变化

图1(a), (b), (c)和(d)分别为实验和本文计算得到固相NM单胞的体积, a , b 和 c 轴随压强的变化. 从图1(a)中看出, 在0—11 GPa时计算得到的固相NM单胞的体积与Cromer等^[5], Citroni等^[8]和Yarger等^[40]通过实验得到结果符合得很好, 表明固相NM在静水压作用下保持 $P2_12_12_1$ 的空间群结构而没有发生结构相变. 但与实验不同的是, 在10 GPa和12 GPa时, 计算得到固相NM的晶格参数出现不连续变化, 表明在此时固相体系发生相变.

图1(b), (c)和(d)为晶格参数 a , b 和 c 随压强的变化, 通过对相变前后的晶格参数进行比较, 发现在相变之前计算得到的 a , b 和 c 值与压强低压11 GPa时实验^[5,8,40]的结果比较接近; 在10—12 GPa时, 固相NM体系的晶格参数出现突变, 即 a 和 b 轴随压强的增加而降低, 而 c 轴随压强的增加而增大, 表明NM发生相变. Yarger等^[40]通过实验发现 a 轴随压强的增加出现不连续的变化, b 轴和 c 轴随压强的增加而出现相反的变化趋势, 这与本文得到的变化趋势基本一致. 图1还表明采用模守恒势得到的相变压强区间比采用超软势得到的相变压强区间与实验得到的相变的压强区间更加接近.

将本文计算的结果与其他理论的数据进行对比, 如图2所示. 图2(a)表明本文的结果与Appalakondaiah等^[33]采用计算得到的结果比较接近.

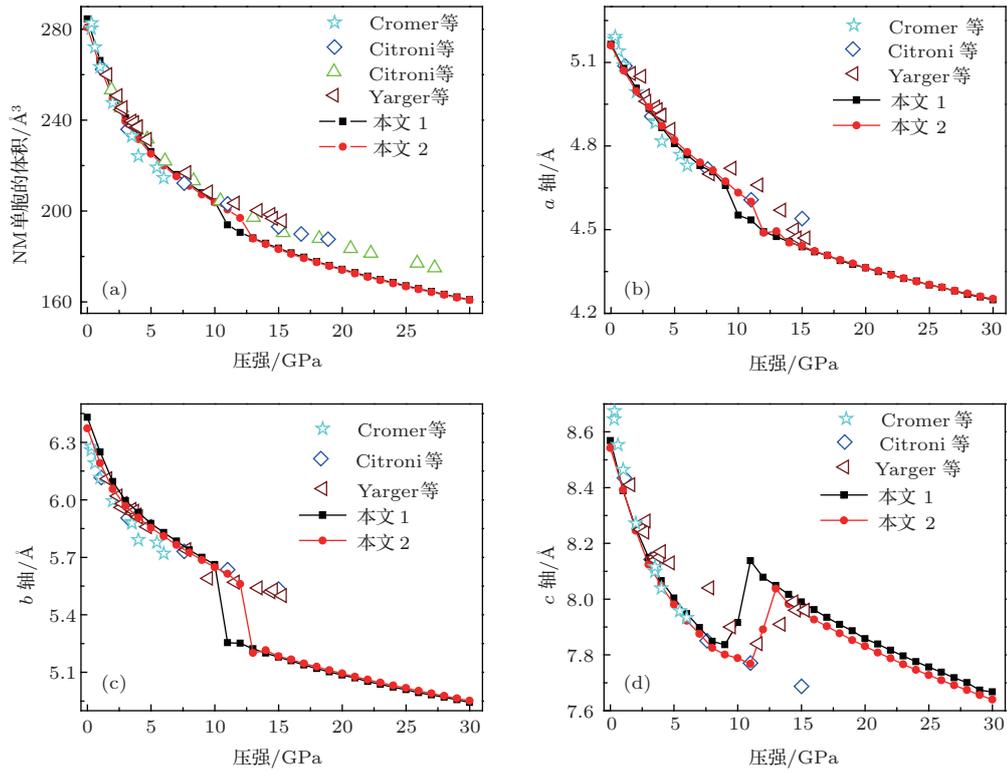


图1 (网刊彩色) 实验和本文计算得到固相NM的晶胞体积, 晶格参数随压强的变化(图中五角星代表Cromer等^[5]采用X射线衍射实验得到的结果, 菱形和上三角形分别代表Citroni等^[8]采用角度衍射仪对晶体和粉末样品的衍射结果, 左三角形代表Yarger等^[40]的实验结果, 黑色和红色分别代表本文采用超软赝势和模守恒赝势得到的结果)

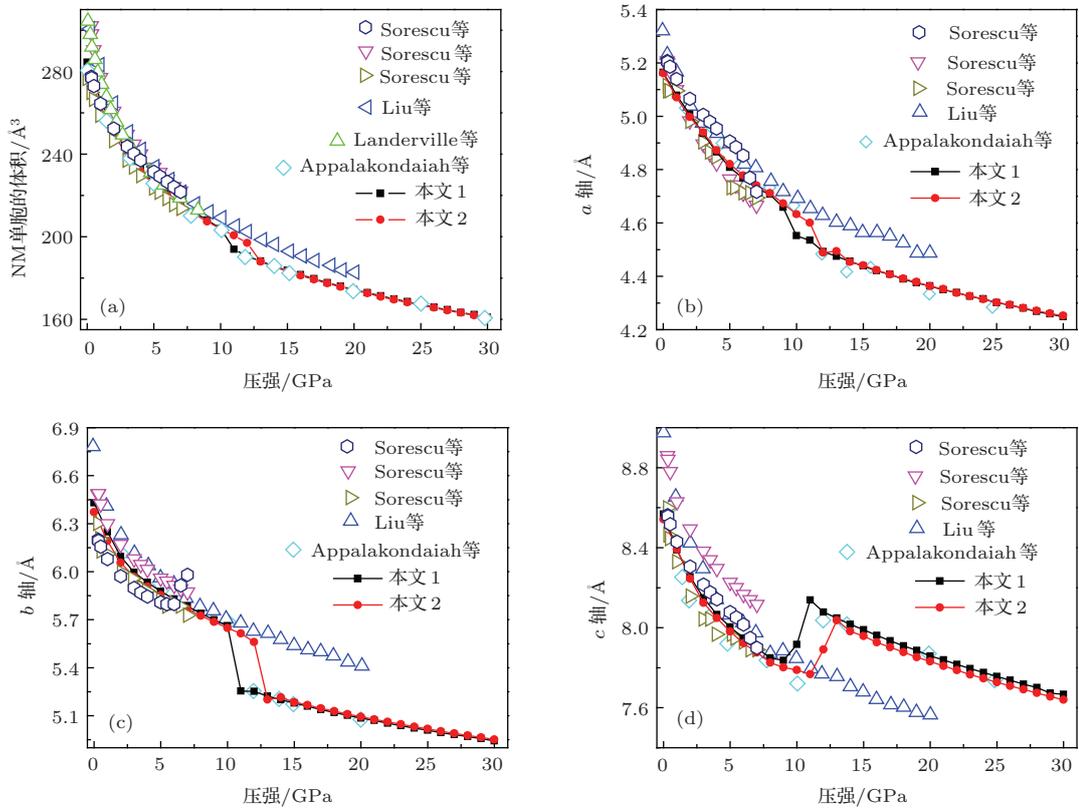


图2 (网刊彩色) 理论计算方法得到的固相NM的晶胞大小, 晶胞参数 a , b 和 c 轴随静水压的变化(其中六边形, 下三角形和右三角形分别代表Sorescu等分别采用力场和分子堆积方法^[13], NPT-MD^[13]和DFT-D^[31]计算得到的结果, 上三角形代表Liu等^[12]采用DFT得到的方法, 菱形代表Appalakondaiah等^[33]采用DFT-D方法得到的结果)

在本文计算中, 采用不同的赝势得到固相NM发生相变, 而 Appalakondaiah 等^[33]采用超软赝势发现NM在11 GPa附近时也会发生相变. 图2(b), (c)和(d)为固相NM的晶胞参数 a , b 和 c 随压强的变化, 从图中看出本文的计算结果与其他理论计算的结果也比较接近, 特别是与 Appalakondaiah 等^[33]通过得到的晶胞参数变化趋势一致.

本文通过采用两种赝势对NM晶格参数随压强的变化进行计算, 发现固相NM的单胞体积和 a , b , c 轴出现不连续变化, 表明相变的发生. 为了进一步对高压下固相NM的相变机理进行分析, 在第3.3, 3.4, 和3.5部分对相变过程中NM分子结构, EOS和电子结构进行研究, 分析在相变过程中分子的键长和二面角, 晶体的弹性性质和冲击波关系以及晶体的带隙和态密度随压强的变化.

3.3 NM分子结构随静水压的变化

由于采用模守恒赝势得到的计算结果比采用超软赝势得到的计算结果与实验值更加接近, 因此本文仅对采用模守恒赝势方法得到的固相NM的相变过程进行分析. 图3(a)为常压下优化得到NM分子的结构图. 图3(b)为NM体系中二面角

随压强的变化, 从图中看出0—11 GPa时, NM分子的三个H-C-N-O二面角随着压强的增加而单调变化, 当压强增加到12 GPa时, 二面角H1-C1-N1-O1, H2-C1-N1-O1, H3-C1-N1-O1出现不连续变化, 特别是二面角H1-C1-N1-O1在发生相变的时候角度从 155.3° 增加到 177.5° .

Von Dreele^[44]通过中子粉末衍射实验研究压强对 CD_3NO_2 结构的影响, 发现存在D原子的紊乱排布. 通过分析沿着C-N方向自由旋转的 CD_3 官能团分布, 表明甲基官能团的自由旋转与压强有关. Citroni等^[8]通过对 CH_3NO_2 在298 K和低于11 GPa的结构进行实验, 也发现甲基自由基的自由旋转被限制的现象. Citroni等^[8]认为这种相变是由于NM分子的沿着C-N方向的取向发生混乱, 导致NM分子的结构发生重排, 这种变化与 NO_2 官能团所在的二面角有关. 本文得到的11—12 GPa时固相NM发生相变的原因与Comer等^[5], Courtecuisse等^[6]和Citroni等^[8]在低压下的实验结论相同. Sorescu等^[13]采用NPT-MD方法也发现在7 GPa时, 二面角会发生变化. Margetis等^[10]和Reed等^[11]采用DFT方法也发现在10—30 GPa时硝基甲烷的结构会发生变化.

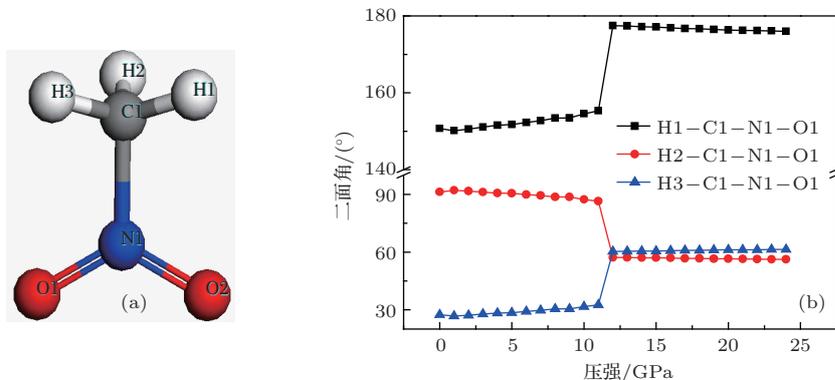


图3 (网刊彩色) (a) 为常压下, NM的分子结构; (b) 为二面角随压强的变化 (灰色、蓝色、红色和白色原子分别代表C, N, O和H原子)

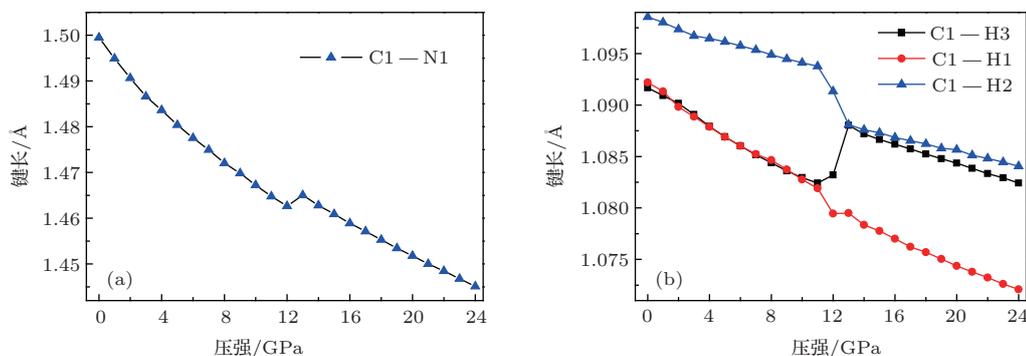


图4 (网刊彩色) 固相NM的C—N键和C—H键的键长随压强的变化

为了进一步对NM分子结构进行研究,图4(a)和(b)给出三个C—H键长以及C—N键长随压强的变化,从图中可以看出C—N键在发生相变之前降低率和相变之后的降低率没有明显的差异,只是在发生相变时C—N键长增加.而三个C—H键长随压强的变化则比较复杂,C1—H1和C1—H2键长随压强的逐渐增加而降低,在相变时也由于压强增加使得键长增大,只是C1—H2的增加值远大于C1—H1,而C1—H3在相变后的变化则与C1—H1和C1—H2的变化不同,在相变后C1—H3的键长随着压强的增加而增大.

图5为计算得到11, 12和15 GPa时超晶胞结构中,NM体系中部分O原子与H原子的距离,以2.4 Å作为O原子和H原子形成氢键作为判据.从图5(a)的11 GPa时可以看出,在超晶胞结构中的3个NM分子中,存在距离为1.958 Å和2.342 Å的H和O原子对,表明此时在NM体系中存在由C—H...O组成的分子间氢键网络.图5(b)的12 GPa中,由于体系发生相变,使得在NM分子间小于2.4 Å的H和O原子对减少.但在12 GPa时的NM分

子内,存在大小为2.378 Å的H和O原子对,表明此时在NM分子内也形成较弱的分子间氢键.从图5(c)中可以看出与12 GPa时的体系相比,随着压强增加,在相变后分子间和分子内H和O原子对的距离逐渐降低,氢键的强度增加.Citroni等^[8]通过实验发现在硝基甲烷体系的第二次相变过程中,由于分子间氢键的形成,导致第二次相变的发生,而本文通过计算发现在相变前后均存在氢键,只是氢键的组成发生了变化.由于甲基官能团的旋转被限制,使得氢键从相变前分子间的O...H—C构成的氢键变为相变后O...H构成的分子内和O...H—C构成的分子间组成的氢键.这种变化表明在相变之前,NM体系会发生分子间氢原子转移,形成CH₄NO₂和CH₂NO₂的路径,而在相变后则存在分子间的氢键转移和分子内的氢键转移两种反应路径,相变后通过分子间氢键转移形成CH₂NOOH的路径,这与人们通过采用第一性原理分子动力学^[14–17]和反应力场分子动力学^[18]得到的NM在高温高压下的反应路径一致.

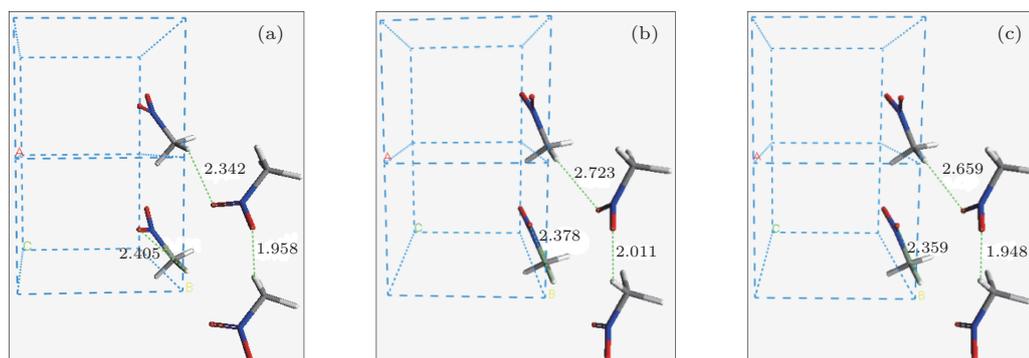


图5 NM超晶胞体系的O原子和H原子的距离

3.4 EOS的拟合

表3为固相NM的弹性模量 B_0 和其初始压强导数 B'_0 .采用DFT^[12]和MD^[13]计算得到的弹性模量 B_0 比通过实验^[5,8,40]测量的弹性模量 B_0 值低,而采用校正的DFT方法^[32,33]计算得到的弹性模量 B_0 与实验结果接近,但MD,DFT以及DFT-D和实验得到的初始压强导数 B'_0 的值比较接近.在DFT-D方法中,本文与Appalakondaiah等^[33]结果比较接近,而与Landerville等^[32]差异较大,这是由于对不同压强范围进行拟合导致的差异.

通过对相变前后的冲击速度和粒子速度进行计算,发现在相变之前,此时粒子速度小于1 km/s,采用非线性冲击波关系式(13)对EOS进行拟合,得到 c 和 s 分别为2.093和1.306,此时冲击波关系式为

$$u_s = 2.093 + 1.306u_p + 1.876u_p^2. \quad (17)$$

在相变之后的粒子速度大于1 km/s,采用线性冲击波关系式(12)对EOS进行拟合,得到 c 和 s 为2.413和1.333,此时冲击波关系式为

$$u_s = 2.413 + 1.333u_p. \quad (18)$$

Yarger等^[40]对固相NM在高压下的冲击波关

系式为

$$u_s = 2.686 + 1.651u_p. \quad (19)$$

将本文采用线性关系得到的(17)式与Yarger等[40]得到的(19)式进行比较,表明本文计算结果在高压下的结果与实验结果比较接近.

将相变前后的 c 和 s 代入(15)和(16)式,得到相变前 B_0 和 B'_0 分别为6.75 GPa和6.75,相变后 B_0 和 B'_0 分别为8.97 GPa和4.3.这与表3中不同方法计算得到弹性性质的大小范围一致.采用Murnaghan方程计算得到相变前的弹性模量 B_0 大于相变后的弹性模量 B_0 ,而采用冲击波关系得到的相变前后弹性模量 B_0 的顺序则相反,但采用两种方法计算得到的初始压强导数 B'_0 的变化趋势一致,均为相变前的值大于相变后的值.

表3 实验和理论计算得到的NM体系的弹性模量 B_0 和其初始压强导数 B'_0

	压强/ GPa	B_0 / GPa	B'_0
Cromer 等 a)	0—7	8.3	5.9
Yarger 等 b)	0—15	10.1	5.77
Citroni 等 c)	0—15	9.25	5.7
	15—30	8.3	7.4
Sorescu 等 d)	0—7	6.78	5.88
Liu 等 e)	0—6	5.37	5.76
	0—15	6.37	5.03
Landerville 等 f)	0—8	7.88	7.48
Appalakondaiah 等 g)	0—30	11.6	6.5
	0—11	12.27	5.122
本文 h)	0—11	12.27	5.122
	12—30	10.2	4.95

a), b) 和 c) 分别为 Cromer 等 [5], Citroni 等 [8] 和 Yarger 等 [40] 在 298 K 时得到实验结果, e) 和 f) 为本文采用 DFT-D 方法得到 0 K 的结果, d) 为 Sorescu 等 [13] 采用经典 MD 得到的结论, e) 为 Liu 等 [12] 采用 GGA-PBE 得到结果, f), g) 为 Landerville 等 [32], Appalakondaiah 等 [33] 采用 GGA-PBE-G06 [25] 得到的理论结果.

3.5 固相NM的电子结构随压强的变化

本文采用模守恒赝势得到常压下固相NM晶胞的带隙为3.337 eV, Liu等[12]采用DFT方法得到的带隙为3.61 eV, Manaa等[14]得到带隙为3.28 eV, Appalakondaiah等[33]采用DFT-D得到的带隙为3.8 eV.本文计算得到的结果与Manaa等的计算结果比较接近,而与Liu等[12]和Appalakondaiah等[33]计算的结果相差较大.

图6为不同压强下固相NM的带隙随压强的变化,在11 GPa时出现不连续的变化,表明体系在11 GPa附近发生相变.对相变前后的带隙随压强的变化用线性函数进行拟合,结果表明NM在1—11 GPa时带隙随压强的变化比12—24 GPa时带隙随压强的变化明显,这与Liu等[12]采用DFT方法计算得到的结论一致.

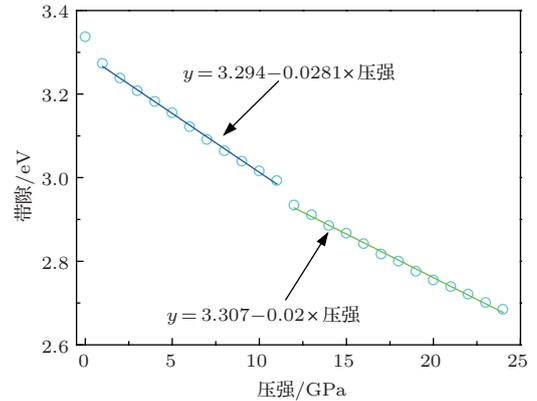


图6 固相NM的带隙随压强的变化

通过图7中0.0001 GPa, 6 GPa, 11 GPa时固相NM的态密度进行分析,发现固相NM的态密度的结构和峰值随压强的增加而变化.当压强小于11 GPa时,在-10.0 eV到-5 eV, 7.5 eV到10 eV的能量区间内,常压下的单峰结构分裂为高压的双峰结构,在-5 eV到-2.5 eV的能量区间时形成新的单峰结构.

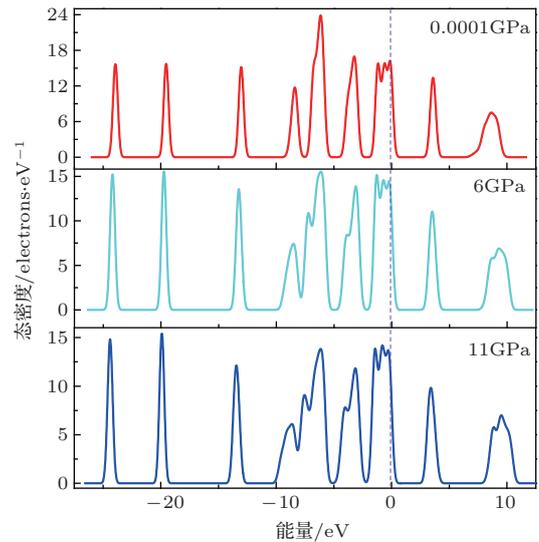


图7 常压到11 GPa时固相NM的态密度随压强的变化

在相变附近态密度随压强的变化如图8所示.

相变使得在 -7.5 eV 到 -5 eV 和 7.5 eV 到 10 eV 附近的态密度的结构发生变化. 压强超过 12 GPa 时, 在 -10 eV 附近和 -5 eV 附近的态密度的峰值向低能方向移动, 而 10 eV 附近的峰值向高能方向移动.

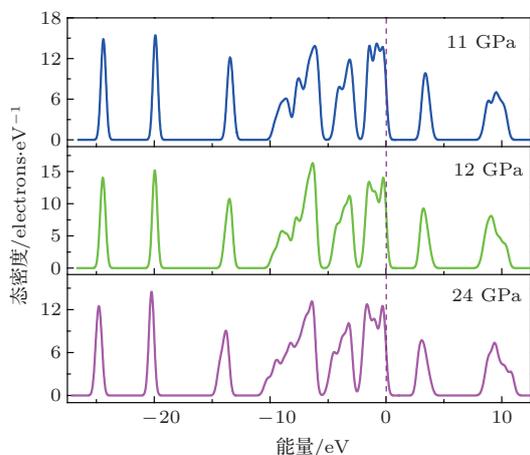


图8 11 GPa 到 24 GPa 时固相 NM 的态密度随压强的变化

通过对带隙和态密度随压强的变化分析, 发现在 12 GPa 时, 体系的电子结构发生明显变化. 当压强低于 11 GPa 时, 在能量区间小于 0 eV 的态密度的峰值随着压强的增加而向低能移动, 能量区间大于 0 eV 的态密度向高能方向移动. 这些变化均没有影响在费米能级附近的态密度的结构, 但在发生相变时的 12 GPa 时, 在费米能级附近的态密度发生明显的变化.

4 结 论

采用 DFT-D 方法, 对常压下 NM 分子的原子位置和晶格参数进行优化. 以优化后 NM 结构为初始结构, 每次增加 1 GPa 到 30 GPa, 得到 a , b , c 轴和体积 V 随压强的变化. 在 11 — 12 GPa 时, 晶格参数出现不连续的变化, 表明在静水压下发生相变. 对 NM 的分子结构进行分析, 发现最大二面角从 155.3° 增加到 177.5° , 表明在 NM 体系中甲基官能团的 C 原子和 H 原子与硝基官能团几乎共面, 甲基官能团旋转被限制. 由于 NM 发生相变, 使得 C—N 和 C—H 键也发生变化, 而且使得由相变前的分子间氢键为主变为相变后的分子内和分子间两种不同的氢键.

用 Murnaghan 方程对固相 NM 晶体的 EOS 进行拟合, 发现在相变前后的弹性模量和其一阶导数值不同, 通过引入 Hugoniot 关系的方法对固相 NM

晶体的 EOS 进行拟合, 发现在固相 NM 相变前后, 冲击速度和粒子速度之间的关系也不同.

对固相 NM 体系在相变前后的电子性质, 即带隙和态密度随压强的变化进行计算, 表明 NM 体系在 1 GPa 到 11 GPa 时带隙随压强的变化比 12 GPa 到 24 GPa 带隙随压强的变化大. 通过对态密度进行分析, 表明在压强低于相变压强的 11 GPa 时, 态密度在远离费米能级的时候发生了明显的变化, 而在 11 GPa 和 12 GPa 时, 在费米能级附近的态密度则发生了明显的变化. 在静水压作用下, 能量区间小于 0 eV 的态密度的峰值随着压强的增加而向低能移动, 能量区间大于 0 eV 的态密度向高能方向移动.

参考文献

- [1] Ou Y X 2006 *Explosives* (Beijing: Beijing Institute of Technology Press) p5 (in Chinese) [欧育湘 2006 炸药学 (北京: 北京理工大学出版社) 第 5 页]
- [2] Zhou T T, Huang FL 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 246501 (in Chinese)[周婷婷, 黄风雷 2012 物理学报 **61** 246501]
- [3] Zhang B P, Zhang Q M, Huang F L 2009 *Detonation Physics* (Beijing: Weapon Industry Press) p140 (in Chinese) [张宝平, 张庆明, 黄风雷 2009 爆轰物理学 (北京: 兵器工业出版社) 第 140 页]
- [4] Trevino S F, Rymes W. H 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 3001
- [5] Cromer D T, Ryan R R, Schiferl D 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 2315
- [6] Courtecuisse S, Cansell F, Fabre D, Petitot J P 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 968
- [7] Courtecuisse S, Cansell F, Fabre D, Petitot J P 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 7350
- [8] Citroni M, Datchi F, Bini R, Di Vaira M, Pruzan P, Canny B, Schettino V 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 1095
- [9] Pinan Lucarré J, Ouillon R, Canny B, Pruzan P, Ranson P 2003 *J. Raman. Spectrosc.* **34** 819
- [10] Margetis D, Kaxiras E, Elstner M, Frauenhim Th, Manaa M R 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 788
- [11] Reed E J, Jannopoulos J D, Fried L E 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16500
- [12] Liu H, Zhao J, Wei D, Gong Z 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 124501
- [13] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L J 2000 *Phys. Chem. B* **104** 8406
- [14] Manaa M R, Reed E J, Fried L E, Galli G, Gygi F 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10146
- [15] Reed E J, Manaa M R, Fried L E, Glaesemann K R, Joannopoulos J D 2007 *Nature Physics* **4** 72
- [16] Xu J C, Zhao J J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4144 (in Chinese)[徐京城, 赵纪军 2009 物理学报 **58** 4144]
- [17] Chang J, Lian P, Wei D, Chen X, Zhang Q, Gong Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 188302

- [18] Zhang L, Chen L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 138201 (in Chinese) [张力, 陈朗 2013 物理学报 **62** 138201]
- [19] Byrd E F, Rice B M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2787
- [20] Conroy M W, Oleynik I I, Zybin S V, White C T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 94107
- [21] Dion M, Rydberg H, Schröder E, Langreth D C, Lundqvist B I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 246401
- [22] Langreth D C, Lundqvist B I, Chakarova-Kack S D, Cooper V R, Dion M, Hyldgaard P, Kelkkanen A, Kleis J, Kong L Z, Li S, Moses P G, Murray E, Puzder A, Rydberg H, Schroder E, Thonhauser T 2009 *J. Phys. : Condens. Matter* **21** 084203
- [23] Lin I C, Coutinho-Neto M D, Felsenheimer C, von Lilienfeld O A, Tavernelli I, Rothlisberger U 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205131
- [24] Tavernelli I, Lin I C, Rothlisberger U 2009 *Phys. Rev. B* **79** 45106
- [25] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [26] Neumann M A, Perrin M A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15531
- [27] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [28] Conroy M W, Budzevich M M, Lin Y, Oleynik I I, White C T 2009 *Aip Conf. Proc.* **1195** 805
- [29] Budzevich M M, Landerville A C, Conroy M W, Lin Y, Oleynik I I, White C T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113524
- [30] Conroy M W, Oleynik I I, Zybin S V, White C T 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 3610
- [31] Sorescu D C, Rice B M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6734
- [32] Landerville A C, Conroy M W, Budzevich M M, Lin Y, White C T, Oleynik I I 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 251908
- [33] Appalakondaiah S, Vaitheeswaran G, Lebègue S 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 184705
- [34] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [35] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [36] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I, Refson K, Payne M C 2005 *Zeitschrift für Kristallographie* **220** 567
- [37] Murnaghan F D 1944 *PNAS* **30** 244
- [38] Olinger B, Halleck P M 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 94
- [39] Olinger B, Halleck P M, Cady H H 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 4480
- [40] Yarger F L, Olinger B 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 1534
- [41] Ortmann F, Bechstedt F, Schmidt W G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205101
- [42] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [43] Sorescu D C, Rice B M, Thompson D L 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 989
- [44] Von Dreele R B 1995 *High Pressure Res.* **14** 13

First principles calculations of solid phase transition of nitromethane

Zhang Li Chen Lang[†]

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 19 November 2013; revised manuscript received 9 January 2014)

Abstract

The solid phase transition in crystals prepared from molecular energetic materials under extreme conditions is important for understanding the detonation mechanisms. By applying the first principles density functional calculations, a detailed theoretical study of the lattice parameters and molecular structures, equations of state, densities of state for solid nitromethane is reported. By analyzing the pressure dependence of lattice parameters, a sudden change of the lattice parameters occurs between 10–12 GPa, implying that a transition has taken place. It is also found that the maximum dihedral angle of H-C-N-O has increased from 155.3° to 177.5°, indicating that a rotation of the methyl group from a staggered to an eclipsed conformation occurs in the pressure range 11–12 GPa. Before the phase transition, the intramolecular O ··· H—C interactions are mainly of hydrogen bonds. After the phase transition, the intramolecular and intermolecular O ··· H interactions are mainly of the hydrogen bonds. Phase transition also affects the reduced ratio of band gap and the density of state near the Fermi level.

Keywords: phase transition, nitromethane, DFT-D

PACS: 81.30.Hd, 61.50.Ks, 64.70.kt, 31.15.E–

DOI: 10.7498/aps.63.098105

[†] Corresponding author. E-mail: chenlang@bit.edu.cn