

高分子结构与性能研究的 密度泛函理论方法

王 远 亮

(重庆大学应用化学系, 重庆, 630044)

摘要 随着高分子科学的发展, 高分子的性质需要更多的理论给予解释。本文介绍了目前正在形成的密度泛函理论方法及其在分子结构和性能研究中的应用。由于该理论处于初始阶段, 有许多问题尚待研究。

关键词 密度泛函理论、高分子、化学物理

一、高分子的理论问题

高分子科学从有机化学中独立出来以后, 发展迅猛异常。由于高分子具有引人入胜的和极重要的性质, 高分子材料已应用于各个领域并得到广泛地研究。高分子体系已形成一整套的理论系统——高分子统计力学。

自Flory建立起统计力学模型^[1]以来, 高分子的理论大部分都建立在这个模型的基础之上。该模型已为高分子的发展作出了巨大的贡献, 这是勿容置疑的。但是, 随着高分子科学的发展, 分子设计越来越重要, 尤其是高分子的功能性、高分子结构(重要的是高次结构, 亦即聚集态)与性能之间的关系, 诸方面提出的问题都需要从物理化学、化学物理的理论给予解释。然而从许多标准方法出发, 特别是从量子力学中的Hartree-Fock方法(HF法)及近来发展的X_α方法着手, 都因解决多体问题出现极其繁杂的计算而难以取得突破性进展, 尽管有计算机的帮助, 研究仍然停留在短链的分子的一维或者二维系统, 涉及的也只是几个电子的相互作用问题, 这与高分子科学中要解决的问题的要求相距甚远。已确知 HF 方法对于

扩展系统有着严重的缺陷, 计算组态相互作用(Configuration interaction, CI)一般是不切实际的。这就要求发展新的理论, 以适应高分子科学发展的需要。

近年来正在形成的密度泛函理论方法对解决多种问题具有独特的优越性。自由参数模型(Parameter-free scheme)计算扩展系统很方便。下面就着重讨论这个理论方法。由于在分子科学界对密度泛函方法不太熟悉, 有必要先对此作些简单介绍。

二、密度泛函理论方法

按照量子力学的观点, 物质的性质由能量 E 决定。而能量 E 对电子密度 ρ 的泛函可以分解成如下几个成份^[2,3]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1)$$



王远亮 讲师。1955年生, 1984年10月成都科技大学高分子材料系毕业, 获硕士学位。现在重庆大学化工学院工作。一直从事功能材料、化学物理、高分子结构与性能理论与表征等方面的教学和科研。已发表论文30多

篇。

其中 $T[\rho]$ 是基态电子密度 ρ 下的电子动能泛函, $V_{ee}[\rho]$ 是其排斥能量泛函, $V_{ee}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr$, 这里 $v(r)$ 为距核 r 处的势能。 T 、 V_{ee} 和 V_{ee} 均是密度 ρ 的泛函。对于多体问题,根据Hohenberg-Kohn定理^[4,5],总能量 E 还可以表示为

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

式中 $J[\rho]$ 是经典库仑势,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' [\rho(r)\rho(r')] / |r - r'|;$$

$E_{xc}[\rho]$ 为交换相关能,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] - K[\rho], T_s[\rho]$$

为 $V_{ee}=0$ 时的动能项, $K[\rho]$ 为一项待确定的交换相关势。式(2)包含有定义 $K[\rho] = J[\rho] - V_{ee}[\rho]$,表达出交换-相关效应。

因此,密度泛函理论认为物质的所有性质决定于电子密度 ρ 。

由方程(2)可以推导出一个变分形式,亦即Euler方程:

$$\mu = \delta E / \delta \rho = v + \delta F / \delta \rho \quad (3)$$

其中 $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, μ 表征化学势。

对于给定电子数目的体系(重要的限制条件),Levy^[6]确定了 $F[\rho]$

$$F[\rho] = \min \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (4)$$

$$\psi \Rightarrow \rho$$

ψ 是Schrödinger方程的解, $F[\rho]$ 为给定的非对称 ψ 计算 $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ 的期望值的最小者。这也不是件容易的事。但是,从一种基态转变为另一种基态,人们发现^[7] $E[N, v]$ 的变分方程为:

$$\delta E = \mu \delta N + \int \rho(1) \delta v(1) dv(1) \quad (5)$$

$$\text{从而有} \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (6)$$

$$\text{和} \quad \rho(1) = \left[\frac{\partial E}{\partial v(1)} \right]_N \quad (7)$$

式中 N 为电子数, $N = \int dr \rho(r)$ 。由此告诉人们,可以从电负性的概念^[8]

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \approx - \frac{I + A}{2} = -\chi$$

来研究物质的结构和性质。这里 I 和 A 分别代表离解能和亲合势, χ 为电负性。

至今从某种意义上,人们探索物质性质使用的各种方法都是研究 E 的表达。密度泛函理论不同于别的理论之处在于它对能量以特殊的表达。即便是方程(2),也可能以不同的形式出现,不同的形式对应不同的物性研究。

例如,将 E 表达为^[9]

$$E_{v,F}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int dr \rho(r) V_{eff}[r, \rho(r)] + e \int dr F \cdot r \rho(r) - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^k \frac{N_i N_j e^2}{|R_i - R_j|} + E_{xc}[\rho(r)] - \int dr \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (8)$$

式中 F 是作用于 r 处电子的静电场。方程(8)就可用于研究分子物理。又如

$$E(\rho) = E_0 + \frac{1}{2} \iint dr dr' V[r - r', \rho_0] \delta \rho(r) \delta \rho(r')$$

其中 $V[r - r', \rho_0]$

$$= \frac{1}{4} \int \frac{d^3 q}{2\pi} \frac{e^{iq \cdot (r - r')}}{\chi_q(\rho_0)} \quad (9)$$

式中 q 为均匀系统的波数矢量, $V[r - r', \rho_0]$ 为电子与电子之间和正电荷与正电荷之间的排斥势能项。方程(9)可用于研究液态性质。

总之,密度泛函理论方法已用于物理、化学、物理化学、化学物理及其相关学科。

密度泛函理论的主题思想是把粒子密度作为一个基本变量来描述具有外势 v 系统的状态。早在30年代的研究中,认为密度泛函

理论虽是可行的,但有许多缺陷,尤其表现在:(1)计算结果与实验的能量 E 的吻合性差;(2)难于计算负离子;(3)在核附近和在远距离电荷分布太大;(4)没有清楚表达壳层结构;(5)分子是无键合的,等等。但是从Hohenberg-Kohn(1964年)提出能量泛函的特殊表达〔方程(2)〕之后,问题在逐步得到解决,密度泛函理论体系在逐步得到完善。

例如,Hall^[10]最近将路径积分法与密度泛函在双电子系统模型中作了比较,结果与精确解法十分一致,而且表明在交换相关能问题上路径积分法与密度泛函法一样精确。

Velders和Feil^[11]的实验表明,硅烷密度的分布用密度泛函方法和X衍射方法两者的结果很好地一致。

Parr等人^[2,12~15]得到密度泛函理论推出的基态电子化学势 μ

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right), \quad (10)$$

和Mulliken的电负性 χ_M ^[8]表达式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi_M \quad (11)$$

吻合。由此可以研究物质的许多性质,例如Parr等人对(10)式继续求泛函偏导,

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right), \quad (12)$$

获得绝对硬度 η 的结果,与Pearson从大量实验事实归纳总结得出的软硬酸碱分类的结果很一致,也与Klopman^[16]从量子化学前沿轨道微扰理论的结果完全一致。Pearson^[17]认为电负性 χ 和绝对硬度 η 是分子轨道理论中化学键成键的两个重要参数。所谓绝对硬度是化学体前沿最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙。而且,绝对硬度不仅可以计算中性化学体(原子、分子等)的,也可以计算正电性化学体的,还可以计算负电性化学体的。

由此可以看出,密度泛函理论在理论上逐步改进,在计算上相对于其它方法(如从头算法)简单。故近年来发展很快。

三、高分子中的密度

泛函理论方法

高分子是复杂的多体分子,密度泛函理论解决多体问题具有优越性,因而将其用于高分子科学领域的优势将更加明显。高分子科学本身也将产生很大的进步。但是,到目前为止它在高分子领域的应用研究可以认为尚处于初始阶段。

1. 高分子链结构

电子结构决定着高分子的性质(如结构特性)。用自洽模式计算大分子系统的基态性质需要复杂的边界条件。但对密度泛函理论方法而论,只要仔细地选择定域自旋密度(LSD),则计算很方便。Springberg和Andersen^[18]创立了一种电子结构计算模式(称之为一级近似原理,first-principle),可以计算无限长链的螺旋结构特性参数。他们将此模式用于线性碳链^[19]、聚硫和聚硒^[20]、聚乙炔^[19,21],计算以线性圆球区分轨道(the linear muffin-tin orbitals, LMTO'S)和轨道定域近似的密度泛函方法为基础。计算的结果与实验所测参数相当一致。更有趣的是,他们的 S_∞ 结果可以和其它含硫分子的计算结果相比较。

如果螺旋体可用核间距 r 、键角 α 、转矩或二面角 γ 表达,则对于螺旋链晶胞中的单个原子,螺旋圆柱体系中第 i 个原子的位置由下式确定:

$$\begin{aligned} R_i &= (x, y, z) \\ &= \left[r \cos u_i, r \sin u_i, \frac{h}{v} u_i + z \right] \\ u_i &= i\gamma + \varphi \end{aligned} \quad (13)$$

这里 v 为转角,若 $v=\pi$,其链则为平面锯齿链; h 为螺旋体沿其轴的平移。运用Born-Oppenheimer近似和密度泛函的定域近似,可以求出有效的Schrödinger方程的一个电子方程的本征函数,即其解是定域函数。即从方程

$$\hat{h}_{\text{eff}}\psi_i(r) = [-\nabla^2 + V(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (14)$$

得到解 $\psi_{nL}(r)$, $L=[L, m]$, 并导出Bloch函数:

$$\psi_L^k(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2N+1}} \sum_{n=-N}^N e^{ikn} \psi_{nL}(r) \\ k \in \left[-\frac{\pi}{v}, \frac{\pi}{v} \right] \quad (15)$$

此处的基函数 $\psi_{nL}(r)$ 都是定域的圆球区分轨道函数。

在三维坐标空间, 对线性 ($v=2\pi$)、平面锯齿 ($v=\pi$) 和 $\alpha_{ss}=80\sim 120^\circ$ 间聚硫螺旋体的详细研究表明, 其能面是 α_{ss} 的函数。由上述函数的参数形式计算, 得到能面最低值之一处有 $\gamma_{ss}=4.22\text{a. u.}$, $\alpha_{ss}=109^\circ$, $\gamma_{ssss}=86.5^\circ$, 而实验值为 $\gamma_{ss}=3.90\text{a. u.}$, $\alpha_{ss}=106.0^\circ$, $\gamma_{ssss}=85.3^\circ$, 显然二者一致, 令人满意。而且由此计算的能面两个最低值处的旋转角与Pauling预计的“正常”值(100°)相同。

2. 高分子的物理化学性质

与高分子构象紧密相关的量是熵。Tachibana^[22]建立了一个新的密度泛函理论方法:

$$\Omega[\rho] = \int (\nu(r) - \mu_G)\rho(r)dr + F_G[\rho] \quad (16)$$

$$\text{式中 } F_G[\rho] = T_r \left(\hat{T} + \hat{V}_{ss} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}^* \right) \hat{\rho}^* \quad (17)$$

并运用Mermin熵原理。式中 Ω 定义为一种新的热力学势, 是密度 $\rho(r)$ 的泛函; F_G 为 $\rho(r)$ 下的普适泛函。由此可以研究平衡态和非平衡态、基态和激发态的体系熵。

由于 $\hat{\rho}^*$ 为复合系统(the composite system)的 N -粒子密度矩阵, 是密度的泛函。若选择适当的密度函数则可用于高分子体系。

另外, 方程(16)和(17)中涉及的 μ_G 为Gibbs化学势; $\nu(r)$ 为电子电荷密度的控制函数, 实际上可认为是Mermin理论中的外势。

Tachibana的基本思想是, 在考察所研究系统时, 应加上环境, 即复合系统。将环境以所谓的“仪表”算子(“apparatus” operator)去辨识。该思想下的泛函避开了争议中的 N -表达性问题和 ν -表达性问题, 并能再现Hohenberg和Kohn^[4]的基态理论, 条件是在新的泛函中设独立系统平衡态的零温限制。

显然这是熵研究的一个进步。高分子的环境效应是极为重要的, 那么这方面的研究将是很有价值的。

同样, 高分子相变和界面问题是高分子科学中的一个重要问题, 涉及到高分子熔融、溶解、共混、复合、液晶及功能高分子的性能。长期以来, 这方面的问题都用Flory-Huggins高分子溶液晶格模型的平均场^[2,4-25]处理。结果能说明一些溶液及相转变的问题, 但不是普遍意义的理论。最近, McMullen和Freed^[27]运用了密度泛函理论方法, 处理均聚物和共混物(包括共聚物)的自由能 $F[\rho]$ 和巨势泛函 $\Omega[\rho]$ 。

$$\Delta\Omega_v[\rho] = -\frac{1}{N} \int dr \Delta\rho + \int dr \rho \ln \frac{\rho}{\rho_0} \\ - (1 - N^{-1}) \int dr \rho \ln \frac{\int dr \rho}{\int dr \rho_0} \\ - \Delta\phi_2[\rho] - \int dr \rho \Delta\phi \quad (18)$$

其中 ϕ 为非理想状态自由能, 由具有外势场 $\nu(r)$ 系统的平衡自由能 $F[\rho]$ 决定。

$$F[\rho] = F_i[\rho] - \phi$$

这里 $F_i[\rho]$ 为理想自由能泛函。由(18)式的推演, 得到与Flory-Huggins(FH)的混合熵一致的算式, 说明(18)式比FH混合熵包含的信息更普遍。而且令人神往的是, 证明了总自由能与简单流体的自由能的算法是一致的。

3. 导电高分子的计算

目前功能高分子材料的研究受到极大的注意, 例如导电高分子。密度泛函理论方法

用于研究固态性质是成功的。其中对于导电高分子的性质, Schneider^[21]提出了一个Kohn-Sham-SCF模式,用以研究半导体固体。他将交换相关能 E_{xc} 表达为:

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \varepsilon_{xc}(r) \quad (19)$$

其中 $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^0 + \int dr B(r', \rho(r))$

$$\times \left[\rho \left(r + \frac{1}{2} r' \right) - \rho \left(r - \frac{1}{2} r' \right) \right]^2$$

这里 ε_{xc}^0 为均匀电子气的交换相关能, B 与静电介电函数相关。而且得到相关能

$$E_c = 0.042 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - 1} \ln r, \\ - 0.117 \left(\frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - 1} - 1 \right) \quad (20)$$

这个模式同样适用于半导体高分子。

利用一级近似原理不仅可以计算聚乙炔的链结构,如反式聚乙炔的链长为0.1444 nm和0.1358 nm^[21],而实验值为0.144 nm和0.136 nm^[23]或0.146 nm和0.135 nm^[29],而且还可以计算能隙及载流子如孤子、极化子等(限于篇幅,恕不讨论)。

从上述进展可以看出,密度泛函理论在高分子科学领域特别是结构与性质方面确有很大优势。首先,它只需要一个基本参数电子密度 ρ ,这个参数已可能从波函数出发通过许多途径获得。甚至认为密度泛函理论是一种自由参数(parameter-free)模型,这对高分子系统而论,不能不认为是一个极大的便利。如果将X衍射法、光谱法等实验手段结合起来,那将大大地促进高分子科学的发展。

当然,密度泛函理论目前还不够完善,一般会低估能量,虽然有许多修正方法^[3],却不能认为这是根本办法,何况各种修正法的出发点不尽相同,尚须进一步研究与完善。

参 考 文 献

[1] Flory, P. J., "Principle of Polymer Chem-

- mistry", Cornell University Press, New York, 1953.
- [2] Parr, R. G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1983**, 34, 631.
- [3] Jones, R. O., Gunnarsson, O., *Rev. Mod. Phys.*, **1989**, 61, 689.
- [4] Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev. B*, **1964**, B136, 864.
- [5] Kohn, W., Sham, L. J., *Phys. Rev. A*, **1965**, A140, 1133.
- [6] Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1979**, 76, 6062.
- [7] Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., Palke, W. E., *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 3801.
- [8] Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **1934**, 2, 782.
- [9] Rajagopal, A. K., *Adv. Chem. Phys.*, **1980**, 41, 59.
- [10] Hall, R. W., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5628.
- [11] Velders, G. J. M., Feil, D., *Acta Cryst.*, **1989**, B45, 359.
- [12] Yang, W., Parr, R. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, 82, 6723.
- [13] Parr, R. G., Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7512.
- [14] Berkowitz, M., Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 2554.
- [15] Zhou, Z., Parr, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7371.
- [16] Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 223.
- [17] Pearson, R. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1986**, 83, 8440.
- [18] Springberg, M., Andersen, O. K., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 7125.
- [19] Springberg, M., *J. Phys.*, **1986**, C19, 4473.
- [20] Springberg, M., Jones, R. O., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 2652.
- [21] Springberg, M., *Phys. Rev. B*, **1986**, B33, 8475.
- [22] Tachibana, A., *Int. J. Quantum Chem.*, **1989**, 35, 361.
- [23] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1971.
- [24] Huggins, M., *J. Phys. Chem.*, **1942**, 46, 151.
- [25] Huggins, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 1712.
- [26] Schneider, W. J., in *Lectures Notes in Physics*, 113, Recent Advances in the Quantum Theory of Polymers, Proceedings, Namur, 1979 (Ed. J. -M. Andre, et al.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1980**, p147.
- [27] McMullen, W. E., Freed, K. F., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 1413.
- [28] Yannoni, C. S., Clarke, T. C., *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 51, 1191.
- [29] Baughman, R. H., Hsu, S. L., Pez, G. P., Signorelli, A. J., *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 5405.

Density-Functional Theory to Study of Polymeric Structures and Properties

Wang Yuanliang

(Department of Applied Chemistry, Chongqing University 630044)

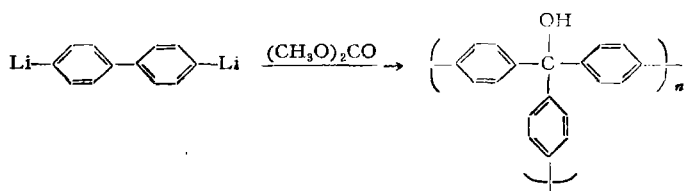
Summary With the progress of polymer science for much more theories the explanation of polymeric properties is sought out. This paper gives a introduction to density-functional theory which is pending further perfection but have many advantages, and has a review of applications of this theory to study of polymeric structures and properties. It is notice, however, that this subject has been just beginning. So many courses will be to study on.

Key words Density-Functional Theory, Polymer, Chemical Physics

超 交 联 树 脂

杜邦公司的Webster开始制作交联密度的聚合物时,原意是想做“有机沸石”,但实际上拿到的却是一种“白炭黑”,蓬松的粉末没有沸石的强度和耐高温性,但有非凡的表面积和化学活性使其别具用途。

例如Webster等人通过下列反应:



合成的聚合物,固体的碳-13核磁谱表明它具有完全的聚三芳基甲醇结构,一点儿甲氧甲基残余也没有。77°K时的氮吸附研究指出其比表面积是1167m²/g,孔容是0.79ml/g,孔径是2.8nm。由于它具有高度微孔,所以化学活性很高,比方说,用酸化的甲醇处理就生成甲醛,用氯化亚锡还原则给出聚三芳基甲烷,后者与三氟化硼-乙醚反应生成红色的聚三芳基碳鎓。虽然这种聚碳鎓在用碘化四丁基铵处理时释放出理论量80%的三碘化物来,但顺磁共振却没有测到自由基的讯号,可能是发生了偶合。这种聚三芳基甲烷也可以与丁基锂反应生成树脂状的聚负碳离子。

X-射线衍射研究表明它是无定形物质,在400℃的氮气中稳定。这种树脂能吸收其自身体积6倍的二氯甲烷而不湿,真可谓是“豪饮聚合物”。虽然交联密度这么高(每单体单元一个交联),但在溶剂润湿下仍能膨胀1倍,Webster对此的解释是交联微区之间形成了交联网。Webster还用类似反应合成了其它一些超交联的树脂,例如由碳酸二甲酯与三(4-锂苯基)胺反应得到的聚胺树脂,用乙酸处理时,会变成亮蓝色,令人想起诸如龙胆紫那样的三氨基三芳基甲烷类染料。

(郑 平 摘译自C&EN July 1, 1991, p.41~42)