

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.02.001

季戊四醇四硝酸酯及其五氟硫基衍生物 性能的理论研究^{*}

李 偲^① 王桂香^① 高 贫^②

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 运用密度泛函 B3LYP 方法,以 6-31G * 为基组,对季戊四醇四硝酸酯(PETN)和它的 4 个五氟硫基(—SF₅)取代物五氟硫基季戊三醇三硝酸酯(PPTN)、二-五氟硫基季戊二醇二硝酸酯(PDPDN)、三-五氟硫基季戊醇硝酸酯(PTPN)和四-五氟硫基季戊烷(TPNT)进行了研究,优化了它们的分子几何构型,进行了振动频率分析,计算预测了它们的密度、热力学函数、爆轰性能和可能的热分解引发键的解离能。结果表明,5 种化合物中,PPTN 的密度和爆轰性能更好,且 PPTN 的稳定性优于 PETN;随着—SF₅ 数目的增多,化合物的密度增大;但—SF₅ 数目过多时,化合物的爆速和爆压反而降低。PPTN 的能量和稳定性满足高能量密度化合物(HEDC)的指标要求。

[关键词] 季戊四醇;五氟硫基;硝酸酯;爆轰性能;热力学性能

[分类号] TQ560.71;O64

Theoretical Study on Performances of Pentaerythritol Tetranitrate and Its Pentafluorosulfanyl Derivatives

LI Cai^①, WANG Guixiang^①, GAO Pin^②

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology(Jiangsu Nanjing, 210094)

②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Four pentafluorosulfanyl derivatives of pentaerythritol tetranitrate (PETN), including pentaerythritol pentafluorosulfanyl trinitrate (PPTN), pentaerythritol dipentafluoro-sulfanyl dinitrate (PDPDN), pentaerythritol tripentafluorosulfanyl nitrate (PTPN) and tetraen-tafluorosulfanyl neopentane (TPNT), were studied by the B3LYP method with the basis set 6-31G *. Their molecular geometries were optimized and vibrational analyses were performed. Densities, thermodynamic functions and detonation performances were estimated. The bond dissociation energy (E_{BD}) of the possible trigger bond was also predicted. Results show that, PPTN has the higher density and better detonation performance among these five compounds. Stability of PPTN is better than that of PETN. With the increase in the number of pentafluorosulfanyl group, the densities would become larger but the detonation velocity and detonation pressure would decrease beyond a certain point of pentafluorosulfanyl groups lead to. Energy and stability values of PPTN satisfy the requirements for the high energetic density compounds.

[KEYWORDS] pentaerythritol; pentafluorosulfanyl; nitrate; detonation performance; thermodynamic property

引言

五氟硫基炸药是出现较晚的一类含氟炸药,具

有高爆炸性能和较钝感的特性^[1-4]。由于S—F键的键能约为79 kcal/mol,而H—F键能为136 kcal/mol,因此,五氟硫基(—SF₅)炸药在爆炸时会因为生成HF而释放出巨大能量^[5]。Sitzmann等^[6]研究

^{*} 收稿日期:2016-10-17
基金项目:化工学院自然科学基金培育专项;国家自然科学基金(21403110);江苏省自然科学基金(BK20130755)
作者简介:李偲(1993-),男,硕士研究生,主要从事有机含能化合物的理论研究。E-mail:291349055@qq.com
通信作者:高贫(1969-),女,副研究员,主要从事含能物质理化分析和理论研究。E-mail:gaop1969@tom.com
王桂香(1978-),女,副教授,主要从事含能材料的理论计算研究。E-mail:wanggx1028@163.com

了—SF₅对硝基化合物性能的影响,结果表明,—SF₅基团可以改善炸药的性能,如增大密度、降低感度、提高热稳定性等。季戊四醇四硝酸酯(PETN)是一种比较常用的含能材料,但感度较高,其密度为1.778 g/cm³,爆速和爆压分别为8.60 km/s和34.00 GPa^[7]。如果以—SF₅取代PETN中的硝酸酯基(—ONO₂),则有可能改善其密度,并提高其爆轰性能和稳定性。为此,采用密度泛函理论B3LYP方法对PETN及其五氟硫基衍生物五氟硫基季戊三醇三硝酸酯(PPTN)、二-五氟硫基季戊二醇二硝酸酯(PDPPN)、三-五氟硫基季戊醇硝酸酯(PTPN)和四-五氟硫基季戊烷(TPNT)进行了理论研究,获得了它们的全优化稳定几何构型,预测了体积、密度,从而求得爆速、爆压;考虑到热稳定性,计算了较弱键的键解离能,分析了被—SF₅取代前后PETN的性能差异及—SF₅对化合物性能的影响规律,有望为含氟高能化合物的分子设计和合成提供理论依据。

1 计算方法

运用Gaussian 03^[8]程序包中的B3LYP^[9-11]方法和6-31G*^[12]基组进行几何构型优化。采用Monte-Carlo方法,对每个分子的 $6.748 \times 10^{27} \text{ e m}^{-3}$ 等电子密度面所包围的体积空间进行预测,求得平均摩尔体积 V ,然后计算得出各化合物的理论密度 ρ ;根据化学平衡原理,即反应朝吉布斯自由能最小的方向

进行,得到各物质爆炸反应的平衡产物,再由爆炸反应求得爆热等参数,然后运用Kamlet-Jacobs(K-J)^[13]经验公式计算爆速和爆压:

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{\frac{1}{2}} Q^{\frac{1}{2}}) (1 + 1.30\rho); \quad (1)$$

$$p = 1.558 \rho^2 N \bar{M}^{\frac{1}{2}} Q^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

式中: D 为爆速,km/s; p 为爆压,GPa; ρ 为炸药的密度,g/cm³; N 为单位质量炸药爆轰生成气体产物的物质的量,mol/g; \bar{M} 为爆炸后生成气体产物的平均摩尔质量,g/mol; Q 是单位质量炸药的爆轰化学能,cal/g; N 、 \bar{M} 和 Q 由PM3方法计算求得;由等键反应求得反应物的生成焓,从而求得 Q 。

以引发键的键解离能定量判别高能化合物的热稳定性是既方便且合理的方法^[14],被广泛采用。键解离能 E_{BD} 可依据式(3)计算^[15-16]:

$$E_{\text{BD}}(\text{A—B}) = E(\text{A} \cdot) + E(\text{B} \cdot) - E(\text{A—B}). \quad (3)$$

式中: $\text{A} \cdot$ 和 $\text{B} \cdot$ 为 A—B 键断裂后的自由基产物,经零点能校正后得到反应物和自由基的能量,即 $E(\text{A—B})$ 、 $E(\text{A} \cdot)$ 和 $E(\text{B} \cdot)$ 。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

图1为上述化合物优化后的几何构型,表1列出了各化学键的键长范围($r_{\text{A—B}}$)。随着—SF₅基团

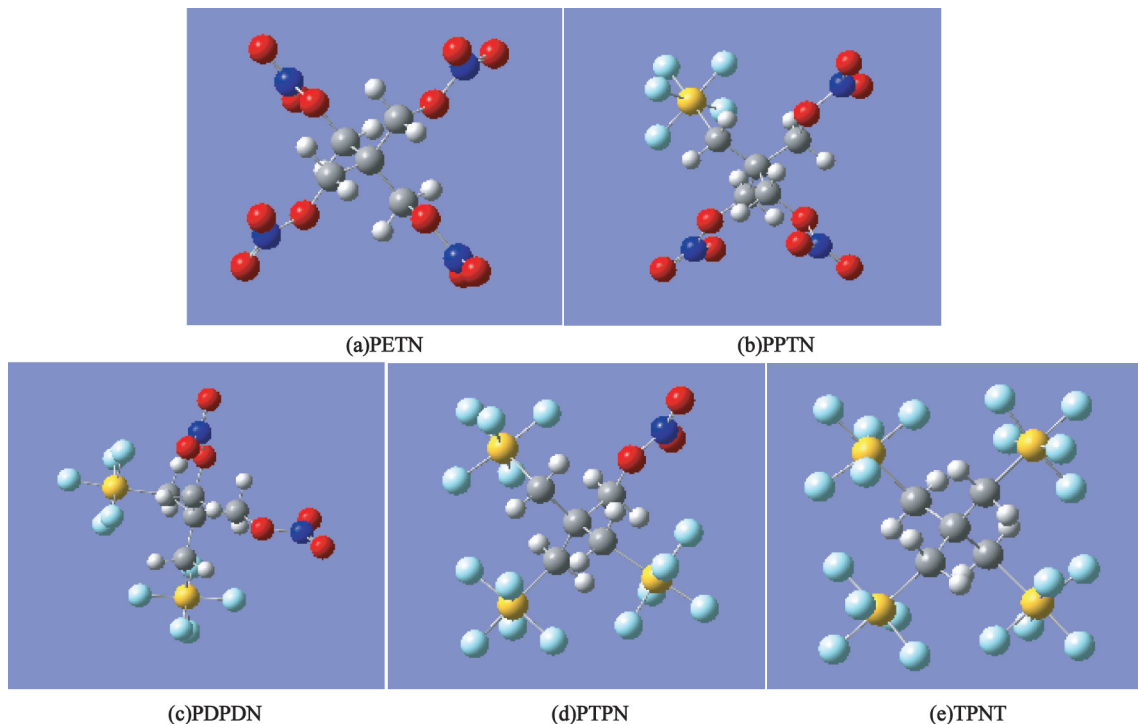


图 1 化合物的几何结构

Fig. 1 Optimized geometric configuration of the title compounds

数目增多,化合物分子中 C—C 键、C—S 键均逐渐变长,C—O 键、C—H 键、O—NO₂ 键逐渐变短。O—NO₂ 通常是较弱键,其键长的变短意味着强度增大,稳定性升高。

2.2 热力学性质

热力学函数是研究高能化合物的爆炸性能的重要参数。根据统计热力学原理^[17]和校正后的频率^[18-19],用自编程序计算了化合物在 200 ~ 800 K 温度范围^[20]的热力学函数,包括标准恒压摩尔热容($C_{p,m}^{\theta}$)、标准摩尔熵(S_m^{θ})和标准摩尔焓(H_m^{θ}),结果见表 2 ~ 表 4。

由表 2 ~ 表 4 可见,化合物的各热力学性质均随温度升高而增大,因为温度升高,分子内部的振动对热力学函数的贡献相应增大;而温度较低时,分子

的平动和转动对热力学函数做主要贡献。

对表 2、表 3 中的数据进行拟合作图,由图 2 中热力学函数与温度 T 的关系可以发现,各化合物的 $C_{p,m}^{\theta}$ 和 S_m^{θ} 的增幅(即热力学函数对温度的一阶导数)均随温度升高而减小。而由表 4 也可以看出, H_m^{θ} 的增幅随着温度的升高而增大。

2.3 密度和爆轰性能

图 3 给出 $\Delta_f H_m^{\theta}$ 与—SF₅ 基团数目 n 的关系;表 5 给出了化合物的 ρ , D 和 p 。

由图 3 可见, $\Delta_f H_m^{\theta}$ 与—SF₅ 数目 n 间存在良好的线性关系,随着 n 增大, $\Delta_f H_m^{\theta}$ 线性减小,体现了 $\Delta_f H_m^{\theta}$ 具有基团加和性。

从表 5 可以看出, PPTN 的密度、爆速和爆压均优于其他几种物质; PETN 的密度、爆速和爆压计算

表 1 化合物中各化学键的键长(r_{A-B})

Tab. 1 Bond lengths of various kinds of bonds in the title compounds						Å
化合物	PETN	PPTN	PDPDN	PTPN	TPNT	
C—C	1.544 0	1.544 7 ~ 1.555 5	1.547 2 ~ 1.556 2	1.548 2 ~ 1.563 6	1.570 6 ~ 1.570 8	
C—H	1.092 3	1.088 5 ~ 0.092 5	1.086 2 ~ 1.092 1	1.085 9 ~ 1.089 2	1.086 2 ~ 1.086 9	
C—S		1.861 9	1.863 9 ~ 1.864 0	1.863 9 ~ 1.872 5	1.877 4 ~ 1.877 5	
C—O	1.440 9	1.439 8 ~ 1.441 3	1.439 1	1.437 4		
O—NO ₂	1.203 1 ~ 1.430 8	1.202 6 ~ 1.432 5	1.202 5 ~ 1.431 6	1.202 4 ~ 1.428 8		
S—F		1.614 5 ~ 1.643 1	1.614 7 ~ 1.644 5	1.614 8 ~ 1.648 1	1.616 2 ~ 1.642 4	

表 2 化合物在 200 ~ 800 K 时的标准恒压摩尔热容($C_{p,m}^{\theta}$)

Tab. 2 Standard molar heat capacity($C_{p,m}^{\theta}$) of the title compounds from 200 K to 800 K

化合物	J/(mol · K)						
	T/K						
	200	300	400	500	600	700	800
PPTN	266.71	354.81	428.54	486.43	531.11	565.92	593.53
PDPDN	296.55	400.23	480.66	540.88	586.03	620.57	647.69
PTPN	326.15	445.25	532.30	594.86	640.52	674.85	701.51
TPNT	356.82	491.28	584.93	649.76	695.83	729.88	756.02
PETN	236.59	309.31	376.42	432.01	476.24	511.32	539.45

表 3 化合物在 200 ~ 800 K 时的标准摩尔熵(S_m^{θ})

Tab. 3 Standard molar entropy(S_m^{θ}) of the title compounds from 200 K to 800 K

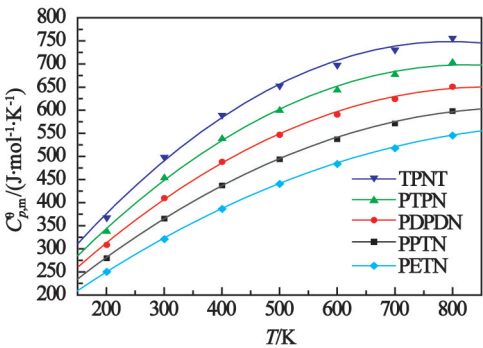
化合物	J/(mol · K)						
	T/K						
	200	300	400	500	600	700	800
PPTN	607.19	732.36	844.92	947.04	1 039.85	1 124.44	1 201.88
PDPDN	604.16	744.77	871.46	985.51	1 088.31	1 181.35	1 266.06
PTPN	617.98	773.89	914.59	1 040.46	1 153.16	1 254.59	1 346.52
TPNT	603.18	774.82	929.81	1 067.72	1 190.48	1 300.43	1 399.66
PETN	577.59	687.27	785.68	875.87	958.70	1 034.85	1 105.03

表 4 化合物在 200 ~ 800 K 时的标准摩尔焓(H_m^θ)

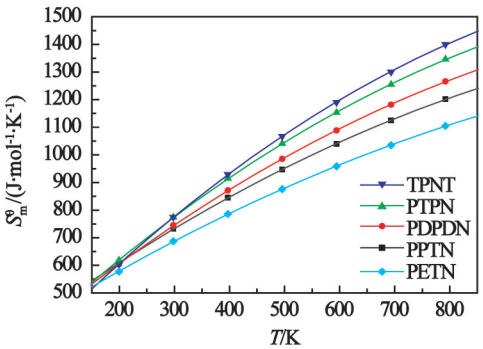
Tab. 4 Standard molar enthalpy(H_m^θ) of the title compounds from 200 K to 800 K

化合物	T/K						
	200	300	400	500	600	700	800
PPTN	-1 933.27	-1 933.26	-1 933.24	-1 933.22	-1 933.21	-1 933.18	-1 933.16
PDPDN	-2 550.26	-2 550.25	-2 550.23	-2 550.21	-2 550.19	-2 550.17	-2 550.15
PTPN	-3 167.26	-3 167.24	-3 167.22	-3 167.20	-3 167.18	-3 167.15	-3 167.12
TPNT	-3 784.24	-3 784.22	-3 784.20	-3 784.18	-3 784.15	-3 784.12	-3 784.10
PETN	-1 316.27	-1 316.26	-1 316.25	-1 316.24	-1 316.22	-1 316.20	-1 316.18

kJ/mol



(a) $C_{p,m}^\theta$



(b) S_m^θ

图 2 $C_{p,m}^\theta$ 、 S_m^θ 与温度的关系

Fig. 2 Relationships between $C_{p,m}^\theta$ or S_m^θ and T

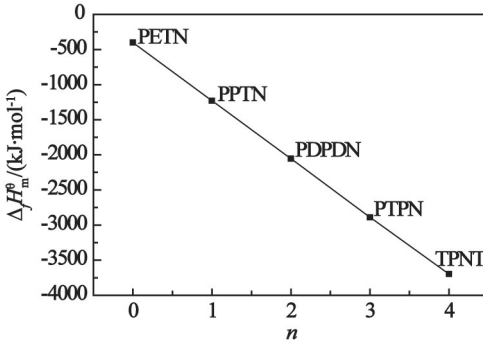


图 3 生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 与 $-\text{SF}_5$ 数目 n 的关系

Fig. 3 Relationship between the number of $-\text{SF}_5$ (n) and enthalpy of formation

表 5 化合物的密度、爆速和爆压

Tab. 5 Density, detonation velocity and detonation pressure of the title compounds

化合物	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$D/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	p/GPa
PETN	1.81 (1.78) *	9.03 (8.60) *	36.25 (34.00) *
PPTN	2.05	9.16	40.12
PDPDN	2.28	8.09	33.09
PTPN	2.47	7.66	30.83
TPNT	2.59	6.99	26.22

* 括号内为试验值。

值与试验值很接近^[7], 两者的密度仅相差 0.03 g/cm³。当 PETN 中的一个—ONO₂ 被—SF₅ 取代得到 PPTN, 其 ρ 由 1.81 g/cm³ 增大为 2.05 g/cm³, D 、 p 分别由 9.03 km/s、36.25 GPa 增大到 9.16 km/s 和 40.12 GPa。当更多的—ONO₂ 被—SF₅ 取代后, 密度仍然增大, 但是爆速和爆压却显著减小。这是因为, 尽管氟原子对密度的贡献比较大, 但当分子中氟原子过多时会导致该物质的生成焓过小, 导致爆炸时放热不多, 从而使得化合物的爆速和爆压减小。通过以上分析可知, 只有一个—ONO₂ 被—SF₅ 取代时得到的化合物的密度、爆速和爆压较好, 更多的—ONO₂ 被—SF₅ 取代时, 爆轰性能反而会降低, 而密度依然增大。这是因为—SF₅ 具有更大的分子量, 而且—SF₅ 取代—ONO₂ 后的空间结构更加紧密。

2.4 热稳定性

对高能化合物而言, 比较每个可能引发键的键解离能是揭示其热解引发机理的有效方法。通常情况下, 断裂某化学键所需能量较小, 则表明该键较易断裂, 可能是该爆炸物的热解引发键^[14]。

为了解各化合物的热解机理和稳定性, 计算了可能发生裂解的热解引发键 (O—NO₂、C—O、C—S 和 S—F) 的键解离能 E_{BD} , 经过零点能校正的 E_{BD} 结果列于表 6。

表 6 化合物主要键的键解离能

Tab.6 Bond dissociation energies
of the main bonds in the title compounds

化合物	$E_{BD}(O-N)$	$E_{BD}(C-S)$	$E_{BD}(S-F)$	$E_{BD}(C-O)$
PETN	137.45			335.28
PPTN	157.66	246.06	368.56	332.65
PDPDN	159.62	242.44	360.14	331.34
PTPN	161.04	231.04	356.91	331.86
TPNT		204.94	358.22	

由表 6 可知,PPTN、PDPDN 和 PTPN 中 O—NO₂ 的键解离能均小于 C—S 和 S—F 键解离能,因此,这些化合物的热解引发键可能是 O—NO₂ 键。随着 O—NO₂ 的减少和—SF₅ 的增多, $E_{BD}(O-N)$ 越来越大, $E_{BD}(C-S)$ 越来越小。对于化合物 TPTN 来说,分子中不含 O—NO₂, $E_{BD}(C-S) < E_{BD}(S-F)$,故 C—S 键可能为其热解引发键,综合表 5 和表 6 中的密度(ρ)、爆轰性能(D,p)和引发键解离能(E_{BD})数据,按照高能量密度化合物(HEDC)的定量标准($\rho \approx 1.9\text{ g/cm}^3$, $D \approx 9\text{ km/s}$, $p \approx 40\text{ GPa}$, $E_{BD} \approx 80 \sim 120\text{ kJ/mol}$)^[21],在该系列化合物中,PPTN 的爆轰性能和稳定性均优于 PETN,是潜在的高能量密度化合物(HEDC)。

3 结论

通过对 PETN 及其 4 个五氟硫基取代物的性能的计算与分析,可知:

- 1) —SF₅ 对化合物密度的贡献高于—ONO₂;
- 2) 随着 PETN 中引入的—SF₅ 数目的增多,密度明显提高,但过多的—SF₅ 反而使爆速和爆压降低,因此,适量引入—SF₅ 更有利于提高 PETN 的爆炸性能;
- 3) 5 种化合物中,不含—ONO₂ 的 TPNT 的稳定性最好,而 PPTN 的稳定性优于 PETN;
- 4) PETN 的五氟硫基取代物,尤其是 PPTN,是潜在的 HEDC,有更深入的研究价值。

参 考 文 献

[1] SIKDER A K,SIKDER N. A review of advanced high performance,insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. Journal of Hazardous Materials,2004,112(1/2):1-15.

[2] MARTINEZ H, ZHENG Z Y, DOLBIER W R,Jr. Energetic materials containing fluorine: design, synthesis and testing of furazan-containing energetic materials bearing a pentafluorosulfanyl group [J]. ChemInform, 2013, 44(10): 112-122.

[3] GARG S, SHREEVE J M. Trifluoromethyl- or pentafluorosulfanyl-substituted poly-1,2,3-triazole compounds as dense stable energetic materials [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(13): 4787-4795.

[4] YE C F, GARD G L, WINTER R W, et al. Synthesis of pentafluorosulfanylpiprazole and pentafluorosulfanyl-1,2,3-triazole and their derivatives as energetic materials by click chemistry [J]. Organic Letters, 2007, 9(19): 3841-3844.

[5] HILDENBRAND D L. Mass spectrometric studies of some gaseous sulfur fluorides [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, 77(7): 897-902.

[6] SITZMANN M E, GILLIGAN W H, ORNELLAS D L, et al. Polynitroaliphatic explosives containing the pentafluorosulfanyl (SF₅) group: the selection and study of a model compound [J]. Journal of Energetic Materials, 1990, 8(4): 352-374.

[7] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2006:240-241.

OU Y X. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006:240-241.

[8] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 03 [CP]. Revision B. 03. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.

[9] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1988, 37(2): 785-789.

[10] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction [J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(3): 2155-2160.

[11] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.

[12] HARIHARAN P C, POPL E J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies[J]. Theoretica Chimica Acta, 1973, 28(3): 213-222.

[13] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, 48(1): 23-35.

- [8] 陈春燕,王晓峰,高立龙,等.不同分子量 HTPB 与 TDI 的固化反应动力学[J].含能材料,2013,21(6):771-776.
CHEN C Y,WANG X F,GAO L L,et al. Effect of HTPB with different molecular weights on curing kinetics of HT-PB/TDI system [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2013,21(6):771-776.
 - [9] 常双君,杨雪芹,赵芦奎.催化剂对 HTPB-IPDI 黏合剂体系的固化催化作用研究[J].现代化工,2011,31(z1):215-217.
CHANG S J,YANG X Q,ZHAO L K. Catalysis effect on curing catalysis of HTPB-IPDI binder system[J]. Modern Chemical Industry,2011,31(z1):215-217.
 - [10] 美国材料与试验协会.用硬度计测定橡胶硬度的试验方法:D2004—05(2010)[S].美国:美国材料与试验协会,2010.
ASTM. Standard test method for rubber property—durometer hardness: D2004—05 (2010) [S]. USA: ASTM,2010.
 - [11] 徐宏,任祥忠,刘剑洪,等.HTPB 型聚氨酯的力学性能及其微相分离结构[J].工程塑料应用,2000,28(4):26-28.
XU H, REN X Z, LIU J H, et al. The mechanical properties and the microphase separation structure of HTPB polyurethanes [J]. Engineering Plastics Application, 2000,28(4):26-28.
 - [12] 陈韩根,王香梅,张晓丽,等.HTPB-异氰酸酯体系固化影响因素的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(4):49-53.
CHEN H G, WANG X M, ZHANG X L, et al. Research progress in curing influence factors of HTPB-isocyanate system[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2013,11(4):49-53.
 - [13] SEKKAR V,BHAGAWAN S S,PRA BHAKARAN N, et al. Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modeling of network parameters and correlation with mechanical properties [J]. Polymer, 2000, 41(18): 6773-6786.

(上接第5页)

 - [14] 朱卫华,王桂香,贡雪东,等.高能化合物的分子设计[M].北京:科学出版社,2014:17-18.
 - [15] WANG G X, GONG X D, XIAO H M. Theoretical investigation on density , detonation properties , and pyrolysis mechanism of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109(7):1522-1530.
 - [16] ZHANG J Y, DU H C, WANG F, et al. DFT studies on a high energy density cage compound 4-trinitroethyl-2, 6 , 8 , 10 , 12-pentanitrohezaazaisowrtzitane [J]. The Journal of Physical Chemistry A , 2011 , 115(24): 6617-6621.
 - [17] HILL T L. An introduction to statistical thermodynamics [M]. USA: Addison-Wesley Publishing Co. , 1960:22-50.
 - [18] SCOTT A P, RADOM L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Möller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100 (41): 16502-16513.
 - [19] WONG M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 256(4/5): 391-399.
 - [20] 张建英.有机笼状化合物的分子设计与性能研究[D].南京:南京理工大学,2013.
ZHANG J Y. Molecular design and theoretical study on organic cage compounds[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology,2013.
 - [21] 肖鹤鸣,许娟娟,邱玲.高能量密度材料的理论设计[M].北京:科学出版社,2008:19-32.

(上接第5页)

- [14] 朱卫华,王桂香,贡雪东,等. 高能化合物的分子设计 [M]. 北京:科学出版社,2014:17-18.
- [15] WANG G X, GONG X D, XIAO H M. Theoretical investigation on density , detonation properties , and pyrolysis mechanism of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109(7):1522-1530.
- [16] ZHANG J Y, DU H C, WANG F, et al. DFT studies on a high energy density cage compound 4-trinitroethyl-2, 6 , 8 , 10 , 12-pentanitrohezaazaisowrtzitane [J]. The Journal of Physical Chemistry A , 2011 , 115(24): 6617-6621.
- [17] HILL T L. An introduction to statistical thermodynamics [M]. USA:Addison-Wesley Publishing Co. , 1960:22-50.
- cies; an evaluation of Hartree-Fock, Möller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100 (41): 16502-16513.
- [19] WONG M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 256(4/5): 391-399.
- [20] 张建英. 有机笼状化合物的分子设计与性能研究 [D]. 南京:南京理工大学,2013.
- ZHANG J Y. Molecular design and theoretical study on organic cage compounds[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology,2013.
- [21] 肖鹤鸣,许晓娟,邱玲. 高能量密度材料的理论设计 [M]. 北京:科学出版社,2008:19-32.