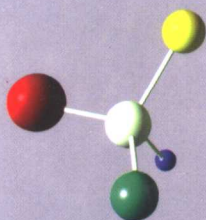


高能化合物的

结构和性质

肖鹤鸣 著

STRUCTURES
AND PROPERTIES
OF ENERGETIC COMPOUNDS



国防工业出版社

<http://www.ndip.cn>

高能化合物的结构和性质

Structures and Properties of Energetic Compounds

肖鹤鸣 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

高能化合物的结构和性质/肖鹤鸣著. —北京:国防
工业出版社, 2004. 12
ISBN 7-118-03657-9

I. 高... II. 肖... III. 高能—化合物 IV. 0621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 103676 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

开本 786×960 1/16 印张 24½ 475 千字

2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月北京第 1 次印刷

印数: 1—3000 册 定价: 68.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金
评审委员会**

国防科技图书出版基金 第四届评审委员会组成人员

名 誉 主 任 委 员	陈达植			
顾 问	黄 宁			
主 任 委 员	刘成海			
副 主 任 委 员	王 峰	张涵信	张又栋	
秘 书 长	张又栋			
副 秘 书 长	彭华良	蔡 镭		
委 员	于景元	王小谟	甘茂治	冯允成
(按姓名笔画排序)	刘世参	杨星豪	李德毅	吴有生
	何新贵	佟玉民	宋家树	张立同
	张鸿元	陈火旺	侯正明	常显奇
	崔尔杰	韩祖南	舒长胜	

前 言

物质的结构决定其性质。研究物质结构 - 性能关系是当代自然科学的基本课题。本书描述高能化合物的结构和性质。所谓高能化合物即通常所说“含能材料”(Energetic Materials),泛指爆炸物或广义的炸药,涵盖推进剂(火药)、猛炸药和起爆药等。研究它们的晶体(能带或 X - 衍射)结构、分子结构(键长、键角、二面角)和电子结构(轨道能级和组成、原子净电荷和原子间键级等),探讨结构与它们的各种物理、化学和爆炸、爆轰性能之间的规律性联系,不仅具有理论或学术上的意义,而且对含能材料的分子设计、合成或生产、使用和贮存,均有重要的参考或指导作用。

目前,寻求高能量密度材料(HEDM)和钝感高能炸药(IHE)已成为世界各国能源工作者所追求的目标。为此,本书的重点便放在被称为“新世纪能源材料”的有机笼状 HEDM 上,如 CL - 20(六硝基六氮杂异伍兹烷)、以 ONC(八硝基立方烷)为代表的立方烷衍生物和多硝基金刚烷等,此外还包括 Fox - 7(二氨基二硝基乙烯)和 ANTA(3 - 硝基 - 5 - 氨基 - 1,2,4 - 三唑)等新型 IHE。另一方面,对多系列四大类硝基、硝胺、硝酸酯和叠氮高能化合物及其传统的典型代表(如 TATB、HMX、PETN 和 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 等),本书也在新的理论高度和水平上给予足够重视。这样,通过兼顾前沿、新颖性和系统、实用性,有利于拓宽本书的适用面。

全书共 8 章。1 章 ~ 2 章描述高能化合物的晶体、分子和电子结构,是运用当代量子化学理论方法求解 Schrodinger 方程所得主要结果。3 章 ~ 4 章给出化合物的基本属性,包括热力学性质(生成热、焓、熵、热容等)和红外光谱。第 5 章介绍芳烃亲电取代硝化反应机理研究新结果,这是合成炸药的最重要反应。6 章 ~ 7 章概述评估炸药和影响其实际使用的两类重要性质——水解和热解机理。第 8 章属于含能材料所特有的爆炸性质如感度、爆轰性质如爆速和爆压,总结撞击感度的理论判据,介绍基于量子化学估算爆速和爆压的新方法。各章节的叙述,力求把理论方法的介绍和发展以及获得的结果和应用有机地相结合,并把结构 - 性能关系的揭示贯穿于全书始终。

愿该书对繁荣国防科技和人才培养有助。不足之处敬请读者批评指正。

著 者

2004 年 8 月

目 录

第 1 章 晶体结构和性质	1
1.1 β -HMX 的晶体结构和性质	1
1.2 TATB 的结构和性质	8
1.3 Fox-7 的周期性 DFT 研究	15
1.4 ONC 的周期性 DFT 研究	18
1.5 PETN 的晶体能带结构和起爆机理	23
1.6 碱金属叠氮盐的晶体结构和性质	28
1.7 α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 晶体的周期性从头计算	32
1.8 NTO 镉(II)配合物的实验和理论	36
1.9 BTf 晶体结构和密度的预测	46
参考文献	53
第 2 章 分子和电子结构	60
2.1 ANTA 的结构和互变异构动力学	60
2.2 Fox-7 同分异构体的结构和稳定性	65
2.3 CL-20 的第一性原理研究	72
2.4 多硝基立方烷的分子几何构型和电子结构	79
2.5 环杂硝胺分子结构和电子结构比较	93
2.6 HHTDD 的分子和电子结构	96
2.7 硝酸酯类化合物的分子和电子结构	100
2.8 溶剂和取代基对硝酸甲酯结构的影响	113
2.9 有机叠氮化物的分子几何构型	118
2.10 叠氮二氢铝多聚体的结构和结合能	123
2.11 BTf 的分子几何构型和电子结构	133
2.12 FNO_2 和 N_3^+ 的激发态高水平精确计算	135
参考文献	141
第 3 章 生成热及其递变规律	152
3.1 多氰基立方烷的精确生成热计算	152
3.2 多异氰基立方烷极高的生成热	157

3.3	多硝基立方烷的生成热及其特殊递变规律	162
3.4	多硝酸酯基立方烷的生成热	167
3.5	多硝基金刚烷的生成热和桥头碳效应	171
3.6	烷基硝酸酯生成热的多种方法研究	176
3.7	高能化合物近似生成热计算	179
	参考文献	184
第4章	红外光谱和热力学性质	188
4.1	多硝基立方烷的 IR 谱和热力学性质	188
4.2	CL-20 的 IR 谱和热力学性质	200
4.3	多硝基金刚烷的 IR 谱和热力学性质	202
4.4	Fox-7 同分异构体的 IR 谱和热力学函数	208
4.5	ANTA 的热力学性质和互变异构热力学	211
4.6	环杂硝胺的 IR 谱和热力学性质	213
4.7	烷基硝酸酯的 IR 谱和热力学性质	220
4.8	溶剂和取代基对硝酸甲酯 IR 谱的影响	225
4.9	叠氮二氢铝多聚体的 IR 谱和热力学性质	229
	参考文献	233
第5章	硝化反应机理	237
5.1	苯硝化机理及其溶剂效应	237
5.2	甲苯的定向硝化理论	247
5.3	卤代苯的硝化机理	254
5.4	氟基 α -取代对甲苯硝化的影响	261
	参考文献	269
第6章	水解反应机理	272
6.1	伯硝胺酸催化分解动力学	272
6.2	硝基胍的水解机理	278
6.3	硝基脲水解机理和溶剂效应	282
6.4	二硝基半甘脲的水解机理	287
6.5	烷基硝酸酯的水解机理和溶剂效应	292
6.6	硝酸甲酯与不同亲核试剂的 S_N2 反应	302
	参考文献	305
第7章	热解反应机理	307
7.1	多硝基立方烷的热解机理	307
7.2	多硝基金刚烷的热解引发机理	311
7.3	CL-20 的热解引发机理	314

7.4	含 - NO ₂ 简单模型物的热解机理	317
7.5	苯和苯胺硝基衍生物的热解均裂机理	320
7.6	苯酚和甲苯硝基衍生物的热解引发机理	329
7.7	三硝基苯的氯代和叠氮衍生物的热解机理	337
7.8	一元和多元硝酸酯的热解机理	345
7.9	邻硝基叠氮苯的热解机理	354
	参考文献	357
第 8 章	撞击感度、爆速和爆压	360
8.1	撞击感度的热力学判据	360
8.2	撞击感度的动力学判据	362
8.3	“最小键级原理”的新证据	365
8.4	基于量子化学计算爆速和爆压	368
	参考文献	371
	后记	374

Contents

Chapter 1 Crystal structures and properties	1
1.1 Structure and property of β – HMX crystal	1
1.2 Structure and property of TATB crystal	8
1.3 Periodic DFT study of Fox – 7 crystal	15
1.4 Periodic DFT study of ONC crystal	18
1.5 Band structure and detonating mechanism of PETN crystal	23
1.6 Crystal structures and properties of alkaline azides	28
1.7 Periodic <i>ab initio</i> computaion of α – $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ crystal	32
1.8 Experimental and theoretical studies on NTO complex of Cd(II)	36
1.9 Crystal structure and density prediction of BTF	46
References	53
Chapter 2 Molecular and electronic structures	60
2.1 Structure of ANTA and its isomerization kinetics	60
2.2 Structures and stabilities of Fox – 7 isomers	65
2.3 Frist principle study of CL – 20	72
2.4 Molecular geometries and electronic structures of polynitrocubanes	79
2.5 Comparison between molecular and electronic structures of heterocyclic nitroamines	93
2.6 Molecular and electronic structures of HHTDD	96
2.7 Molecular and electronic structures of nitrate compounds	100
2.8 Influences of solvents and substitutes on the structure of methyl nitrate	113
2.9 Molecular geometries of organic azido compounds	118
2.10 Structures and binding energies of $(\text{H}_2\text{AlN}_3)_{2-4}$ clusters	123
2.11 Molecular geometry and electronic structure of BTF	133
2.12 High level precise calculations of the excited states of FNO_2 and N_3^+	135
References	141
Chapter 3 Heat of formation and its progressive regularity	152
3.1 Precise calculations of the heats of formation of polycyanocubanes	152

3.2	Extremely high heats of formation of polyisocyanocubanes	157
3.3	Heats of formation and their special progressive regularity of polynitrocubanes	162
3.4	Heats of formation of cubyl nitrates	167
3.5	Heats of formation and end carbon effects of polynitrodiamantanes	171
3.6	Study on heats of formation of alkyl nitrates with variant methods	176
3.7	Approximate calculations of the heats of formation of energetic compounds	179
	References	184
Chapter 4	IR spectra and thermodynamic properties	188
4.1	IR spectra and thermodynamic properties of polynitrocubanes	188
4.2	IR spectrum and thermodynamic properties of CL – 20	200
4.3	IR spectra and thermodynamic properties of polynitrodiamantanes	202
4.4	IR spectra and thermodynamic properties of Fox – 7 isomers	208
4.5	Thermodynamic properties and isomerization thermodynamics of ANTA	211
4.6	IR spectra and thermodynamic properties of heterocyclic nitroamines	213
4.7	IR spectra and thermodynamic properties of alkyl nitrates	220
4.8	Influences of solvents and substitutes on the IR spectrum of methyl nitrate	225
4.9	IR spectra and thermodynamic properties of $(\text{H}_2\text{AlN}_3)_{2-4}$ clusters	229
	References	233
Chapter 5	Nitration mechanism	237
5.1	Nitration mechanism of benzene and its solvent effect	237
5.2	Orientation nitration mechanism of toluene	247
5.3	Nitration mechanism of halo benzene	254
5.4	Influence of α – substitution of fluorine on nitration of toluene	261
	References	269
Chapter 6	Hydrolysis mechanism	272
6.1	Acid – catalytic hydrolysis mechanism of first nitroamines	272
6.2	Hydrolysis mechanism of nitroguanidine	278
6.3	Hydrolysis mechanism of nitrourea and their solvent effect	282
6.4	Hydrolysis mechanism of dinitro semi – glycoluril	287
6.5	Hydrolysis mechanisms of alkyl nitrates and their solvent effects	292
6.6	$\text{S}_{\text{N}}2$ reactions between methyl nitrate and variant nucleophilic reagents	302
	References	305

Chapter 7 Thermolysis mechanism	307
7.1 Thermolysis mechanisms of polynitrocubanes	307
7.2 Thermolysis initiation mechanisms of polynitrodiamantanes	311
7.3 Thermolysis initiation mechanism of CL – 20	314
7.4 Thermolysis mechanisms of simple model molecules including – NO ₂ group	317
7.5 Homolysis mechanisms of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes	320
7.6 Thermolysis initiation mechanisms of nitro derivatives of phenol and toluene	329
7.7 Thermolysis mechanisms of chloro and azido derivatives of trinitrobenzenes	337
7.8 Thermolysis mechanism of mononitric and polynitric esters	345
7.9 Thermolysis mechanism of o – nitroazidobenzene	354
References	357
Chapter 8 Impact sensitivity, detonation velocity and pressure	360
8.1 Thermodynamics criterion of impact sensitivity	360
8.2 Kinetics criterion of impact sensitivity	362
8.3 New evidences to “principle of the smallest bond order”	365
8.4 Computations of detonation velocity and pressure based on quantum chemistry	368
References	371
Final remarks	374

第 1 章 晶体结构和性质

因晶体与孤立气体分子相比通常更接近实际,故对离子型晶体和原子(共价)型晶体已有很多高水平的计算研究报道。然而可能由于分子型晶体较大较复杂,直到 1990 年 Dovesi 等人^[1]才将从头算 Hartree - Fock (HF)原子轨道线性组合方法引入分子晶体的周期计算中。至今对分子晶体的严格第一性原理研究如从头算(*ab initio*)或密度泛函理论(DFT)计算,也仅见于尿素^[1,2]、氰化氢^[3]、冰 VIII^[4]、对硝基苯胺和对氨基 - 对硝基联苯^[5,6]等少数体系。至于对高能爆炸物分子晶体的能带结构理论研究,过去只有近似的推广 Hückel 晶体轨道(EH - CO)法用于纤维素、硝化纤维素^[7~9]和奥克托金(HMX)^[10]的报道。本章依次总结我们对 HMX、TATB、Fox - 7、ONC 和 PETN 的分子型晶体以及碱金属叠氮盐、叠氮化铅离子型晶体的 DFT 或 *ab initio* 计算最新研究结果^[11~17]。同时报道 NTO 镉(II)配合物合成、单晶制备、X - 衍射实测晶体结构和相关理论计算结果^[18,19]。以 BTF 分子型晶体结构和密度的原子-原子势方法(AAPM)理论预测结束本章,例举了对俄罗斯科学院泽林斯基有机化学研究所的合作研究结果^[20]。

1.1 β - HMX 的晶体结构和性质

奥克托金即环四甲撑四硝胺(HMX)是使用极广、迄今综合性能最优的猛炸药,许多高能材料的综合性能均以其做参照比较标准。HMX 的结构、物理、化学和爆炸性质已有许多报道和总结^[10,21~31]。最近 Thomas 等人^[28,31]用 Monte Carlo 方法对 HMX 的力学性能以及用赝势基组对 α - β - 和 δ - 三种 HMX 晶型的晶胞参数做优化计算,但对其晶体的能带结构除 EH - CO 计算^[10]外,至今未见高水平研究报道。HMX 有四种晶体结构^[21~25],其中 β - HMX(图 1.1 - 1)在室温下最稳定。本节介绍 β - HMX 晶体的密度泛函理论(DFT)高水平计算研究结果,探讨了精确的能带和电子结构与若干性能之间的关联^[11]。

1.1.1 计算方法

分别应用 Crystal 98^[32]和 Gaussian 98^[33]程序包完成 β - HMX 的晶体周期计算和孤立单分子及其二聚体的计算。 β - HMX 晶体几何取自中子衍射数据,晶胞属 $P2_1/c$

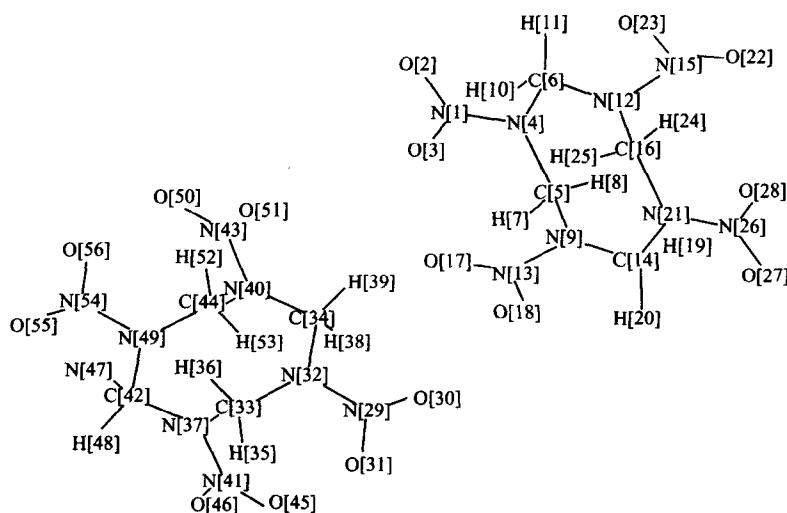


图 1.1-1 β -HMX 的晶胞结构

空间群,晶胞参数为 $a = 0.654\text{nm}$, $b = 1.105\text{nm}$, $c = 0.870\text{nm}$, $\beta = 124.3^\circ$ ^[25]。计算孤立单分子及其二聚体时取晶体中构型以利比较。使用密度泛函理论(DFT) Becke 三参数杂化方法^[34],结合 Lee - Yang - Parr 非定域相关函数^[35],即 B3LYP 方法,此方法充分考虑了电子相关,保持了从头算 MO 法很多优点,又较为节省机时。取 6-31G** 基组;因该基组已被成功地用于尿素^[2],HCN^[3]和冰 VIII^[4]等分子晶体的精确计算。周期计算中的 Monkhorst 格点收缩因子^[36]取 12,在 Brillouin 区产生 312 个 k 点。周期计算收敛精度取 10^{-8} ,非周期计算收敛精度取程序内定值。所有计算均在 PIII 微机和 ALPHA 工作站上完成。

β -HMX 晶体的对称性较高,对称操作数为 4;每个晶胞内有两个对称独立的分子(参见图 1.1-1),因此升华热不能简单地等于单分子能量和晶体能量之差,而必须考虑晶胞内两个分子间的相互作用能。本书求升华热的计算步骤如下:

(1) 晶胞间相互作用能

(a) 不考虑基组叠加误差(BSSE)时的相互作用能

$$\Delta E_{\text{rel}}^c = E_{\text{iso}}^c - E_{\text{tot}}^c$$

式中 E_{iso}^c 为晶胞间无相互作用时的总能量, E_{tot}^c 为晶体中晶胞总能量,上标 c 代表晶体。

(b) BSSE 校正后的相互作用能

$$\Delta E_{\text{cal}}^c = \Delta E_{\text{rel}}^c - \Delta E^c$$

式中 ΔE^c 为基组叠加误差。

(2) 晶胞内两个分子间的相互作用能

(a) 不考虑基组叠加时的相互作用能

$$\Delta E_{\text{rel}}^m = 2E_m^m - E_d^m$$

式中 E_m^m 为孤立单分子的能量, E_d^m 为两个分子的总能量, 上标 m 代表分子。

(b) BSSE 校正后的相互作用能

$$\Delta E_{\text{cal}}^m = \Delta E_{\text{rel}}^m - \Delta E^m$$

式中 ΔE^m 为基组叠加误差

(3) 晶体内总相互作用能(升华热)

$$\Delta E = \Delta E_{\text{cal}}^c + \Delta E_{\text{cal}}^m$$

1.1.2 能带结构和导电性

在 6-31G** 水平下精确计算能带结构, 共得到 640 个晶体轨道, 因一个 β -HMX 晶胞中有两个分子共 304 个电子, 故按能量升高次序可填至 152 个晶体轨道, 亦即在晶体中有 152 个能带是充满电子的。图 1.1-2 给出了 β -HMX 的第一 Brillouin 区 5 个主要特殊 k 点示意和费米能级 ($E_F = -6.6358\text{eV}$) 上下 8 个前沿能带。由图 1.1-2 可见, 在 Brillouin 区的五个倒格矢方向上, 随 k 值变化前沿能带曲线很平坦、缺少起伏, 表明 HMX 晶体内分子间作用较弱, 这是预料之中的, 与先前的 EH-CO 法计算分子晶体的能带结构也是一致的^[10]。表 1.1-1 列出 β -HMX 的前沿带宽和带隙, 带宽很窄, 均小于 0.2eV, 而沿五各方向的带隙均在 5.644eV 和 5.651eV 之间, 比 EH-CO 计算带隙(3.16eV)^[10]高, 预示 β -HMX 导电性很差, 与其类似于绝缘体的实验事实相符。

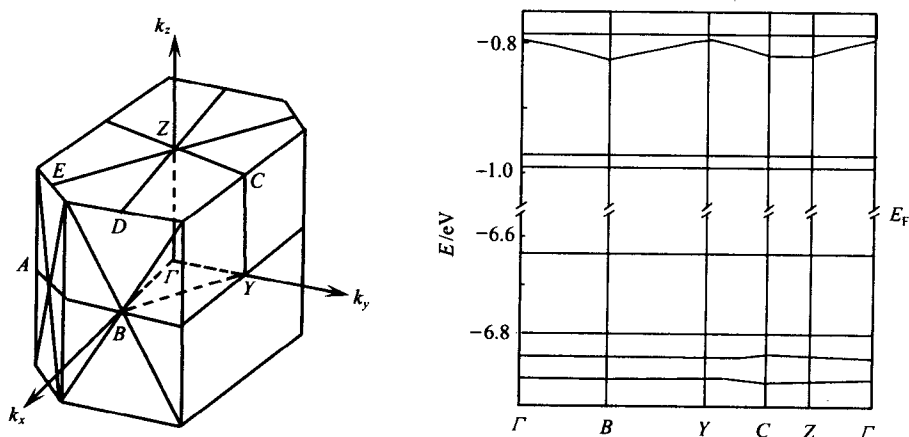


图 1.1-2 β -HMX 的第一 Brillouin 区示意和前沿能带结构

此外,由图 1.1-2 结合表 1.1-1 还可见,前沿能带中未见如 EH-CO 报道的两简并状况^[10],这说明精确的 B3LYP/6-31G** 计算使能量简并现象得以解除。

表 1.1-1 β -HMX 晶体的前线带宽(ΔE_w)和带隙(ΔE_g)/eV

能带	$E_{\min}$	$E_{\max}$	ΔE_w	方位	ΔE_g
150	-6.8625	-6.7493	0.1137	$\Gamma-B$	5.645
151	-6.7986	-6.7150	0.0836	$B-Y$	5.651
152	-6.7321	-6.6358	0.0964	$Y-C$	5.646
153	-1.0030	-0.9045	0.0985	$C-Z$	5.646
154	-0.9745	-0.7925	0.1821	$Z-\Gamma$	5.644
155	-0.9053	-0.7116	0.1937		
156	-0.8545	-0.6906	0.1639		
157	-0.7834	-0.5841	0.1993		

1.1.3 相互作用能和升华热

表 1.1-2 给出 β -HMX 晶体和分子的 DFT-B3LYP/6-31G** 水平的能量计算结果。因在 6-31G** 水平下优化 β -HMX 二聚体的几何很困难,故取其晶体实验构型做单点能量计算。从我们计算 β -HMX 孤立分子在实验构型下和全优化构型下的总能量,发现二者(-1196.5476376 a.u. 和 -1196.5567839 a.u.)仅相差 21.77kJ·mol⁻¹,即相对偏差很小(6.93×10^{-6}),表明以下计算各相对能量差时不会因几何因素造成过大偏差。

表 1.1-2 β -HMX 的相互作用能和升华热/(kJ·mol⁻¹)

晶 体			分 子			
ΔE_{rel}^c	ΔE^c	ΔE_{out}^c	ΔE_{rel}^m	ΔE^m	ΔE_{out}^m	ΔE
142.07	-7.22	149.29	16.79	12.00	4.79	154.08

β -HMX 的升华热为晶胞间相互作用能与晶胞内分子间相互作用能之和。由表 1.1-2 可见,采用实验构型并采用补偿(CP)技术^[37]校正 BSSE 后,所得 β -HMX 晶胞间相互作用能为 149.29kJ·mol⁻¹,晶胞内两分子间相互作用能为 4.79kJ·mol⁻¹,故总相互作用能(即计算升华热)为 154.08kJ·mol⁻¹,与实验升华热(175.31kJ·mol⁻¹)^[38]相当,相对误差为 12.11%,比同样采用 6-31G** 基组但未考虑电子相关

的 Hartree - Fock 水平从头算^[2~4]结果好,文献[2~4]求得其相对误差分别为 20%、15%和 21%。

由表 1.1-2 还可见,若不进行 BSSE 校正,则求得晶格间相互作用能为 $142.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,晶胞内两分子相互作用能为 $16.79\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,故总相互作用能为 $158.86\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ——此值与实验升华热更接近,相对误差反而减为 9.38%。究其原因,可能与所采用的基组还不是很大、相应的轨道指数未在晶体场中优化和 HMX 及其二聚体未经几何全优化计算等因素有关。

1.1.4 原子上净电荷和偶极矩

表 1.1-3 给出在 β -HMX 晶体、孤立双分子和单分子中 B3LYP/6-31G** 计算原子上净电荷。因周期场晶体计算所得 β -HMX 晶胞中两个分子的对应原子电荷相等,故表 1.1-3 中仅列出其中一个分子的电荷分布。而在孤立双分子中分子 1 (DM1)和分子 2(DM2)的原子电荷有所不同,故表 1.1-3 中分别对应地列出;如图 1.1-1 所示,分子 1 的原子 1 对应于分子 2 的原子 29;原子 2 对应于原子 30;……原子 28 对应于原子 56。

表 1.1-3 在 β -HMX 的晶体、孤立双分子和单分子中的原子电荷

Atoms	Crystal	DM1	DM2	Monomer	Atoms	Crystal	DM1	DM2	Monomer
N(1)	0.645	0.687	0.684	0.679	N(15)	0.687	0.692	0.696	0.691
O(2)	-0.419	-0.408	-0.443	-0.419	C(16)	0.052	0.078	0.079	0.079
O(3)	-0.415	-0.438	-0.417	-0.417	O(17)	-0.410	-0.426	-0.412	-0.409
N(4)	-0.287	-0.301	-0.295	-0.303	O(18)	-0.410	0.408	0.416	-0.415
C(5)	0.052	0.078	0.078	0.079	H(19)	0.170	0.162	0.161	0.162
C(6)	0.123	0.144	0.131	0.144	H(20)	0.214	0.203	0.195	0.197
H(7)	0.205	0.208	0.212	0.214	N(21)	-0.287	-0.304	-0.303	-0.303
H(8)	0.187	0.160	0.159	0.157	O(22)	-0.415	-0.407	-0.414	-0.409
N(9)	-0.330	-0.356	-0.357	-0.358	O(23)	-0.410	-0.416	-0.408	-0.415
H(10)	0.170	0.164	0.152	0.162	H(24)	0.205	0.214	0.214	0.214
H(11)	0.214	0.198	0.217	0.197	H(25)	0.187	0.157	0.153	0.157
N(12)	-0.330	-0.359	-0.361	-0.358	N(26)	0.645	0.679	0.679	0.679
N(13)	0.687	0.705	0.691	0.691	O(27)	-0.410	-0.418	-0.422	-0.419
C(14)	0.123	0.144	0.145	0.144	O(28)	-0.415	-0.416	-0.419	-0.417

注:DM1,DM2 分别代表二聚体中分子 1 和分子 2。