

硝基化合物的 分子轨道理论

肖鹤鸣 著

国防工业出版社

硝基化合物的分子轨道理论

肖鹤鸣 著

国防工业出版社

(京) 新登字 106 号

图书在版编目(CIP)数据

硝基化合物的分子轨道理论 / 肖鹤鸣著. —北京: 国防工业出版社, 1993

ISBN 7-118-01121-5

I. 硝…

II. 肖…

III. ①硝基化合物-分子轨道-理论 ②碳-硝基化合物

③氮-硝基化合物

IV. 0622.6

硝基化合物的分子轨道理论

肖鹤鸣 著

责任编辑 肖志力

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)

新华书店经售

北京市怀柔县王史山印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张12³/8 323千字

1993年7月第一版 1993年7月第一次印刷 印数: 10001—10000册

ISBN 7-118-01121-5/TQ·30 定价: 18.00元

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，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.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，对国防科技发展具有较大推动作用的专著；密切结合科技现代化和国防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，密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。

4.填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

5.特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作，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

IV

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，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工业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
第一届评审委员会组成人员

主任委员：冯汝明

副主任委员：金朱德 太史瑞

委员：尤子平 朵英贤 刘琯德
(按姓氏笔画排列)

何庆芝 何国伟 张汝果

范学虹 金 兰 柯有安

侯 迁 高景德 莫梧生

曾 铎

秘书长：刘琯德

序

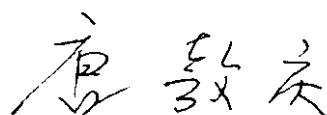
肖鹤鸣同志是从事量子化学教学和科研工作的教授。他曾经与我谈起过研究方向的事。我根据该校实际情况，建议他结合炸药专业搞应用量子化学研究，亦即从事“量子炸药化学”研究。近十年来，他一直这样做了，取得了很好的成就。

他指导研究生运用分子轨道理论方法，系统地计算研究了碳硝基、氮硝基、氧硝基和叠氮类等各类主要高能材料 (Energetic Materials) 的电子结构、寻求结构与性能之间的规律联系。他们运用了国际上流行的各种计算方法：HMO、EHMO、EH-CO、CNDO / 2、INDO、MINDO / 3、MNDO、AM₁、X_α，以及从头计算方法等。涉及的性能除通常物理化学性质外，尤其还包含了爆炸性质以及硝化硝解、Mannich 反应等紧密联系炸药合成与使用的特殊性质。他们的研究工作得到了国家自然科学基金委员会和机电部预研基金的资助。如今又得到国防科技优秀图书出版基金的资助，以发表在国内外学术期刊上的数十篇论文为基础，精心组织，撰成专著。这是很令人高兴的事情。

他们对高能材料的量子化学研究，内容丰富，很有特色，有较高学术水平，在国内处于领先地位，在国际上也有一定影响。例如前苏联科学院莫斯科有机化学研究所从事硝基化合物理论研究的专家 В.А.Шлиапочникову 教授，从文献中看到他们的工作后，专门访问了华东工学院；该所和莫斯科化学物理研究所还邀请肖鹤鸣去访问讲学，建立起互派访问学者和合作进行理论研究的校所关系。

该书的出版，不仅对炸药科研工作有指导意义，而且对高校

师生学习运用分子轨道理论也有帮助。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。

Handwritten signature in Chinese characters, reading "唐杰" (Tang Jie).

1992 年 2 月于北京

引 言

自 1927 年 Heitler—London 用变分法处理氢分子起, 量子化学历经了 60 多年的建立和发展期, 随着高速电子计算机和物质结构测试技术的迅速出现和更新, 现已进入全面应用阶段。尤其是分子轨道 (MO) 理论方法更日益渗透于化学、物理、药物和生物等学科中, 不少边缘学科 (或新课程) 如量子无机、量子有机、分子光谱学、微观反应动态学和量子药理学、量子生物学等如雨后春笋般出现。

量子化学对火炸药学和起爆药学的应用形成量子炸药化学, 这里的炸药是广义的, 泛指爆炸物即包括火药、炸药和起爆药。运用 MO 理论方法计算炸药及其相关物的电子结构, 探讨结构与性能之间的规律联系, 构成量子炸药化学的基本内容。从事量子炸药化学研究的最终目标是从微观本质上阐明和预示火炸药及起爆药的各种性能, 进而与其它相关学科一起, 对它们的设计合成、生产、储存和安全使用起指导作用。

本书是量子炸药化学领域中第一本抛砖引玉之作, 是作者对硝基化合物“高能材料” (Energetic Materials) 部分研究工作的总结。国内通常把 Energetic Material 译为“含能材料”, 泛指炸药及其相关物; 但何物不“含能”呢? 就连最初的译者也感到不太合适。译为“高能材料”还是不太确切, 这里姑且这么用着。

近十余年来, 我们运用量子化学中的从头计算方法和各种半经验 MO 方法, 较系统地计算研究了硝基化合物和叠氮化合物高能材料的结构—性能关系。本书中的硝基化合物包括碳硝基 ($\text{C}-\text{NO}_2$)、氮硝基 ($\text{N}-\text{NO}_2$) 和氧硝基 ($\text{O}-\text{NO}_2$) 三大类, 亦即硝基、硝胺和硝酸酯类化合物, 它们是最重要的三大类有机化合物火炸药体系; 另一类高能材料叠氮化合物, 尤其是无机金属叠氮化物, 构成若干最重要的起爆药 (如叠氮化铅), 打算另

书加以总结。

全书共十章，分为两篇。以性能为主线贯穿全书，典型的体系穿插其中。希望能方便而科学地概括研究结果，避免重复单调；同时也希望兼顾化学和火炸药学两方面的读者：既利于学习和掌握 MO 理论方法及其应用，又利于分析解决火炸药高能材料设计合成和安全使用中的若干问题。

我国理论化学奠基人、我院名誉教授唐敖庆老师，我国著名理论化学家、我院兼职教授江元生老师，以及我国著名火炸药专家、我院化工系老系主任肖学忠教授等，长期以来一直给我们许多指导、关心、帮助和支持，积极推荐本书出版；唐老师还在百忙之中为本书作序，给我们指明了继续努力的方向。本人谨借此表示衷心感谢和崇高的敬意！

我们与北京理工大学陈博仁教授、高怀琳副教授、复旦大学范康年副教授、吉林大学于恒泰副教授、上海有机化学研究所李树森副研究员等曾进行过成功而愉快的合作，书中包含了部分合作成果。在本课题组工作过的冯蓓雷、钱焕延、王遵尧、席于焱、高宝华、凌月和俞柏恒等同志，在本研究方向先后获得硕士学位的李永富、邓娅、唐泽华、单晓音、江明、樊建芬、周扣洪、俞马宏、钱建军和贡雪东等同志，以及先后获得博士学位的唐泽华、王大喜和李永富等同志，都在研究工作中取得一定成绩，对本书的问世做出了贡献。本人也顺此向他们表示感谢！

我还要借此机会对多年来关心和支持过量子炸药化学教研工作的各级领导、“量化”界和“兵工”界的许多专家以及所有关心和支持过本书出版的同志们表示感谢！恕不能在此一一提到他们的大名。

纵观国内外，量子炸药化学的研究方兴未艾。有关论著定将相继出版。本书也将不断充实、修正和完善。恳请读者对本书中的谬误和不足之处提出批评指正。

华东工学院 应用量子化学研究室 肖鹤鸣

目 录

第一章 分子轨道理论方法	1
1.1 节 Schrödinger 方程和 Hartree-Fock 方程	1
1.2 节 Roothaan 方程和 ab initio 方法	5
1.3 节 Pople 的近似 MO 法和 Dewar 的改进	11
1.4 节 Hückel 的简单 MO 法和 Hoffmann 的推广	18
参考文献	25

第一篇 硝基和硝胺类化合物

第二章 分子的平衡几何构型	28
2.1 节 C-NO ₂ 类炸药的简单模型: 硝基甲烷	28
2.2 节 N-NO ₂ 类炸药的简单模型: 硝胺及其甲基衍生物	35
2.3 节 重要起爆药 DDNP	43
2.4 节 著名耐热炸药 DATB 和 TATB	53
2.5 节 DMNA 热解和 DINEU 水解的反应中间体	59
2.6 节 DPT 的构型、构象及其转变	65
参考文献	72
第三章 位能曲线和反应机理	76
3.1 节 硝基甲烷的热解反应动力学和机理	77
3.2 节 二甲硝胺的热解机理	88
3.3 节 多硝基甲烷的 Mannich 反应	94
3.4 节 环脲硝胺的水解安定性和水解机理	119
3.5 节 环脲硝胺和硝基脲盐的热解	128
参考文献	137

第四章 硝化和硝解活性及位置选择性	141
4.1 节 亲电取代硝化反应中的进攻试剂	141
4.2 节 芳香族被硝化物反应性的理论判据	148
4.3 节 甲苯三段硝化的前线轨道理论	154
4.4 节 卤代苯及其硝基衍生物的硝化活性	161
4.5 节 DPT 的硝解选择性	174
参考文献	178
第五章 撞击感度和热安定性	180
5.1 节 理论判据及其关联	180
5.2 节 苯和苯胺类硝基衍生物	188
5.3 节 甲苯和苯酚类硝基衍生物	196
5.4 节 三种晶型下的奥克托金	201
5.5 节 含偕二硝基的八元环炸药	205
5.6 节 六硝基芪及其胺基衍生物	211
参考文献	216
第六章 酸性、导电性、偶极矩和电极电位	218
6.1 节 酚类硝基衍生物的酸性递变规律	218
6.2 节 β -HMX 的能带结构和导电性	224
6.3 节 苯胺类硝基衍生物的能带结构和导电性	231
6.4 节 甲苯硝基衍生物的偶极矩	236
6.5 节 苯和甲苯硝基衍生物的极谱行为递变规律	240
参考文献	245
第七章 光谱和波谱	248
7.1 节 硝胺及其同位素衍生物的红外光谱	248
7.2 节 甲硝胺、二甲硝胺及其同位素衍生物的振动光谱	257
7.3 节 环脲硝胺的羰基伸缩振动频率	277
7.4 节 DATB 和 TATB 的电子光谱	280
7.5 节 硝基烷的 ¹ H 和 ¹³ C NMR 谱	284
参考文献	287

第二篇 硝酸酯类化合物

第八章 静态性质	289
8.1 节 纤维素和硝化纤维素的结构—性能关系	289
8.2 节 硝酸酯的平衡几何构型	301
8.3 节 硝酸酯的偶极矩和生成热	326
参考文献	329
第九章 热分解机理	332
9.1 节 硝酸酯的热解引发键	332
9.2 节 硝酸甲酯的热解机理	337
9.3 节 硝化甘油的热解机理	341
9.4 节 硝酸甲酯的辐射引爆机理	346
参考文献	351
第十章 水解反应和溶剂化效应	353
10.1 节 硝酸酯的电子结构和水解	353
10.2 节 硝酸酯分子力学参数的确定和应用	356
10.3 节 硝酸甲酯的“气相”水解	368
10.4 节 硝酸甲酯的液相水解	373
参考文献	382

第一章 分子轨道理论方法

近 30 年来, 量子化学得以在许多相关领域广泛应用, 主要原因在于其中分子轨道理论和计算方法的迅速发展, 借助高速电子计算机实现了对各种分子体系的电子结构计算, 探讨了结构参数与多种静态和动态性能之间的联系。

例如在计算 C-NO₂、N-NO₂、O-NO₂ 和叠氮类化合物 (亦即炸药、火药和起爆药及其相关体系) 的电子结构时, 我们就运用了从头计算法 (ab initio) 和国际上流行的许多半经验分子轨道方法 (如 HMO, EHMO, CNDO, INDO, MINDO, MNDO, AM₁ 和 X_α 方法等)。为便于理解后续章节的内容, 本章拟对这些方法的理论基础和各自的特点作一简单介绍。有兴趣的读者可参阅有关专著^(1~6)。

1.1 节 Schrödinger 方程和 Hartree-Fock 方程

微观粒子运动服从 Schrödinger 方程。分子或原子处于 (稳) 定态的 Sch. 方程为本征值方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

式中 $\hat{H}$ ——Hamilton 算子;

Ψ ——本征函数, 即描述体系状态的波函数;

E ——相应的本征值, 即体系的总能量。

对于分子体系、在原子单位下

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1-2)$$

式中 Z_A , M_A ——原子核 A 的电荷和质量;

r_{pq} , r_{Ap} 和 R_{AB} ——分别是电子 p 和 q 、电子 p 和核 A 以及核 A 和核 B 之间的距离。

式 (1-2) 中各项依次代表电子的动能算子、电子间的静电排斥算子、核和电子间的吸引能算子、核动能算子以及核的排斥能算子。

〔三个基本近似〕

在式 (1-2) 中已把电子的质量视为常数, 即 $m_e = m_0$ (m_0 为电子的静止质量, 是原子单位中质量的单位)。但事实上电子在原子核周围运动具有较高的速度, 尤其是重金属原子的内层电子, 其运动速度 v 与光速 c 相比已不能完全忽略, 故根据相对论

$$m = m_0 / \sqrt{1 - v^2 / c^2} \quad (1-3)$$

其质量 $m < m_0$, 并不是常数。在式 (1-1)、(1-2) 中已忽略了这一相对论效应, 通常称为非相对论近似。对于较轻的原子, 该近似引进误差很小, 可予忽略, 对重原子若要追求精确结果则需加以校正。

式 (1-1)、(1-2) 中同时包含核和电子的坐标, 难以求解。因原子核的质量比电子的质量大数千倍, 分子中核比电子的运动慢近千倍, 故考虑电子运动时可将核视为不动, 亦即在静止核的场中研究电子的运动。这就是 Born-Oppenheimer 近似。在该近似下, 式 (1-1) 中的波函数 Ψ 可取作核运动的波函数 ψ' 和电子运动的波函数 ψ 的乘积

$$\Psi = \psi \psi' \quad (1-4)$$

从而可将式 (1-1) 分离变量得到两个方程

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_{A,p} \frac{Z_A}{r_{Ap}} \right] \psi = \epsilon \psi \quad (1-5)$$

$$\left[-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon \right] \psi' = E\psi' \quad (1-6)$$

式 (1-5) 描述核固定时的电子运动, 其 $\hat{H}_{\text{电子}}$ 中已不含核动能和核-核排斥项。式 (1-6) 描述核运动, ε 是固定核时的电子能量, 在核运动方程中 ε 是势能项。Born-Oppenheimer 近似把核和电子的运动分别加以处理, 从而极大地简化了计算, 它是量子化学和分子光谱学的基本定理之一。分子轨道理论显然只关心式 (1-5), 即电子的运动方程。

式 (1-5) 因包含 r_{pq}^{-1} 项, 对多电子体系不能分离变量, 故仍不能严格求解, 所以需引进 Hartree 建议的轨道近似 (亦即单电子近似)⁽⁷⁾: 把多电子波函数写成单电子波函数的乘积, 每个单电子波函数 (即“轨道”) 只与一个电子的坐标有关; 如对 N 个电子的体系则有

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = \prod_{i=1}^N \psi(x_i, y_i, z_i) \quad (1-7)$$

从而将多电子 Sch. 方程分离为只含单个电子坐标的一系列方程, 用以描述单个电子在核和其余电子共同形成的有效势场中的运动。除考虑电子的空间运动 (用轨道即单电子波函数描述) 外, 尚需考虑电子的自旋。无外磁场作用时电子的自旋与空间运动无关, 故定义自旋-轨道为

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\eta(\sigma) \quad (1-8)$$

式中 $\eta(\sigma)$ —— 自旋波函数, 自旋磁量子数 $m_s = \frac{1}{2}$ 时为 $\alpha(\sigma)$,

$m_s = -\frac{1}{2}$ 时为 $\beta(\sigma)$, 即电子只有 α 和 β 两种自旋状态。

根据全同粒子不可辨认和 Pauli 原理⁽⁸⁾, ψ 相对任意两电子的交换需满足反对称性, 故描述多电子体系的完全波函数要用 Slater 行列式⁽⁹⁾ (或其线性组合) 表示; 对 n 个电子的体系, Slater 行列式为

$$\psi = (n!)^{-\frac{1}{2}} D |\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots\psi_m(n)\beta(n)|$$

$$= |\psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \bar{\psi}_m| \quad (1-9)$$

$m = n/2$ 是占有 (电子的空间) 轨道数。

(Hartree-Fock 方程)

运用变分法求解方程 (1-5), 使电子能量 ε 的变分为零

$$\delta \varepsilon = \delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0 \quad (1-10)$$

$\varepsilon = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$; 这里已设波函数是归一化的, 即 $\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* \psi d\tau = 1$ 。将式 (1-9) 代入式 (1-10), 通过把 $\hat{H}$ 分为单电子和双电子两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1-11)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_p H^{\text{实}}(p) = \sum_p \left(-\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A Z_A r_{Ap}^{-1} \right) \quad (1-12)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} r_{pq}^{-1} \quad (1-13)$$

可导出类似于标准本征值方程的微分方程组

$$\hat{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad i = 1, 2, \cdots n/2 \quad (1-14)$$

这就是 Hartree-Fock 方程, 它是对轨道 $\psi_1, \psi_2, \cdots \psi_{n/2}$ 的 $n/2$ 个单电子的波动方程。式中 $\hat{F}$ 是 Hartree-Fock Hamilton 算子

$$\hat{F} = \hat{H}^{\text{实}} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1-15)$$

这里 $\hat{J}_j$ 和 $\hat{K}_j$ 分别为库仑和交换算子。

$\hat{F}$ 的本征值 (轨道能量) 的通式为

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1-16)$$

电子总能量为

$$\varepsilon = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1-17)$$

式中 H_{ii} 、 J_{ij} 和 K_{ij} 依次为实 Hamilton 量矩阵元、库仑积分和交换积分