

文章编号: 1006-9941(2003)04-0224-03

RDX 中¹⁴N 核四极耦合常数的 Hartree-Fock 计算

石光明¹, 徐更光¹, 王廷增¹, 宋华付¹, 李润华²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081; 2. 北京市公安局治安总队)

摘要: 用 Hartree-Fock 方程计算得到 RDX 环上¹⁴N 的核四极作用的核四极耦合常数(用 D95v2 基组)分别为 5.671, 5.808, 5.838 MHz, 非对称参数分别为 0.545, 0.560 和 0.564。从核四极共振实验获得的¹⁴N 核四极耦合常数分别为 5.675, 5.778, 5.887 MHz, 非对称参数分别是 0.608 0、0.638 0 和 0.614 0。对环上三个氮原子的核四极耦合常数的理论值和实验值相差小而变化趋势存在显著差异的原因进行了讨论。

关键词: 物理化学; Hartree-Fock 方程; 核四极作用; RDX

中图分类号: O641.12⁺1; TQ560.7

文献标识码: A

1 引 言

RDX 是爆炸恐怖活动使用的违禁品之一。要探测 RDX, 必须对其本质有更加完整的理解。核四极作用可研究分子的电子分布, 也可以通过¹⁴N 核四极谱来探测 RDX 等炸药和其它违禁物品。前人已经测量了¹⁴N 的核四极耦合常数; 对¹⁴N 核四极作用与温度的关系作了大量的研究, 利用这些关系确定了 RDX 环上的¹⁴N 的核四极耦合常数^[1-3]。Marino 实验得到 RDX ¹⁴N 的核四极耦合常数是 5.675, 5.778, 5.887 MHz^[4]。因此通过理论分析来解释 RDX 环上¹⁴N 的核四极耦合常数实测值非常重要。另外, 这对于预测其它含氮炸药的核四极耦合常数(NQCC)非常有用。这些将有助于更广泛地检验计算出的电子分布。

本文介绍了计算步骤和一些有关的细节, 对结果进行了分析和讨论, 得出主要的结论, 提出了将来增强对 RDX 系统理解需做的工作。

2 计算步骤

确定核上电子能级波函数的变分 Hartree-Fock-Roothaan 方法在许多文献上都有介绍^[5,6]。本文仅作一些扼要的介绍。由于本文所研究的对象为闭壳层体系, 因此可用限制性 Hartree-Fock 近似。为了节约计算时间, 对单电子和多个电子的组合, 我们使用以不同

原子为中心的高斯基函数, 并用高斯 98 程序。

RDX 的分子结构如图 1 所示, 为椅式构象, 环上三个氮原子, 分别有一个硝基与它相连。同时, 分子是近似的通过 2, 4 原子的平面的反映对称结构, 对称面垂直于 1, 3, 5, 6 原子形成的面。在可行性的范围内, 我们尽可能使用较大的基组, 为此本文首先使用 D95 基组, 另外还用了 6-311g 基组。采用较大的基组, 可使电场梯度张量的收敛性很好。在 RDX 中的原子位置的几何形状来自于单晶中子散射得到的分析结果^[7]。核上的电场梯度张量使用下列表达式计算:

$$V_{jk} = \sum_N \zeta_N \frac{(3R_{jN}R_{kN} - R_N^2\delta_{jk})}{R_N^5} - 2 \sum_{\mu} \left\{ \psi_{\mu} \left| \frac{3r_j r_k - r^2 \delta_{jk}}{r^5} \right| \psi_{\mu} \right\} \quad (1)$$

式中 j, k 的范围从 1 到 3, 分别表示 X, Y, Z 笛卡儿坐标。分子中不同核电荷的坐标 R_{jN} 和距离 R_N 是相对于所研究的核; r_i 和 r 是电子的瞬时坐标。式 1 中的第一项表示核电荷对 V_{jk} 的贡献。第二项指的是分子上的电子的贡献, ψ_{μ} 表示分子中被占居的轨道函数。 μ 的总和在所有被占轨道上计算。系统的张量 V_{jk} 对角化, 得到主分量 $V_{j'j'}$ 。核四极耦合常数中 q 参数指的是最大的电场梯度 $V_{z'z'}$, 并假设

$$|V_{x'x'}| < |V_{y'y'}| < |V_{z'z'}| \quad (2)$$

$$\eta = (V_{x'x'} - V_{y'y'}) / V_{z'z'} \quad (3)$$

¹⁴N 的核四极耦合常数 $e^2 q Q$ 和不对称参数 η 的实验数据, 可与理论计算结果相比较。核屏蔽系数和反屏蔽系数包含在电场梯度张量中, 而不单独使用这些参数。

收稿日期: 2003-01-09; 修回日期: 2003-06-02

作者简介: 石光明(1973-), 男, 在读博士研究生。

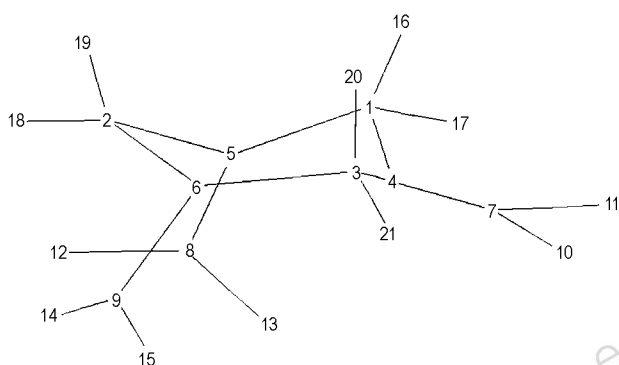


图1 RDX 的分子结构

1~3 是 C 原子,4~9 是 N 原子,
10~15 是 O 原子,16~21 是 H 原子

Fig. 1 Molecular structure of RDX

1~3 is atom C,4~9 is atom N,
10~15 is atom O,16~21 is atom H

3 结果和讨论

由上面讨论的波函数、电场梯度张量和基函数,我们可以得到 RDX 环上三个氮、硝基上的三个氮的 e^2qQ 和 η 的理论值(见表1)。对¹⁴N 的四极矩 Q ,我们使用的值是 $0.015 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ 。在文献中由实验得到大量小分子的¹⁴N 的 e^2qQ ,再由 Hartree-Fock 计算得到¹⁴N 电场梯度得到 Q 。 Q 值通过对氮原子基态的核相对论计算得到证明。文献[4]中 RDX 的 e^2qQ 和 η 的实验结果也列在表1中。

椅式 RDX 分子上不同¹⁴N 的编号如图1所示。表1列出环上 N4,N5,N6 的实验结果。目前没有得到硝基氮的实验结果。文献中对实验所得核四极共振频率或耦合常数与环上 N4 的匹配,是通过考虑环上三个¹⁴N核随温度的变化情况来确定的。对环上另外两个氮没有明确的分配。观察到的其它两对 e^2qQ 和 η 参数可任意用到 N5 和 N6 上。

表1 RDX 分子中¹⁴N 核四极耦合常数 e^2qQ (MHz)Table 1 ¹⁴N nuclear quadrupole coupling constants of RDX (MHz)

¹⁴ N	D95	D95v1	D95v2	6-331g	实验结果
4	5.639	5.679	5.671	5.686	5.675
5	5.806	5.819	5.808	5.852	5.778
6	5.838	5.849	5.838	5.883	5.887
7	1.287	1.407	1.422	1.406	
8	1.217	1.338	1.359	1.343	
9	1.216	1.337	1.359	1.343	

表2 RDX 分子中¹⁴N 的非对称参数Table 2 ¹⁴N Asymmetric parameters of RDX

¹⁴ N	D95	D95v1	D95v2	6-331g	实验结果
4	0.565	0.542	0.545	0.548	0.6080
5	0.572	0.559	0.560	0.558	0.6380
6	0.579	0.565	0.564	0.566	0.6140
7	0.924	0.712	0.696	0.710	
8	0.630	0.558	0.558	0.558	
9	0.615	0.562	0.559	0.559	

e^2qQ 和 η 对主基的选择具有很好的收敛性。简化的基函数和 D95 具有同样多项,但由于简化,p 基函数数量增加。集中在 p 基本函数的原因是它对电场梯度起着主要作用。例如,考虑 N4,从 D95 基组到 D95v1 基组 e^2qQ 仅有 0.7% 的增长。由于碳和氨基轨道的简化,从 D95v1 到 D95v2(后者涉及 N 的简化),变化更小,约 0.5%。 η 和所有氮核都具有类似的收敛情况。这说明含 N 的大分子的研究中,使用 D95v1 基已经足够。从表1和表2可以看出,6-331g、D95v1 和 D95v2 基组的结果非常接近,这证明理论结果的准确性。在比较 e^2qQ 、 η 理论值和实验值时,表1和表2中所确认的 N4,N5,N6 的实验结果非常重要。共振随温度的变化使得 e^2qQ 和 η 属于 N4 而不是其它两个氮原子。考虑到固体中温度的影响主要由于振动引起的,中子散射数据中相应于最强振动运动的主轴与 N4—N8 键轴的夹角为 34° ,主轴处于 N4、N5 和 N6 上,后两个核受温度影响大,N4 受温度的影响则微弱,这是表1和2中参数分布的根据。从结构看,N5 和 N6 有近似的结构环境,实验表明四极共振频率与温度的关系应基本相同。

由表1和表2知,比较计算结果和实验结果,核四极耦合常数和不对称参数都比较一致。N6 的核四极耦合常数的理论值和实验值最大差是 8%。对 η ,实验和理论值的差别大约是 6%,另外,N4,N5,N6 的 e^2qQ 的理论值相差不超过 3.5%,实验值相差几乎相同数值;对 η 参数,理论值不超过 4.2%,实验值不超过 3.1%。因此,理论上能够对核四极耦合常数和不对称参数作出很好的解释。

由表1和表2的结果可知 N4,N5 和 N6 的 NQCC 的实验值或者理论计算值都表现出不同,这主要是它们在电子结构上的不等价性引起的。并且,这些原子核的理论计算值和实验值的差别的变化趋势有差别。特别是,对核四极耦合常数,实测的最低值是 N4,最高

的是 N6; 理论上相应的是 N4 和 N6。而对 η , 实测的最低和最高值分别是 N4 和 N5, 理论值相应的是 N4 和 N6。理论值和实验值趋势的差别的一个可能的原因是计算中采用的坐标的不确定性。然而, 由于实验决定的键长和键角的误差范围非常小, 所以它不可能是实验和理论值趋势的差距的原因。理论值和实验值的趋势的差别的主要原因可能是分子间作用的影响。一些早期关于 RDX 的能量和谱图的研究支持这一说法, 它包括邻近分子通过偶极和四极矩对分子上的电子的影响, 它导致中心分子总能量的变化为 0.870 6 原子单位, 即 23.69 eV^[8]。

深入对实验和理论结果进行比较非常重要。前面提到它们符合得很好, 但是它们的趋势有差距。主要原因可能是固态中的分子间作用的影响。相对大的 RDX 分子, 不可能使用全电子 Hartree-Fock 来计算。然而, 可用类似于离子晶体中的簇运算处理。因此, 可以模拟中心分子的环境, 包括由于在不同原子上的电荷产生的库仑电势。由于原子邻近的分子的点电荷是不同的, 因此, 它的电场梯度张量不同。这就显示了核四极作用参数在理论和实验上的不同。原理上, 分子间作用力的计算能获得 RDX 振动的电势。它能用于分析核四极作用的参数与温度的关系, 可以看出 RDX 分子振动对核四极作用参数的影响。

4 结 论

利用 Hartree-Fock 自洽场方法研究 RDX 分子的

电子结构和环上 ^{14}N 的核四极作用, 其结果与实验数据比较吻合。环上三个氮原子核四极作用参数的变化趋势在计算和实验数据之间存在一定差别。这个差别可用分子间作用力与温度的关系来解释。分子间相互作用的研究建议采用离子晶体中离子间相互作用的研究方法。其它含氮炸药的核四极作用也可以使用这种方法计算。

参考文献:

- [1] Das T P, Hahn E L. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. D, Solid State Physics, Suppl. 1 [M]. New York: Academic Press, 1958.
- [2] Lucken E A. Nuclear Quadrupole Coupling Constants [M]. New York: Academic Press, 1969.
- [3] Buess M L. Adv. Anal. Detect. Explos [A]. Proc. Int. Symp. [C], p4, 361, 1992.
- [4] Robert A M. Nitrogen-14 NQR Study of Energetic Materials [M]. 1982.
- [5] 刘靖疆. 应用量子化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [6] 陈念陔. 量子力学理论基础 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002.
- [7] Choi C S. The Crystal Structure of RDX [J]. Acta Cryst., B28, p2857, 1972.
- [8] GAO Guang. Material Research Society Symp. Proc. [C], p296, p149, 1992.

Hartree-Fock Calculation of Nuclear Quadrupole Coupling Constants for ^{14}N in RDX

SHI Guang-ming¹, XU Geng-guang¹, WANG Ting-zeng¹, SONG Hua-fu¹, LI Run-hua²

(1. Institute of Electrochemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Beijing Public Security Bureau, China)

Abstract: The nuclear quadrupole interaction parameters for the three ^{14}N nucleus in the ring of RDX have been calculated using the Hartree-Fock procedure. The calculated quadrupole coupling constants for the three ^{14}N nucleus are 5.671, 5.808 and 5.838 MHz, and the asymmetry parameters 0.545, 0.560 and 0.564, respectively, approaching the corresponding experimental values (5.675, 5.778 and 5.887 MHz for coupling constants, 0.608 0, 0.638 0 and 0.614 0 for asymmetry parameters). But the order of calculated quadrupole coupling constants of the three ^{14}N nucleus is different from that of the experimental, and the reason has been analyzed.

Key words: physical chemistry; Hartree-Fock procedure; nuclear quadrupole interaction; RDX