

工程名称	炮眼 (个)	导爆管起爆系统							电 爆					非电起爆 电爆 (%)
		非电雷管		导爆管		连通管		合计 (元)	电雷管		电 线		合计 (元)	
		个	元	米	元	个	元		个	元	米	元		
5号基础	45	45/4	$\frac{3.15}{1.12}$	153	13.77	48	2.40	20.44	90	28.80	10	3.00	31.80	64
共和戏院	600	$\frac{386}{300}$	$\frac{27.02}{84.00}$	1282	115.38	87	4.35	230.75	1200	384.00	75	22.50	406.50	57
库 房	192	$\frac{320}{1}$	$\frac{22.40}{0.28}$	1318	118.62	129	6.45	147.75	384	122.88	90	70.00	149.88	99

比电爆省。我们认为,在城市拆除爆破中应大力推广导爆管起爆系统。

APPLICATIONS OF DETONATING FUSE IN DEMOLITION BLASTING WORK

He Guang yi

Abstract

The detonating fuse initiation system has been increasingly adopted in demolition blasting in city construction, because it has the unique performance of safety, accuracy, and simplicity in operation. The detonation fuse network and attention in its use are described in the paper, and some real blasting work are given as examples.

芳族硝基炸药感度和安定性的量子化 学研究Ⅲ. 双原子作用能和离域能

肖鹤鸣 冯蓓雷 孙 勇

(1984年10月17日收到)

运用量子化学中 CNDO/2 和 HMO 方法, 计算了苯和苯胺硝基衍生物炸药的电子结构。发现苯环 C 原子和相连硝基 N 原子之间的双原子作用能 E_{CN} , 可作为苯胺硝基炸药撞击感度的判据; 基于 HMO 法, 以孤立双键为参考标准求得的离域能, 也可用于定性比较苯的硝基衍生物的撞击感度, 但必须进行分子非平面构型的校正计算。

化学观点认为,炸药的一些性能如感度、安定性等,应与它们的分子结构、尤其是分子中的电子排布(即电子结构)有关。前已报导⁽¹⁾通过量子化学中SCF-CNDO/2和简单的HMO计算,对苯胺类硝基衍生物的撞击感度和热安定性的相对大小,可用它们分子中C-NO₂键的Wiberg键级W_{c-n},Mulliken键级M_{c-n}和π键级P_{c-n}加以判别,且与Delpuech的Δc/l判据⁽²⁾相符。Δc/l和各键级参数,均出自计算所得分子轨道系数;另一类电子结构参数—能量,与炸药的撞击感度之间的关系,从本文的计算和研究表明,CNDO双原子作用能E_{cN}和HMO离域能ΔE,分别地与苯胺和苯的硝基衍生物炸药的撞击感度,具有彼此平行的变化趋势,从而亦可分别地用作各系列化合物撞击感度的理论判据。

CNDO/2计算和双原子作用能E_{cN}

我们将(具有能量分割功能的)CNDO/2 Fortran IV源程序,改造为Fortran 77语言,在本院计算站MV-8000机上,对典型炸药TATB, DATB, TNA, 四硝基和五硝基苯胺等实施计算。计算所需分子构型参数同文献〔1〕。将计算所得各分子苯环上C和键连硝基N原子之间的双原子作用能⁽³⁾E_{cN}(若分子中有多个不同值时取最大值),及其所包含的各项贡献

$$\text{共振积分作用能 } E_{cN}^R = 2 \sum_{\mu}^c \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu}$$

$$\text{N的电子在C核场中势能 } E_{cN}^V = - \sum_{\mu}^c P_{\mu\mu} V_{cN} - \sum_{\nu}^N P_{\nu\nu} V_{Nc}$$

$$\text{C与N两原子的电子排斥能 } E_{cN}^I = \sum_{\mu}^c \sum_{\nu}^N P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} r_{\mu\nu}^{-1}$$

$$\text{交换作用能 } E_{cN}^K = - \frac{1}{2} \sum_{\mu}^c \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu}^2 r_{\mu\nu}^{-1}$$

$$\text{C与N两原子的核排斥能 } E_{cN}^N = Z_c Z_N R_{cN}^{-1}$$

列于表1。为了便于比较,在表1中同时列出相应C-NO₂键的键级M_{c-n}和W_{c-n},以及各炸药的50%爆炸特性落高h_{50%}(cm);图1是有关原子上的电荷分布—据此,算出Δc/l值也列在表1中。

表1. 苯胺硝基炸药的C、N双原子作用能、键级、Δc/l值和撞击感度

炸 药 物 质	TATB	DATB	TNA	四硝基苯胺	五硝基苯胺	
能 量 (A.U.)	E _{cN} ^R	-2.2201	-1.2104	-1.2027	-1.2000	-1.1996
	E _{cN} ^V	-14.073	-13.972	-13.864	-13.637	-13.632
	E _{cN} ^I	6.7770	6.6880	6.5925	6.3861	6.3816
	E _{cN} ^K	-0.1878	-0.1845	-0.1821	-0.1808	-0.1806
	E _{cN} ^N	7.5595	7.5595	7.5595	7.5595	7.5595
	E _{cN}	-1.1442	-1.1194	-1.0968	-1.0722	-1.0711
键 级	M _{c-n}	0.7217	0.7160	0.7114	0.7098	0.7096
	W _{c-n}	1.033	1.016	1.002	0.9951	0.9939
Δc/l	0.456	0.399	0.340	0.252	0.250	
撞击感度 ⁽¹⁾ h _{50%} (cm)	≥320	320	177	41	15	

刘靖疆等定义键级函数 (Y_{AB}) 度量成键状况: 在 CNDO/2 中, Y_{AB} 为双原子作用能 E_{AB} 的负值⁽⁴⁾。由表 1 可见, $1.0 < Y_{CN} = -E_{CN} < 1.7$, 说明在五种炸药分子中, C-NO₂ 键介于单、双键之间, 共轭程度依次为 TATB > DATB > TNA > 四硝基苯胺 > 五硝基苯胺。这也正是它们撞击感度的递增次序。分子中 E_{CN} 愈小, 表明 C 和 N 之间的排斥愈小、吸引力愈强, C-NO₂ 键便愈难断裂, 因而该炸药便愈稳定。表 1 说明, 以 E_{CN} 为本系列炸药撞击感度的理论判据, 与键级和 $\Delta c//$ 判据相符, 与实验事实一致; 也符合炸药起爆机理⁽⁵⁾, 有明确物理意义, 比较直观。

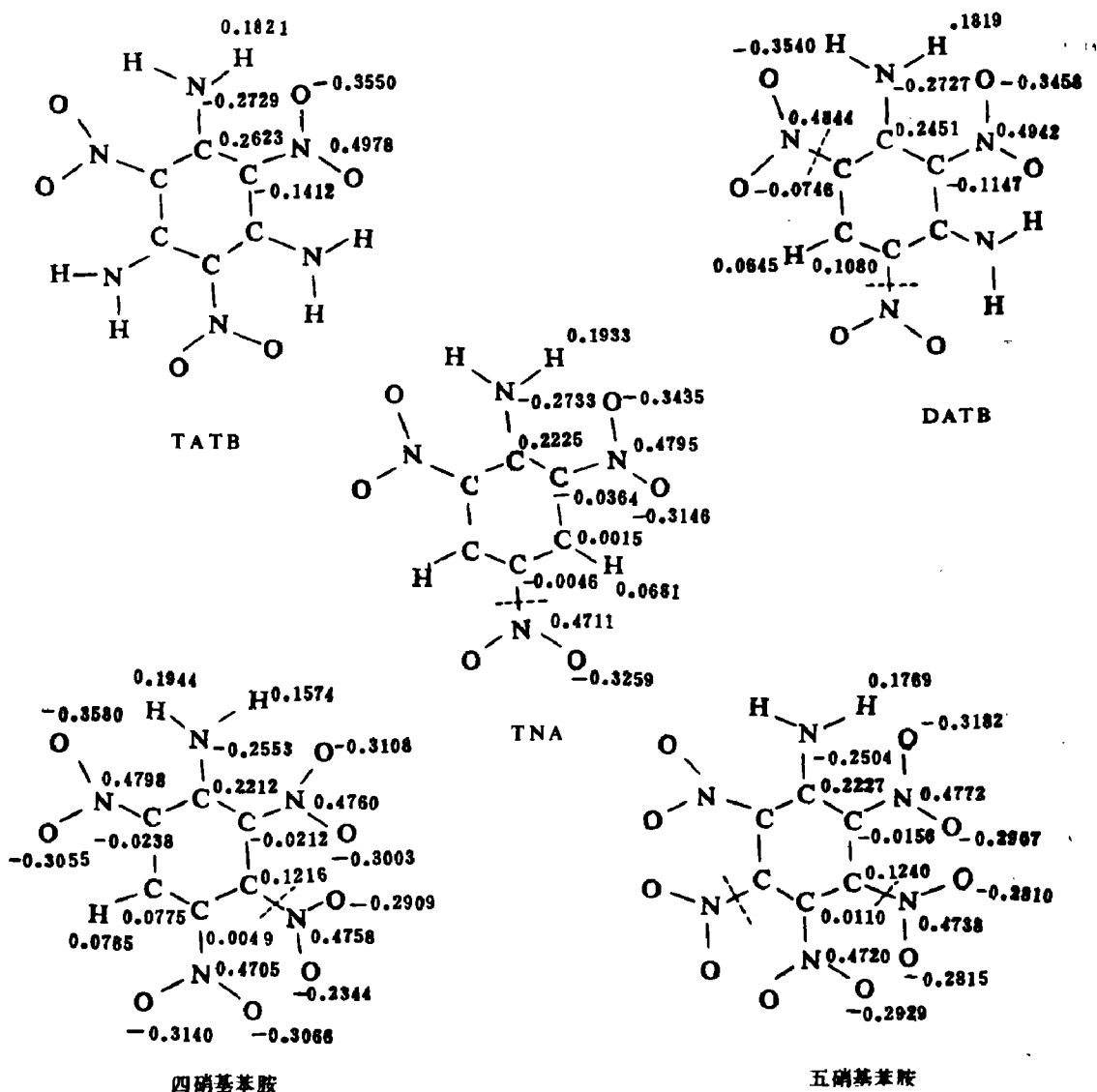


图 1. 各原子上的净电荷; 虚线标明分子中较弱的 C-NO₂ 键

HMO非平面校正计算和离域能 ΔE

用HMO法计算苯的硝基衍生物,以离域能判别撞击感度已有报导^[1]而对整个硝基苯类系列分子,我们认为还须对一些同分异构体进行非平面修正,为此,我们对硝基苯(R_1),邻一二硝基苯(R_{o2}),间一二硝基苯(R_{m2}),对一二硝基苯(R_{p2}),均三硝基苯(R_{s3}),1,2,3,5-四硝基苯(R_4),以及六硝基苯(R_6)等进行非平面校正的HMO计算。杂原子参量选作 $h_N = 2.0$, $h_O = 1.0$, $K_{C-N} = 0.8$, $K_{N-O} = 0.7^{[2]}$;非平面校正依据Mulliken公式 $\beta = \beta_0 \cos \theta$, 式中 β_0 和 β 分别为校正前后C、N原子间的交换积分, θ 则是苯环和 $-NO_2$ 间的二面角。由文献[7-9]等确定各化合物中的 θ 值列于表2。按定域参考结构的 π 电子总能量与离域体系的 π 电子总能量之差求各分子的离域能 ΔE ; 苯环用三个乙烯,硝基以 $-N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ 为定域参考基准。用自编源程序在本院DJS-6机上实施计算。求得的离域能 ΔE 列于表3。各分子中的C-NO₂ π 键级 P_{C-N} (最小值),以及有关撞击感度的数据也一并列入表3以供比较。

表 2. 硝基和苯环面之间的二面角 (θ)

化合物	R_{o2}	R_{m2}	R_{p2}	$R_{1,3}$	R_4	R_6
θ	31.1	15	18.5	21	36.1, 49.6, 36.1, 21	53

表 3. 离域能 (ΔE), π 键级 (P_{C-N}) 和撞击感度

化 合 物	R_1	R_{o2}	R_{m2}	R_{p2}	$R_{1,3}$	R_4	R_6	
$\Delta E(\beta)$	-0.1104	1.9502	1.8248	1.8515	3.7997	6.0214	10.597	
P_{C-N}	0.3991	0.3508	0.3847	0.3727	0.3708	0.2677	0.2503	
撞 击 感 度	PA为100			120		108~111	67	
	实测 $h_{50\%}(cm)$					100		
	氧平衡法计算 $h_{50\%}(cm)$		129443		1794		152	30
	活性指数法计算 $h_{50\%}(cm)$		7583		357		60	19

表3说明,对苯的硝基衍生物,经非平面校正后,离域能 ΔE 的递减顺序,与 π 键级 P_{C-N} 的递减顺序基本一致,都能反映随分子中 $-NO_2$ 增多,体系稳定性下降,撞击感度增大的实验事实。对于 O , m , P 一二硝基苯,从 ΔE 和 P_{C-N} 两种判据,也都能得出稳定性 $R_{m2} > R_{1,3} > R_{o2}$, 与经典有机理论的推测相符。若只是比较 R_{o2} 和 $R_{1,3}$, 采用 P_{C-N} 判据,因 $0.3508 < 0.3708$, 故稳定性 $R_{o2} < R_{1,3}$; 而用 ΔE 判据,因 $1.9502\beta > 3.7997\beta$, 故稳定性 $R_{o2} > R_{1,3}$ 。从 $-NO_2$ 数目分析,似应 R_{o2} 较稳定; 但从 $-NO_2$ 排布位置看,又应 $R_{1,3}$ 较稳定,故根据化学直觉或经典有机理论是难以辨别的。

对于 P_{C-N} 和 ΔE 两种判据,哪一种符合实际,有待于 R_{o2} 的撞击感度实验来检验,我们认为键级判据可能要正确些。

钱焕延教员在计算中曾给予帮助,特表衷心感谢!

参 考 文 献

- [1] 肖鹤鸣,王遵尧,姚剑敏,化学学报,43(1985),14.
 [2] Deipuech, A., Cherville, J., *Propellants and Explosives*, (3)(1978), 169; (4)(1978), 61; (4)(1979), 121.

- [3] Pople, J. A., Beveridge, D. L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw Hill, (1970).
- [4] 刘靖徽、李向东, 化学学报, 39(9)(1981)。
- [5] 孙名振等编, 炸药理论, 国防工业出版社, 北京(1981)。
- [6] Streitwieser, A., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley, (1961).
- [7] Akopjan, Z. A., Zh. Strukt. Khim., 7 (1966) 408.
- [8] Sadora, N. I., Zh. Strukt. Khim., 20 (1979) 603.
- [9] 孙荣康等编著, 猛炸药的化学工艺学, 国防工业出版社, (1981)。

QUANTUM CHEMISTRY STUDIES ON SENSITIVITY AND STABILITY OF AROMATIC NITRO EXPLOSIVES III. TWO ATOM ENERGY AND DELOCALIZATION ENERGY

Xiao Heming Feng Beilei Sun Yong

Abstract

The electronic structure of the nitro derivatives of benzenes and aminobenzenes have been calculated by CNDO/2 and HMO methods in quantum chemistry. For the nitro explosives of the aminobenzenes, as a criterion of identifying their impact sensitivity, the interaction energy E_{CN} calculated with CNDO/2 between the atom C of the benzene ring and the atom N of the nitro group is apposite. For the nitro derivatives of the benzenes, if the non-planar configurations of these molecules are fully considered in HMO computation, the obtained delocalization energy with the energy of the isolated double bond as reference standard could also be used as an alternative identifying criterion of their impact sensitivity.

减 荷 槽

姬云峰

(1985年8月5日收到)

为了防止烟囱在控制爆破拆除时向原设计方向的相反方向倒塌, 本文从力学分析入手, 就如何减小炸药爆炸后对烟囱产生一个很大的向上的作用力问题, 提出了一些解决办法。并首次提出了开挖减荷槽的问题, 得到了理论分析和实验结果都非常满意的效果。可为各类不同高度烟囱、水塔的拆除设计提供参考。