

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2016.11.023

# 苯乙烯的密度泛函研究

何伟平<sup>1</sup>, 黄菊<sup>2</sup>, 王德堂<sup>1,3</sup>, 刘晓静<sup>1</sup>

(1. 徐州工业职业技术学院化学工程技术学院, 徐州 221140; 2. 徐州工程学院化学化工学院, 徐州 221111;  
3. 徐州工业职业技术学院江苏省化工新材料工程技术研发开发中心, 徐州 221140)

**摘要:** 以苯乙烯为研究对象, 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法及不同基组, 进行了分子结构优化。在此基础上, 对其分子轨道、能级、最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)、红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)进行了模拟计算。根据能级和分子轨道计算结果, 主要讨论了苯乙烯的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的特点; 将红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)计算结果与实测值进行了对比, 并对谱图数据进行了简要分析及讨论。

**关键词:** 苯乙烯; 密度泛函(DFT); 前线轨道(FMO); 红外光谱(IR); 核磁共振谱(NMR); 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

**中图分类号:** O561 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)06-1322-07

## Density functional study of styrene

HE Wei-Ping<sup>1</sup>, HUANG Ju<sup>2</sup>, WANG De-Tang<sup>1,3</sup>, LIU Xiao-Jing<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China;  
2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China;  
3. Jiangsu Province Engineering Technology Research and Development Center of New Chemical Materials,  
Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

**Abstract:** The molecule of styrene was investigated with the density functional theory (DFT), and the molecular geometries were optimized by utilizing B3LYP method at different levels of basic sets. Based on the optimized geometries, the molecular orbitals, the energy levels, the highest occupied orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the infrared absorption spectrum (IR) and Raman scattering spectrum (Raman), the nuclear magnetic resonance (NMR), and the ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) have been obtained with the density functional theory (DFT). According to the calculation results of the molecular orbitals and energy levels, the attributes of the highest occupied orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) were mainly discussed. The simulated results of the infrared absorption spectrum (IR) and Raman scattering spectrum (Raman), the nuclear magnetic resonance (NMR), and the ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) were compared with the experimental data, and the spectral data were concisely analyzed and discussed.

**Keywords:** Styrene; Density functional theory (DFT); Frontier molecular orbital (FMO); Infrared absorption spectrum (IR); Nuclear magnetic resonance (NMR); Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis)

收稿日期: 2016-08-16

基金项目: 徐州市科技计划社会发展项目(KC15SH064); 徐州工业职业技术学院科技基金资助项目(XGY201409)

作者简介: 何伟平(1983-), 男, 湖南衡阳人, 硕士, 讲师, 主要研究领域为计算化学、化工安全和环境保护。E-mail: 252927740@qq.com

## 1 引言

苯乙烯是一种重要的合成橡胶和塑料的单体, 主要用于生产苯乙烯系列树脂<sup>[1]</sup>、丁苯橡胶<sup>[2]</sup>、离子交换树脂<sup>[3]</sup>等, 目前工业生产中主要通过乙苯脱氢制得苯乙烯<sup>[4]</sup>. 由于苯乙烯在工业生产中的重要性, 人们对其应用途径和生产工艺进行了广泛研究<sup>[1-8]</sup>, 但是对苯乙烯分子自身的研究则较为少见<sup>[9]</sup>. 鉴于揭示苯乙烯分子的结构及相关性质, 对指导其实际生产和应用具有借鉴意义, 本文利用密度泛函理论对其分子轨道、能级、最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)、红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)进行了理论研究.

## 2 计算方法

兼顾计算效率和精度, 本研究使用密度泛函<sup>[10-11]</sup>和不同基组水平的组合, 能级、分子轨道、最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)<sup>[12]</sup>的计算采用 B3LYP/LanL2DZ//B3LYP/6-31G(d)<sup>[13]</sup>; 红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)

的计算采用 B3LYP/6-31G(d)<sup>[14]</sup>, 并使用高精度的积分格点; 核磁共振谱(NMR)的计算采用 B3LYP/6-311+g(2d, p)<sup>[15]</sup>, 并使用 PCM 溶剂模型, 溶剂为 CDCl<sub>3</sub>; 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)的计算使用含时密度泛函(TD-DFT)<sup>[16-17]</sup>, 采用 B3LYP/6-311G(d, p).

## 3 结果及讨论

### 3.1 几何结构

苯乙烯分子结构如图 1 所示, 各计算方法的几何结构优化结果见表 1. 经振动频率分析, 所得分子结构均无虚频, 即为稳定分子构型.

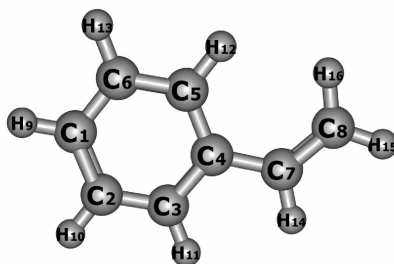


图 1 苯乙烯分子结构

Fig. 1 The molecular structure of styrene

表 1 苯乙烯分子结构的几何构型参数(键长: nm, 键角: °)

Tab. 1 Theoretical geometric data of styrene (bond length: nm, bond angle: °)

Theoretical method	B(C1-C2)	B(C2-C3)	B(C3-C4)	B(C4-C7)	B(C7-C8)	A(C4-C7-C8)	D(C3-C4-C7-C8)
B3LYP/6-31G(d)	0.1395	0.1394	0.1405	0.1472	0.1339	127.688	179.999
B3LYP/6-311+g(2d, p) <sup>a</sup>	0.1391	0.1391	0.1401	0.1471	0.1334	127.563	179.984
B3LYP/6-311G(d, p)	0.1392	0.1392	0.1403	0.1471	0.1335	127.655	179.999

<sup>a</sup>考虑溶剂 CDCl<sub>3</sub>, 使用 PCM 模型.

可见 3 种计算方法获得的构型参数非常一致, 即使在溶剂 CDCl<sub>3</sub> 中, 苯乙烯分子构型亦无明显变化. 故在分子结构改变不敏感的计算任务中, 采用低级别基组优化分子构型是合理的.

### 3.2 能级和分子轨道

本文计算了苯乙烯能量最高的六个占据轨道和能量最低的六个空轨道的能级(见图 2), 其中第 28 号分子轨道为能量最高占据轨道(HOMO), 第 29 号分子轨道为能量最低空轨道(LUMO). 苯乙烯的电子云分布如图 3 所示, 结果显示该分子轨道具有明显的离域特性, 大多数分子轨道的电子云分布在多个原子周围, 而不是局限于某个特定的原子.

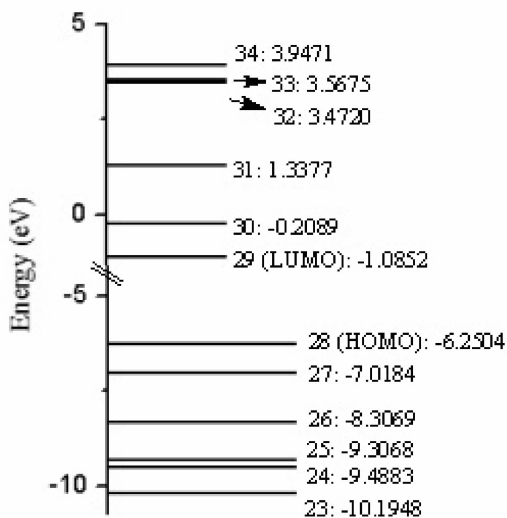


图 2 苯乙烯分子轨道能级图

Fig. 2 Orbital energy levels of styrene

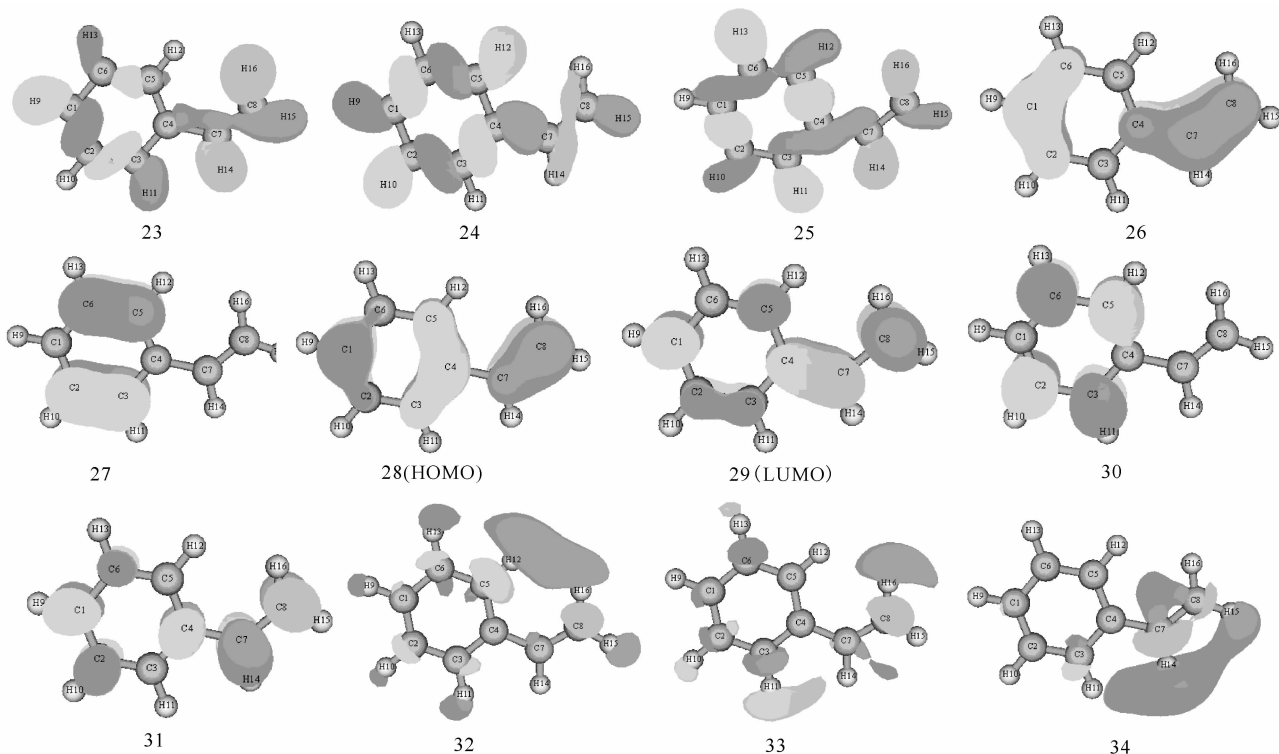


图 3 分子轨道电子云分布图

Fig. 3 Molecular orbital density of styrene

前线分子轨道理论认为, 化学反应在一个反应物的最高占据轨道(HOMO)和另一个反应物的最低空轨道(LUMO)<sup>[18]</sup>能够产生最大重叠的位置及

方向上发生, 其中, 亲核反应物主要以其 HOMO 参与反应. 经计算得苯乙烯分子中各原子对最高占据轨道(HOMO)的贡献<sup>[19]</sup>如表 2 所示.

表 2 苯乙烯分子最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的组成

Tab. 2 Compositions of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
HOMO composition (%)	19.8277	3.5256	8.5526	16.1283	9.4249	1.7099	11.3166	29.0471
LUMO composition (%)	18.4084	5.8897	5.1636	13.5913	13.3868	0.5990	13.6608	29.3003

由表 2 可见, C8 对 HOMO 电子密度的贡献最大(29.0471%), C7 对 HOMO 电子密度的贡献也较大(11.3166%), 故反应时亲电试剂优先对苯乙烯分子 C7=C8 双键  $\pi$  电子云进攻(轨道重叠情况应满足对称性匹配条件), 这与实际的化学反应<sup>[9]</sup>相符. 同时, 最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)的 HOMO-LUMO 能隙值反映了电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力, 能隙值越大, 则说明电子跃迁越不容易. 从图 2 可知苯乙烯的能隙值较大(5.1652 eV), 故苯乙烯基态电子不容易跃迁, 说明苯乙烯分子自身较稳定.

### 3.3 红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)

红外光谱反映了分子的对称性、伸缩振动和转动过程中的物理特性, 拉曼光谱则是分子与光的碰

撞过程中能量交换而产生, 与分子的转动和能级变化密切相关, 它们均是表征分子结构的重要手段. 根据文献[20]的说明, 本文红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)的频率校正因子采用 0.991, 红外光谱(IR)的预测结果和实测结果的对比见图 4, 红外光谱(IR)的预测数据与实测数据对比见表 3.

由图 4 和表 3 可知, 预测结果与实测值较为一致, 两者频率的相关系数达 0.999 (回归模型:  $\text{Frq}_{\text{实测}} = 0.9464 \text{ Frq}_{\text{预测}} + 66.76$ ). 预测结果在  $3173 \text{ cm}^{-1}$  (实测值为  $3055 \text{ cm}^{-1}$ ) 处的强峰为苯环的碳氢伸缩振动吸收峰; 在  $913 \text{ cm}^{-1}$  (实测值为  $909 \text{ cm}^{-1}$ ) 处的强峰为 C7=C8-H 强烈的变形振动吸收峰;  $1699 \text{ cm}^{-1}$  (实测值为  $1660 \text{ cm}^{-1}$ ) 处为苯乙烯的特征吸收峰, 对应碳碳双键(C7=C8)的伸缩振动.

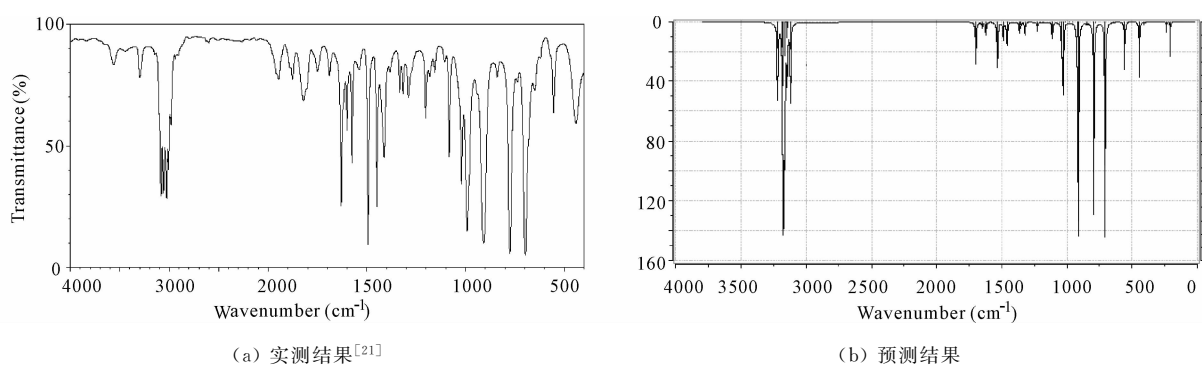


图 4 红外吸收光谱 (IR)

Fig. 4 Infrared absorption spectra of styrene

表 3 红外吸收光谱 (IR) 数据 ( $\text{cm}^{-1}$ )Tab. 3 The frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of infrared absorption spectrum

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
This work	42	206	235	410	445	445	556	629	650	707	783	793	846	913
Ref. [22]	—	213	239	422	436	447	555	620	633	699	775	783	841	909
No.	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
This work	918	955	983	1007	1028	1038	1056	1111	1182	1206	1226	1322	1353	1364
Ref. [22]	—	985	995	1021	1033	1083	1156	1182	1202	1296	1317	1334	1412	1450
No.	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
This work	1459	1488	1533	1621	1648	1699	3120	3143	3147	3154	3164	3173	3181	3219
Ref. [22]	1494	1576	—	1601	1630	1660	2980	3008	3027	3035	3041	3055	3060	3085

苯乙烯拉曼光谱 (Raman) 的预测结果和实测结果的对比如图 5。对比发现, 除  $200 \sim 0 \text{ cm}^{-1}$  段实测谱图不完整外, 预测结果与实测结果的频率位置非常一致。与红外吸收光谱类似, 预测结果在  $3500$

$\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  的耦合强峰为苯环的碳氢伸缩振动; 在  $1699 \text{ cm}^{-1}$  处的强峰为碳碳双键 ( $\text{C7}=\text{C8}$ ) 的伸缩振动; 在  $1648 \text{ cm}^{-1}$  处的强峰为苯环碳碳双键的伸缩振动。

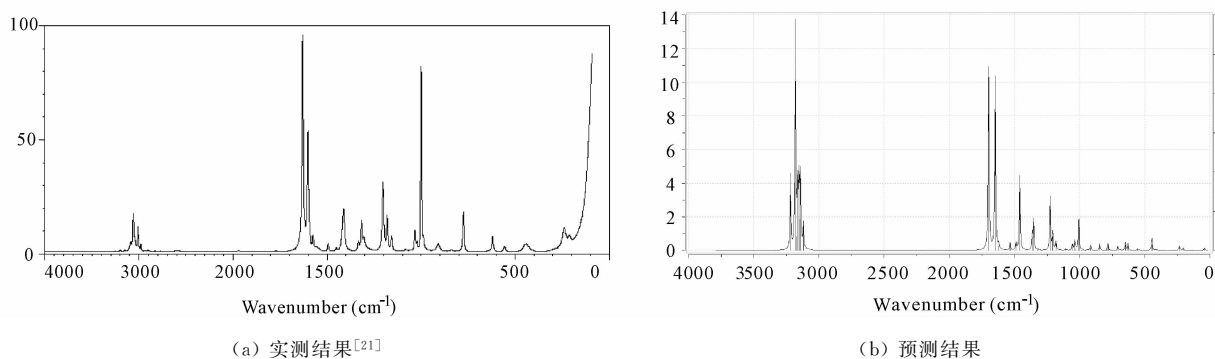


图 5 拉曼散射光谱 (Raman)

Fig. 5 Raman scattering spectra of styrene

### 3.4 核磁共振谱 (NMR)

核磁共振谱  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  能反映化合物的分子结构, 尤其  $^1\text{H-NMR}$  更能反映 H 原子所处的化学环境, 即反映分子的空间构型。本

文核磁共振谱计算以 TMS (四甲基硅烷) 为内标物, 应用规范不变原子轨道 GIAO 法<sup>[23]</sup> 计算核磁共振化学位移  $\delta^1\text{H-NMR}$  和  $\delta^{13}\text{C-NMR}$ , 并与实验值进行比较。

表 4  $\delta^1\text{H-NMR}$  计算值与实验值的比较Tab. 4 Theoretically predicted  $\delta^1\text{H-NMR}$  as comparison with the experimental data

Atoms	12	13, 10, 9	11	14	16	15
This work (ppm)	8.1884	7.6923	7.5818	7.1264	6.2147	5.3673
Ref. [22] <sup>a</sup> (ppm)	7.50~7.10	7.50~7.10	7.50~7.10	6.692	5.737	5.225
Err. (%)	5.37 <sup>b</sup>	3.86	6.49	8.33	2.72	5.37

a. 89.56 MHz, 0.04 mL; 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$ ; b. 实验值采用平均值 7.30 ppm.

表 5  $\delta^{13}\text{C-NMR}$  计算值与实验值的比较Tab. 5 Theoretically predicted  $\delta^{13}\text{C-NMR}$  as comparison with the experimental data

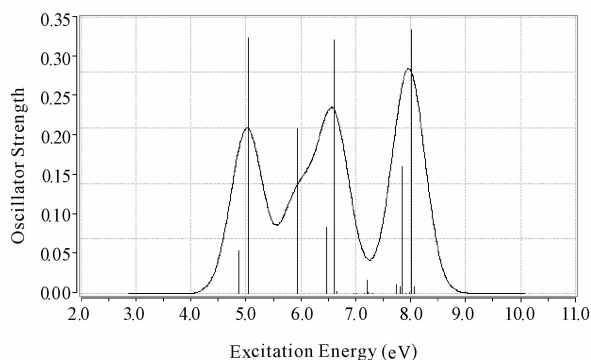
Atoms	7	4	3	2	6	1	5	8
This work (ppm)	144.9271	142.3621	134.8667	133.2167	132.6308	132.5435	126.3063	114.5696
Ref. [22] <sup>a</sup> (ppm)	136.98	137.65	126.24	128.52	128.52	127.78	126.24	113.70
Err. (%)	5.80	3.42	6.83	3.65	3.20	3.73	0.05	0.76

a. 1509 MHz, 20 %  $\text{CDCl}_3$  (体积分数).

计算结果表明,使用 B3LYP 方法计算化学位移,会因低估屏蔽而使计算值偏大,该现象与前人研究的结果<sup>[24]</sup>一致. 从相关系数上看,预测和实测碳谱数据的相关系数为 0.964 (回归模型:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{实测}} = 0.7613 \delta^{13}\text{C}_{\text{预测}} + 27.198$ ), 最大误差为 6.83 %.

### 3.5 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

本文计算紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)及实测结果如图 6 所示. 得到基态到各激发态的垂直跃迁能和振子强度,即电子光谱,其主要吸收峰跃迁波长、振子强度、相应的跃迁方式、跃迁能量分别列于表 6.



(a) 预测结果

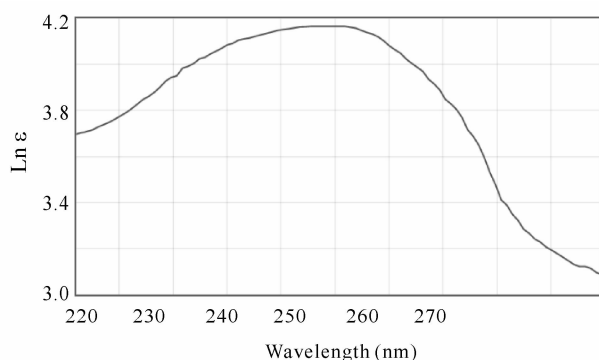
(b) 实测结果<sup>[25]</sup>

图 6 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)

Fig. 6 Ultraviolet-visible spectra of styrene

表 6 苯乙烯的电子光谱

Tab. 6 Electronic spectra of styrene

Excited state	$\lambda$ (nm)	f	Transition nature	Coefficient	Transition energy (eV)
2	245.98	0.3240	27 $\rightarrow$ 29 (LUMO)	-0.26587	5.0404
			27 $\rightarrow$ 30	0.10712	
			28 (HOMO) $\rightarrow$ 29 (LUMO)	0.56222	
			28 (HOMO) $\rightarrow$ 30	0.13505	
5	187.54	0.3211	26 $\rightarrow$ 29 (LUMO)	0.11577	6.6110
			27 $\rightarrow$ 30	0.50982	
			28 (HOMO) $\rightarrow$ 32	0.38829	
19	154.59	0.3351	26 $\rightarrow$ 30	-0.33653	8.0202
			27 $\rightarrow$ 32	0.53446	

实测结果表明,紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)在  $\lambda = 245 \text{ nm}$  附近存在吸收峰,与预测值  $\lambda = 245.98 \text{ nm}$  非常吻合. 苯乙烯的电子吸收光谱可以反映出分子电子跃迁的难易程度和几率大小,从表 6 可知苯乙烯的 3 个吸收峰(245.98, 187.54, 154.59 nm)均位于紫外区.

由于涉及到多个轨道跃迁模式,在  $S_0 \rightarrow S_2$  的跃迁中,即便是 28 号轨道(HOMO)向 29 号轨道(LUMO)贡献率达 63%,但仍不占据绝对主导

地位,不能使用单一的轨道跃迁模式来描述电子跃迁问题. 这里借助自然跃迁轨道(NTO)<sup>[26]</sup>,通过对分子轨道的变换,将单粒子跃迁属性写为每个 NTO 跃迁模式贡献和,则占主导的 NTO 跃迁模式的贡献就可以用于近似解释跃迁属性. 经计算得占据 NTO 最大本征值为 0.5329,对应 28 号 NTO (占据轨道)到 29 号 NTO (空轨道)的跃迁,绘制 NTO 轨道<sup>[27]</sup>如图 7 所示,NTO 轨道成分列于表 7.

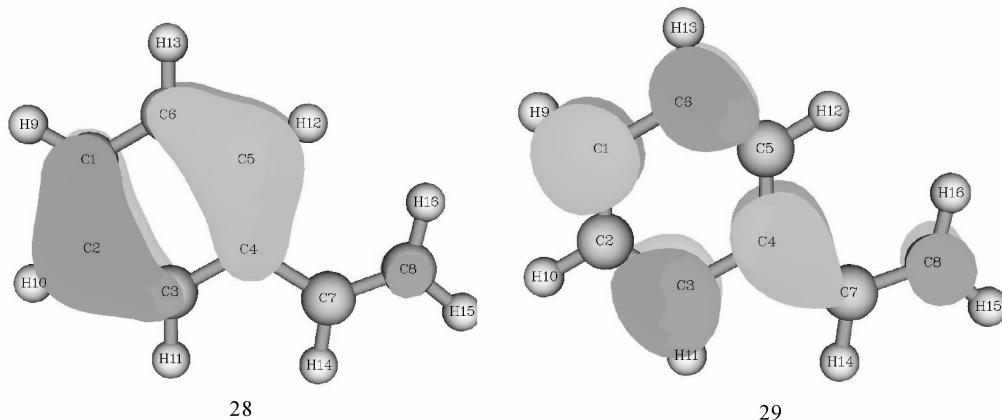


图 7  $S_0 \rightarrow S_2$  的自然跃迁轨道

Fig. 7 Natural transition orbital of  $S_0 \rightarrow S_2$

表 7  $S_0 \rightarrow S_2$  的自然跃迁轨道的组成

Tab. 7 The composition of natural transition orbital of  $S_0 \rightarrow S_2$

atom	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
No. 28 NTO composition (%)	11.0345	26.4702	5.9506	10.0863	30.5752	8.4159	1.6091	3.8198
No. 29 NTO composition (%)	20.3860	5.2702	19.2482	18.8131	4.6983	15.6137	4.2452	7.9325

比较  $S_0 \rightarrow S_2$  的自然跃迁轨道的组成可知,激发态时电子由 C2、C5 向 C1、C3、C4、C6、C7、C8 发生了转移,并总体上表现为由苯环迁移到乙烯基上.

## 4 结 论

利用密度泛函理论对苯乙烯进行了理论计算,得出了苯乙烯的分子轨道、能级、最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)、红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)、核磁共振谱(NMR)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis). 分析结果表明:

(1) 苯乙烯 HOMO 中 C8 贡献率最大,同时 C7 贡献率也较大,双键 C7=C8 是亲核反应的活性中心;另外,苯乙烯的 HOMO-LUMO 能隙值较大,分子处于基态不易被激发.

(2) 苯乙烯的红外光谱(IR)计算值和实测值

两者频率相关系数达 0.999,经线性回归后,预测模型可代替实测数据进行谱图分析;同时,拉曼光谱(Raman)频率的预测结果与实测值也非常吻合.

(3) 采用 B3LYP 方法计算核磁共振谱(NMR)化学位移会因低估屏蔽而使计算值偏大,计算结果存在较大的误差.

(4) 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)的 3 个吸收峰均位于紫外区, $S_0 \rightarrow S_2$  吸收峰的预测结果与实测值一致,应用量子化学方法可以方便地判断电荷转移激发情况.

## 参考文献:

- [1] 陆园, 张晓璐, 蔡智奇, 等. ABS 的耐候老化研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5): 87.
- [2] 张颖, 王浩, 郑蕊, 等. 苯乙烯无规均匀分布的中乙烯基溶聚丁苯橡胶的合成及性能 [J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(4): 268.

- [3] 孙富安, 孙奇, 何明阳, 等. 苯环硝基取代的苯乙烯型强碱阴离子交换树脂的合成及应用 [J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(5): 457.
- [4] 熊丽萍, 李国范, 谭忠隽, 等. 乙苯脱氢制苯乙烯催化剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2015, 44(04): 517.
- [5] Jiang N Z, Burri A, Park S E. Ethylbenzene to styrene over  $ZrO_2$ -based mixed metal oxide catalysts with  $CO_2$  as soft oxidant [J]. Chinese J Catal, 2016, 37(1): 3.
- [6] 赵国庆, 王群龙, 王亚楠, 等. 改性 X 分子筛催化乙苯  $CO_2$  氧化脱氢制取苯乙烯 [J]. 石油学报: 石油加工, 2016, 32(02): 263.
- [7] 郭雅琼, 王晓岚, 毛双, 等. 钼(II)催化苯乙烯与 N-氟代双苯磺酰胺反应机理的研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(6): 855.
- [8] 漆星剑, 陈自然. 含苯乙烯桥侧链三枝分子的二阶非线性光学性质 [J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(5): 712.
- [9] 王志强, 孙文晶, 储伟, 等. 过氧化氢与苯乙烯环氧化的反应机理及溶剂效应 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(02): 322.
- [10] 李双燕, 程新路. HMX 分子构象转变机理的理论研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51(3): 545.
- [11] 罗海银, 曹小玲, 田红, 等. 多环芳烃中苯的形成机理研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2015, 52(2): 363.
- [12] 陈自然, 徐友辉, 何展荣. 磷掺杂石墨烯的结构、光谱及电学性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53(3): 587.
- [13] Sun H, Tian X, Wang J, *et al.* Theoretical studies on molecular and structures of mono-and binuclear chromium carbazole derivatives for optoelectronics [J]. J Phys Chem A, 2011, 115(50): 14495.
- [14] 王光琴, 李宁, 沈京玲. Gaussian 在 THz 光谱模拟中的应用 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2007, 28(3): 27.
- [15] 徐璐, 李宝会, 孙平川. 高分子化学位移的量化计算与固体 NMR 实验研究 [J]. 波谱学杂志, 2010, 27(4): 597.
- [16] 苏俊霖, 陈自然, 漆星剑. 双偶氮萘衍生物分子的电子光谱与三阶非线性光学性质 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2014, 51(3): 558.
- [17] 呼和满都拉. 不对称双席夫碱过渡金属配合物的电子光谱和非线性光学性质的理论研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2015, 32(1): 7.
- [18] 杨振清, 白晓慧, 郑文文, 等. 第一性原理研究掺杂及未掺杂( $TiO_2$ )<sub>3</sub> 团簇的电子性质 [J]. 原子与分子物理学报, 2015, 32(6): 962.
- [19] Lu T, Chen F W. Calculation of molecular orbital composition [J]. Acta Chim. Sinica, 2011, 69(20): 2393.
- [20] Alecu I M, Zheng J, Zhao Y, *et al.* Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries [J]. J Chem Theory Comput, 2010, 6(9): 2872.
- [21] Yamaji T, Saito T, Hayamizu K, *et al.* Spectral database for organic compounds, SDBS [J]. Electronic resource: [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi), 2014.
- [22] Russell D, Johnson III. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Standard Reference Database Number 101, 17b. [DB], September 2015 Release.
- [23] Ditchfield R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism: I. A gauge-invariant LCAO method for NMR chemical shifts [J]. Mol Phys, 1974, 27(4): 789.
- [24] 王民昌, 毕福强, 张皋, 等. DNTF 的核磁表征及理论研究 [J]. 含能材料, 2013, 21(4): 473.
- [25] Rodebush W H, Feldman I. Ultraviolet absorption spectra of organic molecules. III. Mechanical interference of substituent groups with resonance configurations [J]. J Am Chem Soc, 1946, 68(5): 896.
- [26] Martin R L. Natural transition orbitals [J]. J chem phys, 2003, 118(11): 4775.
- [27] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. J Comput Chem, 2012, 33(5): 580.