

• 研究论文 •

## DFT 和热力学研究氢键协同效应及对关联 $^1\text{H}$ NMR 的影响

蓝蓉 李浩然\* 韩世钧

(浙江大学化学系 杭州 310027)

**摘要** 用 DFT 方法在 B3LYP/6-311++G (d,p)水平下研究了甲醇线性和环状分子簇. 对于不同大小的分子簇之间定义了协同因子. 计算得到的协同因子可以验证氢键的强协同效应, 环状分子簇之间的协同效应远远大于线性分子簇. 做为理论验证和比较, 热力学模型分别采用含氢键缔合的格子流体状态方程(LFHB), 以及含氢键协同效应的 LFHB, 关联醇-惰性体系的  $^1\text{H}$ 核磁共振化学位移. 考虑协同效应的关联结果优于原始的 LFHB. 比较量子化学计算的和热力学模型中采用的协同因子, 认为甲醇和乙醇在溶液中更可能大部分以线性缔合形式存在.

**关键词** 氢键协同效应; 密度泛函理论; 含氢键缔合的格子流体理论; 核磁共振

## DFT and Thermodynamic Studies on Hydrogen Bond Cooperativity and Its Effects on the $^1\text{H}$ NMR Correlation

LAN, Rong LI, Hao-Ran\* HAN, Shi-Jun

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** In this paper systematic DFT calculations were carried out to study hydrogen bond cooperativity of linear and cyclic clusters consisting of up to 5 molecules of methanol at B3LYP/6-311++G (d,p) level. A definition has been proposed for cooperative factor for clusters of different size. Calculated cooperative factors are far greater for cyclic clusters than for linear ones. For comparison, LFHB model (the lattice-fluid hydrogen-bonding equation of state model) with or without cooperative effects was used to fit the  $^1\text{H}$  NMR chemical shift data of (methanol or ethanol + inert solvent) mixtures. More satisfactory results were obtained by including the cooperative effects in the thermodynamic model. Comparing the calculated cooperative factors with those used in cooperative LFHB, liquid methanol could be considered to exist mostly as linear clusters.

**Keywords** hydrogen bond cooperativity; density functional theory (DFT); lattice-fluid hydrogen-bonding (LFHB); hydrogen nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR)

氢键无论是在化学化工过程, 还是在与生命相关的生物领域都起着重要的作用<sup>[1]</sup>. 在氢键研究中协同效应是一个重要的概念, 由 Frank 和 Wen<sup>[2]</sup>首次提出. 一般认为它是由于分子上已经形成的氢键对再形成氢键的影响. 协同效应通常用于理论研究和对实验工作的解释<sup>[3]</sup>. 氢键协同效应研究的理论方法主要有量子化学方法<sup>[4,5]</sup>和分子模拟; 实验方法主要是谱学方法, 包括红外

光谱<sup>[6-9]</sup>和核磁共振波谱方法<sup>[10-13]</sup>.

核磁共振波谱(NMR)是研究分子结构和分子间相互作用的一种重要手段. 由于它对分子或原子所处的化学环境非常敏感, 能够直接反映出物质的微观状态, 因此应用日益广泛. 1953年 Gutowsky<sup>[14]</sup>首次提出  $^1\text{H}$  NMR 和热力学性质存在联系, 从此许多热力学理论都被尝试用于关联和预测光谱数据<sup>[7-10,14-17]</sup>. 我们课题组已经成

\* E-mail: lihr@zju.edu.cn; Fax: 86-571-87951895

Received September 27, 2004; revised February 12, 2005; accepted March 22, 2005.

国家自然科学基金(No. 29976035), 浙江省青年人才专项基金(No. RC01051)资助项目.

功运用化学缔合理论<sup>[18,19]</sup>, 简单的局部组成模型<sup>[16,20,21]</sup>和 SAFT 理论<sup>[22,23]</sup>来关联混合物的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移. 但是其中仅有化学缔合理论通过设定二缔体和多缔体的不同平衡常数引进了协同效应. 其处理方法可以是假设多缔体的平衡常数要大于或者小于二缔体的, 前者可认为正协同而后者则可认为是一种负的协同效应.

本文的目的在于运用量子化学密度泛函理论(DFT)计算研究氢键协同作用的正负和大小. 分别比较环状和线性的二缔体、三缔体、多缔体的缔合作用强弱. 然后分别运用含协同效应和单纯氢键的含氢键缔合的格子流体(LFHB)理论来关联含醇混合物体系的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移. 比较引入协同效应对关联结果的影响.

## 1 DFT 计算和结果讨论

我们运用 GAUSSIAN 98<sup>[24]</sup>软件在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平下来分别计算甲醇的线性和环状分子簇. 最大计算到五个甲醇分子.

利用得到的分子簇总能量和不同大小分子簇之间的能量差, 我们定义如下的协同因子,

$$\sigma = \frac{K_{n \rightarrow n+1}}{K_{1 \rightarrow 2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{n \rightarrow n+1} - \Delta G_{1 \rightarrow 2}}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta E_{n \rightarrow n+1} - \Delta E_{1 \rightarrow 2}}{RT}\right) \quad (1)$$

在表 1 中给出了计算的不同大小分子簇能量结果和协同因子. 从  $\Delta E$  的数值可以看出所有的环状分子簇都比同等大小的线性缔合体稳定. 其中环状四缔体和五缔体是最为稳定的. 所有计算所得的协同因子均大于 1, 即说明协同效应对于多缔氢键是增强作用, 为正协同效应. 环状分子簇之间的协同效应高达  $10^6$ . 在线性缔合

分子簇之间也发现了很大的协同效应但是数量级在  $10 \sim 10^2$ . Gupta 等<sup>[17]</sup>对于乙醇分子的二缔和三缔体进行了量子化学 *ab initio* 计算, 同样发现了协同效应, 但是他们并未对环状和更大的分子簇进行研究. 表 1 中是我们的计算结果, 同时与相同基组相同方法下的文献数据进行了比较, 结果吻合得很好.

## 2 理论与关联结果

Veytsman 运用 Levine 和 Perram<sup>[26]</sup>提出的思想, 认为氢键缔合流体的性质依赖于其中氢键的数目和分布情况而不是依赖于各种具体缔合体的分布情况, 给出了对氢键分布的理论处理方法<sup>[27]</sup>. Panayiotou 和 Sanchez<sup>[28]</sup>在这方面也做了很大的贡献, 他们把 Perram-Veytsman 理论引入 Sanchez-Lacombe 状态方程<sup>[29]</sup>, 提出了含氢键缔合的格子流体(LFHB)理论. 用这个理论能够成功地计算缔合流体的热力学性质比如  $H^E$  和  $V^E$ <sup>[30]</sup>. 通过与 Luck<sup>[31]</sup>的 IR 所得的纯醇体系氢键缔合度数据比较, LFHB 理论中的氢键百分数也表现出很好的物理意义. 1993 年, Veytsman<sup>[32]</sup>在他的统计理论中引入协同效应的处理方法. 以后 Panayiotou<sup>[17]</sup>也在 LFHB 中引入了协同效应, 计算得到的纯乙醇氢键缔合度与 Luck 实验值吻合得更好. 我们认为关联和预测光谱数据也能够很好地检验一个热力学理论的可靠性, 故尝试分别用原始的和含协同效应的 LFHB 理论来关联混合物  $^1\text{H}$  NMR 化学位移.

在 LFHB 理论中, 配分函数分为物理作用和化学作用两部分来考虑:  $Q_{\text{chem}}$  和  $Q_{\text{phy}}$  物理作用部分从 Sanchez-Lacombe 的格子流体理论得到<sup>[29]</sup>. 化学部分则采用 Perram-Veytsman 理论, 通过计算氢键在体系中的数目和分布情况统计而得. 含协同和不含协同的 LFHB

**表 1** B3LYP/6-311++G (d,p)水平下的计算结果 <sup>a</sup>[分子簇总能量  $E$  (a.u.), 缔合能  $\Delta E$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 缔合能中的协同能量贡献  $\Delta\Delta E$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 协同因子  $K_{n+1-n}/K_{2-1}$ , 分子簇中的平均氢键能  $\Delta E_{\text{HB}}$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**Table 1** Computational results at B3LYP/6-311++G (d,p) level ( $E$ , molecular energies (in a.u.)  $\Delta E$  (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta\Delta E$  (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) cooperative energies contributions to the clusterization energy in clusters,  $K_{n+1-n}/K_{2-1}$  cooperative factors,  $\Delta E_{\text{HB}}$  (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) average bonding energy of each H-bond, as computed from total energies (in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

B3LYP/6-311++G**	$E$ (a.u.)	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta\Delta E_{n+1-n}$	$K_{n+1-n}/K_{2-1}$	$\Delta E_{\text{HB}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	偶极矩	$E$ (ref. 25)
$(\text{CH}_3\text{OH})_1^a$	-115.76500					1.8877	-115.76500
$[\text{CH}_3\text{OH}]_2^b$	-231.53928	-24.46	-24.46	1	-24.46	3.1453	-231.53928
$(\text{CH}_3\text{OH})_3^a$	-347.32227	-71.88	-47.42	10535	-23.96	0.8383	-347.32226
$[\text{CH}_3\text{OH}]_3^b$	-347.31731	-58.80	-34.34	54	-29.40	2.6548	-347.31731
$(\text{CH}_3\text{OH})_4^a$	-463.10834	-127.41	-55.53	277671	-31.87	0.0292	
$[\text{CH}_3\text{OH}]_4^b$	-463.09601	-94.89	-36.09	109	-31.63	1.8051	
$(\text{CH}_3\text{OH})_5^a$	-578.88906	-168.84	-41.43	937	-33.77	0.7013	

<sup>a</sup> ( $\cdot$ )<sub>n</sub> stand for  $n$ -mer cyclic clusters and <sup>b</sup> [ $\cdot$ ]<sub>n</sub> stand for  $n$ -mer linear clusters.

EOS 表示式是相同的, 如下

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}(1 - \frac{1}{\tilde{r}})] = 0 \quad (2)$$

其中的不同在于对平均分子长度  $\tilde{r}$  的计算表示不同, 它与氢键缔合度  $x_{hb}$  直接相关:

$$\frac{1}{\tilde{r}} = \frac{1}{r} - v_{11} = \frac{1 - x_{hb}}{r}$$

对于原始的 LFHB 理论<sup>[28]</sup>, 氢键缔合度计算如下,

$$\frac{v_{11}}{v_{10}v_{11}} = \exp\left(-\frac{G_{11}}{RT}\right) \quad (3)$$

当引入协同效应之后, 体系中的氢键被分为两类: 二缔氢键(d)和多缔氢键(p)<sup>[17]</sup>. 它们通过如下的方程组来计算,

$$\frac{v_{11} - v_d}{(1/r - v_{11} - v_d)v_{11}} = \tilde{\rho} \exp\left(-\frac{G_p}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\frac{v_d}{(1/r - v_{11} - v_d)(v_{11} - v_d)} = \exp\left(-\frac{G_p - G_d}{RT}\right) = \sigma \quad (5)$$

其中  $v_d$  和  $v_{11}$  分别代表体系中二缔氢键和总的氢键比率.  $\sigma$  代表二缔氢键和多缔氢键协同效应的强弱, 其倒数的意义与我们前面量子化学计算定义的协同因子相同. 在此我们采用 Gupta 提出的数值 0.1, 即认为多缔氢键比二缔氢键强 10 倍, 协同因子为 10.  $G_{11}$  和  $G_p$  通过下式得到,

$$G^0 = E^0 + PV^0 - TS^0 \quad (6)$$

其中  $E_{11}^0 = -25.1$  kJ/mol,  $S_{11}^0 = -26.5$  J/(mol·K),  $V_{11}^0 = -5.6$  cm<sup>3</sup>/mol<sup>[28]</sup>. 方程中的其它参数都通过拟合饱和密

度和蒸汽压而得<sup>[17]</sup>.

由于质子交换速度远快于核磁共振的观测时间尺度, Gutowsky's<sup>[14]</sup>认为 <sup>1</sup>H NMR 表观化学位移是体系中各种缔合形式质子的化学位移线性加权平均. 采用他的假设, 我们可以利用 LFHB 理论计算得到的氢键缔合度来拟合混合物化学位移. 我们认为体系中的质子化学位移分为两种: 氢键缔合羟基质子化学位移  $\delta_{hb}$  和自由羟基质子化学位移  $\delta_f$ . 于是表观化学位移可以表示为<sup>[33]</sup>,

$$\delta_{obs} = x_f \delta_f + x_{hb} \delta_{hb} = (1 - x_{hb}) \delta_f + x_{hb} \delta_{hb} \quad (7)$$

$\delta_f$  和  $\delta_{hb}$  通过如下的目标函数关联实验数据而得,

$$O.F. = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (\delta_{cal} - \delta_{obs})^2} \quad (8)$$

关联结果见表 2. 其中的  $\delta_f$  和  $\delta_{hb}$  分别为自由羟基和氢键缔合羟基的化学位移,  $\Delta\delta$  为关联的均方差,  $\Delta\delta\%$  为相对均方差.

### 3 结果讨论与结论

因为含协同效应的 LFHB 理论首次被用于关联 <sup>1</sup>H NMR, 我们以甲醇+正己烷体系为例, 给出它所计算的氢键缔合度和同样含正协同效应的化学缔合理论模型所计算氢键缔合度的比较. 正协同的化学缔合理论模型采用无限线性缔合模型(CLAM)的思想, 设定二缔和多缔体不同的平衡常数, 通过拟合 <sup>1</sup>H NMR 数据来计算氢键缔合度, 推导详见文献[19]. 在图 1 中可见, 两者吻合得很好, 而原始的 LFHB 则表现了相同的趋势, 但数值差距比较大. 这说明在醇的缔合当中二缔和多缔体的缔合强度不同, 多缔具有协同效应是合理的假设.

表 2 醇+惰性体系 <sup>1</sup>H NMR 关联结果

Table 2 Correlated results for <sup>1</sup>H NMR of alcohol+inert solvent

System	T/K	By LFHB				By cooperative LFHB				Ref.
		$\delta_f$	$\delta_{hb}$	$\Delta\delta$	$\Delta\delta\%$	$\delta_f$	$\delta_{hb}$	$\Delta\delta$	$\Delta\delta\%$	
methanol+hexane	298.2	-1.44	5.62	0.19	4.99	-5.96	4.92	0.08	2.12	34
methanol+hexane	308.2	-0.39	5.52	0.27	7.85	-2.47	4.90	0.07	1.95	34
methanol+hexane	318.2	-0.29	5.37	0.17	3.97	-3.54	5.17	0.12	3.32	34
methanol+hexane	328.2	1.91	5.13	0.16	3.76	0.75	4.77	0.07	1.62	34
methanol+cyclohexane	324.2	0.26	5.30	0.08	2.11	-0.84	4.57	0.08	1.92	15
methanol+cyclohexane	331.2	0.64	5.26	0.10	2.84	-1.06	4.64	0.08	1.78	15
methanol+cyclohexane	337.2	0.38	5.32	0.11	3.32	-0.73	4.49	0.09	2.40	15
methanol+heptane	328.2	-0.59	5.34	0.12	2.66	-0.95	4.81	0.06	1.46	15
methanol+heptane	333.2	-0.94	5.46	0.13	3.08	-9.18	4.78	0.07	1.74	15
methanol+heptane	337.2	-1.13	5.41	0.15	3.56	-8.65	4.74	0.10	2.91	15
ethanol+hexane	298.2	0.53	5.88	0.15	4.06	1.46	5.17	0.12	3.31	9
ethanol+cyclohexane	296.2	1.03	5.76	0.17	4.61	0.05	5.14	0.11	2.78	35

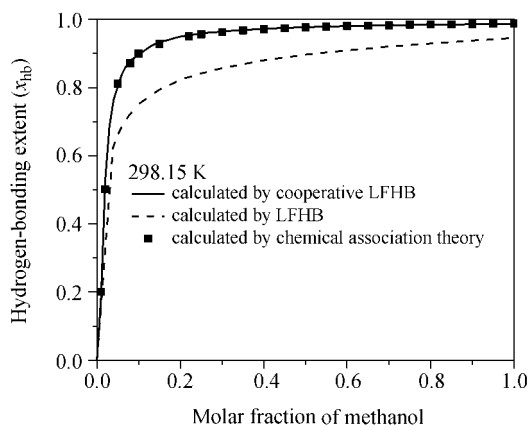


图 1 LFHB, 含协同效应的 LFHB 以及正协同化学缔合理论模型计算的甲醇+正己烷体系氢键缔合度比较

Figure 1 Comparison for the calculated hydrogen-bonding extents for methanol+hexane system from LFHB, cooperative LFHB and chemical association theory (CAT)

在图 2 中给出(甲醇+正己烷)体系在不同温度下的关联结果. 采用协同效应后明显提高了关联精度, 但是当温度升高时, 这种提高就不那么显著. 这应该与提高温度后无论是氢键还是氢键协同效应都有所减弱有关. 由图 1 图 2 并结合表 2 中的数据以及量子化学 DFT 计算的结果, 我们认为含氢键协同效应的 LFHB 理论更好地反映了含协同的强氢键缔合溶液内部分子结构, 因此在关联与溶液微观结构密切相关的光谱数据时表现出明显优势.

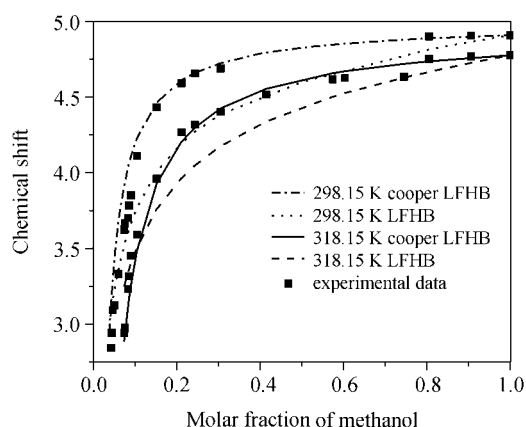


图 2 甲醇+正己烷体系关联结果与实验数据比较

Figure 2 Correlated chemical shifts of methanol+hexane by LFHB and cooperative LFHB compared with experimental data

最后基于对协同因子数量级的分析, 我们的结论是在溶液中醇应该以线性缔合为主. 这不仅符合无限线性化学缔合模型, 也符合前人对于液态醇的分子模拟结果<sup>[36-42]</sup>.

## References

- Brutschy, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3891.
- Frank, H. S.; Wen, W. Y. *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, *24*, 133.
- Shivaglal, M. C.; Singh, S. *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *36*, 105.
- Masella, M.; Gresh, N.; Flament, J. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2745.
- Masella, M.; Flament, J. P. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7141.
- Kleeberg, H.; Klein, D.; Luck, W. A. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3200.
- Gupta, Ram B.; Brinkley, Ray L. *AIChE J.* **1998**, *44*(1), 207.
- Maes, G.; Smets, J. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1818.
- Xu, Z.; Li, H. R.; Wang, C. M.; Wu, T.; Han, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*(4-6), 405.
- Karachewski, A. M.; Mcniel, M. M.; Eckert, C. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 315.
- Lei, Y.; Li, H. R.; Zhang, R.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(28), 10131.
- Zhang, R.; Li, H. R.; Lei, Y.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(33), 12596.
- Lei, Y.; Li, H. R.; Pan, H. H.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1574.
- Gutowsky, H. S.; Saika, A. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1688.
- Karachewski, A. M.; Howell, W. J.; Eckert, C. A. *AIChE J.* **1991**, *37*, 65.
- Deng, D. S.; Li, H. R.; Yao, J.; Han, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 125.
- Muthukumar, P.; Brinkley, Ray L.; Gupta, Ram B. *AIChE J.* **2002**, *48*(2), 386.
- Lei, Y.; Li, H. R.; Zhu, L. H.; Han, S. J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*(10), 1747 (in Chinese).  
(雷毅, 李浩然, 朱龙华, 韩世钧, 化学学报, **2002**, *60*, 1747.)
- Zhang, R.; Li, H. R.; Lei, Y.; Han, S. J. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(7), 667 (in Chinese).  
(张荣, 李浩然, 雷毅, 韩世钧, 化学学报, **2004**, *62*(7), 667.)
- Deng, D. S.; Li, H. R.; Liu, D. X.; Han, S. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, *18*(7), 657 (in Chinese).  
(邓东顺, 李浩然, 刘迪霞, 韩世钧, 物理化学学报 **2002**, *18*(7), 657.)
- Xu, Y. J.; Li, H. R.; Wang, C. M.; Ma, L.; Han, S. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*(2), 408.
- Xu, B.; Li, H. R.; Wang, C. M.; Han, S. J. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2003**, *19*(11), 1059 (in Chinese).  
(许波, 李浩然, 王从敏, 韩世钧, 物理化学学报 **2003**, *19*(11), 1059.)
- Xu, B.; Li, H. R.; Wang, C. M.; Xu, Y. J.; Han, S. J. *Chin. J. Chem. Eng.* **2005**, *13*(2), 280.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.;

- Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- 25 Mandado, M.; Grana, A. M.; Mosquera, R. A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 22.
- 26 Levine, S.; Perram, J. W. In *Hydrogen Bonded Solvent Systems*, Eds.: Covington, A. K.; Jones, P., Taylor and Francis, London, **1968**.
- 27 Veytsman, B. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8499.
- 28 Panayiotou, C.; Sanchez, I. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10090.
- 29 Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2352.
- 30 Panayiotou, C. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2960.
- 31 Luck, W. A. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 28.
- 32 Veytsman, B. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7144.
- 33 Hindman, J. C. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4582.
- 34 Martinez, S. *Spectrochim. Acta* **1986**, *42A(9)*, 1047.
- 35 Liu, A.; Kohler, F.; Karrer, L.; Guabe, J.; Spellucci, P. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1441.
- 36 Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 341.
- 37 Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1276.
- 38 Palinkas, G.; Hawlicka, E.; Heinzinger, K. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4334.
- 39 Haughney, M.; Ferrario, M.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4934.
- 40 Matsumoto, M.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1981.
- 41 Alonso, J.; Bermejo, F. J.; Garcia-Hernandez, M.; Martinez, J. L.; Howells, W. S. *J. Mol. Struct.* **1991**, *250*, 147.
- 42 Svishchev, I. M.; Kusalik, P. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5165.

(A0409271 LU, Y. J.; DONG, H. Z.)