

硝酸甲酯分子间相互作用的 DFT 和 *ab initio* 比较谭金芝 肖鹤鸣 贡雪东 李金山¹(南京理工大学化学系, 南京 210094; ¹ 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要 用密度泛函理论(DFT)和从头算(*ab initio*)方法, 分别在 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 水平上求得硝酸甲酯三种二聚体的全优化几何构型和电子结构, 并用 6-311G** 和 6-311++G** 基组进行总能量计算. 对 HF/6-31G* 计算结果进行 MP4SDTQ 电子相关校正. 在各基组下均进行基组叠加误差(BSSE)和零点能(ZPE)校正求得结合能. 对 6-31G* 优化构型作振动分析并基于统计热力学求得 200 ~ 600 K 温度下单体和二聚体的热力学性质. 详细比较两种方法的相应计算结果, 发现 DFT 求得的分子间距离较短, 分子内键长较长, 所得结合能均小于相应 *ab initio* 计算值.

关键词: 硝酸甲酯二聚体, 分子间相互作用, 密度泛函理论(DFT), 从头算(*ab initio*), 热力学性质

中图分类号: O641.121

硝酸酯类化合物在国防和医学等方面用途广泛. 硝酸甲酯是最简单最典型的具有爆炸性质的化合物. 以前对硝酸甲酯的研究主要集中于它的单体的几何构型^[1-4]、振动频率^[4-7]、生成热^[8-9]、热解^[10-11]和水解机理^[12-14]等. 研究表明, DFT 方法用于计算硝酸甲酯单体能得到较好的结果^[4], 但其分子间相互作用研究是否适用尚不清楚. 通常把 DFT 只用于非色散体系分子间相互作用的研究^[15-17], 而认为 DFT 计算色散体系有局限性^[17]. 由于高能体系的物理、化学和爆炸性质与分子的聚集态有关, 故研究此类化合物的分子间相互作用有重要理论和实际意义. 我们已把计算分子间相互作用的量子化学方法率先较系统地用于高能体系^[18-24]. 本文对硝酸甲酯及其二聚体进行了较高水平的 DFT 和 *ab initio* 计算研究, 细致比较了二种方法所得的全优化几何构型、电子结构、结合能以及从单体形成二聚体的热力学性质的变化, 不仅提供了 (CH₃ONO₂)₂ 和分子间相互作用的基础数据, 而且也计算对计算方法的选择有所启迪.

1 计算方法

在 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 水平上, 先分别对 CH₃ONO₂ 单体分子进行几何构型全优化. 然后在相同计算水平上, 对 Chem3D 软件组建的 (CH₃ONO₂)₂ 势能面上的可能构型用 Berny 方法^[25]进行优化, 得到二聚体的全优化构型. 最后, 对优化构型进行振动分析、自然原子轨道分析^[26]和热力学函数计算. 所得稳定构型均无虚频, 表明它们都对各自势能面上极小点.

分子间相互作用能为自洽场(SCF)相互作用能 [$\Delta E(\text{SCF})$] 和电子相关相互作用能 [ΔE^{COR}] 之和. 对于 *ab initio* 计算, 若相关相互作用能由 MP (Møller-Plesset) 微扰法^[27]计算, 则所得分子间相互作用能为^[28]

$$\Delta E(\text{MP}) = \Delta E(\text{HF}) + \Delta E^{\text{MP}} \quad (1)$$

式中 $\Delta E(\text{HF})$ 为 HF 水平的相互作用能, ΔE^{MP} 为 MP 法计算的电子相关相互作用能. 通常定义结合能为相互作用能的负值.

基组叠加误差(BSSE)的存在使求得的相互作用能过大. 本文用 Boys 和 Bernardi^[29]提出的均衡校正法(CP)进行校正. 经 BSSE 校正后的相互作用能为

$$\Delta E_c(\text{MP}) = \Delta E_c(\text{HF}) + \Delta E_c^{\text{MP}} \quad (2)$$

式中 $\Delta E_c(\text{HF})$ 和 ΔE_c^{MP} 分别为经 BSSE 校正的 HF 相互作用能和 MP 法计算相关相互作用能。

对于 DFT 计算, 分子间相互作用能 ΔE 为混合体系的总能量减去混合前各组分的总能量和, 同时对于 ΔE 也进行 BSSE 校正求得 ΔE_c 。

对 DFT 和 *ab initio* 两种方法均进行了零点能校正 (ZPEC)。

全部计算均采用 Gaussian 98^[30] 程序在 Pentium III 微机上完成, 收敛精度取程序内定值。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 优化构型示于图 1。其中 I、II、III 和 IV 为 B3LYP 结果, I'、II'、III' 和 IV' 为 HF 结果, 它们的全优化几何参数列于表 1。由表 1 可见, I 与 I'、II 与 II'、III 与 III'、IV 与 IV' 分别具有相似构型。对 B3LYP

优化键长, 与孤立分子 I 相比, II、III 和 IV 的 r_{2-1} (即 C-O 键) 分别增长 0.4、0.3 和 0.3 pm, 而 r_{3-2} (即 O-N 键) 分别缩短 0.8、1.1 和 1.2 pm, 其它键长变化甚微。对 HF 优化键长, 与孤立分子 I' 相比, II'、III' 和 IV' 的 r_{2-1} , 分别增大 0.5、0.3 和 0.3 pm, 而 r_{3-2} 分别缩短 0.5、0.6 和 0.6 pm, 其它键长几乎无变化。由于在多数含硝基炸药分子中, X-NO₂ (X=N、C 和 O) 键通常被认为是热解和起爆的引发键^[31], 故 O-N 键缩短表明分子间的相互作用使该键和该物质钝化。与孤立分子的键角相比, 两种方法优化所得二聚体的键角和二面角变化值均在 3.0° 以内, 表明 CH_3ONO_2 双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。此外, B3LYP 优化单体所得几何参数更接近于实验值, 其键长均比 HF 优化的键长要长。参见图 1, 构型 II、III 和 IV 的最短分子间距分别为 0.2768、0.2644 和 0.2583 nm, 而构型 II'、III' 和 IV' 的相应值分别为 0.2899、0.2835 和 0.2810 nm, 即 B3LYP 优化分子间距均小于

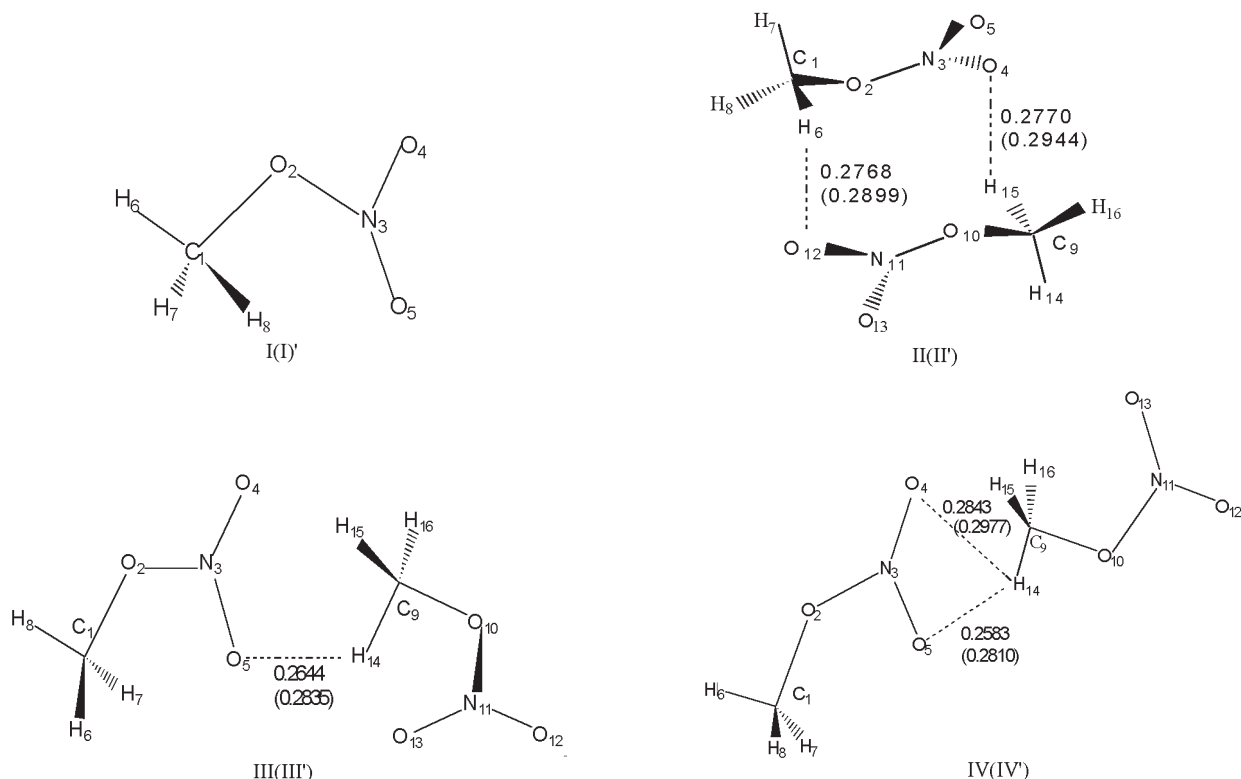


图 1 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的原子编号以及 B3LYP/6-31G* 优化构型示意图

Fig. 1 Atomic numbering and B3LYP/6-31G* optimized configurations of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$

Data in parentheses are the shortest intermolecular distances calculated by HF/6-31G* method; unit: nm

表 1 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 部分全优化几何参数Table 1 The optimized geometrical parameters of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ at the B3LYP/6-31G* and HF/6-31G* levels

		B3LYP/6-31G*				HF/6-31G*			
		I	II	III	IV	I'	II'	III'	IV'
r/nm	2-1	0.143 8	0.144 2	0.144 1	0.144 1	0.142 8	0.143 3	0.143 1	0.143 1
	3-2	0.141 7	0.140 9	0.140 6	0.140 5	0.133 1	0.132 6	0.132 5	0.132 5
	4-3	0.120 6	0.121 1	0.120 9	0.120 9	0.117 7	0.118 2	0.118 0	0.117 9
	5-3	0.121 5	0.121 3	0.121 6	0.121 7	0.118 7	0.118 4	0.118 7	0.118 7
	6-1	0.109 2	0.109 1	0.109 2	0.109 1	0.107 8	0.107 6	0.107 8	0.107 7
	10-9		0.144 2	0.144 1	0.144 0		0.143 3	0.143 3	0.143 2
	11-10		0.140 9	0.141 0	0.141 1		0.132 6	0.132 7	0.132 7
	12-11		0.121 1	0.120 8	0.120 8		0.118 2	0.117 9	0.117 9
	13-11		0.121 3	0.121 6	0.121 6		0.118 4	0.118 7	0.118 7
	14-9		0.109 2	0.109 1	0.109 0		0.107 8	0.107 6	0.107 6
$\theta/(\circ)$	3-2-1	113.22	113.31	113.41	113.45	115.78	115.87	115.87	115.91
	4-3-2	112.70	112.77	112.89	112.99	113.91	113.91	114.05	114.09
	5-3-2	117.42	117.77	117.65	117.61	117.89	118.28	118.18	118.16
	6-1-2	111.10	110.63	110.96	103.01	110.50	110.17	110.37	103.14
	11-10-9		113.31	113.38	113.51		115.89	115.94	116.01
	12-11-10		112.77	112.85	112.82		113.91	114.02	114.00
	13-11-10		117.77	117.60	117.59		118.28	118.09	118.09
	14-9-10		110.76	111.36	103.57		110.10	110.59	103.49
	13-11-10-9								
$\varphi/(\circ)$	4-3-2-1	180.00	178.24	-179.69	179.97	180.00	177.94	-179.63	179.95
	5-3-2-1	0.00	-2.16	0.35	0.03	359.99	-2.36	0.40	0.05
	6-1-2-3	-61.43	-61.61	-61.70	-61.47	298.67	-60.44	-61.54	-61.34
	12-11-10-9		-178.24	179.69	179.99		-177.69	179.69	180.00
	13-11-10-9		2.16	-0.36	-0.01		2.59	-0.35	-0.01
	14-9-10-11		-61.77	-61.63	-61.37		-62.26	-61.50	-61.14

HF 相应结果。总之, DFT-B3LYP 和 *ab initio*-HF 优化 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的构型大体上相近, 但 DFT 求得的分子内键长较长——这在先前早已公认, 至于 DFT 计算分子间距离反而较短, 过去未见报导, 而在其它体系研究中我们也已发现。这显然均应归因于 DFT 比 HF 更多地考虑了电子相关作用。

2.2 电荷分布与转移

将两种方法计算 CH_3ONO_2 及其二聚体的自然原子电荷分析结果列于表 2。为便于叙述, 将编号小的子体系定义为子体系 1。由表 2 和图 1 可见, 对于 B3LYP 计算结果, 与单体 I 相比, 构型 II 的 O(4) 和 O(12) 分别得到 0.026 和 0.026 e 电荷, 而 O(5)、O(13)、H(6) 和 H(15) 则分别失去 0.008、0.008、0.010 和 0.010 e 电荷, 这表明分子间相互作用使 $-\text{NO}_2$ 的一个 O 电荷增大, 而另一个 O 电荷减少, 使两分子靠近区域电荷密度增大。由于

H(6) - O(12) 和 O(4) - H(15) 距离相近, 电荷传递相互抵消, 故二子体系净电荷转移数为零。与单体 I 相比, 构型 III 中 O(4) 得到 0.013 e, O(2) 和 N(3) 分别失去 0.011 和 0.004 e, 子体系 1 的 H 上正电荷也有所增加, 电荷传递的净效果是子体系 1 带有 0.008 e 电荷。与单体 I 相比, 构型 IV 中 O(4) 得到 0.008 e, O(2) 失去 0.012 e, 电荷传递的净效果使子体系 1 带有 0.009 e 电荷。由此可见, 当两个子体系相互作用时, $-\text{NO}_2$ 上 O 的电荷变化最为显著。

与 HF 所得的结果相比发现: 与单体 I' 相比, 构型 II' 二子体系间的净电荷转移数为零; 构型 III' 中子体系 1 带有 0.004 e 电荷; 构型 IV' 中子体系 1 带有 0.004 e 电荷。总之, 尽管 HF 和 B3LYP 计算原子电荷绝对数值有所不同, 但给出了较一致的电荷转移结果。

2.3 总能量和相互作用能

表 3 和表 4 分别列出 DFT 和 *ab initio* 在不同

表 2 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 计算自然原子电荷 (e)Table 2 Atomic charges (e) of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ at the B3LYP/6-31G* and HF/6-31G* levels

Atom	B3LYP/6-31G*				HF/6-31G*			
	I	II	III	IV	I'	II'	III'	IV'
C(1)	-0.339	-0.339	-0.339	-0.339	-0.249	-0.248	-0.249	-0.249
O(2)	-0.391	-0.390	-0.380	-0.379	-0.438	-0.439	-0.432	-0.431
N(3)	0.737	0.743	0.741	0.740	0.931	0.937	0.935	0.934
O(4)	-0.330	-0.356	-0.343	-0.338	-0.423	-0.452	-0.438	-0.434
O(5)	-0.368	-0.360	-0.372	-0.376	-0.472	-0.460	-0.472	-0.475
H(6)	0.226	0.236	0.229	0.243	0.214	0.224	0.216	0.227
H(7)	0.226	0.224	0.230	0.229	0.214	0.210	0.217	0.216
H(8)	0.239	0.243	0.242	0.229	0.223	0.228	0.227	0.216
C(9)		-0.339	-0.341	-0.340		-0.247	-0.248	-0.248
O(10)		-0.390	-0.389	-0.389		-0.439	-0.440	-0.440
N(11)		0.743	0.737	0.737		0.936	0.932	0.932
O(12)		-0.356	-0.339	-0.339		-0.452	-0.432	-0.432
O(13)		-0.360	-0.373	-0.371		-0.460	-0.475	-0.474
H(14)		0.224	0.231	0.244		0.210	0.220	0.231
H(15)		0.236	0.227	0.225		0.223	0.215	0.214
H(16)		0.243	0.238	0.225		0.229	0.224	0.214

水平下计算的 CH_3ONO_2 及其二聚体的总能量和分子间相互作用能。对比表 3 和表 4 可见, DFT-B3LYP 的各水平计算的总能量均低于 *ab initio* 计算的相应结果。对彼此对应的构型: II 与 II'、III 与 III' 以及 IV 与 IV', B3LYP/6-31G* 计算的 ΔE (-16.40 、 -11.39 和 $-11.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与 HF/6-31G* 计算的 $\Delta E(\text{HF})$ 相应值 (-16.99 、 -11.62 和 $-11.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相接近, 但 B3LYP/6-31G* 计算 ΔE_c 均较小。以构型 II 为例, 经 BSSE 校正,

B3LYP/6-31G* 计算的结合能从 $16.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降为 $5.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于 B3LYP 计算的 BSSE 值比 *ab initio* 相应值更大, 使得 B3LYP 计算结合能均小于 *ab initio* 计算的相应值。经 BSSE 校正和 ZPE 校正, 构型 II 的 B3LYP/6-31G* 计算结合能最大 ($3.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G* 的计算值为 $11.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

为考察 6-31* 基组的适用性, 分别对 B3LYP/6-31G* 和 HF/6-31G* 的优化构型进行 6-311G** 和

表 3 不同水平的 DFT-B3LYP 计算总能量和相互作用能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 3 Total energies and interaction energies at different DFT-B3LYP levels ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Basis sets		I	II	III	IV
6-31G*	E	-840 657.38	-1 681 331.16	-1 681 326.15	-1 681 326.09
	ZPEC		2.61	1.90	1.71
	ΔE		-16.40	-11.39	-11.33
	ΔE_c		-5.98	-4.82	-4.74
	ΔE_c^{ZPEC}		-3.31	-2.91	-3.03
6-311G**//6-31G*	E	-840 901.73	-1 681 820.34	-1 681 814.36	-1 681 814.27
	ΔE		-16.88	-10.90	-10.81
	ΔE_c		-6.32	-4.37	-4.57
	ΔE_c^{ZPEC}		-3.71	-2.47	-2.86
6-311+ +G**//6-31G*	E	-840 928.67	-1 681 870.35	-1 681 864.02	-1 681 863.44
	ΔE		-13.01	-6.68	-6.10
	ΔE_c		-7.78	-4.83	-4.68
	ΔE_c^{ZPEC}		-4.47	-2.93	-2.97

表 4 不同水平的 *ab initio* 计算总能量和相互作用能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 4 Total energies and interaction energies at different levels of *ab initio* method ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Basis sets		I'	II'	III'	IV'
6-31G*	$E(\text{HF})$	-836 152.34	-1 672 321.67	-1 672 316.29	-1 672 316.00
	$E(\text{MP2})$	-838 355.50	-1 676 737.08	-1 676 725.76	-1 676 725.47
	$E(\text{MP4SDTQ})$	-838 480.08	-1 676 986.16	-1 676 975.18	-1 676 974.92
	ZPEC		2.54	1.45	1.39
	$\Delta E(\text{HF})$		-16.99	-11.62	-11.33
	$\Delta E(\text{MP2})$		-26.08	-14.75	-14.46
	$\Delta E(\text{MP4SDTQ})$		-26.00	-15.02	-14.76
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{HF})$		-10.36	-7.98	-7.69
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP2}}$		-4.42	0.07	0.07
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{MP2})$		-14.78	-7.91	-7.62
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$		-12.24	-6.46	-6.23
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP4SDTQ}}$		-4.15	0.01	-0.01
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{MP4SDTQ})$		-14.51	-7.97	-7.70
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}(\text{MP4SDTQ})$		-11.97	-6.52	-6.31
6-311G**//6-31G*	$E(\text{MP2})$	-838 810.48	-1 677 647.68	-1 677 635.49	-1 677 635.05
	$\Delta E(\text{MP2})$		-26.72	-14.53	-14.09
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{MP2})$		-14.13	-7.26	-6.95
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$		-11.59	-5.81	-5.56
6-311++G**//6-31G*	$E(\text{MP2})$	-838 852.07	-1 677 735.13	-1 677 716.76	-1 677 715.72
	$\Delta E(\text{MP2})$		-30.99	-12.61	-11.58
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{MP2})$		-17.37	-8.07	-7.69
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$		-14.83	-6.62	-6.24

6-311++G**单点能量计算,并经 BSSE 和 ZPE 校正求得结合能.由表 3 可见,以构型 II 为例,经 BSSE 和 ZPE 校正,该二大基组下计算的结合能 $\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}$ 分别为 3.71 和 4.47 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这与 B3LYP/6-31G* 计算值(3.31 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)相比差值并不大,说明以 6-31G* 基组计算结合能比较经济、合适.比较二种方法的结果可见,最稳定构型 II 的三种基组计算结合能均较 III 和 IV 的相应值为大,这与 *ab initio* 计算 II' 的结合能比 III' 和 IV' 的结合能大体一致;同一基组下, B3LYP 计算三种构型的结合能比较接近.此外,对同一构型而言, *ab initio* 计算 ΔE 或 ΔE_{C} 呈规律性变化,但 B3LYP 计算的 ΔE 或 ΔE_{C} 却出现大小交错现象.

此外由表 4 可见,对 II'、III' 和 IV', $\Delta E_{\text{C}}(\text{MP2})$ 与 $\Delta E_{\text{C}}(\text{MP4SDTQ})$ 数值相近, $[\Delta E_{\text{C}}(\text{MP2}) - \Delta E_{\text{C}}(\text{MP4SDTQ})] / \Delta E_{\text{C}}(\text{MP4SDTQ})$ 值分别为 1.9%、0.8% 和 1.0%,说明 MP2 计算的结合能可与 MP4SDTQ 的计算结果相比拟.由于 MP4SDTQ 计

算能量需花费大量机时,故对 MP4 难以计算的体系,以 MP2 法校正即可.表中 $\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP2}}$ 和 $\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP4SDTQ}}$ 分别为 MP2 和 MP4SDTQ 计算所得相关相互作用能,对 II'、III' 和 IV', 其 $\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP2}} / \Delta E_{\text{C}}(\text{MP2})$ 分别为 29.9%、0.9% 和 0.9%, $\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP4SDTQ}} / \Delta E_{\text{C}}(\text{MP4SDTQ})$ 分别为 28.6%、0.1% 和 0.1%,这表明构型 II' 的相关相互作用能对总结合能的贡献较大,而构型 III' 和 IV' 的相关相互作用能对总结合能贡献较小,几乎可以忽略,亦即表明构型 II' 中电子相关最为显著.

2.4 热力学性质

基于统计热力学方法^[32],在振动分析基础上,用 B3LYP 频率(校正因子为 0.96^[33])和 HF 频率(校正因子为 0.89^[33])分别计算了 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 在不同温度下的恒压热容 (C_{P}),标准熵 (S_{T}^{\ominus}) 和标准焓 (H_{T}^{\ominus}).进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化,即 ΔS_{T} , ΔH_{T} 和 ΔG_{T} ,结果列于表 5.由表 5 可见, B3LYP/6-31G* 和 HF/

表 5 不同温度下 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的热力学性质Table 5 The thermodynamic properties of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ at different temperatures

Structure	T	C_p	S_T^\ominus	H_T^\ominus	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
	K	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
I	200.00	60.38	273.38	9.08			
	273.15	71.77	293.87	13.91			
	298.15	75.75	300.32	15.75			
	400.00	91.40	324.80	24.27			
	500.00	104.81	346.68	34.10			
	600.00	115.94	366.80	45.16			
II	200.00	136.05	428.97	19.62	-117.79	-11.33	11.23
	273.15	159.34	474.80	30.41	-112.94	-11.20	19.65
	298.15	167.40	489.10	34.50	-111.54	-10.79	22.46
	400.00	198.99	542.78	53.18	-106.82	-9.15	33.58
	500.00	225.98	590.16	74.47	-103.20	-7.52	44.08
	600.00	248.32	633.41	98.22	-100.19	-5.89	54.22
III	200.00	136.40	453.81	20.12	-92.95	-7.53	11.06
	273.15	159.48	495.68	30.94	-92.06	-6.37	18.78
	298.15	167.52	510.00	35.03	-90.64	-5.96	21.06
	400.00	199.06	563.70	53.72	-85.90	-4.31	30.05
	500.00	226.02	611.10	75.01	-82.26	-2.68	38.45
	600.00	248.37	654.35	98.77	-79.25	-1.04	46.51
IV	200.00	136.44	458.99	20.26	-87.77	-7.52	10.03
	273.15	159.50	504.90	31.08	-82.84	-6.36	16.27
	298.15	167.52	519.21	35.17	-81.43	-5.95	18.33
	400.00	199.05	572.91	53.86	-76.69	-4.30	26.38
	500.00	226.01	620.31	75.15	-73.05	-2.67	33.86
	600.00	248.35	663.56	98.91	-70.04	-1.03	40.99
I'	200.00	58.37	271.84	8.94			
	273.15	68.92	291.56	13.59			
	298.15	72.73	297.76	15.36			
	400.00	88.22	321.31	23.56			
	500.00	101.92	342.51	33.09			
	600.00	113.47	362.14	43.88			
II'	200.00	132.31	429.58	19.42	-114.10	-12.91	9.91
	273.15	153.89	473.96	29.88	-109.16	-11.75	18.07
	298.15	161.61	487.77	33.82	-107.75	-11.35	20.77
	400.00	192.83	539.66	51.89	-102.96	-9.68	31.50
	500.00	220.33	585.72	72.58	-99.30	-8.05	41.60
	600.00	243.49	628.00	95.81	-96.28	-6.40	51.37
III'	200.00	132.99	455.77	20.11	-87.91	-7.94	9.64
	273.15	154.28	500.31	30.61	-82.81	-6.74	15.88
	298.15	161.96	514.15	34.56	-81.37	-6.33	17.93
	400.00	193.05	566.12	52.65	-76.50	-4.64	25.96
	500.00	220.50	612.23	73.37	-72.79	-2.98	33.41
	600.00	243.62	654.54	96.61	-69.74	-1.32	40.52
IV'	200.00	132.98	457.66	20.16	-86.02	-7.66	9.54
	273.15	154.28	502.20	30.65	-80.92	-6.47	-15.36
	298.15	161.95	516.04	34.60	-79.48	-6.06	17.64
	400.00	193.05	568.02	52.70	-74.60	-4.36	25.48
	500.00	220.49	614.12	73.41	-70.90	-2.71	32.74
	600.00	243.62	656.43	96.65	-67.85	-1.05	39.66

$$\Delta S_T = (S_T^\ominus)_{\text{ii}} - 2(S_T^\ominus)_{\text{i}}, \Delta H_T = (H_T^\ominus + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{\text{ii}} - 2(H_T^\ominus + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{\text{i}}$$

(i = I, ii = II, III, IV; i' = I', ii' = II', III', IV')

6-31G* 各自优化的三种二聚体(Ⅱ, Ⅲ 和Ⅳ; Ⅱ', Ⅲ' 和Ⅳ')的 C_p 值均十分接近. 由于分子间相互作用, 使同一温度下二聚体的 C_p 值均大于相应单体 C_p 值的二倍, 且差值均在 $16.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右. 由表 5 可见, B3LYP 和 HF 求得的对应该构型的熵值相近. 由单体形成二聚体, 体系的有序度增加, 熵值减小, 随温度升高, 减小幅度下降. 由于构型Ⅱ和Ⅱ'是环状构型, 有序度最大, 故熵变(ΔS_T)也最大. 双分子相互作用是放热过程, 体系的焓值变小. 同一温度下, 构型Ⅱ的 ΔH_T 比Ⅲ和Ⅳ的要小, 构型Ⅱ'的 ΔH_T 比Ⅲ'和Ⅳ'的也要小. 表明形成Ⅱ或Ⅱ'的过程放热最大, 这与其分子间相互作用能最大相一致; 构型Ⅲ 和Ⅳ、Ⅲ'和Ⅳ'的 ΔH_T 变化相近, 这与其分子间相互作用能相近也是一致的. $|\Delta H_T|$ 随温度升高而减小, 说明温度升高使分子间相互作用减弱. 由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值; 发现在 0 K 下结合能较大的构型Ⅱ与Ⅱ', 其各温度下的 ΔG_T 值反而较大, 这是由于由单体形成Ⅱ与Ⅱ'时熵值减小最大, 其聚合过程主要由熵变控制, 故随温度升高使Ⅱ的稳定性低于Ⅲ 和Ⅳ, Ⅱ'的稳定性低于Ⅲ'和Ⅳ'. 由两种方法导致的结论是一致的. 显然这里的结论均只适用于低压下的气态分子.

References

- Cox A P, Waring S. *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, **67**: 3441
- Gong XD, Wang J, Xiao HM. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1994**, **15**: 1817 [贡雪东, 王 剑, 肖鹤鸣. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1994**, **15**: 1817
- Gong X D, Xiao H M, van de Graaf B. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1997**, **393**: 207
- Gong XD, Xiao HM. *Acta Chimica Sinica*, **1999**, **57**: 696 [贡雪东, 肖鹤鸣. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1999**, **57**: 696]
- Urbanski T, Witanowski M. *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, **59**: 1039
- van der Veken B J, Guirgis G A, Durig J R. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1986**, **142**: 105
- Gong X D, Xiao H M. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1998**, **453**: 141
- Hwang D R, Matsunaga T, Tamura M, Yoshida T. *Kogyo Kayaku*, **1988**, **49**(5): 328
- Xiao HM, Gong XD, Yu BH. *Acta Chimica Sinica*, **1994**, **52**: 750 [肖鹤鸣, 贡雪东, 俞柏恒. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1994**, **52**: 750]
- Dewar M J S, Ritchie J P, Alster J. *J. Org. Chem.*, **1985**, **50**: 1031
- Gong XD, Xiao HM. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1997**, **13**(1): 36 [贡雪东, 肖鹤鸣. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1997**, **13**(1): 36]
- Baker J W, Easty D M. *J. Chem. Soc.*, **1952**: 1193
- Wang D X, Xiao H M, Li S S. *J. Phys. Org. Chem.*, **1992**, **5**: 361
- Gong XD, Xiao HM, Gao P. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1997**, **18**(10): 1688 [贡雪东, 肖鹤鸣, 高 贫. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(10): 1688]
- Labanowski J K, Andzelm. *J. Density Functional Method in Chemistry*. New York: Springer, 1991
- Kiening M, Suhai S, Mayer I. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **230**: 485
- Paizs B, Suhai S. *J. Comp. Chem.*, **1998**, **19**: 575
- Xiao HM, Li JS, Dong HS. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, **58**: 297 [肖鹤鸣, 李金山, 董海山. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2000**, **58**: 297]
- Li J S, Xiao H M, Dong H S. *Inter. J. Quantum Chem.*, **2000**, **78**: 94
- Li JS, Xiao HM. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**: 36 [李金山, 肖鹤鸣. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**: 36]
- Li J S, Xiao H M, Dong H S. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2000**, **25**: 26
- Li J S, Xiao H M, Dong H S. *Chinese. J. Chem.*, **2000**, **18**(6): 15
- Xiao H M, Li J S, Dong H S. *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, **14**: 644
- Ju XH, Xiao HM, Gong XD. *Chem. J. Chinese Univ.*, in press [居学海, 肖鹤鸣, 贡雪东. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 已接受]
- Baker J. *J. Comp. Chem.*, **1987**, **8**: 563
- Reed A E, Robert B, Weinhold F. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 735
- Møller C, Plesset M S. *Phys. Rev.*, **1934**, **46**: 618
- Hobza P, Selzle H L, Schlag E W. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**: 1767
- Boys S F, Bernardi F. *Mol. Phys.*, **1970**, **19**: 553
- Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Robb M A, Cheeseman J R, Keith T, Petersson G A, Montgomery J A, Raghavachari K, Al-Laham M A, Zakrzewski V G, Ortiz J V, Foresman J B, Cioslowski J, Stefanov B B, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng C Y, Ayala P Y, Chen W, Wong M W, Andres J L, Replogle E S, Gomperts R, Martin R L, Stewart J P, Head-Gordon M, Gonzalez C, Pople J A. *Gaussian 98. Revision A. 7*. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998
- Xiao H M. *Molecular Orbital Theory for Nitro-compounds*. Beijing: Defense Industrial Press, 1993: 332 [肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京: 国防工业出版社, 1993: 332]
- Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Princeton: Van Nostrand, 1945
- Pople J A, Schlegel H B, Krishnan R, Defrees D J, Binkley J S, Frisch M J, Whiteside R A, Hout R F, Hehre W J. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **1981**, **15**: 269

Comparison of DFT with *Ab initio* Method on the Study of Intermolecular Interaction of $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$

Tan Jin-Zhi Xiao He-Ming Gong Xue-Dong Li Jin-Shan¹

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094; ¹China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract The geometries and electronic structures of methyl nitrate and its dimers have been calculated by DFT method at the B3LYP/6-31G* level and *ab initio* method at the HF/6-31G* level respectively. The total energies using 6-311G** and 6-311++G** basis sets have been calculated. Dimer binding energies at the HF/6-31G* level have been corrected for MP4SDTQ electron correlation. All the binding energies have been corrected by the basis set superposition error (BSSE) and zero point energies (ZPE). Based on the vibrational analysis, the changes of thermodynamic properties at 200 ~ 600 K temperatures from mono to dimer have been calculated using the statistical-thermodynamic method. It is found that DFT method gives shorter intermolecular distances in a dimer, larger bond lengths in a molecule, and much smaller binding energies than those given by *ab initio* method.

Keywords: Methyl nitrate dimer, Intermolecular interaction, DFT(density functional theory), *Ab initio*, Thermodynamic properties