

Y 425502

摘 要

研究高能体系中的分子间相互作用不仅可为混合炸药配方设计奠定理论基础、提供信息,而且将推进高能材料学科的发展。本论文应用量子化学方法首次较系统地计算研究了硝酸酯类高能材料的分子间相互作用。

对超分子模型体系硝酸甲酯和硝酸乙酯的二聚体,分别采用从头计算(ab initio)和密度泛函理论(DFT)两种方法进行了比较计算研究。首次求得了它们的优化构型、电子结构和经基组叠加误差(BSSE)和零点能校正后的精确结合能,发现对该类色散体系,与同水平 ab initio 结果相比, DFT 求得的分子内键长较长、分子间距离较短,求得的结合能较小。两种方法求得的热力学性质变化基本一致。MP2/6-311G**//HF/6-31G* 和 MP2/6-311++G**//HF/6-31G* 计算的结合能与 MP2/6-31G* 的计算值接近,说明以 6-31G* 基组计算结合能比较经济、合适。对硝酸甲酯进行 MP4SDTQ/6-31G* 水平上单点能量计算,求得的结合能与 MP2/6-31G* 水平的计算值相近,说明 MP2 的计算结果较为精确,对 MP4SDTQ 难以计算的体系,可以 MP2 来代替。

在 HF/STO-3G 水平上首次求得硝化甘油(NG)二聚体和硝化甘油+硝化乙二醇(EGDN)混合体系的各四种稳定构型,超分子体系的几何构型与单体的相差不大,表明分子间相互作用对该类体系的构型影响很小。在 HF/6-31G**//HF/STO-3G 水平上,NG 二聚体的结合能($32.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)大于 NG+EGDN 的结合能($28.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),从理论上阐明了在 NG 中加入 EGDN 致使体系凝固点降低的实验现象。

在 HF/3-21G* 水平上,首次求得季戊四醇四硝酸酯(即太安, PETN)和 CH_4 、 CH_2F_2 、 CF_4 等小分子的最大结合能分别为 3.68、27.19 和 $13.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,发现三种超分子体系的优化构型在空间取向上相似。计算研究了 PETN 与高聚物链[包括 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 和 $(-\text{CF}_2\text{CFCl-})_n$ ($n=1\sim 5$)]之间的相互作用。求得在 $n=3$ 时, PETN 与各高聚物链的结合能较大,其中尤以 PETN+ $(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n$ ($n=3$)的结合能最大,首次为研制以 PETN 为基的高聚物粘结炸药(PBX)提供了理论计算例证。

关键词: 硝酸酯, 分子间相互作用, 结合能, 热力学性质, 从头算法, 密度泛函理论, PM3 方法

Abstract

The study of intermolecular interaction not only provides important information design of mixed explosives, but also plays a promotive role in the development of energetic materials. In this thesis, quantum chemical methods have been used for the first time to study the intermolecular interactions in the high-energy materials of nitrate compounds.

For the dimer of methyl nitrate and ethyl nitrate, the models of supermolecular system, comparative studies on the intermolecular interaction have been employed with the methods of ab initio and DFT, respectively. The optimized geometries, electronic structures and binding energies corrected by the basis set superposition error (BSSE) and zero point energies (ZPE) are obtained for the first time, respectively. It is found that the intermolecular distances in a dimer are shorter, the bond lengths in a molecule are longer, and the binding energies are much smaller calculated by DFT method than ab initio method. The changes of thermodynamic properties from mono to dimer are similar for two methods. The calculated total energies using MP2/6-311G**//HF/6-31G* and MP2/6-311++G**//HF/6-31G* basis sets are close to those calculated on the MP2/6-31G* level, which indicates that 6-31G* basis set are suitable for calculating bonding energies. For methyl nitrate, the comparison of the calculated results at the MP2/6-31G* level with those at the MP4SDTQ/6-31G* level shows that MP2 results are close to MP4SDTQ results, which indicates that MP2 results are also precise. So MP2 method can replace MP4SDTQ to study more complicated systems.

Four optimized geometries of NG dimer and NG+EGDN supersystem are obtained respectively at the HF/STO-3G level for the first time. Intermolecular interactions have a little effect on the geometries of dimers. The greatest binding energies of NG dimer ($32.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) are larger than that of NG+EGDN dimer ($28.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), which indicates that aggregated trend of NG dimer are stronger than NG+EGDN supersystems, which illustrates the experimental phenomenon that freezing point of NG systems becomes lower when mixed with EGDN.

At the HF/3-21G* level, the greatest binding energies between Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) and CH_4 , CF_2H_2 , CF_4 are 3.68, 27.19 and $13.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively with the BSSE and ZPE correction. These three kinds of geometries are similar. The

calculated results of supermolecular systems between PETN and some polymer chains, including $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$, $(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n$, $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ and $(-\text{CF}_2\text{CFCl-})_n$ ($n=1\sim 5$), indicate that the largest binding energies obtained at $n=3$, and the binding energy of $\text{PETN}+(\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n$ ($n=3$) is larger than that of other chains. A series of studies provide the example for the design and development of polymer bonded explosives (PBX) with the basis of PETN for the first time.

Keywords: Nitrate compounds, Intermolecular interaction, Binding energies, Thermodynamic properties, Ab initio methods, Density functional theory, PM3 methods

第一章 绪 论

1.1 研究目的和意义

近代武器(如导弹、核武器等)的发展和航天、深井探矿等领域的特殊需要,对炸药提出了多方面更严格的要求,例如不仅需要高能、而且更需要安全,故而提出了研制钝感高能炸药(IHE)的要求^[1-2];随着高分子材料科学的发展而出现的高聚物粘结炸药(PBX)^[1,3],赋予混合炸药以更多优良的综合性能(如优良的机械性能、易于加工成型以及较高的能量密度和安全性能等)。实践表明,合成和生产单体炸药固然重要,但通过加入添加剂或以几种单体炸药组成混合炸药,则通常可取得事半功倍的效果。例如能量愈高的单体炸药(CL-20>HMX>RDX>TNT)往往感度也依次增大,但通过加入钝感剂或以两种单体炸药组成混合物,则可得到符合使用要求的 IHE 配方;而通过选择与单体炸药结合能(分子间作用能)大的粘结剂和相匹配的助剂,亦可获得较满意的 PBX 配方^[3]。总之,对于代表当前混合炸药研制和主攻方向的热点如 PBX 等,均涉及到炸药配方问题。而要研制出性能优异的配方,显然需耗费大量人力、物力和财力,且周期较长;加之爆炸物均具自身氧化和分解的特点,在一定温度以上会加速分解导致爆燃爆轰,故配方实验中还包含危险性。为此,人们一直渴求加强配方设计的基础理论研究,寻求预言和指导,以便减少盲目性、增强自觉性。

大量文献检索和调研表明,国内外对混合炸药配方的基础研究,主要集中在实验方面,如以光谱、能谱、热分析、感度测试仪和材料试验机等检测混合前后体系性能的变化,进而推测组分之间的相互作用^[4, 5]。例如美国在详细研究 HMX 和 TATB 混合体系性能的基础上,开发出 PBX-9503 产品和系列相关的 PBX 配方。但国内外有关高能混合体系的理论研究一直很薄弱,如早期曾以扩散和酸碱配位理论解释炸药与高聚物的作用、以润滑、缓冲、吸热等作用解释钝感机理^[6-8];显然均未涉及体系的结构和抓住问题的本质。直到 1993 年, A. S. Cumming 在 25 届 ICT 国际会议上发表了 HMX 和 PNMO 的相互作用的 MM(分子力学)和 MD(分子动力学)的模拟计算工作^[9], 我们才看到近代计算化学用于含炸药的混合体系分子间相互作用研究的第一篇文章。尽管只用了经验性力场方法(MM 和 MD)实际上属于经典力学,但通过计算研究(HMX+PNMO)超分子体系的结构和组分(HMX 与 PNMO、即子体系)间的相互作用,毕竟体现了在混合体系中进行理论研究的创造性和先进性;而且该文中明确提出了研究目的和应用背景——为混合炸药配方设计提供新的工具。这是很值得关注的发展趋势。由于混合炸药的许多物理、化学和爆炸性质均与其聚集状态和分子间相互作用有关;例如 PBX 中各相之间的相互作用直接影响其机械强度和感度等性能;因此寻找与单体炸药结合能大的高分子粘结剂和匹配好的助剂已成为 PBX 配方设计中的

关键因素。我所在研究集体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^[10-19],取得了一些对炸药配方有益的结果。其中主要涉及硝基类(如 TATB、TNT)和硝胺类(如 HMX、RDX)以及与它们有关的模型体系中的分子间结合能研究。迄今为止,国内外尚未见有关于硝酸酯类高能体系的分子间相互作用计算。硝酸酯类化合物是四大类(硝基、硝胺、硝酸酯和叠氮类)炸药中重要的一类,对该类高能材料分子间相互作用的研究,不仅可提供几何、电荷、能量、热力学性质等基础性数据,因而具有理论意义,而且将为研制以硝酸酯化合物为基的 IHE 或 PBX 提供信息,因而也具有实用背景。

1.2 前人的工作

近代 QM(量子力学)的重大成就之一是能够计算研究超分子体系的结构、电荷和能量,从本质上探索体系间的弱相互作用。超分子是由分子间作用力(即 van der Waals 力)而不是正常共价键结合的弱键复合体系,它一般包含两个或两个以上的子体系。London 在 1930 年就提出这种子体系之间的相互作用能包括四个基本组成部分:静电能、诱导能、色散能和交换能^[20]。静电能来自永久多极矩之间的相互作用,诱导能来自永久多极矩和诱导多极矩之间的相互作用,色散能来自瞬时多极矩之间的相互作用,交换能是一种排斥效应,其本质来自 Pauli 原理。此外,它们之间还有偶合项,如诱导-色散偶合,色散-交换偶合等。

由于分子间 vdW 作用通常在几十 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下,比共价键弱得多,对实验和理论研究都提出了很高的要求。实验上,由于分子束电共振、富里叶变换微波谱等技术的发展^[21-22],人们对 vdW 分子结构获得了更多的信息。大量的实验数据为人们运用理论方法探讨 vdW 分子的性质提供了可靠的依据。几十年来,人们应用量子化学的方法研究分子间相互作用,做了大量的工作^[23-45],这一研究最初是从研究氢键开始的。Scheiner 的综述文章^[31]对 1990 年以前的氢键的从头算理论研究工作进行了较详细的归纳和评述。他们的工作为探讨精确的研究氢键方法奠定了重要基础,但用“接近和达到实验精度”的标准来量度,大多数尚存在较大的差距。随着研究的进一步深入,考虑电子相关能校正,结合基函数的改进和基组叠加误差(Basis Set Superposition Error, BSSE)^[23]校正,小分子氢键体系的计算结果与实验值吻合较好。例如,对水分子二聚体,较高级别的理论计算得到其结合能为 $4.7 \pm 0.35 \text{ kcal/mol}$ ^[28],与实验值 $5.4 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$ ^[46]和 $5.4 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ ^[47]相差较小。因此,分子间相互作用的理论和方法已被成功地广泛地用于化学、物理、生物等诸多学科和领域,并且取得了重要进展。本课题组已把这些理论方法开拓性地用于高能体系^[10-19]。

1.3 本论文的研究内容

本论文属于国家自然科学基金资助课题的部分内容。主要研究含硝酸酯的高能体系中的分子间相互作用。首先以硝酸甲酯为模型,用严格的从头算方法(ab initio)以 MP2 或 MP4 的高水平和密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法计算研究其几何构型、电子结构和结合能以及从单体形成二聚体的热力学性质的变化,同时比较了两种方法的计算结果,探讨了计算方法的适用性;其次,对硝酸乙酯二聚体进行了类似的比较计算研究;再次,对典型硝酸酯炸药硝化甘油(NG)的二聚体,对 NG 和硝化乙二醇(EGDN)混合体系进行了 ab initio 计算,比较了二者的结果;最后,对季戊四醇四硝酸酯(即太安, PETN)与若干小分子以及与典型的高聚物粘结剂[包括 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 和 $(-\text{CF}_2\text{CFCl-})_n$ ($n=1\sim 5$)]的分子间相互作用分别进行了从头计算和半经验 PM3-MO 计算,分别在 BSSE 和色散能校正的基础上,求得它们的结合能,为 PBX 的理论计算提供了示例。

1.4 计算方法简介

1.4.1 量子化学计算方法

从头算(ab initio)方法是求解多电子体系问题的量子理论全电子方法,它在分子轨道理论基础上,仅利用三个基本的物理常数(Planck 常数,电子静止质量和电量),不借助经验参数,计算全部电子的分子积分,去求解量子力学 Schrödinger 方程。即在非相对论近似、Born-Oppenheimer 近似和 Hartree-Fock (独立电子)近似的基础上,通过求解 Hartree-Fock(HF)方程获得波函数和能量,进而可得到各类体系(原子、离子、分子、原子簇及化学反应体系等)的电子运动状况及其有关的微观信息,能合理地解释与预测原子间的键级、分子的结构、化学反应的过程、物质的性质以及有关实验的结果。由于在理论上的严格性和计算结果较为可靠,故使从头算在各种量子化学方法中占有主导地位。进一步的超 HF 方法如组态相互作用(CI)、微扰理论可以对电子相关进行校正,从而使计算结果更为精确^[48]。

密度泛函理论(DFT)方法在 Hartree-Fock(HF)理论中,通过对电子动能和势能的平均化处理,借助变分法或数值方法,可以得到 Schrödinger 方程的近似解。密度泛函理论中,体系状态的基本表征是电子密度而不是波函数。解密度泛函方程同样可以得到相当准确的体系能量以及其它性质。对大的体系,DFT 耗时比传统的超 HF 从头算要少可观的 1-2 个数量级。它也可以处理有机、无机、金属、非金属体系,几乎可以囊括周期表中的所有元素的化合物。国内学者熟知的 X_α 方法就是 DFT 的一种,但它只是对 HF 方法中的交换势作近似而没有考虑电子相关。人们普遍认为,仅在 60 年代 Hohenberg、Kohn 和 Sham 的著名论文^[49-51]发表之后,DFT 才成为系统的理论体系。

因为他们证明了电子体系的基态能量可由电子密度唯一地确定。他们提出的单电子方程被公认为 DFT 方法的新起点；由这些单电子方程原则上可求的精确的电子密度和总能量。

在 HF 理论中，体系能量具有如下表示形式：

$$E_{\text{HF}}=V+\langle hP\rangle+1/2\langle PJ(P)\rangle-1/2\langle PK(P)\rangle \quad (1.4.1)$$

式 1.4.1 中 V 是核排斥能, P 是密度矩阵, $\langle hP\rangle$ 是单电子能量(动能加势能), $1/2\langle PJ(P)\rangle$ 是电子的经典库仑排斥能, $-1/2\langle PK(P)\rangle$ 是由于电子的量子性质产生的交换能。

在密度泛函理论中, 把 HF 总能量(E_{HF})中仅对具有准确交换项作为单一限制的表达式, 用更具有普遍性的交换-相关泛函来代替; 交换-相关泛函同时包括交换能和在 HF 理论中被忽略的电子相关能。其总能量具有如下表示形式:

$$E_{\text{DFT}}=V+\langle hP\rangle+1/2\langle PJ(P)\rangle+E_{\text{x}}[P]+E_{\text{c}}[P] \quad (1.4.2)$$

式 1.4.2 中 $E_{\text{x}}[P]$ 是交换泛函, $E_{\text{c}}[P]$ 是相关泛函。

在 HF 理论中 $E_{\text{x}}[P]= -1/2\langle PK(P)\rangle$ 且 $E_{\text{c}}[P]=0$, 故 HF 理论可视为 DFT 的特例。当然前者以波函数、后者以电子密度来表征体系的状态、进而求得体系的能量和其它性质, 这是基本的相异处。对 $E_{\text{x}}[P]$ 和 $E_{\text{c}}[P]$ 的不同选择构成用于实际计算的不同 DFT 方法。

1998 年, 诺贝尔化学奖由著名化学家 Pople 和 Kohn 所共享; 这主要是奖励他们分别在发展从头算和 DFT 方法中的重大贡献。从此, 量子化学已进入了从头计算和 DFT 时代。

但对于较大分子或高分子体系, 为节省计算机资源, 同时使系列计算成为可能, 本文在进行太安和高分子相互作用时应用了半经验的 MO-PM3 方法。半经验方法在求解 HF 方程时省略一些分子积分计算(以经验参量替代之), 并引进一些近似和假设。现在较为流行的半经验方法是 AM1 和 PM3 价电子近似方法。AM1 方法由 Dewar 创建, PM3 方法是 Dewar 的学生 Stewart 提出的; 他们都是在 Pople 的半经验零微分重叠(如 CNDO、INDO 和 MNDO)近似方法基础上进一步发展起来的。但 AM1、PM3 方法与 Pople 的近似方法的很大不同在于它们的出发点不同。Pople 参量化的目标是使半经验计算结果接近从头算结果; 而 Dewar 的近似方法(MINDO→MNDO→AM1)的参量化目标则是(在分子几何、生成热等方面)超过从头算, 即比从头算结果更符合实验事实。Stewart 则是企图通过重新参量化, 使 PM3 方法比 AM1 方法更能重现实验结果(如分子几何、偶极矩和生成热等)。

1.4.2 分子间相互作用计算方法

分子间相互作用能(ΔE)或分子间结合能($-\Delta E$)表征分子间相互作用的强度。目前主要有两种理论方法用于计算 ΔE , 一种是超分子变分法, 另一种是微扰方法。超分子

变分法定义 ΔE 为超分子体系的总能量与各孤立子体系能量和的差值。即

$$\Delta E = E_S - \sum E_i \quad (1.4.3)$$

式 1.4.3 中 ΔE 为相互作用能, E_S 为体系的总能量, $\sum E_i$ 为子体系的总能量。变分法适用于很多标准量子化学计算代码, 并且输出的波函数提供了更多信息, 使我们更好地了解复合物的性质; 但是计算得到的 ΔE 存在基组叠加误差(BSSE)需要加以校正。微扰法定义 ΔE 为静电、诱导、色散和交换作用能之和。此法可以直接计算相互作用能 $\Delta E^{(ij)}$ (i, j 分别表示对分子间相互作用势的微扰阶数和对分子内相关势的微扰阶数)之和^[30], 故不存在基组叠加误差; 而且由于微扰法计算仅限于分子间作用能部分, 因此计算要求低于变分法, 这使得人们在计算时能够使用较大的基组。目前, 在研究分子间相互作用时, 普遍使用变分法, 而微扰法仅用于非常高精度的计算。本文选用超分子变分法。

对超分子变分法计算, 相互作用能为自洽场 SCF 相互作用能 [$\Delta E(\text{SCF})$] 和相关相互作用能 (ΔE^{COR}) 之和, 即

$$\Delta E = \Delta E(\text{SCF}) + \Delta E^{\text{COR}} \quad (1.4.4)$$

根据体系大小的不同, ΔE 可由不同计算方法得到。对于小体系, 可用从头计算加上二级微扰法(MP2)或四级微扰法(MP4)校正电子相关能精确求得; 对于较大体系, 可用半经验 MO 法加上色散能校正近似地加以估算。DFT 计算因包含电子相关能故无需校正。

应用变分法计算分子间相互作用时, 要求超分子体系和子体系的能量满足大小一致性条件和基组一致性条件。大小一致性是指由相距无穷远的子体系所组成的超体系的总能量等于孤立子体系的总能量之和。目前常用的量子化学方法中, Møller-Plesset MPn ($n=2\sim6$)微扰法、二次组态相互作用 QCI、偶合簇 CC、Bruckner 轨道 BD 以及完全组态相互作用(FCI)等方法满足大小一致性条件, 而非 FCI 的简单 CI 和多参考态 MRCI 等不满足大小一致性条件。因此, 本文采用了满足大小一致性的方法 MPn 方法。

对超分子体系和子体系采用相同的标准基组进行计算, 似乎不存在基组不一致的问题, 但是计算所用的基函数都是有限基集合而不是完备基。在超分子体系中, 每个子体系在超分子平衡构型下因附加另一子体系的基组而导致能量较低, 它与在相同构型下无基组重叠时的能量之差即所谓基组叠加误差(BSSE)。BSSE 的存在使求得的相互作用能增加很多, 严重影响了计算的可靠性。许多体系的研究表明, 经过 BSSE 校正的相互作用能 ΔE 以实验值为下界, 不校正 BSSE 的 ΔE 则不存在此下界^[52-53]。因此, 不校正 BSSE 的相互作用能的结果是不令人信服的。目前公认的行之有效的 BSSE 校正方法为 Boys-Bernadi 提出的均衡校正法(Counterpoise Procedure), 简称 BB 方法或 CP 方法^[6], 即

$$\Delta E_C = E^{R \cdots T} - (E^{R(T)} + E^{T(R)}) \quad (1.4.5)$$

式 1.4.5 中 ΔE_C 为 BB 方法校正后的相互作用能; $E^{R \cdots T}$ 为体系的总能量; $E^{R(T)}$ 为使用 R 和 T 基组计算的 R 子体系的总能量, T 设为鬼原子(Ghost); $E^{T(R)}$ 为使用 R 和 T 基组计算的 R 子体系的总能量, R 设为鬼原子。80 年代初, Mayor 提出了一种化学 Hamiltonian 方法(Cheical Hamiltonian Approach, CHA 方法)用于校正基组叠加误差^[54]。与 BB 法相比, CHA 方法简单, 但用于相关相互作用能的校正还需进一步完善。本文选用 BB 方法校正 BSSE。

1.4.3 热力学性质的计算方法

基于统计热力学方法^[55], 在振动分析基础上, 用 HF 频率(校正因子为 0.89^[56])和 B3LYP 频率(校正因子为 0.96^[56])分别计算了单体和二聚体在不同温度下的恒压热容(C_p)、标准熵(S_T^0)和标准焓(H_T^0)。进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化, 即 ΔS_T 和 ΔH_T , 再用 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, 求得 ΔG_T 。

第二章 硝酸甲酯二聚体的分子间相互作用

2.1 引言

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^[57-60]、振动频率^[60-63]、生成热^[64]、热解^[66-67]和水解机理^[67-68]等。研究表明,密度泛函理论(DFT)方法用于计算硝酸甲酯单体能得到较好的结果^[70],但对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^[41, 69-70],并认为 DFT 计算色散体系有局限性^[41]。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。本章对硝酸甲酯及其二聚体进行了较高水平 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,而且也对计算方法的选择有所启迪。

2.2 计算方法

在 HF/6-31G*和 B3LYP/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^[71]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^[72]和热力学函数计算。所得稳定构型均无虚频,表明它们都对应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^[73]计算,则所得分子间相互作用能为^[74]:

$$\Delta E(\text{MP}) = \Delta E(\text{HF}) + \Delta E^{\text{MP}} \quad (2.1)$$

式 2.1 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 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:

$$\Delta E_{\text{c}}(\text{MP}) = \Delta E_{\text{c}}(\text{HF}) + \Delta E_{\text{c}}^{\text{MP}} \quad (2.2)$$

式 2.2 中 $\Delta E_{\text{c}}(\text{HF})$ 和 $\Delta E_{\text{c}}^{\text{MP}}$ 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 ab initio 和 DFT 两种方法均进行了零点能校正(ZPEC)。

全部计算均采用 Gaussian 98^[75] 程序在 Pentium III 微机上完成, 收敛精度取程序内定值。

2.3 结果与讨论

2.3.1 几何构型

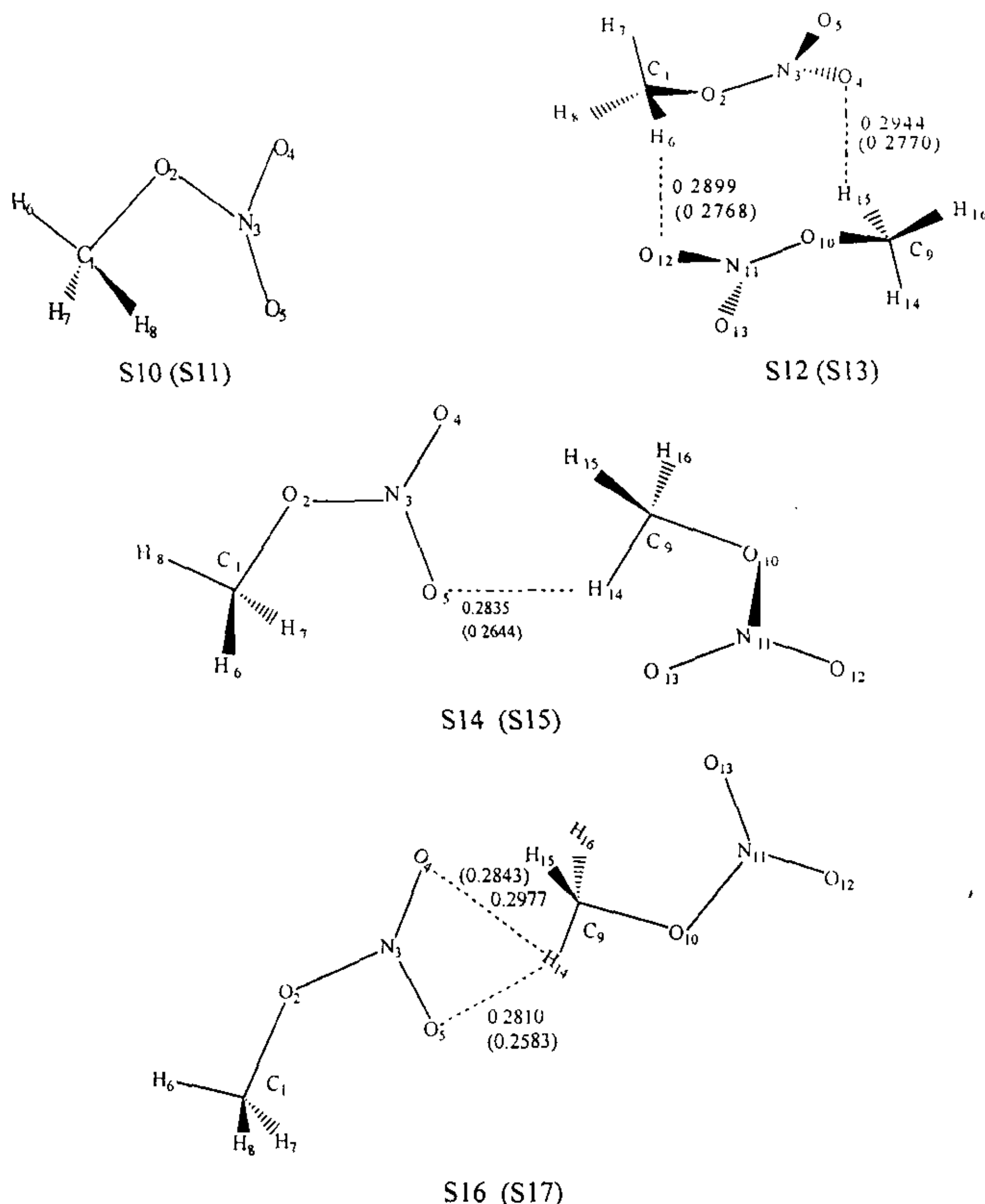


图 2.3.1 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的原子编号以及 HF/6-31G* 优化构型示意图 (括号内为 B3LYP/6-31G* 计算的分子间最小距离, 单位: nm)

Fig. 2.3.1 Atomic numbering and optimized structures of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ (Data in parentheses are the shortest intermolecular distances calculated by B3LYP/6-31G* method)

CH₃ONO₂和(CH₃ONO₂)₂的 HF/6-31G*和 B3LYP/6-31G*优化构型示于图 2.3.1。其中 S10、S12、S14 和 S16 为 HF 结果，S11、S13、S15 和 S17 为 B3LYP 结果，它们的全优化几何参数列于表 2.3.1。由表 2.3.1 可见，S10 与 S11、S12 与 S13、S14 与 S15、S16 与 S17 分别具有相似构型。对 HF 优化键长，与孤立分子 S10 相比，S12、S14 和 S16 的 r2-1 (即 C-O 键)，分别增大 0.5、0.3 和 0.3 pm，而 r3-2 (即 O-N 键) 分别缩短 0.5、0.6 和 0.6pm，其它键长几无变化。对 B3LYP 优化键长，与孤立分子 S11 相比，S13、S15 和 S17 的 r2-1 分别增长 0.4，0.3 和 0.3 pm，而 r3-2 分别缩短 0.8，1.1 和 1.2 pm，其它键长变化甚微。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^[76]，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 CH₃ONO₂ 双分子相互作用对各单体的键角扭曲和

表 2.3.1 CH₃NO₂ 和 (CH₃NO₂)₂ 的 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 部分全优化几何参数
(键长单位: nm, 键角及两面角单位:)

Table 2.3.1 The optimized geometrical parameters of CH₃ONO₂ and (CH₃ONO₂)₂ at the HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* levels (bond lengths: nm, bond angles and dihedral angles: degree)

Parameters	HF/6-31G*				B3LYP/6-31G*			
	S10	S12	S14	S16	S11	S13	S15	S17
r 2-1	0.1428	0.1433	0.1431	0.1431	0.1438	0.1442	0.1441	0.1441
r 3-2	0.1331	0.1326	0.1325	0.1325	0.1417	0.1409	0.1406	0.1405
r 4-3	0.1177	0.1182	0.1180	0.1179	0.1206	0.1211	0.1209	0.1209
r 5-3	0.1187	0.1184	0.1187	0.1187	0.1215	0.1213	0.1216	0.1217
r 6-1	0.1078	0.1076	0.1078	0.1077	0.1092	0.1091	0.1092	0.1091
r 10-9		0.1433	0.1433	0.1432		0.1442	0.1441	0.1440
r 11-10		0.1326	0.1327	0.1327		0.1409	0.1410	0.1411
r 12-11		0.1182	0.1179	0.1179		0.1211	0.1208	0.1208
r 13-11		0.1184	0.1187	0.1187		0.1213	0.1216	0.1216
r 14-9		0.1078	0.1076	0.1076		0.1092	0.1091	0.1090
θ 3-2-1	115.78	115.87	115.87	115.91	113.22	113.31	113.41	113.45
θ 4-3-2	113.91	113.91	114.05	114.09	112.70	112.77	112.89	112.99
θ 5-3-2	117.89	118.28	118.18	118.16	117.42	117.77	117.65	117.61
θ 6-1-2	110.50	110.17	110.37	103.14	111.10	110.63	110.96	103.01
θ 11-10-9		115.89	115.94	116.01		113.31	113.38	113.51
θ 12-11-10		113.91	114.02	114.00		112.77	112.85	112.82
θ 13-11-10		118.28	118.09	118.09		117.77	117.60	117.59
θ 14-9-10		110.10	110.59	103.49		110.76	111.36	103.57
φ 4-3-2-1	180.00	177.94	-179.6	179.95	180.00	178.24	-179.6	179.97
φ 5-3-2-1	359.99	-2.36	0.40	0.05	0.00	-2.16	0.35	0.03
φ 6-1-2-3	298.67	-60.44	-61.54	-61.34	-61.43	-61.61	-61.70	-61.47
φ 12-11-10-9		-177.6	179.69	180.00		-178.2	179.69	179.99
φ 13-11-10-9		2.59	-0.35	-0.01		2.16	-0.36	-0.01
φ 14-9-10-11		-62.26	-61.50	-61.14		-61.77	-61.63	-61.37

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 优化的键长长。参见图 2.2.1, 构型 S12、S14 和 S16 的最短分子间距分别为 0.2899、0.2835 和 0.2810 nm, 而 S13、S15 和 S17 的相应值分别为 0.2768、0.2644 和 0.2583 nm, 即 DFT 优化分子间距均小于 ab initio 相应结果。总之, DFT 和 ab initio 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, 过去未见报道, 而在其它体系研究中我们也已发现。显然均应归因于 DFT 考虑了电子相关作用。

2.3.2 总能量和相互作用能

表 2.3.2 和表 2.3.3 分别列出 ab initio 和 DFT 在不同水平下计算的 CH_3ONO_2 及其二聚体的总能量和分子间相互作用能。由表 2.3.2 可见, 对 S12、S14 和 S16, $\Delta E_{\text{C}}(\text{MP2})$ 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 S12、S14 和 S16, 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 S12 的相关相互作用能对总结合能的贡献较大, 而构型 S14 和 S16 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 S12 中电子相关最为显著。从表 2.3.2 还可见, 各种 BSSE 校正值都较大。以 MP4SDTQ 计算为例, 三种构型经 BSSE 校正后, 相互作用能的绝对值分别减小 11.49, 7.05 和 7.06 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这些值分别占未校正 $\Delta E(\text{MP4SDTQ})$ 的 44.2%、46.9% 和 47.8%, 说明 BSSE 校正对分子间相互作用能计算十分必要。经 BSSE 校正和 ZPE 校正, 构型 S12 的 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G* 计算结合能最大 ($11.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。为考察 6-31* 基组的适用性, 分别对 HF/6-31G* 优化构型进行 MP2/6-311G** 和 MP2/6-311++G** 单点能量计算。由表 3 可见, 以构型 S12 为例, 经 BSSE 校正和 ZPE 校正, 该二大基组下计算的结合能 $\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$ 分别为 11.59 和 14.83 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这与 MP2/6-31G* 计算值 ($12.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 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。

由表 2.3.3 可见, 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: S12 与 S13、S14 与 S15 以及 S16 与 S17, B3LYP 计算的 ΔE (-16.40 , -11.39 和 $-11.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 与 $\Delta E(\text{HF})$ 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 S13 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 的相应值。类似地在

B3LYP/6-31G*优化构型下进行了 6-311G**和 6-311++G**基组的单点能计算并经 BSSE 和 ZPE 校正求得结合能。结果表明,最稳定构型 S13 的三种基组计算结合能均较 S15 和 S17 的相应值为大,这与 ab initio 计算 S12 的结合能比 S14 和 S16 的大相一致;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。

表 2.3.2 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 2.3.2 Total energies and interaction energies at different ab initio levels ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Basis Set		S10	S12	S14	S16
6-31G*	$E(\text{HF})$	-836152.34	-1672321.67	-1672316.29	-1672316.00
	$E(\text{MP2})$	-838355.50	-1676737.08	-1676725.76	-1676725.47
	$E(\text{MP4SDTQ})$	-838480.08	-1676986.16	-1676975.18	-1676974.92
	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
	$\Delta E_C(\text{HF})$		-10.36	-7.98	-7.69
	ΔE_C^{MP2}		-4.42	0.07	0.07
	$\Delta E_C(\text{MP2})$		-14.78	-7.91	-7.62
	$\Delta E_C^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$		-12.24	-6.46	-6.23
	$\Delta E_C^{\text{MP4SDTQ}}$		-4.15	0.01	-0.01
	$\Delta E_C(\text{MP4SDTQ})$		-14.51	-7.97	-7.70
	$\Delta E_C^{\text{ZPEC}}(\text{MP4SDTQ})$		-11.97	-6.52	-6.31
6-311G**	$E(\text{MP2})$	-838810.48	-1677647.68	-1677635.49	-1677635.05
//6-31G*	$\Delta E(\text{MP2})$		-26.72	-14.53	-14.09
	$\Delta E_C(\text{MP2})$		-14.13	-7.26	-6.95
	$\Delta E_C^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$		-11.59	-5.81	-5.56
6-311++G	$E(\text{MP2})$	-838852.07	-1677735.13	-1677716.76	-1677715.72
**	$\Delta E(\text{MP2})$		-30.99	-12.61	-11.58
//6-31G*	$\Delta E_C(\text{MP2})$		-17.37	-8.07	-7.69
	$\Delta E_C^{\text{ZPEC}}(\text{MP2})$		-14.83	-6.62	-6.24

表 2.3.3 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 2.3.3 Total energies and interaction energies at DFT-B3LYP levels ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Basis		S11	S13	S15	S17
6-31G*	E	-840657.38	-1681331.16	-1681326.15	-1681326.09
	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**	E	-840901.73	-1681820.34	-1681814.36	-1681814.27
//6-31G*	ΔE		-16.88	-10.90	-10.81
	ΔE_C		-6.32	-4.37	-4.57
	$\Delta E_C^{(1)}$		-3.71	-2.47	-2.86
6-311++G**	E	-840928.67	-1681870.35	-1681864.02	-1681863.44
//6-31G*	ΔE		-13.01	-6.68	-6.10
	ΔE_C		-7.78	-4.83	-4.68
	$\Delta E_C^{(1)}$		-4.47	-2.93	-2.97

2.3.3 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 2.3.4。由表 2.3.4 和图 2.3.1 可见，对于 HF 计算结果，与单体 S10 相比，构型 S12 的 O(4)和 O(12)分别得到 0.029 和 0.029 e 电荷，而 H(6)、H(15)、O(5)和 O(13)则分别失去 0.010、0.009、0.012 和 0.012 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 H(15)-O(4) 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 S10 相比，构型 S14 中 O(4)得到 0.015 e，N(3)和 O(2)分别失去 0.004 和 0.007 e，该子体系 H 上电荷也有所增加，电荷传递的净效果是增加 0.004 e。与单体 S10 相比，构型 S16 中 O(4)得到 0.011e，O(2)失去 0.007 e，电荷传递的净效果使该子体系增加 0.004 e。由此可

表 2.3.4 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 计算自然原子电荷(e)

Table 2.3.4 Atomic charges (e) of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ at the HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* levels

Atoms	HF/6-31G*				B3LYP/6-31G*			
	S10	S12	S14	S16	S11	S13	S15	S17
C(1)	-0.249	-0.248	-0.249	-0.249	-0.339	-0.339	-0.339	-0.339
O(2)	-0.438	-0.439	-0.432	-0.431	-0.391	-0.390	-0.380	-0.379
N(3)	0.931	0.937	0.935	0.934	0.737	0.743	0.741	0.740
O(4)	-0.423	-0.452	-0.438	-0.434	-0.330	-0.356	-0.343	-0.338
O(5)	-0.472	-0.460	-0.472	-0.475	-0.368	-0.360	-0.372	-0.376
H(6)	0.214	0.224	0.216	0.227	0.226	0.236	0.229	0.243
H(7)	0.214	0.210	0.217	0.216	0.226	0.224	0.230	0.229
H(8)	0.223	0.228	0.227	0.216	0.239	0.243	0.242	0.229
C(9)		-0.247	-0.248	-0.248		-0.339	-0.341	-0.340
O(10)		-0.439	-0.440	-0.440		-0.390	-0.389	-0.389
N(11)		0.936	0.932	0.932		0.743	0.737	0.737
O(12)		-0.452	-0.432	-0.432		-0.356	-0.339	-0.339
O(13)		-0.460	-0.475	-0.474		-0.360	-0.373	-0.371
H(14)		0.210	0.220	0.231		0.224	0.231	0.244
H(15)		0.223	0.215	0.214		0.236	0.227	0.225
H(16)		0.229	0.224	0.214		0.243	0.238	0.225

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。

类似地考察 B3LYP 计算结果: 与单体 S11 相比, 构型 S13 二子体系间的净电荷转移数为零; 构型 S15 中一子体系的净电荷增加 0.008 e; 构型 S17 中一子体系的净电荷增加 0.009 e。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。

2.3.4 自然键轨道分析

为探讨 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 分子间相互作用本质, 对 CH_3ONO_2 及其二聚体进行 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平的自然键轨道(NBO)分析。表 2.3.5 列出了电子供体(Donor)轨道 i 、电子受体(Acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E 。 E 越大, 表示 i, j 相互作用越强, 即 i 提供电子给 j 的倾向越大^[77]。由表 2.3.5 可见, 结合能最大的构型 S12 中 N(3)-O(4)的 σ 轨道和 O(4)的孤对电子(1)对 C(9)-H(14)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.38 和 0.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, N(11)-O(12)的 σ 轨道对 C(1)-H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; O(12)的孤对电子(1)和(2)对 C(1)-H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 和 0.29 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见构型 S12 的分子间作用主要是在 N-O 的成键轨道和 O 的孤对电子与相近的 C-H 的反键轨道之间发生的。类似分析构型 S14 和 S16, 发现 S14 和 S16 的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的 $-\text{NO}_2$ 的 O 的孤对电子和子体系 2 的最邻近的 C-H 反键轨道之间。

分析 B3LYP 求得的自然键轨道结果可知: 结合能最大的构型 S13 中 N(3)-O(4)的 σ 轨道和 O(4)的孤对电子(1)对 C(9)-H(14)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 和 0.33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, N(11)-O(12)的 σ 轨道对 C(1)-H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; O(12)的孤对电子(1)对 C(1)-H(6)和 C(1)-H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.29 和 0.29 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。O(12)的孤对电子(2)对 C(1)-H(6)的 σ 反键轨道的稳定化能为 0.46 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见构型 S13 的分子间作用主要是在 N-O 的成键轨道和 O 的孤对电子与相近的 C-H 的反键轨道之间发生的。与 HF 不同的是, 增加了 N(3)-O(4)的 π 轨道反键轨道分别对 C(9)-H(14)和 C(9)-H(15)的 σ 反键轨道的作用以及 N(11)-O(12)的 π 轨道反键轨道分别对 C(1)-H(6) 和 C(1)-H(7)的 σ 反键轨道的作用。类似分析构型 S15 和 S17, 发现 S15 和 S17 的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的 $-\text{NO}_2$ 的 O 的孤对电子和子体系 2 的最邻近的 C-H 反键轨道之间。

2.3.5 热力学性质

基于统计热力学方法, 在振动分析基础上, 用 HF 频率(校正因子为 0.89)和 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)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

表 2.3.5 HF/6-31G*和 B3LYP/6-31G*水平上(CH₃ONO₂)₂的部分自然键轨道分析结果^{a)}
 Table 2.3.5 Part of calculated results at the HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* level by NBO analysis

Dimers	Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	<i>E</i> (kJ·mol ⁻¹)
S12	BD (1) N(3)-O(4)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.38
	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.38
	BD (1) N(11)-O(12)	BD*(1) C(1)-H(7)	0.33
	LP (1) O(12)	BD*(1) C(1)-H(7)	0.33
	LP (2) O(12)	BD*(1) C(1)-H(6)	0.29
S14	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	0.75
	LP (2) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	2.01
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.50
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	1.63
S16	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	0.67
	LP (2) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	1.80
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.59
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	2.01
S13	BD (1) N(3)-O(4)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.33
	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.33
	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-H(15)	0.29
	LP (2) O(4)	BD*(1) C(9)-H(15)	0.26
	BD*(2) N(3)-O(4)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.21
	BD*(2) N(3)-O(4)	BD*(1) C(9)-H(15)	0.21
	BD (1) N(11)-O(12)	BD*(1) C(1)-H(7)	0.33
	LP (1) O(12)	BD*(1) C(1)-H(6)	0.29
	LP (1) O(12)	BD*(1) C(1)-H(7)	0.29
	LP (2) O(12)	BD*(1) C(1)-H(6)	0.46
	BD*(2) N(11)-O(12)	BD*(1) C(1)-H(6)	0.21
	BD*(2) N(11)-O(12)	BD*(1) C(1)-H(7)	0.21
S15	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	0.50
	LP (2) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	1.88
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	0.88
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	3.68
S17	LP (1) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	0.33
	LP (2) O(4)	BD*(1) C(9)-O(10)	1.42
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	1.13
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(9)-H(14)	5.02

^{a)} *E*: denotes the stabilization energy

BD: denotes bonding orbital

BD*: denotes antibonding orbital

LP: denotes lone-pair

For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -orbital and π -orbital, respectively

For LP: (1), (2) and (3) denote the first, the second and the third lone pair electron, respectively

容(C_p)、标准熵(S_T^0)和标准焓(H_T^0)。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 2.3.6。由表 2.3.6 可见, HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 各自优化的三种二聚体(S12、S14 和 S16; S13、S15 和 S17)的 C_p 值分别十分接近, 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 2.3.6 可见, HF 和 B3LYP 求得的对应构型的熵值相近。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 S12 和 S13 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 S12 的 ΔH_T 比 S14、S16 小, 构型 S13 的 ΔH_T 比 S15、S17 小, 表明形成 S12 或 S13 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 S14 和 S16、S15 和 S17 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 S12 与 S13, 其各温度下的 ΔG_T 值反而较大, 这是由于由单体形成 S12 与 S13 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 S12 的稳定性低于 S14 和 S16, S13 的稳定性低于 S15 和 S17。在这里, 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。

表 2.3.6 不同温度下 CH_3ONO_2 和 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的热力学性质Table 2.3.6 Thermodynamic properties of CH_3ONO_2 and $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ at different temperatures

	T	C_p	S_T^0	H_T^0	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
S10	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			
S12	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
S14	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

S16	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
S11	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			
S13	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
S15	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
S17	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

Note: $\Delta S_T = (S_T^0)_{ii} - 2(S_T^0)_i$, $\Delta H_T = (H_T^0 + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{ii} - 2(H_T^0 + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_i$. (i=S10, ii=S12, S14, S16; i=S11, ii=S13, S15, S17) (Temperature (T), heat capacity (C_p), entropy (S_T^0), enthalpy (H_T^0), ΔS_T , ΔH_T and ΔG_T are in K, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.)

2.4 本章小结

通过对 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的 ab initio 和 DFT 计算研究, 得到如下结论: (1) 求得 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的各三种优化构型, 结果表明双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小; DFT 方法求得的分子内键长较长, 而分子间距离较短; (2)两种方法

给出了较为一致的电荷转移结果, 即两子体系的电荷转移微弱。(3) DFT 方法求得的结合能比 *ab initio* 的值小, 在 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G* 水平上, 硝酸甲酯的最大结合能为 $11.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S12); 在 B3LYP/6-31G* 水平上, 硝酸甲酯的最大结合能为 $3.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S13)。(4) MP2/6-311G** 和 MP2/6-311++G** 计算的单点能量值与 MP2/6-31G* 的计算值接近, 说明以 6-31G* 基组计算结合能比较经济、合适。(5) 比较硝酸甲酯二聚体的 MP2/6-31G*//HF/6-31G* 和 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G* 的计算结果, 说明对于优化构型下的分子间相互作用计算, 更精确的 MP4SDTQ 电子相关校正虽然很重要, 但在相同基组条件下 MP2 法计算的相互作用能可与 MP4SDTQ 相比拟, 因此, 对于 MP4 难以实现的体系, 相关相互作用能由 MP2 法获得也基本可行。(6) 两种方法求得的热力学性质变化基本一致。

第三章 硝酸乙酯二聚体分子间相互作用

3.1 引言

硝酸乙酯是硝酸酯类化合物中的另一种简单而典型的具有爆炸性质的化合物。对硝酸乙酯的实验和理论研究颇多^[57-66]。本章分别用从头算和密度泛函理论方法计算了硝酸乙酯二聚体的分子间相互作用,详细讨论了从单体形成二聚体的几何构型、电荷分布、能量以及热力学性质的变化,并对两种方法所得的结果进行了比较。这不仅提供了(CH₃CH₂ONO₂)₂分子间相互作用的基础数据,为硝酸酯类化合物的深入研究和相关混合炸药的配方设计提供基础信息和参考依据,而且也对计算方法的选择有所启迪。

3.2 计算方法

在 HF/6-31G*和 B3LYP/6-31G*水平上,先对 CH₃CH₂ONO₂ 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(CH₃CH₂ONO₂)₂ 势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化,得到二聚体的各四种全优化构型。对各优化构型进行振动分析,均无虚频,表明它们都对应各自势能面上的极小点。为求得电子分布和转移、探索分子间相互作用的本质,我们还进行了自然键轨道分析。

分子间相互作用能为 HF 自洽场(SCF)相互作用能[$\Delta E(\text{SCF})$]和相关相互作用能[ΔE^{COR}]之和。对于 *ab initio* HF 水平计算,若相关相互作用能由 MP(Møller-Plesset)微扰法计算,则所得分子间相互作用能为:

$$\Delta E(\text{MP}) = \Delta E(\text{HF}) + \Delta E^{\text{MP}} \quad (3.1)$$

式 3.1 中 $\Delta E(\text{HF})$ 为 HF 计算的相互作用能, ΔE^{MP} 为 MP 法计算的相关相互作用能。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 提出的均衡校正法 Counterpoise Procedure (CP)进行校正。经 BSSE 校正后的相互作用能为:

$$\Delta E_{\text{C}}(\text{MP}) = \Delta E_{\text{C}}(\text{HF}) + \Delta E_{\text{C}}^{\text{MP}} \quad (3.2)$$

式 3.2 中 $\Delta E_{\text{C}}(\text{HF})$ 和 $\Delta E_{\text{C}}^{\text{MP}}$ 分别为经 BSSE 校正的 HF 相互作用能和 MP 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 *ab initio* 和 DFT 两种方法均进行了零点能校正(ZPEC)。

全部计算均采用 Gaussian 98 程序在 Pentium III 微机上完成,收敛精度取程序内

定值。

3.3 结果与讨论

3.3.1 几何构型

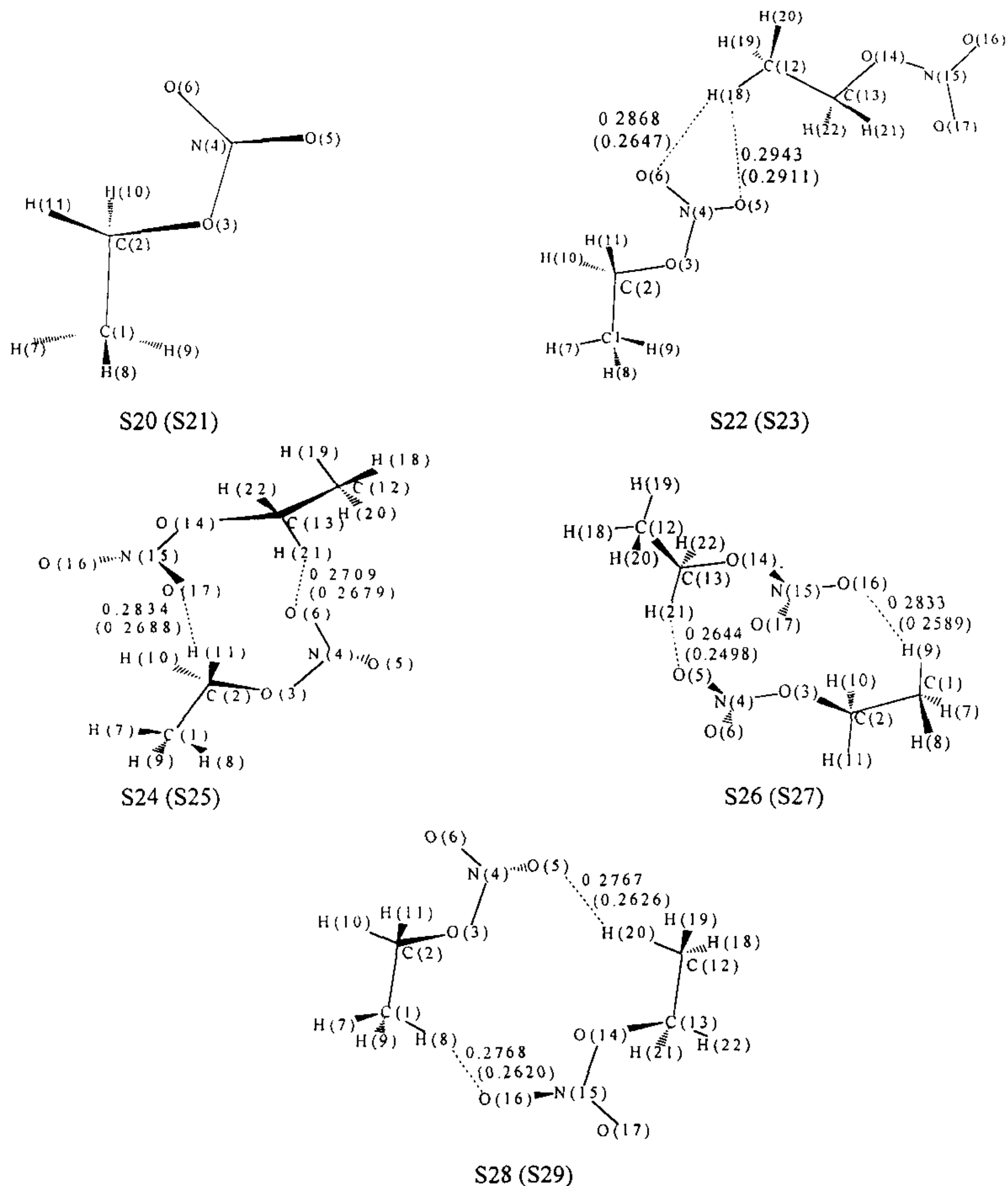


图 3.3.1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 原子编号和分子间距离
(括号内为 B3LYP/6-31G* 计算的分子间最小距离, 单位: nm)

Fig. 3.3.1 Atomic numbering and intermolecular distance of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$
(Data in parentheses are the shortest intermolecular distances calculated by B3LYP/6-31G* method)

CH₃CH₂ONO₂ 和(CH₃CH₂ONO₂)₂ 的优化构型示于图 3.3.1, 其中 S20、S22、S24、S26 和 S28 为 HF 结果, S21、S23、S25、S27 和 S29 为 B3LYP 结果, 它们的全优化几何参数列于表 3.3.1。由表 3.3.1 可见, S20 与 S21、S22 与 S23、S24 与 S25、S26 与 S27、S28 与 S29 分别具有相似构型。对 HF 优化的构型, 与孤立分子 S20 相比, 四种二聚体的键长和键角的变化都较小, 而两面角有所变化, S22 和 S28 的两面角变化较小; S24 和 S26 的两面角 Φ O(6)-N(4)-O(3)-C(2)分别增大 0.93° 和 5.38°, Φ O(17)-N(15)-O(14)-C(13)分别增大 4.60° 和 2.47°, 说明由于分子间相互作用, NO₂ 发生微小的内旋转。对 B3LYP 优化的构型, 与孤立分子 S21 相比, S23、S25、S27 和 S29 的 rC(3)-O(2), 分别增加 0.4、0.7、0.5 和 0.5 pm, 而 rO(4)-N(3)分别缩短 1.0、1.5、1.0 和 0.6 pm, 其它键长变化微弱。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, 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。四种二聚体的键角变化都较小, 而二面角有所变化, 其中 S23 和 S29 的二面角变化较小, 而 S25 和 S27 的二面角 Φ O(6)-N(4)-O(3)-C(2)分别增大 6.17° 和 4.17°, Φ O(17)-N(15)-O(14)-C(13)分别增大 3.57° 和 3.20°, 说明由于分子间相互作用, -NO₂ 发生微小的内旋转。参见图 3.3.1, S26 和 S27 为环状构型, 分子间最短距离分别为 0.2644 和 0.2498 nm, 似可推测 S26 和 S27 的分子间相互作用最强。

表 3.3.1 CH₃CH₂ONO₂ 和(CH₃CH₂ONO₂)₂ HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G*的部分全优化几何参数(键长: nm, 键角及两面角: °)

Table 3.3.1 Part of fully optimized geometries of CH₃CH₂ONO₂ and (CH₃CH₂ONO₂)₂ at the HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* levels

Parameters	HF/6-31G*				
	S20	S22	S24	S26	S28
r C(2)-C(1)	0.1513	0.1513	0.1512	0.1513	0.1512
r O(3)-C(2)	0.1439	0.1442	0.1445	0.1443	0.1443
r N(4)-O(3)	0.1328	0.1323	0.1322	0.1323	0.1352
r O(5)-N(4)	0.1178	0.1180	0.1177	0.1184	0.1181
r O(6)-N(4)	0.1187	0.1187	0.1190	0.1184	0.1186
r H(7)-C(1)	0.1085	0.1084	0.1084	0.1085	0.1085
r H(8)-C(1)	0.1083	0.1083	0.1083	0.1084	0.1082
r H(9)-C(1)	0.1083	0.1083	0.1083	0.1082	0.1084
r H(10)-C(2)	0.1079	0.1079	0.1079	0.1078	0.1080
r H(11)-C(2)	0.1079	0.1079	0.1078	0.1079	0.1080
θ O(3)-C(2)-C(1)	105.37	105.31	105.31	105.36	105.49
θ N(4)-O(3)-C(2)	116.38	116.49	116.51	116.38	116.47
θ O(5)-N(4)-O(3)	114.01	114.11	114.44	113.93	114.00
θ O(6)-N(4)-O(3)	118.05	118.31	118.10	118.53	118.32
θ H(7)-C(1)-C(2)	109.16	109.07	108.86	108.95	108.93
θ H(8)-C(1)-C(2)	110.93	110.93	110.83	110.97	111.26

θ H(9)-C(1)-C(2)	110.93	110.95	111.04	110.72	110.82
θ H(10)-C(2)-C(1)	112.33	112.43	112.51	112.31	112.50
θ H(11)-C(2)-C(1)	112.33	112.42	112.06	112.51	112.40
Φ N(4)-O(3)-C(2)-C(1)	-179.95	-179.81	-178.20	178.10	179.28
Φ O(6)-N(4)-O(3)-C(2)	-0.03	-0.07	0.93	5.38	-0.85
Φ H(7)-C(1)-C(2)-O(3)	-179.97	179.99	-179.42	179.56	179.90
Φ H(10)-C(2)-C(1)-H(7)	-61.70	-61.88	-61.27	-62.75	-61.94
Φ N(15)-O(14)-C(13)-C(12)		179.95	168.96	178.53	-179.25
Φ O(16)-N(15)-O(14)-C(13)		-179.95	-175.40	-177.94	-179.18
Φ O(17)-N(15)-O(14)-C(13)		0.05	4.60	2.47	0.84
Parameters	B3LYP/6-31G*				
	S21	S23	S25	S27	S29
r C(2)-C(1)	0.1519	0.1518	0.1518	0.1518	0.1518
r O(3)-C(2)	0.1450	0.1454	0.1457	0.1455	0.1455
r N(4)-O(3)	0.1412	0.1402	0.1397	0.1402	0.1406
r O(5)-N(4)	0.1207	0.1210	0.1209	0.1213	0.1211
r O(6)-N(4)	0.1216	0.1218	0.1220	0.1214	0.1215
r H(7)-C(1)	0.1095	0.1095	0.1095	0.1095	0.1095
r H(8)-C(1)	0.1094	0.1094	0.1094	0.1094	0.1093
r H(9)-C(1)	0.1094	0.1094	0.1094	0.1093	0.1094
r H(10)-C(2)	0.1094	0.1094	0.1093	0.1092	0.1093
r H(11)-C(2)	0.1094	0.1093	0.1093	0.1094	0.1094
θ O(3)-C(2)-C(1)	105.63	105.54	105.40	105.70	105.74
θ N(4)-O(3)-C(2)	113.97	114.17	114.21	113.95	114.17
θ O(5)-N(4)-O(3)	112.83	113.00	113.37	112.94	112.87
θ O(6)-N(4)-O(3)	117.58	117.81	117.91	118.04	117.92
θ H(7)-C(1)-C(2)	109.17	109.03	108.81	108.84	108.88
θ H(8)-C(1)-C(2)	111.05	111.06	111.20	111.20	111.46
θ H(9)-C(1)-C(2)	111.05	111.12	111.17	110.75	110.92
θ H(10)-C(2)-C(1)	112.18	112.38	112.18	112.07	112.46
θ H(11)-C(2)-C(1)	112.19	112.29	112.40	112.55	112.33
Φ N(4)-O(3)-C(2)-C(1)	-179.94	-178.95	178.33	177.51	178.54
Φ O(6)-N(4)-O(3)-C(2)	-0.06	-0.01	353.77	4.11	-1.52
Φ H(7)-C(1)-C(2)-O(3)	-179.97	180.29	178.63	178.82	179.71
Φ H(10)-C(2)-C(1)-H(7)	-61.18	-61.11	-62.51	-63.15	-61.70
Φ N(15)-O(14)-C(13)-C(12)		180.10	179.99	178.48	-178.45
Φ O(16)-N(15)-O(14)-C(13)		-180.05	-176.42	-177.26	-178.56
Φ O(17)-N(15)-O(14)-C(13)		-0.04	3.51	3.14	1.50

3.3.2 总能量和相互作用能

表 3.3.2 和表 3.3.3 分别列出 ab initio 和 DFT 在不同水平下计算的总能量及经 BSSE, ZPE 校正后的分子间相互作用能。由表 3.3.2 可见, 在四种二聚体中, S26 的总能量和分子间相互作用能均最低, 表明 S26 确为最稳定构型。这与其分子间距离最短相一致。

四种二聚体的相关相互作用能 ΔE_c^{MP2} 分别占 $\Delta E_c(MP2)$ 的 13.18%, 39.78%, 29.91% 和 35.04%, 可见对于环状构型, 考虑电子相关效应更为重要。此外, 四种构型的 BSSE 校正能量均较大, 分别为 7.42, 10.63, 12.52 和 9.25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该值分别与 $\Delta E_c(MP2)$ 值相当, 表明进行 BSSE 校正也是很必要的。研究表明, 经 MP2 校正可求得与 MP4SDTQ 相比拟的结合能, 故本文的结果较准确可信。由表 2 可见, 在 HF/6-31G* 水平下, 经 MP2, BSSE 和 ZPE 校正, 求得硝酸乙酯二聚体的最大结合能为 11.46 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参见表 3.3.2, 比较 HF/6-31G* 和 MP2/6-311G**//HF/6-31G* 以及 MP2/6-311++G**//HF/6-31G* 的计算结果, 发现随基组的增大, 体系的总能量下降很多, 但求得的结合能却相差不大。以最稳定的构型 S26 为例, 经 BSSE 校正后, 6-311G** 和 6-311++G** 基组下的 $\Delta E_c(MP2)$ 分别为 -14.87 和 -17.16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该值与 6-31G* 计算值 -15.78 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 相差较小。这表明取 6-31G* 基组计算体系的相互作用能已较为合适。

表 3.3.3 列出在 B3LYP/6-31G* 全优化构型下由不同基组求得的 HF 总能量及相互作用能、和经 BSSE、ZPE 校正后的分子间相互作用能。由表 3.3.3 可见, 在四种二聚体中, S27 的总能量和分子间相互作用能均最低, 表明 S27 确为最稳定构型。这与其分子间距离最短相一致。由表 3.3.3 可见, 在 B3LYP/6-31G* 水平下, 经 BSSE 和 ZPE 校正, 求得硝酸乙酯二聚体的最大结合能为 4.39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, 最稳定构型 S27 的三种基组计算结合能均较 S23、S25、和 S29 的相应值为大, 这与 ab initio 计算 S26 的结合能比 S22、S24、和 S28 的大相一致; 同一基组下, B3LYP 计算三种构型的结合能比较接近。

参见表 3.3.3, 比较 B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311G**//B3LTP/6-31G* 以及 B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-31G* 的计算结果, 发现随基组的增大, 体系的总能量下降很多, 但求得的结合能却相差不大。以最稳定的构型 S26 为例, 经 BSSE 校正后, 6-311G** 和 6-311++G** 基组下的 ΔE_c 分别为 -7.84 和 -8.39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该值与 6-31G* 计算值 -7.25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 相差较小。这也表明取 6-31G* 基组计算体系的相互作用能已较为合适。

表 3.3.2 ab initio 总能量, 零点能和相互作用能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Basis set		S20	S22	S24	S26	S28
6-31G*	$E(\text{HF})$	-938653.32	-1877317.23	-1877319.09	-1877324.73	-1877318.24
	$E(\text{MP2})$	-941198.95	-1882412.91	-1882419.39	-1882426.20	-1882417.31
	ZPEC		3.35	4.35	4.32	3.64
	$\Delta E(\text{HF})$		-10.59	-12.45	-18.09	-11.60
	$\Delta E(\text{MP2})$		-15.01	-21.49	-28.30	-19.41
	$\Delta E_c(\text{HF})$		-6.59	-6.54	-11.06	-6.60

	ΔE_C^{MP2}		-1.00	-4.32	-4.72	-3.56
	$\Delta E_C(MP2)$		-7.59	-10.86	-15.78	-10.16
	$\Delta E_C^{ZPEC}(MP2)$		-4.24	-6.50	-11.46	-6.52
6-311	$E(HF)$	-938904.99	-1877820.38	-1877822.97	-1877828.91	-1877822.02
G**	$E(MP2)$	-941729.51	-1883473.84	-1883481.02	-1883487.05	-1883478.84
	$\Delta E(HF)$		-10.40	-12.99	-18.94	-12.04
	$\Delta E(MP2)$		-14.83	-22.01	-28.04	-19.83
	$\Delta E_C(HF)$		-6.46	-9.05	-11.78	-6.55
	$\Delta E_C(MP2)$		-7.02	-10.20	-14.87	-9.47
6-311++	$E(HF)$	-938924.93	-1877858.38	-1877861.74	-1877868.33	-1877859.72
G**	$E(MP2)$	-941773.26	-1883558.83	-1883570.36	-1883579.14	-1883564.39
	$\Delta E(HF)$		-8.51	-11.88	-18.46	-9.85
	$\Delta E(MP2)$		-12.31	-23.84	-32.62	-17.87
	$\Delta E_C(HF)$		-6.25	-7.00	-12.34	-6.77
	$\Delta E_C(MP2)$		-7.83	-12.70	-17.16	-10.88

表 3.3.3 DFT-B3LYP 的总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

Table 3.3.3 Total energies, zero point energy correction (ZPEC) and interaction energies (kJ·mol⁻¹)

Basis		S21	S23	S25	S27	S29
6-31G*	E	-943890.16	-1887791.60	-1887797.19	-1887799.17	-1887795.36
	ZPEC		1.63	2.77	2.86	2.32
	ΔE		-11.28	-16.87	-18.85	-15.04
	ΔE_C		-4.10	-4.16	-7.25	-5.30
	ΔE_C^{ZPEC}		-2.47	-1.39	-4.39	-2.98
6-311	E	-944162.45	-1888335.40	-1888340.95	-1888343.44	-1888339.05
G**	ΔE		-10.51	-16.05	-18.54	-14.15
	ΔE_C		-3.93	-4.25	-7.84	-4.97
6-311++	E	-944189.54	-1888384.64	-1888388.74	-1888392.11	-1888386.82
G**	ΔE		-5.56	-9.66	-13.03	-7.74
	ΔE_C		-4.21	-4.85	-8.39	-5.41

3.3.3 原子电荷分布与转移

表 3.3.4 列出两种方法的自然集居分析所得各原子上净电荷。为方便叙述，将原子编号小的子体系定为子体系 1。由表 3.3.4 和图 3.3.1 可见，在二聚体中仅两子体系相近的原子电荷变化较大。以 S26 为例，与 S20 相比，S26 的子体系 1 的 O(5)和 H(9)的电荷分别增加 0.033 和 0.012 e，而 O(6)和 H(8)的电荷则分别减少 0.014 和 0.004 e；子体系 2 相应的 O(16)和 H(21)的电荷也分别增加 0.008 和 0.016 e，但由于 O(5)-H(21)间距略小于 H(9)-O(16)间距，电荷传递的净效果使子体系 1 带有 0.001 e 负电荷。HF/6-31G* 计算的硝酸乙酯单体的偶极距为 4.12，与其实验数值 3.39 差别较大。四种

二聚体的偶极矩分别为 8.69, 1.87, 0.75 和 0.01 Debye。由类似的分析可知, 构型 S22, S24 和 S28 的净电荷转移数也很小, 仅分别为 0.004 e, 0.001 e 和 0 e。

类似地考察 B3LYP 计算结果亦可见: 在二聚体中仅两子体系相近的原子电荷变化较大。以 S27 为例, 与 S21 相比, S27 的子体系 1 的 O(5)和 H(10)的分别得到 0.029e 和 0.008e 的电荷, 而 O(3)、N(4)、O(6)和 H(9)则分别失去 0.007、0.007、0.009 和 0.008e 的电荷; 子体系 2 的 O(14)和 N(15)分别失去 0.013 和 0.009e 的电荷, 而 O(16)和 O(17)分别得到 0.015 和 0.015 e 的电荷, 但由于 O(5)-H(21)间距略小于 H(9)-O(16)间距, 电荷传递的净效果使子体系 1 带有 0.001 e 负电荷。由类似的分析可知, 构型 S23、S25 和 S29 的电荷分布发生了变化, 而净电荷转移数则很小, S23 仅为 0.009 e, 而 S25 和 S29 则分别为 0 e。B3LYP/6-31G*计算的硝酸乙酯单体的偶极距为 3.42, 与其实验数值 3.39 相近。四种二聚体的偶极矩分别为 7.89, 0.46, 0.73 和 0.01 Debye。由以上分析可知: 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。

表 3.3.4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ HF/6-31G*和 B3LYP/6-31G*的自然原子电荷(e)

Table 3.3.4 Atomic charges of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ at the HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* levels (e)

Atom	HF/6-31G*				
	S20	S22	S24	S26	S28
C(1)	-0.664	-0.665	-0.664	-0.668	-0.669
C(2)	-0.053	-0.054	-0.056	-0.054	-0.053
O(3)	-0.448	-0.441	-0.444	-0.444	-0.448
N(4)	0.936	0.939	0.941	0.942	0.937
O(5)	-0.427	-0.440	-0.422	-0.460	-0.444
O(6)	-0.474	-0.475	-0.500	-0.460	-0.466
H(7)	0.231	0.233	0.237	0.229	0.232
H(8)	0.232	0.234	0.230	0.228	0.247
H(9)	0.232	0.234	0.231	0.244	0.228
H(10)	0.218	0.220	0.224	0.227	0.218
H(11)	0.218	0.220	0.221	0.215	0.218
C(12)		-0.667	-0.665	-0.664	-0.669
C(13)		-0.050	-0.050	-0.056	-0.053
O(14)		-0.449	-0.436	-0.441	-0.448
N(15)		0.936	0.939	0.943	0.937
O(16)		-0.436	-0.439	-0.435	-0.444
O(17)		-0.474	-0.485	-0.491	-0.466
H(18)		0.243	0.229	0.232	0.232
H(19)		0.226	0.228	0.229	0.228
H(20)		0.226	0.245	0.234	0.246
H(21)		0.221	0.225	0.234	0.218
H(22)		0.221	0.212	0.216	0.218

Atom	B3LYP/6-31G*				
	S21	S23	S25	S27	S29
C(1)	-0.664	-0.665	-0.664	-0.668	-0.669
C(2)	-0.053	-0.054	-0.056	-0.054	-0.053
O(3)	-0.448	-0.441	-0.444	-0.444	-0.448
N(4)	0.936	0.939	0.941	0.942	0.937
O(5)	-0.427	-0.440	-0.422	-0.460	-0.444
O(6)	-0.474	-0.475	-0.500	-0.460	-0.466
H(7)	0.231	0.233	0.237	0.229	0.232
H(8)	0.232	0.234	0.230	0.228	0.247
H(9)	0.232	0.234	0.231	0.244	0.228
H(10)	0.218	0.220	0.224	0.227	0.218
H(11)	0.218	0.220	0.221	0.215	0.218
C(12)		-0.667	-0.665	-0.664	-0.669
C(13)		-0.050	-0.050	-0.056	-0.053
O(14)		-0.449	-0.436	-0.441	-0.448
N(15)		0.936	0.939	0.943	0.937
O(16)		-0.436	-0.439	-0.435	-0.444
O(17)		-0.474	-0.485	-0.491	-0.466
H(18)		0.243	0.229	0.232	0.232
H(19)		0.226	0.228	0.229	0.228
H(20)		0.226	0.245	0.234	0.246
H(21)		0.221	0.225	0.234	0.218
H(22)		0.221	0.212	0.216	0.218

3.3.4 自然键轨道分析

为探讨(CH₃CH₂ONO₂)₂分子间相互作用本质,对CH₃CH₂ONO₂及其二聚体进行HF/6-31G*和B3LYP/6-31G*水平的自然键轨道(NBO)分析。表3.3.5列出了电子供体(Donor)轨道*i*、电子受体(Acceptor)轨道*j*和它们之间相互作用的稳定化能*E*。由表3.3.5可见,结合能最大的构型S26中N(4)-O(5)的σ, π轨道和O(5)的孤对电子(1)对C(13)-H(21)的σ反键轨道的稳定化能分别为0.41, 0.17和0.43 kJ·mol⁻¹, O(16)的孤对电子(1)和(2)对C(1)-H(9)的σ反键轨道的稳定化能分别为0.20和0.25 kJ·mol⁻¹。可见构型S26的分子间作用主要是在N(4)-O(5)的成键轨道、O(5)的孤对电子与C(13)-H(21)的反键轨道之间以及O(16)的孤对电子与C(1)-H(9)的反键轨道之间发生的。类似分析构型S22, S24和S28,发现S22和S24的分子间相互作用主要发生在各自的子体系1的NO₂的O的孤对电子和子体系2的最邻近的C-H反键轨道之间,而S28则是通过其子体系1的NO₂的N-O成键轨道和O的孤对电子与子体系2的最邻近的C-H反键轨道之间作用的。

分析B3LYP求得的自然键轨道结果可知:结合能最大的构型S27中N(4)-O(5)的σ, π轨道和O(5)的孤对电子(1)对C(13)-H(21)的σ反键轨道的稳定化能分别为1.21、2.34和2.80 kJ·mol⁻¹, O(16)的孤对电子(1)和(2)对C1-H9的σ反键轨道的稳定

化能分别为 1.50 和 2.63 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。可见构型 S26 的分子间作用主要是在 N(4)-O(5) 的成键轨道、O(5) 的孤对电子与 C(13)-H(21) 的反键轨道之间以及 O(16) 的孤对电子与 C(1)-H(9) 的反键轨道之间发生的。这与 HF 的分析结果是一致的。类似分析构型 S23、S25 和 S29，发现 S23、S25 的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的 $-\text{NO}_2$ 的 O 的孤对电子和子体系 2 的最邻近的 C-H 反键轨道之间，而 S29 则是通过其子体系 1 的 $-\text{NO}_2$ 的 N-O 成键轨道和 O 的孤对电子与子体系 2 的最邻近的 C-H 反键轨道之间作用的。

表 3.3.5 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的部分自然键轨道分析结果^{a)}

Table 3.3.5 Part of calculated results at the HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* levels by NBO analysis

Dimers	Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
S22	BD (1) O(3)-N(4)	BD*(1) C(12)-H(18)	0.06
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(12)-H(18)	0.05
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(13)-O(14)	0.12
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(12)-H(18)	0.18
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(13)-O(14)	0.19
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(12)-H(18)	0.14
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(12)-H(18)	0.49
S24	LP (1) O(6)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.27
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(13)-O(14)	0.09
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.13
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(13)-H(22)	0.15
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.25
	LP (3) O(6)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.25
	BD (1) N(15)-O(16)	BD*(1) C(2)-H(10)	0.11
	LP (2) O(14)	BD*(1) N(4)-O(6)	0.06
	LP (1) O(17)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.08
	LP (3) O(17)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.38
S26	BD (1) N(4)-O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.41
	BD (2) N(4)-O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.17
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.43
	BD (1) N(15)-O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	0.09
	LP (1) O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	0.20
	LP (2) O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	0.25
	LP (1) O(17)	BD*(1) C(2)-H(10)	0.07
	LP (2) O(17)	BD*(1) C(2)-H(10)	0.12
	LP (3) O(17)	BD*(2) N(4)-O(6)	0.05
S28	BD (1) N(4)-O(5)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.11
	LP (1) O(3)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.08
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.25
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.42
	BD (1) N(15)-O(16)	BD*(1) C(1)-H(8)	0.11

	LP (1) O(14)	BD*(1) C(1)-H(8)	0.08
	LP (1) O(16)	BD*(1) C(1)-H(8)	0.25
	LP (2) O(16)	BD*(1) C(1)-H(8)	0.42
S23	LP (1) O(5)	BD*(1) C(13)-O(14)	0.46
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(12)-H(18)	0.67
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(13)-O(14)	1.05
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(12)-H(18)	1.00
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(12)-H(18)	4.51
S25	BD (1) N(4)-O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.25
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.67
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.29
	LP (1) O(6)	BD*(1) N(15)-O(16)	0.29
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(13)-H(21)	1.17
	LP (3) O(6)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.50
	LP (3) O(6)	BD*(1) N(15)-O(16)	2.01
	BD (1) N(15)-O(16)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.84
	LP (1) O(16)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.50
	LP (2) O(16)	BD*(1) C(2)-H(11)	1.55
	LP (2) O(17)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.54
	LP (3) O(17)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.29
	LP (3) O(17)	BD*(1) N(4)-O(5)	1.09
	BD*(2) N(15)-O(16)	BD*(1) C(2)-H(11)	0.29
S27	BD (1) N(4)-O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	1.21
	BD (2) N(4)-O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	2.34
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	2.80
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(13)-H(21)	0.33
	BD (1) N(15)-O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	0.79
	LP (1) O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	1.50
	LP (2) O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	2.63
	LP (1) O(17)	BD*(1) C(2)-H(10)	0.25
	LP (2) O(17)	BD*(1) C(2)-H(10)	0.42
	LP (3) O(17)	BD*(1) C(2)-O(3)	0.21
S29	BD*(2) N(15)-O(16)	BD*(1) C(1)-H(9)	0.79
	BD (1) N(4)-O(5)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.50
	LP (1) O(3)	BD*(1) C(12)-H(20)	1.00
	LP (2) O(3)	BD*(1) C(12)-H(20)	0.42
	LP (1) O(5)	BD*(1) C(12)-H(20)	1.34
	LP (2) O(5)	BD*(1) C(12)-H(20)	2.84
	LP (1) O(14)	BD*(1) C(1)-H(8)	1.05
	LP (2) O(14)	BD*(1) C(1)-H(8)	0.42
	LP (1) O(16)	BD*(1) C(1)-H(8)	1.38
	LP (2) O(16)	BD*(1) C(1)-H(8)	2.97
	LP (3) O(16)	BD*(1) C(1)-H(8)	0.71

- ^{a)} E : denotes the stabilization energy
 BD: denotes bonding orbital
 BD*: denotes antibonding orbital
 LP: denotes lone-pair
 For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -orbital and π -orbital, respectively
 For LP: (1), (2) and (3) denote the first, the second and the third lone pair electron, respectively

3.3.5 热力学性质

基于统计热力学方法,在振动分析基础上,用 HF 频率(校正因子为 0.89)和 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)分别计算了 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 在不同温度下的恒压热容(C_p)、标准熵(S_T^0)和标准焓(H_T^0)。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 3.3.6。由表 3.3.6 可见, HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 各自优化的四种二聚体(S22, S24, S26 和 S28; S21, S23, S25, S27 和 S29)的 C_p 值分别很接近, 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 3.3.6 可见: HF 和 B3LYP 求得的对应该构型的熵值相近。由单体形成二聚体时, 体系的有序度增加, 故熵值减小($\Delta S_T < 0$), 但减小值随温度升高而下降。双分子相互作用一般是放热过程, 体系的焓值变小($\Delta H_T < 0$), 但对能量较高的构型 S22, S24 和 S28, 随温度升高, 由单体变为二聚体是吸热过程。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 下结合能最大构型 S26, 其较高温度下的 ΔG_T 值反而较大, 即不能自发进行的趋势更强, 这从上述 ΔG_T 公式可见, 尽管其 ΔH_T 仍为负值, 但由于单体形成 S26 时熵值减小最大, 且乘上一个大因子 T 所致。可见该聚合过程在较高温度下主要由熵变所控制, 焓变相对较次要。这里 ab initio 和 DFT 的结果是一致的。显然这里的结论只适用于低压下的气态分子。

表 3.3.6 不同温度下 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的热力学性质^{a)}
 Table 3.3.6 The thermodynamic properties of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ at different temperatures

Structure	T	C_p	S_T^0	H_T^0	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
S20	273.15	89.01	322.21	16.67			
	298.15	94.51	330.24	18.97			
	400.00	116.97	361.18	29.75			
	500.00	136.86	389.47	42.46			
	600.00	153.69	415.95	57.01			
	700.00	167.71	440.73	73.11			
	800.00	179.43	463.91	90.48			
S22	273.15	194.38	566.87	36.94	-77.55	-3.64	17.54
	298.15	205.43	584.37	41.93	-76.11	-3.25	19.44
	400.00	250.47	651.07	65.17	-71.29	-1.57	26.95
	500.00	290.31	711.35	92.26	-67.59	0.10	33.89

	600.00	323.97	767.35	123.02	-64.55	1.76	40.49
	700.00	352.02	819.46	156.86	-62.00	3.40	46.80
	800.00	375.44	868.04	193.27	-59.78	5.07	52.89
S24	273.15	194.07	543.61	36.39	-100.81	-5.05	22.48
	298.15	205.14	561.08	41.38	-99.40	-4.66	24.98
	400.00	250.22	627.71	64.59	-94.65	-3.01	34.85
	500.00	290.10	687.94	91.66	-91.00	-1.36	44.14
	600.00	323.79	743.90	122.40	-88.00	0.28	53.08
	700.00	351.85	795.99	156.23	-85.47	1.91	61.74
	800.00	375.30	844.54	192.62	-83.28	3.56	70.18
S26	273.15	194.10	532.90	36.28	-111.52	-10.83	19.63
	298.15	205.17	550.38	41.27	110.10	-10.44	22.38
	400.00	250.26	617.02	64.48	-105.34	-8.79	33.35
	500.00	290.14	677.26	91.55	-101.68	-7.14	43.70
	600.00	323.83	733.22	122.30	-98.68	-5.49	53.72
	700.00	351.90	785.31	156.12	-96.15	-3.87	63.43
	800.00	375.35	833.88	192.52	-93.94	-2.21	72.94
S28	273.15	194.32	552.88	36.71	-91.54	-4.59	20.41
	298.15	205.37	570.37	41.71	-90.11	-4.19	22.68
	400.00	250.42	637.07	64.94	-85.29	-2.52	31.60
	500.00	290.26	697.33	92.02	-81.61	-0.86	40.07
	600.00	323.92	753.32	122.78	-78.58	0.80	47.95
	700.00	351.97	805.42	156.62	-76.04	2.44	55.67
	800.00	375.41	854.00	193.02	-73.82	4.10	63.15
S21	273.15	91.55	324.61	16.95			
	298.15	97.24	332.87	19.31			
	400.00	119.92	364.66	30.38			
	500.00	139.54	393.58	43.38			
	600.00	155.91	420.52	58.18			
	700.00	169.47	445.60	74.47			
	800.00	180.77	468.99	92.00			
S23	273.15	199.07	565.18	37.28	-84.04	-6.27	16.68
	298.15	210.51	583.11	42.40	-82.63	-5.87	18.77
	400.00	256.08	651.42	66.19	-77.90	-4.22	26.94
	500.00	295.46	712.91	93.82	-74.25	-2.59	34.54
	600.00	328.28	769.78	125.06	-71.26	-0.95	41.81
	700.00	355.43	822.48	159.29	-68.72	0.70	48.80
	800.00	378.05	871.46	196.00	-66.52	2.35	55.57
S25	273.15	198.64	526.21	36.51	-123.01	-11.49	22.11
	298.15	210.09	544.10	41.62	-121.64	-11.10	25.17
	400.00	255.74	612.30	65.38	-117.02	-9.48	37.33

	500.00	295.18	673.72	92.98	-113.44	-7.88	48.84
	600.00	328.06	730.54	124.19	-110.50	-6.27	60.03
	700.00	355.25	783.22	158.40	-107.98	-4.64	70.95
	800.00	377.90	832.17	195.09	-105.81	-3.01	81.64
S27	273.15	198.58	529.91	36.50	-119.31	-13.39	19.20
	298.15	210.04	547.80	41.61	-117.94	-13.00	22.16
	400.00	255.69	615.98	65.36	-113.34	-11.39	33.95
	500.00	295.13	677.40	92.95	-109.76	-9.80	45.08
	600.00	328.01	734.20	124.16	-106.84	-8.19	55.91
	700.00	355.20	786.87	158.37	-104.33	-6.56	66.47
	800.00	377.86	835.83	195.05	-102.15	-4.94	76.78
S29	273.15	198.85	540.30	36.77	-108.92	-9.85	19.90
	298.15	210.32	558.21	41.89	-107.53	-9.45	22.61
	400.00	255.94	626.48	65.66	-102.84	-7.82	33.32
	500.00	295.32	687.94	93.28	-99.22	-6.20	43.41
	600.00	328.16	744.78	124.50	-96.26	-4.58	53.18
	700.00	355.32	797.47	158.72	-93.73	-2.94	62.67
	800.00	377.96	846.44	195.42	-91.54	-1.30	71.93

$$^a) \Delta S_T = (S_T^0)_{ii} - 2(S_T^0)_i, \Delta H_T = [H_T^0 + E(\text{HF}) + \text{ZPE}]_{ii} - 2[H_T^0 + E(\text{HF}) + \text{ZPE}]_i$$

(i=S20, ii=S22, S24, S26, S28; i=S21, ii=S23, S25, S27, S29) T , C_P , S_T^0 , H_T^0 , ΔS_T , ΔH_T 和 ΔG_T 的单位分别为 K, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.4 本章小结

通过对 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的 ab initio 和 DFT 比较计算研究, 得到如下结论: (1) 求得 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的各四种优化构型, 结果表明双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小; DFT 方法求得的分子内键长较长, 而分子间距离较短; (2) 两种方法给出了较为一致的电荷转移结果, 即两子体系的电荷转移微弱。(3) DFT 方法求得的结合能比 ab initio 的值小, 在 MP2/6-31G*//HF/6-31G*水平上, 硝酸乙酯的最大结合能为 $11.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S26); 在 B3LYP/6-31G*水平上, 硝酸乙酯的最大结合能为 $3.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S27)。(4) MP2/6-311G**和 MP2/6-311++G**计算的单点能量值与 MP2/6-31G*的计算值接近, 说明以 6-31G*基组计算结合能比较经济、合适。(5) 两种方法求得的热力学性质变化基本一致。对 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的 ab initio 和 DFT 比较计算研究, 大体上重现了对 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 类似比较研究所得主要结论, 可见这些结论都是可靠可信的。

第四章 硝化甘油二聚体、硝化甘油+硝化乙二醇 的分子间相互作用

4.1 引言

硝化甘油(NG)炸药自 19 世纪中叶问世以来,在国防和采矿等爆破作业上得到广泛使用,作为火药配方的主要成分,其广泛应用更令人瞩目。有关硝化甘油的实验和理论研究很多^[78-83]。但理论计算相对落后,尤其是分子间相互作用研究尚未见报道。由于硝化甘油在零度左右的冬天就会冻结,故对硝化甘油和硝化甘油炸药的防冻(如加入硝化乙二醇(EGDN))一直成为炸药研究工作者所关注的问题。本文细致计算研究了硝化甘油二聚体以及硝化甘油和硝化乙二醇混合体系的几何构型、电子结构及其与稳定性的关系,试图从分子水平上揭示其实验性能与聚集态之间的关联。

4.2 计算方法

在 HF/STO-3G 水平上,先分别对 NG 和 EGDN 单体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 NG 二聚体以及(NG+EGDN)混合体系各自势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化,分别得到它们的四种全优化构型。对各优化构型进行振动分析,均无虚频,表明它们都对应各自势能面上的极小点。为求得电子分布和转移、探索分子间相互作用的本质,我们还进行了自然键轨道分析。

分子间相互作用能为 HF 自洽场(SCF)相互作用能 $[\Delta E(\text{SCF})]$ 和相关相互作用能 $[\Delta E^{\text{COR}}]$ 之和。对于 ab initio HF 水平计算, $\Delta E(\text{SCF})$ 记为 $\Delta E(\text{HF})$,如果相关相互作用能 ΔE^{COR} 为色散能(E^{D})近似计算结果,则分子间相互作用能 ΔE 为:

$$\Delta E = \Delta E(\text{HF}) + E^{\text{D}} \quad (4.2.1)$$

式 4.2.1 中 E^{D} 由原子-原子势经验方法求得:

$$E^{\text{D}} = - \sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6} \quad (4.2.2)$$

式 4.2.2 中 R_{ij} 为 A 分子中 i 原子与 B 分子中 j 原子的间距, C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均。C、H、N、O 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^{-3} 、 1.038×10^{-4} 、 1.5105×10^{-3} 和 $8.821 \times 10^{-4} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-6}$ ^[29]。

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 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:

$$\Delta E_{\text{C}} = \Delta E_{\text{C}}(\text{HF}) + E^{\text{D}} \quad (4.2.3)$$

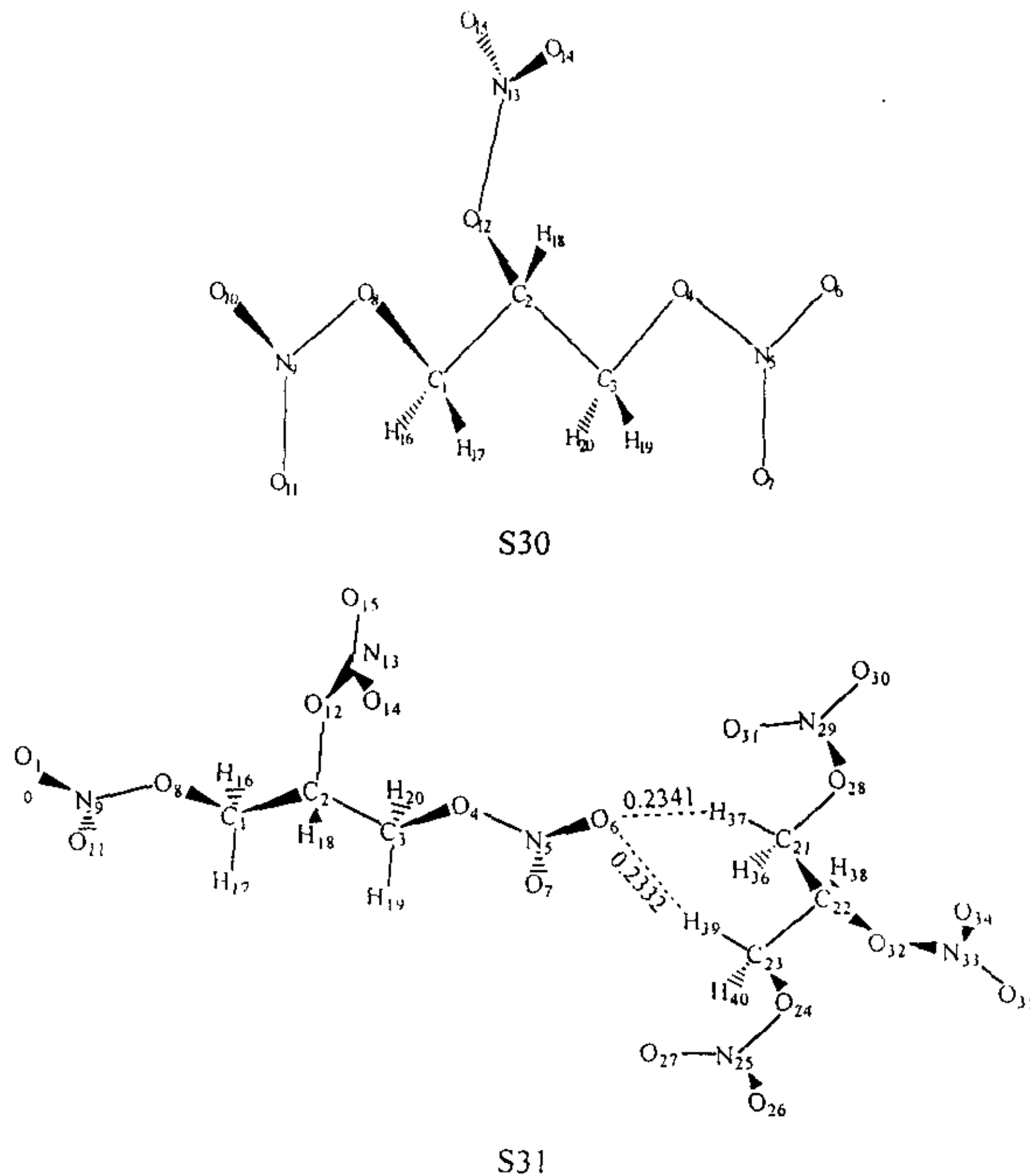
式 4.2.3 中 $\Delta E_{\text{C}}(\text{HF})$ 为经 BSSE 校正的 HF 相互作用能。

为便于叙述,文中规定结合能为相互作用能的负值。全部计算均采用 Gaussian 98 程序在 Pentium III 微机完成,收敛精度取程序内定值。

4.3 硝化甘油二聚体的分子间相互作用

4.3.1 几何构型

NG 和 NG 二聚体的 HF/STO-3G 全优化构型示于图 4.3.1, 部分全优化几何参数列于表 4.3.1。由表 4.3.1 可见,与单体分子 S30 相比, S31、S32 和 S33 的 r5-4(即 N-O 键)分别缩短 0.4、0.4 和 0.2 pm, 而 S32 的 r5-4 无变化; S31 的 r6-5 增长 0.6 pm, r7-5 缩短 0.4 pm, 其它键长变化不明显。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, 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。与单体分子的键角和二面角相比, 二聚体的键角和二面角变化甚微。由此可见, 双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 4.3.1, 构型 S31、S32、S33 和 S34 的最短分子间距分别为 0.2332、0.2124、0.2103 和 0.2155 nm, 由分子间距似可推测构型 S33 的结合能最大。



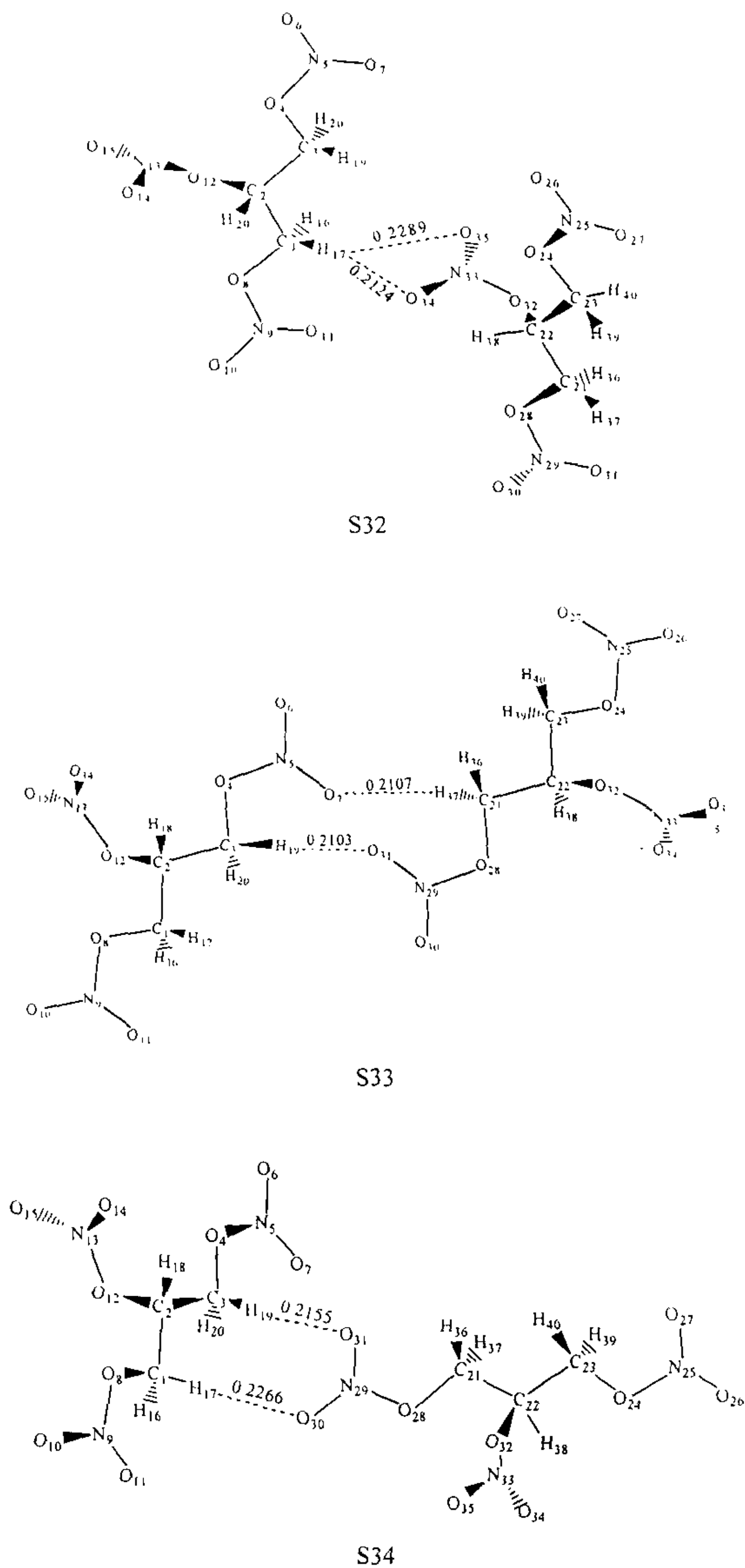


图 4.3.1 NG 及其二聚体的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 4.3.1 Atomic numbering and intermolecular distance of NG and (NG)₂ (Unit: nm)

表 4.3.1 HF/STO-3G 水平上 NG 及其二聚体的部分全优化几何构型
(键长: nm, 键角、二面角: °)

Table 4.3.1 Part of fully optimized geometries of NG and its dimers at the HF/STO-3G level

	S30	S31	S32	S33	S34
r 2-1	0.1552	0.1552	0.1550	0.1551	0.1551
r 3-2	0.1554	0.1554	0.1554	0.1553	0.1553
r 4-3	0.1450	0.1452	0.1450	0.1453	0.1451
r 5-4	0.1435	0.1431	0.1435	0.1431	0.1433
r 6-5	0.1265	0.1271	0.1266	0.1263	0.1265
r 7-5	0.1274	0.1270	0.1273	0.1278	0.1273
θ 3-2-1	110.67	110.59	110.47	110.57	110.44
θ 4-3-2	105.33	105.30	105.39	105.30	105.49
θ 5-4-3	109.90	109.98	109.94	109.95	109.83
θ 6-5-4	112.882	113.14	112.89	113.20	112.96
θ 7-5-4	118.455	118.91	118.50	118.96	118.63
θ 8-1-2	105.38	105.31	105.46	105.30	105.34
θ 9-8-1	109.85	109.81	109.75	109.86	109.89
θ 10-9-8	112.86	112.84	112.92	112.84	112.85
θ 11-9-8	118.48	118.43	118.70	118.48	118.59
φ 4-3-2-1	-178.16	181.46	181.19	182.03	179.42
φ 5-4-3-2	-179.06	180.81	181.28	175.31	178.45
φ 6-5-4-3	178.78	179.10	178.95	182.09	180.28
φ 7-5-4-3	-1.43	358.88	358.80	-2.29	-0.24
φ 8-1-2-3	173.02	172.74	172.92	172.76	171.11
φ 9-8-1-2	178.79	178.69	183.58	178.21	177.40
φ 10-9-8-1	-179.07	180.93	180.25	180.49	179.28
φ 11-9-8-1	1.15	1.16	0.41	0.63	-0.75

4.3.2 总能量和相互作用能

表 4.3.2 列出 HF/STO-3G 全优化构型下由不同基组求得的 HF 能量、零点校正能

表 4.3.2 NG 及其二聚体的总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

Table 4.3.2 Total energies, zero point energy correction (ZPEC) and interaction energies (kJ·mol⁻¹)

Basis		S30	S31	S32	S33	S34
STO-3	$E(\text{HF})$	-2469187.79	-4938386.63	-4938386.19	-4938390.56	-4938387.49
	ZPEC		1.22	1.63	2.21	1.89
	$\Delta E(\text{HF})$		-11.04	-10.61	-14.97	-11.90
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{HF})$		-3.04	-1.70	-2.39	-4.35
	E^{D}		-13.36	-15.89	-20.87	-15.89
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}$		-15.18	-15.96	-21.04	-18.35
6-31G* //STO-3G	$E(\text{HF})$	-2502071.46	-5004155.61	-5004152.41	-5004161.77	-5004152.32
	$\Delta E(\text{HF})$		-12.68	-9.48	-18.83	-9.91
	$\Delta E_{\text{C}}(\text{HF})$		-8.67	-4.08	-13.42	-5.23
	$\Delta E_{\text{C}}^{\text{ZPEC}}$		-20.81	-18.34	-32.08	-19.22

(ZPEC)和分子间相互作用能以及色散能。由表 4.3.2 可见,在 HF/STO-3G 水平上,经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能较小,而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系,色散能校正是必要的。用 HF/6-31G*计算总能量,再经 BSSE 校正,得到的 HF 相互作用能比 STO-3G 水平上的大,这可能是由于后者基组小的缘故。尽管 HF/STO-3G 计算的总能量较低,但是计算求得的结合能大小顺序(S33 > S34 > S31~S32)与 HF/6-31G*//HF/STO-3G 计算得到的结合能大小顺序是一致的。由此也表明 S33 确为最稳定构型,这与其分子间距最短相一致。经 BSSE、ZPE 和色散能校正, HF/6-31G*//HF/STO-3G 水平上, NG 二聚体的最大结合能为 32.08 kJ·mol⁻¹。

4.3.3 原子电荷分布与转移

表 4.3.3 列出 HF/STO-3G 水平上 NG 及其二聚体的自然原子电荷分析结果。为方便叙述,将原子编号小的定义为子体系 1。由表 4.3.3 和图 4.3.1 可见,二聚体的两个子体系的电荷分布发生了变化。以构型 S33 为例,与单体 S30 相比, S33 的子体系 1 的 C(3)、O(7)、H(18)和 H(20)分别得到 0.009、0.024、0.003 和 0.004 e 的电荷,而 O(6)、H(19)分别失去 0.010 和 0.017 e 的电荷;子体系 2 的 C(21)、O(28)和 O(31)分别得到 0.008、0.006 和 0.023 e,而 H(37)则失去 0.017 e。由于 O(7)···H(37)和 H(19)···O(31)的间距相近,电荷的反向传递相互抵消,致使两个子体系的净电荷传递数为零。类似分析可知, S31、S32 和 S34 的子体系 1 分别带有 0.010、-0.013 和-0.018 e 的电荷。由此可见,后三种构型的子体系间存在较小的电荷转移。

表 4.3.3 HF/STO-3G 水平上 NG 及其二聚体的自然原子电荷 (e)
Table 4.3.3 Atomic charges (e) of NG and (NG)₂ at the HF/6-31G* level (e)

Atom	S30	S31	S32	S33	S34
C(1)	0.066	0.067	0.055	0.066	0.059
C(2)	0.113	0.113	0.114	0.114	0.115
C(3)	0.063	0.064	0.063	0.054	0.053
O(4)	-0.142	-0.134	-0.143	-0.135	-0.142
N(5)	0.369	0.373	0.369	0.371	0.369
O(6)	-0.187	-0.213	-0.189	-0.177	-0.190
O(7)	-0.230	-0.217	-0.229	-0.254	-0.234
O(8)	-0.139	-0.139	-0.139	-0.140	-0.140
N(9)	0.369	0.369	0.369	0.369	0.368
O(10)	-0.188	-0.186	-0.191	-0.188	-0.192
O(11)	-0.230	-0.229	-0.236	-0.229	-0.228
O(12)	-0.149	-0.149	-0.149	-0.150	-0.150
N(13)	0.374	0.373	0.373	0.373	0.373
O(14)	-0.226	-0.226	-0.227	-0.226	-0.227
O(15)	-0.181	-0.179	-0.185	-0.182	-0.185
H(16)	0.061	0.062	0.058	0.061	0.059

H(17)	0.058	0.058	0.075	0.061	0.070
H(18)	0.085	0.083	0.080	0.082	0.079
H(19)	0.058	0.060	0.060	0.075	0.072
H(20)	0.059	0.061	0.059	0.055	0.054
C(21)		0.062	0.067	0.058	0.065
C(22)		0.115	0.119	0.113	0.113
C(23)		0.058	0.061	0.063	0.066
O(24)		-0.141	-0.145	-0.143	-0.140
N(25)		0.369	0.370	0.369	0.369
O(26)		-0.188	-0.187	-0.188	-0.186
O(27)		-0.236	-0.226	-0.228	-0.229
O(28)		-0.139	-0.138	-0.133	-0.131
N(29)		0.368	0.369	0.370	0.371
O(30)		-0.189	-0.184	-0.179	-0.192
O(31)		-0.233	-0.230	-0.253	-0.234
O(32)		-0.150	-0.141	-0.150	-0.149
N(33)		0.373	0.376	0.373	0.373
O(34)		-0.225	-0.239	-0.226	-0.225
O(35)		-0.185	-0.180	-0.182	-0.178
H(36)		0.058	0.063	0.057	0.061
H(37)		0.068	0.060	0.075	0.061
H(38)		0.082	0.079	0.083	0.084
H(39)		0.067	0.060	0.061	0.059
H(40)		0.056	0.060	0.059	0.062

4.3.4 自然键轨道分析

为探讨 NG 分子间相互作用的本质, 对 NG 及其二聚体进行了 HF/STO-3G 水平的自然键轨道分析。表 4.2.4 列举的是的电子供体(Donor)轨道 i 、电子受体(Acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E 。由表 4.3.4 并结合图 4.3.1 可知, 构型 S31 的 LP(2)O(6)对 C(21)-H(37)的 σ 反键轨道、C(23)-H(39)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 8.74 和 6.94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 构型 S32 的 LP(2)O(34)对 C(1)-H(17)的 σ 反键轨道的稳定化能为 28.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 构型 S33 的 LP(1)O(7)和 LP(3)O(7)对 C(21)-H(37)的 σ 反键轨道、LP(1)O(31)和 LP(3)O(31)对 C(3)-H(19)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 14.46、20.69、14.63 和 21.07 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 构型 S34 的 LP(2)O(30)对 C(1)-H(17)的 σ 反键轨道、LP(2)O(31)对 C(3)-H(19)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 15.22 和 24.20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见, NG 二聚体的双分子相互作用主要是通过 $-\text{NO}_2$ 上 O 原子与另一分子相近的 C-H 的 σ 反键轨道之间发生的。二聚体的相互作用部分的供体对受体的总稳定化能分别为 31.47、42.31、86.07 和 60.95 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 显然 S33 的稳定化能最大, 也可说明 S33 的两子体系间的相互作用最强。

表 4.3.4 HF/STO-3G 水平 NG 二聚体的相互作用部分的自然键轨道分析

Table 4.3.4 Calculated results of NG dimers at the HF/STO-3G level by NBO analysis

Dimer	Donor NBO(i)	Acceptor NBO(j)	E(kJ·mol ⁻¹)
S31	BD (1) N(5)-O(6)	BD*(1) C(21)-H(37)	1.96
	BD (1) N(5)-O(6)	BD*(1) C(23)-H(39)	3.01
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(21)-H(37)	4.51
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(23)-H(39)	4.47
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(21)-H(37)	8.74
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(23)-H(39)	6.94
	BD*(1) N(5)-O(6)	BD*(1) C(21)-H(37)	0.67
	BD*(1) N(5)-O(6)	BD*(1) C(23)-H(39)	0.67
	BD (1) C(21)-H(37)	BD*(1) N(5)-O(6)	0.25
	BD (1) C(23)-H(39)	BD*(1) N(5)-O(6)	0.25
S32	BD(1) C(1)-H(17)	LP(3)O(34)	0.38
	LP (1) O(34)	BD*(1) C(10)-H(17)	9.74
	LP (2) O(34)	BD*(1) C(1)-H(17)	28.05
	LP (3) O(34)	BD*(1) C(1)-H(17)	3.01
	LP (2) O(35)	BD*(1) C(1)-H(17)	0.67
	BD*(1) N(33)-O(34)	BD*(1) C(1)-H(17)	0.46
S33	BD(1)C(3)-H(19)	LP(3)O(31)	2.47
	LP (1) O(7)	BD*(1) C(21)-H(37)	14.46
	LP (2) O(7)	BD*(1) C(21)-H(37)	4.81
	LP (3) O(7)	BD*(1) C(21)-H(37)	20.69
	BD*(1) N(5)-O(7)	BD*(1) C(21)-H(37)	0.50
	BD (1) C(21)-H(37)	LP (3) O(7)	2.42
	LP (1) O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	14.63
	LP (2) O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	5.02
	LP (3) O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	21.07
S34	BD*(1)N(29)-O(31)	BD*(1)C(3)-H(19)	0.50
	BD (1) C(1)-H(17)	BD*(2) N(29)-O(30)	0.25
	BD (1) C(3)-H(19)	LP (3) O(31)	0.33
	LP (1) O(30)	BD*(1) C(1)-H(17)	7.19
	LP (2) O(30)	BD*(1) C(1)-H(17)	15.22
	LP (2) O(30)	BD*(1) C(3)-H(19)	0.25
	LP (1) O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	9.45
	LP (2) O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	24.20
	LP (3) O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	2.97
	BD*(1) N(29)-O(31)	BD*(1) C(3)-H(19)	0.59

^a E: denotes the Stabilization Energy

BD: denotes Bonding Orbital

BD*: denotes Antibonding Orbital

LP: denotes lone-pair

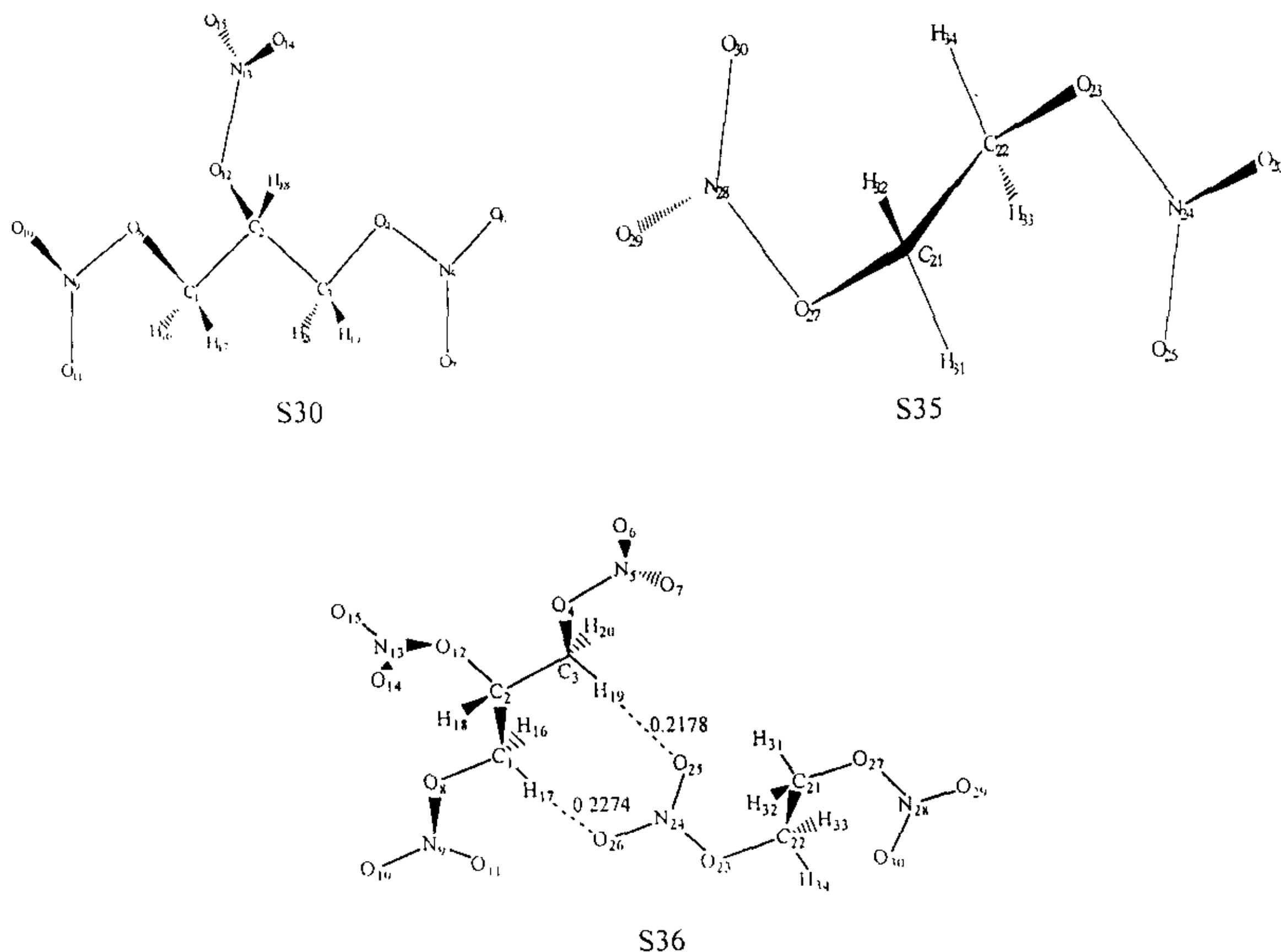
For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -Orbital and π -Orbital, respectively

For LP: (1), (2) and (3) denote the first, the second and the third lone pair electron, respectively

4.4 硝化甘油+硝化乙二醇混合体系的分子间相互作用

4.4.1 几何构型

NG、EGDN 和 NG+EGDN 的 HF/STO-3G 全优化几何构型示于图 4.4.1, 部分全优化几何参数列于表 4.4.1。由表 4.4.1 可见, 与单体分子 S30 相比, S36 的 r2-1 增长 0.2 pm, r3-2 缩短 0.3 pm; S38 的 r6-5 和 r15-13 分别增长 0.4 和 0.4 pm, S39 的 r10-9 增长 0.4 pm, r11-9 缩短 0.3 pm; 与单体分子 S35 相比, S36、S37、S38 和 S39 的 r24-23 (即 O-N 键) 分别缩短 0.5、0.2、0.4 和 0.5 pm, 其它键长变化不明显。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, 故 O-N 键缩短表明分子间的相互作用使该键钝化。与单体分子的键角和二面角相比, 二聚体的键角变化甚微, 而部分二面角有较明显的变化。S36 的 ϕ 4-3-2-1 增大 13.50°, S37 和 S38 的 ϕ 5-4-3-2 增大 11.38° 和 9.20°, S36 的 ϕ 13-12-2-1 减小 33.03°, 而 S37、S38 和 S39 的分别增大 3.42°、14.10° 和 6.63°。由此可见, NG 和 EGDN 双分子相互作用对各单体的内旋转有所影响。参见图 4.3.1, 构型 S36、S37、S38 和 S39 的最短分子间距分别为 0.2178、0.2102、0.2174 和 0.2259 nm。



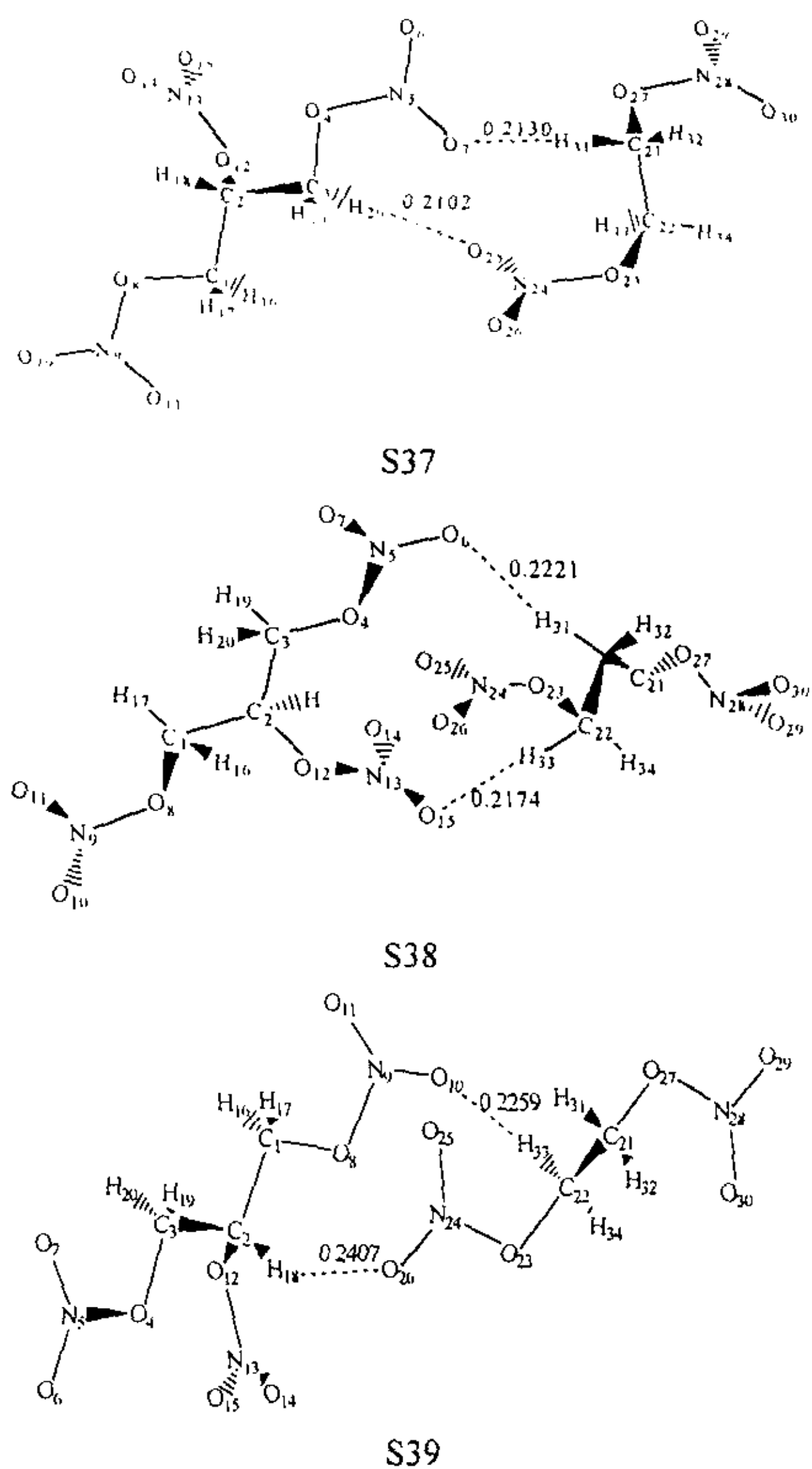


图 4.4.1 NG、EGDN 和 NG+EGDN 的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 4.4.1 Atomic numbering and intermolecular distance of NG, EGDN and NG+EGDN

表 4.4.1 NG、EGDN 和 EGDN+NG 的 STO-3G 水平上全优化几何构型
(键长: nm, 键角及二面角: °)

Table 4.4.1 Part of fully optimized geometries of NG, EGDN and EGDN+NG dimers at the HF/STO-3G level

Parameter	S30	S35	S36	S37	S38	S39
r 2-1	0.1552		0.1554	0.1551	0.1551	0.1552
r 3-2	0.1554		0.1551	0.1554	0.1555	0.1555
r 6-5	0.1265		0.1266	0.1263	0.1269	0.1265
r 10-9	0.1266		0.1266	0.1266	0.1265	0.1270
r 11-9	0.1273		0.1274	0.1273	0.1273	0.1270
r 13-12	0.1441		0.1440	0.1441	0.1439	0.1441
r 15-13	0.1264		0.1265	0.1264	0.1268	0.1265
r 16-1	0.1095		0.1095	0.1095	0.1095	0.1095

r 24-23		0.1437	0.1432	0.1435	0.1433	0.1432
r 28-27		0.1437	0.1438	0.1436	0.1436	0.1437
0 3-2-1	110.67		110.42	110.60	110.60	110.44
0 4-3-2	105.33		105.35	105.13	105.54	105.45
0 5-4-3	109.90		109.92	110.22	109.89	109.87
0 6-5-4	112.882		112.91	113.02	113.04	112.90
0 7-5-4	118.455		118.66	119.03	118.55	118.47
0 23-22-21		111.55	111.83	111.21	111.49	111.42
0 24-23-22		110.76	110.84	110.69	110.96	110.68
0 25-24-23		119.13	119.62	119.57	119.50	119.48
0 26-24-23		112.62	113.14	112.90	112.85	113.15
0 27-21-22		111.55	111.27	111.82	111.28	111.55
φ 4-3-2-1	-178.16		191.66	179.55	182.95	179.16
φ 5-4-3-2	-179.06		180.00	190.44	188.26	180.45
φ 6-5-4-3	178.78		180.55	180.00	172.58	178.73
φ 13-12-2-1	133.99		100.96	137.41	148.09	140.62
φ 15-13-12-2	175.52		185.93	174.96	168.41	173.78
φ 24-23-22-21		79.67	79.70	81.66	80.87	82.16
φ 25-24-23-22		-1.05	356.49	6.00	358.05	351.27
φ 26-24-23-22		178.99	176.71	185.01	178.15	171.60

4.4.2 总能量和相互作用能

表 4.4.2 列出 HF/STO-3G 全优化构型下由不同基组求得的 HF 能量、零点校正能 (ZPEC) 和分子间相互作用能以及色散能。由表 4.4.2 可见, 在 HF/STO-3G 水平上, 经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能很小甚至出现正值, 而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系, 色散能校正是必要的。用 HF/6-31G* 计算总能量, 再经 BSSE 校正, 得到的 HF 相互作用能比 STO-3G 水平上的大一些, 这可能是由于后者基组小的缘故。HF/STO-3G 计算得出 S38 的结合能最大, 而 HF/6-31G*//HF/STO-3G 计算得

表 4.4.2 NG、EGDN 和 EGDN+NG 的 STO-3G 水平上的总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

Table 4.4.2 Total energies, zero point energy correction (ZPEC) and interaction energies (kJ·mol⁻¹)

Basis set		S35	S36	S37	S38	S39
STO-3G	$E(\text{HF})$	-1674128.12	-4116326.99	-4116329.00	-4116331.25	-4116327.65
	ZPE	264.76	633.48	634.07	634.44	633.55
	$\Delta E(\text{HF})$		-11.08	-13.08	-15.33	-11.74
	$\Delta E_{\text{c}}(\text{HF})$		1.38	3.46	-2.12	-2.13
	E^{D}		-16.41	-22.85	-28.87	-25.29
	$\Delta E_{\text{c}}^{\text{ZPEC}}$		-12.43	-16.21	-27.44	-24.76
6-31G* //STO-3G	$E(\text{HF})$	-1669070.61	-4171150.34	-4171146.51	-4171153.66	-4171139.68
	$\Delta E(\text{HF})$		-8.27	-4.44	-11.59	-14.15
	$\Delta E_{\text{c}}(\text{HF})$		-3.20	-0.76	-2.33	-5.52
	$\Delta E_{\text{c}}^{\text{ZPEC}}$		-17.01	-19.42	-27.64	-28.14

出 S39 的结合能最大, 其值为 $28.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见, 选择合适的基组进行计算是十分关键的。

4.4.3 原子电荷分布与转移

表 4.4.3 列出 HF/STO-3G 水平上 NG、EGDN 及 NG+EGDN 二聚体的自然原子电荷分析结果。为方便叙述, 将 NG 子体系定义为子体系 1。由表 4.4.3 和图 4.4.1 可见, 二聚体的两个子体系的电荷分布发生了变化。与单体 S30 和 S35 相比, S36 的子体系 1 的 C(1)、C(3)、O(6)、H(16)、H(18) 分别得到 0.009、0.006、0.006、0.006 和 0.005 e 的电荷, 而 H(17) 和 H(19) 分别失去 0.011 和 0.013 e; 子体系 2 的 O(23) 失去 0.010 e 的电荷, 而 O(25) 和 O(26) 分别得到 0.005 和 0.006 e 的电荷。电荷传递的净效果是子体系 1 带有 0.017 e 的负电荷。

S37 的子体系 1 的 C(3)、O(7) 和 H(18) 分别得到 0.009、0.022 和 0.005 e 的电荷, 而 O(6) 和 H(20) 分别失去 0.008、和 0.020 e 的电荷; 子体系 2 的 O(25) 得到 0.015 e 的电荷, 而 O(23) 和 H(31) 分别失去 0.005 和 0.008 e 的电荷。由于 O(7)⋯H(31) 和 H(20)⋯O(25) 的间距相近, 电荷的反向传递相互抵消, 使子体系 1 仅带有 0.001 e 的负电荷。

S38 的子体系 1 的 O(6)、O(15) 和 H(18) 分别得到 0.018、0.022 和 0.007 e 的电荷, 而 C(2)、N(5)、O(7)、O(12)、O(14) 和 H(20) 分别失去 0.005、0.008、0.012、0.006、0.013 和 0.007 e 的电荷; 子体系 2 的 O(25) 得到 0.023 e 的电荷, 而 O(23)、H(31) 和 H(33) 分别失去 0.003、0.009 和 0.010 e 的电荷。电荷传递的净效果是子体系 1 带有 0.015 e 的正电荷。

S39 的子体系 1 的 O(10) 得到 0.022 e 的电荷, 而 N(9) 和 O(11) 分别失去 0.006 和 0.015 e 的电荷; 子体系 2 的 O(25) 得到 0.011 e 的电荷, 而 O(23) 和 H(33) 分别失去 0.011 和 0.007 e 的电荷。由于 O(10)⋯H(33) 和 H(18)⋯O(26) 的间距相近, 电荷的反向传递相互抵消, 子体系 1 仅带有 0.002 e 的正电荷。通过以上分析可知, 电荷的变化主要发生在二子体系的相互邻近的部分。

表 4.4.3 EGDN 和 EGDN+NG 的 STO-3G 水平上原子上的自然原子电荷 (e)

Table 4.4.3 Atomic charges of NG、EGDN and EGDN+NG dimers at the STO-3G levels (e)

Atom	S30	S35	S36	S37	S38	S39
C(1)	0.066		0.057	0.067	0.067	0.067
C(2)	0.113		0.115	0.114	0.118	0.111
C(3)	0.063		0.057	0.052	0.062	0.063
O(4)	-0.142		-0.140	-0.138	-0.139	-0.141
N(5)	0.369		0.367	0.371	0.377	0.369
O(6)	-0.187		-0.193	-0.176	-0.206	-0.187
O(7)	-0.230		-0.230	-0.252	-0.218	-0.231
O(8)	-0.139		-0.142	-0.140	-0.139	-0.142

N(9)	0.369	0.369	0.368	0.369	0.375
O(10)	-0.188	-0.190	-0.189	-0.187	-0.210
O(11)	-0.230	-0.232	-0.229	-0.229	-0.215
O(12)	-0.149	-0.150	-0.148	-0.143	-0.151
N(13)	0.374	0.373	0.373	0.377	0.372
O(14)	-0.226	-0.226	-0.227	-0.213	-0.221
O(15)	-0.181	-0.185	-0.183	-0.203	-0.186
H(16)	0.061	0.055	0.064	0.063	0.062
H(17)	0.058	0.069	0.058	0.059	0.062
H(18)	0.085	0.080	0.080	0.078	0.088
H(19)	0.058	0.071	0.054	0.057	0.059
H(20)	0.059	0.059	0.079	0.066	0.057
C(21)	0.061	0.060	0.055	0.054	0.061
C(22)	0.061	0.063	0.060	0.055	0.057
O(23)	-0.133	-0.123	-0.128	-0.130	-0.126
N(24)	0.364	0.366	0.369	0.368	0.367
O(25)	-0.236	-0.241	-0.251	-0.259	-0.247
O(26)	-0.188	-0.194	-0.183	-0.186	-0.198
O(27)	-0.133	-0.132	-0.134	-0.132	-0.132
N(28)	0.364	0.365	0.364	0.364	0.365
O(29)	-0.188	-0.183	-0.187	-0.191	-0.187
O(30)	-0.236	-0.236	-0.238	-0.238	-0.237
H(31)	0.068	0.068	0.076	0.077	0.067
H(32)	0.064	0.066	0.062	0.061	0.063
H(33)	0.064	0.065	0.066	0.074	0.075
H(34)	0.068	0.072	0.071	0.067	0.069

4.4.4 自然键轨道分析

为探讨 NG 分子间相互作用的本质, 对 NG、EGDN 和 NG+EGDN 二聚体进行了 HF/STO-3G 水平的自然键轨道分析, 表 4.4.4 列举的是的电子供体(Donor)轨道 i 、电子受体(Acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E 。由表 4.4.4 并结合图 4.4.1 可知, 构型 S36 的 LP(1)O(25)和 LP(3)O(25)对 C(13)-H(19)的 σ 反键轨道、LP(2)O(26)对 C(1)-H(17)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 2.13 和 5.38 和 3.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 构型 S37 的 LP(1)O(7)和 LP(3)O(7)对 C(21)-H(31)的 σ 反键轨道、LP(2)O(25)和 LP(3)O(25)对 C(3)-H(20)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 2.93、4.42、4.19 和 2.99 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 构型 S38 的 N(13)-O(15)的 π 轨道和 LP(1)O(15)对 C(22)-H(23)的 σ 反键轨道、LP(1)O(6)对 C(21)-H(31)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 2.18、2.64 和 2.41 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 构型 S39 的结果比较复杂、分散, 其中 LP(1)O(10)对 C(22)-H(33)的 σ 反键轨道的稳定化能为 2.03 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见, NG+EGDN 二聚体的双分子相互作用主要是通过-NO₂上 O 原子与另一分子相近的 C-H 的 σ 反键轨道之间发生的。

表 4.4.4 HF/STO-3G 水平 NG、EGDN 和 NG+EGDN 二聚体的部分自然键轨道分析
 Table 4.4.4 Calculated results of NG+EGDN dimers at the HF/STO-3G level by NBO analysis

Dimer	Donor NBO(i)	Acceptor NBO(j)	E(kJ·mol ⁻¹)
S36	BD (1) C(3)-H(19)	LP (3) O(25)	0.06
	BD (1) N(24)-O(26)	BD*(1) C(1)-H(17)	0.21
	LP (1) O(25)	BD*(1) C(3)-H(19)	2.13
	LP (2) O(25)	BD*(1) C(3)-H(19)	5.38
	LP (3) O(25)	BD*(1) C(3)-H(19)	0.54
	LP (1) O(26)	BD*(1) C(1)-H(17)	1.46
	LP (2) O(26)	BD*(1) C(1)-H(17)	3.45
	LP (2) O(26)	BD*(1) C(3)-H(19)	0.05
	BD*(1) N(24)-O(25)	BD*(1) C(3)-H(19)	0.21
S37	BD (1) C(3)-H(20)	LP (3) O(25)	0.34
	LP (1) O(7)	BD*(1) C(21)-H(31)	2.93
	LP (2) O(7)	BD*(1) C(21)-H(31)	1.70
	LP (3) O(7)	BD*(1) C(21)-H(31)	4.42
	BD*(1) N(5)-O(7)	BD*(1) C(21)-H(31)	0.09
	BD (1) C(21)-H(31)	LP (3) O(7)	0.51
	LP (1) O(25)	BD*(1) C(3)-H(20)	3.07
	LP (2) O(25)	BD*(1) C(3)-H(20)	4.19
	LP (3) O(25)	BD*(1) C(3)-H(20)	2.99
	BD*(1) N(24)-O(25)	BD*(1) C(3)-H(20)	0.22
S38	BD (1) N(5)-O(6)	BD*(1) C(21)-H(31)	0.20
	BD (2) N(5)-O(6)	BD*(1) C(21)-H(31)	0.76
	BD (1) N(13)-O(15)	BD*(1) C(22)-H(33)	0.18
	BD (2) N(13)-O(15)	BD*(1) C(22)-H(33)	2.18
	LP (2) O(4)	BD*(1) N(24)-O(25)	0.08
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(21)-H(31)	2.41
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(21)-H(31)	1.51
	LP (1) O(15)	BD*(1) C(22)-H(33)	2.64
	LP (2) O(15)	BD*(1) C(22)-H(33)	0.29
	BD*(2) N(5)-O(6)	BD*(1) C(21)-H(31)	0.81
	BD*(2) N(13)-O(15)	BD*(1) C(22)-H(33)	1.18
	BD (1) C(21)-H(31)	BD*(2) N(5)-O(6)	0.22
	BD (1) C(22)-H(33)	BD*(2) N(13)-O(15)	0.40
	LP (2) O(25)	BD*(1) C(3)-H(20)	0.07
	LP (3) O(25)	BD*(1) N(5)-O(6)	0.09
S39	BD (1) C(2)-H(18)	BD*(2) N(24)-O(26)	0.10
	BD (1) N(9)-O(10)	BD*(1) C(22)-H(33)	0.19
	BD (2) N(9)-O(10)	BD*(1) C(22)-H(33)	1.00
	LP (2) O(8)	LP (3) O(25)	0.10
	LP (1) O(10)	BD*(1) C(22)-H(33)	2.03
	LP (2) O(10)	BD*(1) C(22)-H(33)	0.78
	BD*(2) N(9)-O(10)	BD*(1) C(22)-H(33)	0.82

BD (1) C(22)-H(33)	BD*(2) N(9)-O(10)	0.22
BD (1) N(24)-O(26)	BD*(1) C(2)-H(18)	0.29
BD (2) N(24)-O(26)	BD*(1) C(2)-H(18)	0.37
LP (2) O(25)	BD*(1) C(1)-H(17)	0.08
LP (3) O(25)	LP (3) O(11)	0.13
LP (3) O(25)	BD*(1) N(9)-O(10)	0.09
LP (1) O(26)	BD*(1) C(2)-H(18)	0.93
LP (2) O(26)	BD*(1) C(2)-H(18)	0.51
BD*(1) N(24)-O(26)	BD*(1) C(2)-H(18)	0.06
BD*(2) N(24)-O(26)	BD*(1) C(2)-H(18)	0.47

^a E: denotes the stabilization Energy

BD: denotes bonding orbital

BD*: denotes antibonding Orbital

LP: denotes lone-pair

For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -Orbital and π -Orbital, respectively

For LP: (1), (2) and (3) denote the first, the second and the third lone pair electron, respectively

4.5 两种结果比较

以上分析表明,在 HF/STO-3G 水平上求得硝化甘油二聚体和硝化甘油+硝化乙二醇混合体系各四种稳定构型。超分子体系的几何构型与单体相差不大,表明分子间相互作用对几何构型影响较小。在 HF/6-31G*//HF/STO-3G 水平上,NG 自身二聚体的结合能 ($32.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于 NG+EGDN 的结合能 ($28.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),说明 NG 的自聚趋势要强于 NG+EGDN 形成超分子的趋势,因此在 NG 中加入 EGDN 的确可使体系的凝固点降低。这就从理论上阐明了加入 EGDN 可防止 NG 低温结冻的实验事实。

第五章 太安与小分子、太安与高分子链的 分子间相互作用

5.1 引言

自 1947 年第一种高聚物粘结炸药 (PBX-9205) 配方向世以来, 由于 PBX 具有能量密度高、安全性能好、机械强度大和易成型等优点, 故而在现代军事、深井探矿等领域获得广泛应用^[1, 84]。PBX 研制关键在于选择与基炸药粘结强度大的高分子材料。过去国内外对混合炸药配方设计的基础研究, 主要集中在实验方面, 如以光谱、能谱、热分析、感度测定仪和材料试验机检测混合前后体系性能变化, 进而推测组分之间的作用^[85-87]。早期用酸碱、扩散和界面理论等解释 PBX 研制炸药与高分子材料间的相互作用^[6-8], 近来已有用分子动力学进行研究的报道^[9]。我们已率先将分子间相互作用理论方法应用于 PBX 配方设计中^[12-14], 并取得了一些对配方设计有益的结果。季戊四醇四硝酸酯(即太安, PETN)是高聚物粘结炸药中的一种重要的主体炸药, 由于结构上的对称, 使其具有较高的化学稳定性, 是一种爆炸性能优良的高能炸药。有关太安的实验和理论研究很多^[88-90], 但对分子间相互作用研究尚未见报道。本文以太安作为基炸药, 选择有实际应用意义的高聚物为粘结剂进行模拟计算分析。

5.2 计算原理和方法

5.2.1 几何优化和电子结构计算

首先对太安和系列相关小分子(甲烷、二氟甲烷和四氟甲烷)形成的超分子体系进行分子间相互作用的从头计算。在 HF/3-21G*水平上, 先分别对 PETN 和 $\text{CH}_4(\text{CH}_2\text{F}_2, \text{CF}_4)$ 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 PETN+ $\text{CH}_4(\text{CH}_2\text{F}_2, \text{CF}_4)$ 势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化, 得到它们的各三种全优化构型。对各优化构型进行振动分析, 均无虚频, 表明它们都对应各自势能面上的极小点。为求得电子分布和转移、探索分子间相互作用的本质, 我们还进行了自然键轨道分析。

对聚乙烯 $[(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n]$ 、聚偏氟乙烯 $[(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n]$ 、聚四氟乙烯 $[(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n]$ 和聚三氟氯乙烯 $[(-\text{CF}_2\text{CFCl-})_n]$ 等高分子粘结剂, 分别取 $n=1\sim 5$ 个单元, 采用 PM3-MO 方法, 对 Chem3D 软件组合得到的 PETN 和上述高分子链($n=1, 2, 3, 4, 5$ 且端基以 H 原子饱和)系列混合体系的势能面上的可能构型进行全优化, 在优化构型下经 SCF 计算求得电子结构和能量。所得稳定构型均无虚频, 表明它们都对应各自势能面上极小

点。收敛精度取程序内定值。显然，半经验分子轨道计算结果只对同系物具有相对比较的意义，取统一简单的计算模型有利于抵消系统误差，探讨递变规律。

5.2.2 分子间相互作用能计算

在超分子计算方法中，分子间相互作用能为 HF 自洽场(SCF)相互作用能 $[\Delta E(\text{SCF})]$ 和相关相互作用能 $[\Delta E^{\text{COR}}]$ 之和。对于 ab initio HF 水平计算， $\Delta E(\text{SCF})$ 记为 $\Delta E(\text{HF})$ ，如果相关相互作用能 ΔE^{COR} 为色散能(E^{D})近似计算结果，则分子间相互作用能 ΔE 为：

$$\Delta E = \Delta E(\text{HF}) + E^{\text{D}} \quad (5.2.1)$$

式中 E^{D} 由原子-原子势经验方法求得：

$$E^{\text{D}} = - \sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6} \quad (5.2.2)$$

式 5.2.2 中 R_{ij} 为 A 分子中 i 原子与 B 分子中 j 原子的间距， C_{ij} 系数为 C_{ii} 和 C_{jj} 的几何平均。C、H、N、O 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^{-3} 、 1.038×10^{-4} 、 1.5105×10^{-3} 和 $8.821 \times 10^{-4} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-6}$ 。

对于 PM3 计算，分子间相互作用能中的 $\Delta E(\text{SCF})$ 为 $\Delta E(\text{PM3})$ ， ΔE^{COR} 由色散能(E^{D})近似求得，即：

$$\Delta E = \Delta E(\text{PM3}) + E^{\text{D}} \quad (5.2.3)$$

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 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：

$$\Delta E_{\text{c}} = \Delta E_{\text{c}}(\text{HF}) + E^{\text{D}} \quad (5.2.4)$$

式 5.2.4 中 $\Delta E_{\text{c}}(\text{HF})$ 为经 BSSE 校正的 HF 相互作用能。

为便于叙述，文中规定结合能为相互作用能的负值。全部计算均采用 Gaussian 98 程序在 Pentium III 微机上完成。

5.3 太安与小分子的相互作用

5.3.1 太安与甲烷的相互作用

PETN 和 PETN+CH₄ 二聚体的 HF/3-21G* 的全优化构型示于图 5.3.1，全优化几何参数列于表 5.3.1。由表 5.3.1 可见，与单体分子 S40 相比，S41、S42 和 S43 的 r7-6(即 O-N 键)分别缩短 0.2、0.5 和 0.1 pm；S41 和 S42 的 r8-7 分别增加 0.2 和 0.4 pm，S43 的 r8-7 缩短 0.3 pm，S41 和 S42 的 r9-7 分别缩短 0.2 和 0.5 pm，S43 的 r9-7 增加 0.3 pm，其它键长变化不明显。与 CH₄ 单体分子相比，二聚体 S41、S42 和 S43 的对应键长有所变化，但变化不明显。与单体分子的键角和二面角相比，二聚体的键角和二面角变

化甚微，只有 S41 的 $\phi_{8-7-6-2}$ 增加 7.26° ，S43 的 $\phi_{21-19-18-4}$ 增加 6.95° 。由此可见，双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 5.3.1，构型 S41、S42 和 S43 的最短分子间距离分别为 0.2566、0.2583 和 0.2505 nm。

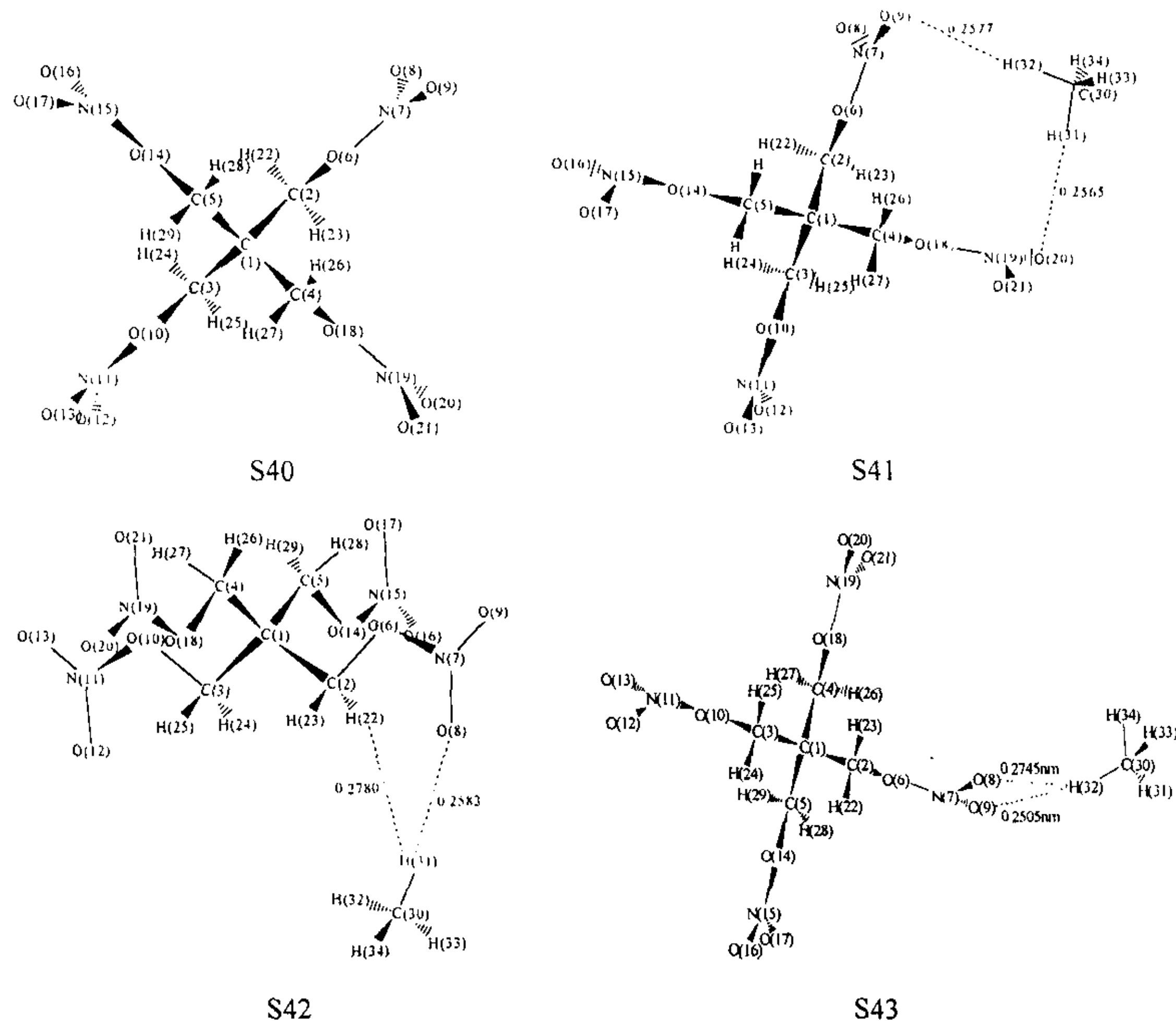


图 5.3.1 PETN 和 PETN+CH₄ 的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.3.1 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+CH₄ (unit: nm)

表 5.3.1 PETN、CH₄ 和 PETN+CH₄ 的 HF/3-21G*全优化几何参数(键长: nm,键角和二面角:°)

Table 5.3.1 Optimized geometries of PETN, CH₄ 和 PETN+CH₄ at the HF/3-21G* level

Parameter	S40	CH ₄	S41	S42	S43
r 2-1	0.1530		0.1529	0.1529	0.1530
r 3-1	0.1530		0.1530	0.1530	0.1529
r 4-1	0.1530		0.1530	0.1530	0.1529
r 5-1	0.1530		0.1530	0.1530	0.1530
r 6-2	0.1471		0.1473	0.1472	0.1471
r 7-6	0.1409		0.1407	0.1405	0.1408
r 8-7	0.1233		0.1235	0.1237	0.1230
r 9-7	0.1214		0.1212	0.1209	0.1217
r 10-3	0.1471		0.1471	0.1470	0.1471

r 11-10	0.1409		0.1409	0.1408	0.1409
r 12-11	0.1233		0.1233	0.1232	0.1233
r 13-11	0.1214		0.1214	0.1214	0.1214
r 14-5	0.1471		0.1471	0.1471	0.1471
r 15-14	0.1409		0.1409	0.1409	0.1409
r 16-15	0.1214		0.1214	0.1213	0.1214
r 17-15	0.1233		0.1233	0.1233	0.1233
r 18-4	0.1471		0.1471	0.1471	0.1471
r 19-18	0.1409		0.1409	0.1408	0.1407
r 20-19	0.1214		0.1214	0.1213	0.1217
r 21-19	0.1233		0.1233	0.1233	0.1230
r 22-2	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 23-2	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 24-3	0.1074		0.1074	0.1073	0.1074
r 25-3	0.1074		0.1074	0.1074	0.1075
r 26-4	0.1074		0.1074	0.1075	0.1074
r 27-4	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 28-5	0.1074		0.1074	0.1075	0.1075
r 29-5	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 31-30		0.1083	0.1083	0.1085	0.1082
r 32-30		0.1083	0.1080	0.1084	0.1082
r 33-30		0.1083	0.1083	0.1080	0.1083
r 34-30		0.1083	0.1084	0.1082	0.1083
0 3-1-2	107.46		107.44	107.34	107.36
0 4-1-2	110.49		110.50	110.48	110.71
0 5-1-2	110.49		110.45	110.56	110.37
0 6-2-1	103.83		103.76	103.78	103.88
0 7-6-2	113.56		113.59	113.89	113.44
0 8-7-6	116.26		116.31	116.28	116.40
0 9-7-6	113.97		114.18	114.32	113.90
0 10-3-1	103.83		103.80	103.96	103.88
0 11-10-3	113.56		113.55	113.52	113.56
0 12-11-10	116.26		116.25	116.34	116.25
0 13-11-10	113.97		113.96	113.92	113.97
0 14-5-1	103.83		103.80	103.81	103.88
0 15-14-5	113.55		113.57	113.53	113.56
0 16-15-14	113.97		113.96	113.99	113.97
0 17-15-14	116.26		116.25	116.24	116.25
0 18-4-1	103.83		103.82	103.81	103.89
0 19-18-4	113.56		113.56	113.57	113.44
0 20-19-18	113.97		113.97	114.03	113.91
0 21-19-18	116.26		116.25	116.19	116.41
0 22-2-1	111.80		111.86	111.73	111.71
0 23-2-1	111.80		111.85	111.82	111.86
0 24-3-1	111.80		111.80	111.81	111.92
0 25-3-1	111.80		111.81	111.80	111.66
0 26-4-1	111.80		111.82	111.81	111.86

0 27-4-1	111.80	111.79	111.84	111.71
0 28-5-1	111.80	111.81	111.80	111.65
0 29-5-1	111.80	111.80	111.84	111.92
0 32-30-31	109.47	110.60	110.05	109.60
0 33-30-31	109.47	109.20	109.63	109.50
0 34-30-31	109.47	109.30	109.46	109.50
φ 4-1-2-3	120.61	120.55	120.61	120.61
φ 5-1-2-3	-120.61	239.26	239.40	239.43
φ 6-2-1-3	180.00	183.79	179.68	179.71
φ 7-6-2-1	179.97	177.40	179.68	179.86
φ 8-7-6-2	0.03	7.29	358.07	0.84
φ 9-7-6-2	-179.97	180.92	180.00	187.27
φ 10-3-1-2	180.00	179.98	180.00	181.25
φ 11-10-3-1	179.97	179.97	180.00	179.82
φ 12-11-10-3	0.02	0.02	359.68	0.25
φ 13-11-10-3	-179.98	180.02	180.00	180.22
φ 14-5-1-2	59.40	59.04	59.37	60.51
φ 15-14-5-1	-179.98	180.62	180.00	179.82
φ 16-15-14-5	179.99	179.81	180.00	180.22
φ 17-15-14-5	-0.01	359.82	359.68	0.25
φ 18-4-1-2	-59.40	300.57	300.58	304.26
φ 19-18-4-1	-179.97	180.13	180.32	177.43
φ 20-19-18-4	179.98	179.90	180.00	186.88
φ 21-19-18-4	-0.03	359.90	359.55	6.92
φ 22-2-1-3	62.60	62.43	62.25	66.21
φ 23-2-1-3	-62.70	296.97	297.15	300.88
φ 24-3-1-2	-62.70	297.32	297.22	298.69
φ 25-3-1-2	62.60	62.62	62.77	63.92
φ 26-4-1-2	58.00	57.93	57.95	61.37
φ 27-4-1-2	-176.70	183.22	183.13	186.69
φ 28-5-1-2	-57.00	301.70	302.03	303.18
φ 29-5-1-2	176.70	176.40	176.79	177.95
φ 33-30-31-32	120.00	121.10	119.89	120.40
φ 34-30-31-32	-120.00	-121.20	240.02	120.00
分子间部分				
r 30-1		0.5582	0.5278	0.7248
0 30-1-2		111.00	34.21	151.50
0 31-30-1		10.10	54.04	6.80
φ 30-12-6		-57.00	166.60	-35.50
φ 31-30-12		-123.30	353.76	-51.10
φ 32-30-31-1		-6.40	10.93	-118.90

表 5.3.2 列出 HF/3-21G*水平上 PETN、CH₄ 和 PETN+CH₄ 二聚体的自然原子电荷分析结果。由表 5.3.2 和图 5.3.1 可见,二聚体的两个子体系的电荷分布发生了变化。以构型 S41 为例,与单体 PETN 相比, S41 中 PETN 子体系的 O(8)失去 0.008 e 的电

荷, 而 O(9) 得到 0.008 e 的电荷; CH₄ 子体系的 C(30)、H(31) 和 H(32) 分别得到 0.003、0.004 和 0.005 e, 而 H(33) 和 H(34) 则分别失去 0.004 和 0.003 e。电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.011 e 的电荷。类似分析可知, S42 和 S43 的电荷分布的变化与 S41 相似, 电荷传递的净结果使 PETN 子体系分别带有 0.003 和 0.009 e 的电荷。由此可见, 三种构型的子体系间存在较小的电荷转移。

表 5.3.2 PETN, CH₄ 和 PETN+CH₄ 的 HF/3-21G* 的自然原子电荷(e)Table 5.3.2 Atomic charges (e) of PETN, CH₄ 和 PETN+CH₄ at the HF/3-21G* level

Atom	S40	CH ₄	S41	S42	S43
C(1)	-0.195		-0.195	-0.195	-0.195
C(2)	-0.089		-0.089	-0.088	-0.089
C(3)	-0.089		-0.089	-0.089	-0.089
C(4)	-0.089		-0.089	-0.090	-0.089
C(5)	-0.089		-0.089	-0.090	-0.089
O(6)	-0.413		-0.411	-0.413	-0.411
N(7)	0.746		0.748	0.749	0.748
O(8)	-0.391		-0.383	-0.401	-0.397
O(9)	-0.323		-0.331	-0.318	-0.318
O(10)	-0.413		-0.413	-0.413	-0.413
N(11)	0.746		0.746	0.746	0.746
O(12)	-0.391		-0.391	-0.391	-0.391
O(13)	-0.323		-0.323	-0.324	-0.323
O(14)	-0.413		-0.413	-0.413	-0.414
N(15)	0.746		0.746	0.746	0.746
O(16)	-0.323		-0.323	-0.323	-0.323
O(17)	-0.391		-0.391	-0.392	-0.391
O(18)	-0.413		-0.411	-0.413	-0.414
N(19)	0.746		0.748	0.746	0.746
O(20)	-0.323		-0.331	-0.323	-0.323
O(21)	-0.391		-0.383	-0.392	-0.391
H(22)	0.260		0.261	0.261	0.261
H(23)	0.260		0.260	0.262	0.261
H(24)	0.260		0.261	0.260	0.260
H(25)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(26)	0.260		0.260	0.260	0.260
H(27)	0.260		0.261	0.260	0.260
H(28)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(29)	0.260		0.261	0.260	0.260
C(30)		-0.892	-0.901	-0.900	-0.896
H(31)		0.223	0.219	0.230	0.222
H(32)		0.223	0.218	0.212	0.229
H(33)		0.223	0.227	0.229	0.220
H(34)		0.223	0.226	0.227	0.217

表 5.3.3 列出 HF/3-21G*全优化构型下的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及由公式求得的色散能。由表 5.3.3 可见,在 HF/3-21G*水平上,经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能出现了正值,而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系,色散能校正必要的。计算求得的 S41 的色散能最大。经 BSSE、ZPE 和色散能校正, HF/3-21G*水平上, PETN+CH₄ 二聚体的最大结合能为 3.68 kJ·mol⁻¹。

表 5.3.3 总能量、零点能和相互作用能 (kJ·mol⁻¹)

Table 5.3.3 Total energies, zero point energy correction (ZPEC) and interaction energies (kJ·mol⁻¹)

Basis set		S40	CH ₄	S41	S42	S43
HF/ 3-21G*	<i>E</i> (HF)	-3418331.73	-104959.29	-3523300.59	-3523295.35	-3523298.12
	ZPEC			4.73	2.62	2.84
	ΔE (HF)			-9.57	-4.33	-7.10
	ΔE_C (HF)			6.32	1.37	4.68
	ΔE^D			-10.00	-5.77	-5.89
	ΔE_C^{ZPEC}			-3.68	-2.96	-1.21

为探讨分子间相互作用的本质,对 PETN、CH₄ 和 PETN-CH₄ 二聚体进行了 HF/3-21G*水平的自然键轨道分析,表 5.3.4 列举的是的电子供体(Donor)轨道 *i*、电子受体(Acceptor)轨道 *j* 和它们之间相互作用的稳定化能 *E*。由表 5.3.4 并结合图 5.3.1 可知,构型 S41 相互作用的原子较多,没有较为突出的作用点;但是 S41 中 N(7)-O(9)的 π 成键轨道对 C(30)-H(32)的 σ^* 反键轨道、N(19)-O(20)的 π 成键轨道对 C(30)-H(31)的 σ^* 反键轨道的稳定化能分别为 0.68 和 0.72 kJ·mol⁻¹, 仍是比其它数值大。构型 S42 的 LP (2) O(8)对 C(30)-H(31)的 σ^* 反键轨道的稳定化能为 1.02 kJ·mol⁻¹, 构型 S43 中 LP(2)O(8)对 C(30)-H(32)的 σ^* 反键轨道的稳定化能为 1.59 kJ·mol⁻¹;说明 S42 主要是通过 O(9)的孤对电子和 C(30)-H(31)的反键轨道之间相互作用的, S43 主要是通过 O(9)的孤对电子和 C(30)-H(32)的反键轨道之间相互作用的。

表 5.3.4 HF/3-21G*水平 PETN+CH₄ 的相互作用部分的自然键轨道分析

Table 5.3.4 Calculated results of PETN+CH₄ at the HF/3-21G* level by NBO analysis

Dimer	Donor NBO(<i>i</i>)	Acceptor NBO(<i>j</i>)	<i>E</i> (kJ·mol ⁻¹)
S41	BD (1) N(7)-O(9)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.24
	BD (2) N(7)-O(9)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.68
	BD (1) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(31)	0.24
	BD (2) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(31)	0.72
	LP (1) O(9)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.41
	LP (1) O(20)	BD*(1) C(30)-H(31)	0.46
	BD*(2) N(7)-O(9)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.20
	BD*(2) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(31)	0.22
S42	LP (1) O(8)	BD*(1) C(30)-H(31)	1.02
	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)-H(31)	0.36
	LP (3) O(8)	BD*(1) C(30)-H(31)	0.11

S43	LP (1) O(8)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.54
	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)-H(32)	1.59
	LP (3) O(8)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.15
	LP (1) O(9)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.08
	LP (2) O(9)	BD*(1) C(30)-H(32)	0.35

^a E: denotes the Stabilization Energy
 BD: denotes Bonding Orbital
 BD*: denotes Antibonding Orbital
 LP: denotes lone-pair
 For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -Orbital and π -Orbital, respectively
 For LP: (1)、(2) and (3) denote the first、the second and the third lone pair electron, respectively

5.3.2 太安和二氟甲烷的相互作用

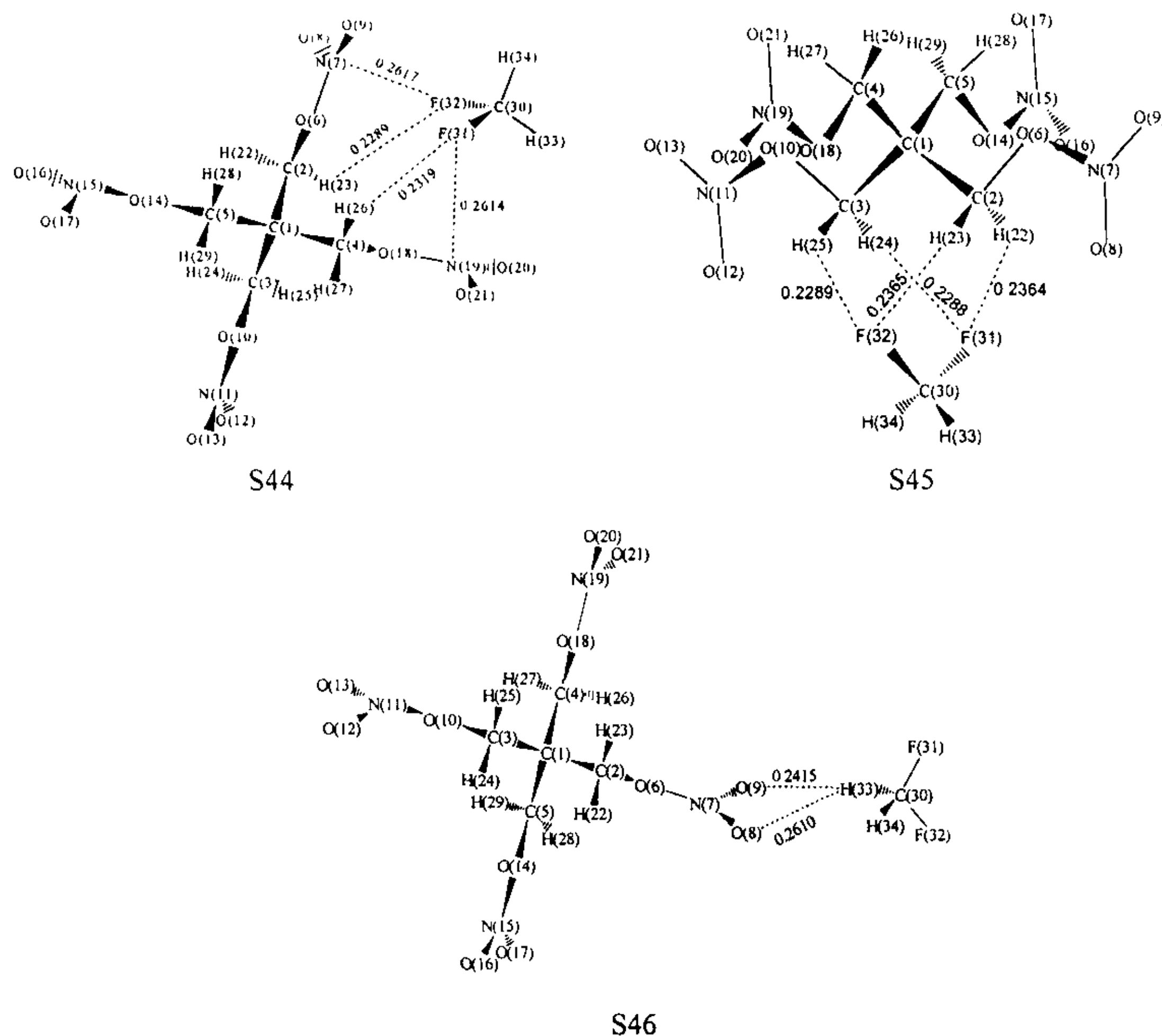


图 5.3.2 PETN+CF₂H₂ 的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.3.2 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+CF₂H₂ (unit: nm)

PETN 和 PETN+CF₂H₂ 二聚体的 HF/3-21G* 的全优化构型示于图 5.3.2, 全优化几何参数列于表 5.3.5。由表 5.3.5 可见, 与单体分子 S40 相比, S44、S45 和 S46 的 r₆₋₂(即 O-C 键)分别增长 0.3、0.2 和 0.5 pm, 而 r₇₋₆(即 N-O 键)分别缩短 0.3、0.5 和 0.8 pm;

S44 的 r9-7 和 r20-19 分别增长 0.7 和 0.9 pm, 其它键长变化不明显。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, 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 CH₂F₂ 单体分子相比, 二聚体 S44、S45 和 S46 中的 r31-30 (即 C-F 键)分别增长 0.8, 1.0, 0.3 pm; r32-30 分别增长 0.9, 1.0, 0.2 pm; 而 r33-30(即 C-H 键)分别缩短 0.4, 0.2, 0.5 pm。与单体分子的键角和二面角相比, 二聚体的键角和二面角变化甚微, 只有 S44 的 ϕ 8-7-6-2 和 ϕ 21-19-18-4 分别增加 21.51° 和 19.60°。由此可见, 双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响较小。参见图 5.3.2, 构型 S44、S45 和 S46 的最短分子间距分别为 0.2319、0.2288 和 0.2415 nm。

表 5.3.5 PETN、CF₂H₂ 和 PETN+CF₂H₂ 的 HF/3-21G*全优化几何参数
(键长单位 nm, 键角、二面角: °)

Table 5.3.5 Part of fully optimized geometries of PETN, CF₂H₂ and PETN+CF₂H₂ at the HF/3-21G* level

Parameter	S40	CF ₂ H ₂	S44	S45	S46
r 2-1	0.1530		0.1529	0.1530	0.1529
r 3-1	0.1530		0.1529	0.1527	0.1530
r 4-1	0.1530		0.1529	0.1529	0.1530
r 5-1	0.1530		0.1529	0.1529	0.1530
r 6-2	0.1471		0.1474	0.1473	0.1476
r 7-6	0.1409		0.1406	0.1404	0.1401
r 8-7	0.1233		0.1225	0.1234	0.1234
r 9-7	0.1214		0.1221	0.1215	0.1217
r 10-3	0.1471		0.1472	0.1473	0.1471
r 11-10	0.1409		0.1407	0.1404	0.1409
r 12-11	0.1233		0.1233	0.1236	0.1233
r 13-11	0.1214		0.1214	0.1214	0.1213
r 14-5	0.1471		0.1472	0.1471	0.1471
r 15-14	0.1409		0.1407	0.1407	0.1410
r 16-15	0.1214		0.1214	0.1214	0.1213
r 17-15	0.1233		0.1233	0.1234	0.1233
r 18-4	0.1471		0.1474	0.1471	0.1471
r 19-18	0.1409		0.1406	0.1407	0.1410
r 20-19	0.1214		0.1223	0.1214	0.1213
r 21-19	0.1233		0.1224	0.1234	0.1232
r 22-2	0.1074		0.1073	0.1072	0.1074
r 23-2	0.1074		0.1072	0.1072	0.1074
r 24-3	0.1074		0.1074	0.1071	0.1074
r 25-3	0.1074		0.1074	0.1071	0.1074
r 26-4	0.1074		0.1073	0.1074	0.1074
r 27-4	0.1074		0.1073	0.1074	0.1074
r 28-5	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 29-5	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074

r 31-30		0.1372	0.1380	0.1382	0.1375
r 32-30		0.1372	0.1381	0.1382	0.1374
r 33-30		0.1073	0.1069	0.1071	0.1068
r 34-30		0.1073	0.1069	0.1071	0.1074
0 3-1-2	107.46		107.29	106.93	107.41
0 4-1-2	110.49		110.94	110.74	110.41
0 5-1-2	110.49		110.45	110.74	110.62
0 6-2-1	103.83		104.04	103.81	103.72
0 7-6-2	113.56		112.94	113.57	113.86
0 8-7-6	116.26		116.68	116.49	116.93
0 9-7-6	113.97		113.99	114.11	114.36
0 10-3-1	103.83		103.96	104.44	103.72
0 11-10-3	113.56		113.57	113.09	113.56
0 12-11-10	116.26		116.35	116.48	116.20
0 13-11-10	113.97		114.02	114.24	113.94
0 14-5-1	103.83		103.96	104.11	103.76
0 15-14-5	113.55		113.58	113.51	113.54
0 16-15-14	113.97		114.02	114.08	113.93
0 17-15-14	116.26		116.34	116.39	116.21
0 18-4-1	103.83		104.09	104.11	103.74
0 19-18-4	113.56		112.99	113.51	113.59
0 20-19-18	113.97		113.93	114.08	113.92
0 21-19-18	116.26		116.79	116.39	116.20
0 22-2-1	111.80		111.67	111.64	112.01
0 23-2-1	111.80		111.92	111.65	111.83
0 24-3-1	111.80		111.87	111.40	111.82
0 25-3-1	111.80		111.70	111.41	111.81
0 26-4-1	111.80		111.91	111.80	111.90
0 27-4-1	111.80		111.65	111.77	111.75
0 28-5-1	111.80		111.73	111.80	111.91
0 29-5-1	111.80		111.85	111.77	111.72
0 32-30-31		108.89	107.73	106.95	108.66
0 33-30-31		109.01	108.69	109.13	109.15
0 34-30-31		109.01	108.80	109.03	108.84
φ 4-1-2-3	120.61		120.70	120.71	120.43
φ 5-1-2-3	-120.61		239.49	239.29	239.42
φ 6-2-1-3	180.00		180.00	180.00	180.00
φ 7-6-2-1	179.97		176.65	180.00	176.23
φ 8-7-6-2	0.03		21.54	0.00	359.68
φ 9-7-6-2	-179.97		200.90	180.00	179.68
φ 10-3-1-2	180.00		180.45	180.00	179.68
φ 11-10-3-1	179.97		181.14	180.00	180.00
φ 12-11-10-3	0.02		0.00	0.00	0.00
φ 13-11-10-3	-179.98		180.00	180.00	180.00
φ 14-5-1-2	59.40		59.80	59.29	59.09
φ 15-14-5-1	-179.98		180.00	180.00	179.45
φ 16-15-14-5	179.99		180.32	180.00	180.00

φ 17-15-14-5	-0.01	0.32	0.00	0.00	
φ 18-4-1-2	-59.40	299.46	300.70	301.34	
φ 19-18-4-1	-179.97	177.61	180.00	180.32	
φ 20-19-18-4	179.98	198.92	180.00	180.00	
φ 21-19-18-4	-0.03	19.57	0.00	0.00	
φ 22-2-1-3	62.60	62.37	62.04	62.73	
φ 23-2-1-3	-62.70	295.83	297.87	296.91	
φ 24-3-1-2	-62.70	297.81	297.97	297.15	
φ 25-3-1-2	62.60	63.06	62.10	62.49	
φ 26-4-1-2	58.00	55.50	58.14	58.72	
φ 27-4-1-2	-176.70	182.03	183.32	183.97	
φ 28-5-1-2	-57.00	302.40	301.86	301.69	
φ 29-5-1-2	176.70	177.13	176.68	176.45	
φ 33-30-31-32		-118.82	242.37	242.07	240.89
φ 34-30-31-32		118.82	117.73	117.75	118.42
分子间部分					
r 30-1		0.4632	0.4265	0.7371	
θ 30-1-2		55.36	56.92	20.04	
θ 31-30-1		53.65	54.15	113.47	
φ 30-12-6		298.85	180.00	341.99	
φ 31-30-12		147.27	277.02	219.94	
φ 32-30-31-1		3.39	347.98	144.26	

表 5.3.6 列出 HF/3-21G*水平上 PETN、CF₂H₂ 和 PETN+CF₂H₂ 超分子的自然原子电荷分析结果。由表 5.3.6 和图 5.3.2 可见，二聚体的两个子体系的电荷分布发生了变化。以构型 S44 为例，与单体 S40 相比，S44 中 PETN 子体系的 O(9)和 O(20)分别得到 0.037 和 0.039 e 的电荷，而 N(7)、O(8)、O(18)、N(19)和 O(21)分别失去 0.010 和 0.016、0.005、0.010 和 0.018 e 的电荷；CF₂H₂ 子体系的 F(31)和 F(32)分别得到 0.011 和 0.012 e，而 H(33)和 H(34)则分别失去 0.022 和 0.020 e。电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.015 e 的负电荷。类似分析可知，S45 和 S46 的 PETN 子体系分别带有 -0.031 和 0.012 e 的电荷。由此可见，三种构型的子体系间存在较大的电荷转移。

表 5.3.6 PETN, CF₂H₂ 和 PETN+CF₂H₂ 的 HF/3-21G*的自然原子电荷(e)

Table 5.3.6 Atomic charges of PETN, CF₂H₂ 和 PETN+CF₂H₂ at the HF/3-21G* level (e)

Atom	S40	CF ₂ H ₂	S44	S45	S46
C(1)	-0.195		-0.196	-0.194	-0.195
C(2)	-0.089		-0.092	-0.095	-0.089
C(3)	-0.089		-0.089	-0.097	-0.089
C(4)	-0.089		-0.092	-0.089	-0.090
C(5)	-0.089		-0.089	-0.089	-0.090
O(6)	-0.413		-0.409	-0.414	-0.407
N(7)	0.746		0.756	0.746	0.752

O(8)	-0.391		-0.375	-0.396	-0.393
O(9)	-0.323		-0.360	-0.330	-0.320
O(10)	-0.413		-0.411	-0.411	-0.414
N(11)	0.746		0.745	0.746	0.746
O(12)	-0.391		-0.393	-0.404	-0.391
O(13)	-0.323		-0.326	-0.326	-0.322
O(14)	-0.413		-0.411	-0.407	-0.414
N(15)	0.746		0.746	0.745	0.746
O(16)	-0.323		-0.326	-0.327	-0.322
O(17)	-0.391		-0.393	-0.395	-0.391
O(18)	-0.413		-0.408	-0.407	-0.414
N(19)	0.746		0.756	0.745	0.746
O(20)	-0.323		-0.364	-0.327	-0.322
O(21)	-0.391		-0.373	-0.395	-0.391
H(22)	0.260		0.259	0.265	0.261
H(23)	0.260		0.267	0.265	0.261
H(24)	0.260		0.259	0.263	0.260
H(25)	0.260		0.260	0.264	0.260
H(26)	0.260		0.268	0.258	0.260
H(27)	0.260		0.258	0.257	0.261
H(28)	0.260		0.260	0.258	0.260
H(29)	0.260		0.259	0.257	0.261
C(30)		0.444	0.439	0.440	0.579
F(31)		-0.387	-0.398	-0.390	-0.362
F(32)		-0.387	-0.399	-0.390	-0.361
H(33)		0.165	0.187	0.185	0.076
H(34)		0.165	0.185	0.186	0.050

表 5.3.7 列出 HF/3-21G*全优化构型下的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及由公式求得的色散能。由表 5.3.7 可见, 在 HF/3-21G*水平上, 经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能较小, 甚至出现了正值, 而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系, 色散能校正是必要的。计算求得的 S44 的色散能最大。经 BSSE、ZPE 和色散能校正, HF/3-21G*水平上, PETN+CF₂H₂ 二聚体的最大结合能为 27.19 kJ·mol⁻¹。

表 5.3.7 总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

Table 5.3.7 Total energies, zero point energy correction (ZPEC) and interaction energies (kJ·mol⁻¹)

Basis	S40	CH ₂ F ₂	S44	S45	S46	
HF/						
3-21G*	<i>E</i> (HF)	-3418331.73	-621217.20	-4039594.56	-4039595.30	-4039563.81
	ZPEC		5.82	4.50	1.98	
	ΔE (HF)		-45.62	-46.36	-14.87	
	ΔE_C (HF)		5.19	-3.56	0.20	
	ΔE^D		-38.20	-23.70	-7.17	
	ΔE_C^{ZPEC}		-27.19	-22.76	-4.99	

为探讨分子间相互作用的本质, 对 PETN、CH₂F₂ 和 PETN+CH₂F₂ 进行了

HF/3-21G*水平的自然键轨道分析,表 5.3.8 列举的是的电子供体(Donor)轨道 i 、电子受体(Acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E 。由表 5.3.8 并结合图 5.3.2 可知,构型 S44 和 S45 相互作用的原子较多,没有较为突出的作用点;但是 S44 中 LP(1)F(31)对 C(4)-H(26)的 σ 反键轨道、LP(1)F(32)对 C(2)-H(23)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.99 和 1.14 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 仍是比其它数值大。S45 中 LP(2)F(31)对 C(2)-H(23)的 σ 反键轨道、LP(2)F(32)对 C(3)-H(25)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 1.00 和 0.99 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 也是比其它数值大。而构型 S46 的 LP(2)O(9)对 BD*(1)C(30)-H(39)的 σ 反键轨道的稳定化能为 2.40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 S46 主要是通过 O(9)的孤对电子和 C(30)-H(33)的反键轨道之间进行的。

表 5.3.8 HF/3-21G*水平 PETN+CF₂H₂ 的相互作用部分的自然键轨道分析Table 5.3.8 Calculated results of PETN+CF₂H₂ at the HF/3-21G* level by NBO analysis

Dimer	Donor NBO(i)	Acceptor NBO(j)	$E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
S44	BD (1) N(7)-O(9)	BD*(1) C(30)-F(32)	0.11
	BD (2) N(7)-O(9)	BD*(1) C(30)-F(32)	0.07
	BD (2) N(7)-O(9)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.06
	BD (1) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-F(31)	0.10
	BD (1) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.05
	BD (2) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-F(31)	0.07
	BD (2) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.06
	BD (2) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(34)	0.06
	LP (1) O(9)	BD*(1) C(30)-H(34)	0.07
	LP (2) O(18)	BD*(1) C(30)-F(31)	0.05
	LP (1) O(20)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.18
	BD*(2) N(19)-O(20)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.10
	BD*(1) N(19)-O(21)	BD*(1) C(30)-F(31)	0.10
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(4)-O(18)	0.08
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(4)-H(26)	0.99
	LP (1) F(31)	BD*(1) N(19)-O(20)	0.09
	LP (1) F(31)	BD*(2) N(19)-O(20)	0.08
	LP (1) F(31)	BD*(1) N(19)-O(21)	0.05
	LP (2) F(31)	BD*(1) O(18)-N(19)	0.07
	LP (2) F(31)	BD*(1) N(19)-O(20)	0.42
	LP (2) F(31)	BD*(2) N(19)-O(20)	0.14
	LP (2) F(31)	BD*(1) N(19)-O(21)	0.21
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)-O(18)	0.15
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)-H(26)	0.52
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)-H(27)	0.08
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)-O(6)	0.07
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)-H(23)	1.14
	LP (1) F(32)	BD*(1) N(7)-O(9)	0.14
	LP (1) F(32)	BD*(2) N(7)-O(9)	0.09
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)-H(23)	0.06
	LP (2) F(32)	BD*(1) O(6)-N(7)	0.06

	LP (2) F(32)	BD*(1) N(7)-O(9)	0.44
	LP (2) F(32)	BD*(2) N(7)-O(9)	0.13
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)-O(6)	0.16
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)-H(22)	0.08
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)-H(23)	0.65
	LP (3) F(32)	BD*(1) N(7)-O(9)	0.10
	LP (3) F(32)	BD*(2) N(7)-O(9)	0.06
S45	LP (1) F(31)	BD*(1) C(2)-O(6)	0.08
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(2)-H(22)	0.68
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(3)-O(10)	0.07
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(3)-H(24)	0.67
	LP (2) F(31)	BD*(1) C(2)-H(22)	0.18
	LP (2) F(31)	BD*(1) C(3)-O(10)	0.14
	LP (2) F(31)	BD*(1) C(3)-H(24)	1.00
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(2)-O(6)	0.37
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(2)-H(22)	0.57
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(3)-O(10)	0.35
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(3)-H(24)	0.47
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)-O(6)	0.09
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)-H(23)	0.67
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(3)-O(10)	0.07
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(3)-H(25)	0.67
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)-H(23)	0.18
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(3)-O(10)	0.14
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(3)-H(25)	0.99
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)-O(6)	0.38
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)-H(23)	0.55
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(3)-O(10)	0.36
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(3)-H(25)	0.46
S46	LP (1) O(8)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.15
	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.65
	LP (1) O(9)	BD*(1) C(30)-H(33)	0.60
	LP (2) O(9)	BD*(1) C(30)-H(33)	2.40

^a E: denotes the stabilization energy
 BD*: denotes antibonding orbital
 For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -Orbital and π -Orbital, respectively
 For LP: (1), (2) and (3) denote the first, the second and the third lone pair electron, respectively
 BD: denotes bonding orbital
 LP: denotes lone-pair

5.3.3 太安和四氟甲烷

PETN 和 PETN+CF₄ 的 HF/3-21G* 的全优化构型示于图 5.3.3, 全优化几何参数列于表 5.3.9。由表 5.3.9 可见, 与单体分子 S40 相比, S49 的 r7-6(即 O(7)-N(6)键)缩短 0.4 pm, S47 的 r8-7(即 N(8)-O(7)键)缩短 0.4 pm, r9-7(即 N(9)-O(7)键)增加 0.2 pm,

其它键长变化不明显。与 CF₄ 单体分子相比，二聚体 S47、S48 和 S49 中的 C-F 键均有所缩短，例如：S47 的 r₃₁₋₃₀，r₃₂₋₃₀，r₃₃₋₃₀ 和 r₃₄₋₃₀ 分别缩短 3.6，3.5，4.6 和 4.6 pm，变化较为明显。与单体分子的键角和二面角相比，二聚体的键角和二面角变化甚微，只有 S47 的 $\phi_{8-7-6-2}$ 和 $\phi_{21-19-18-4}$ 分别增加 9.77° 和 9.04°。由此可见，双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 5.3.3，构型 S47、S48 和 S49 的最短分子间距分别为 0.2513、0.2381 和 0.2864 nm。

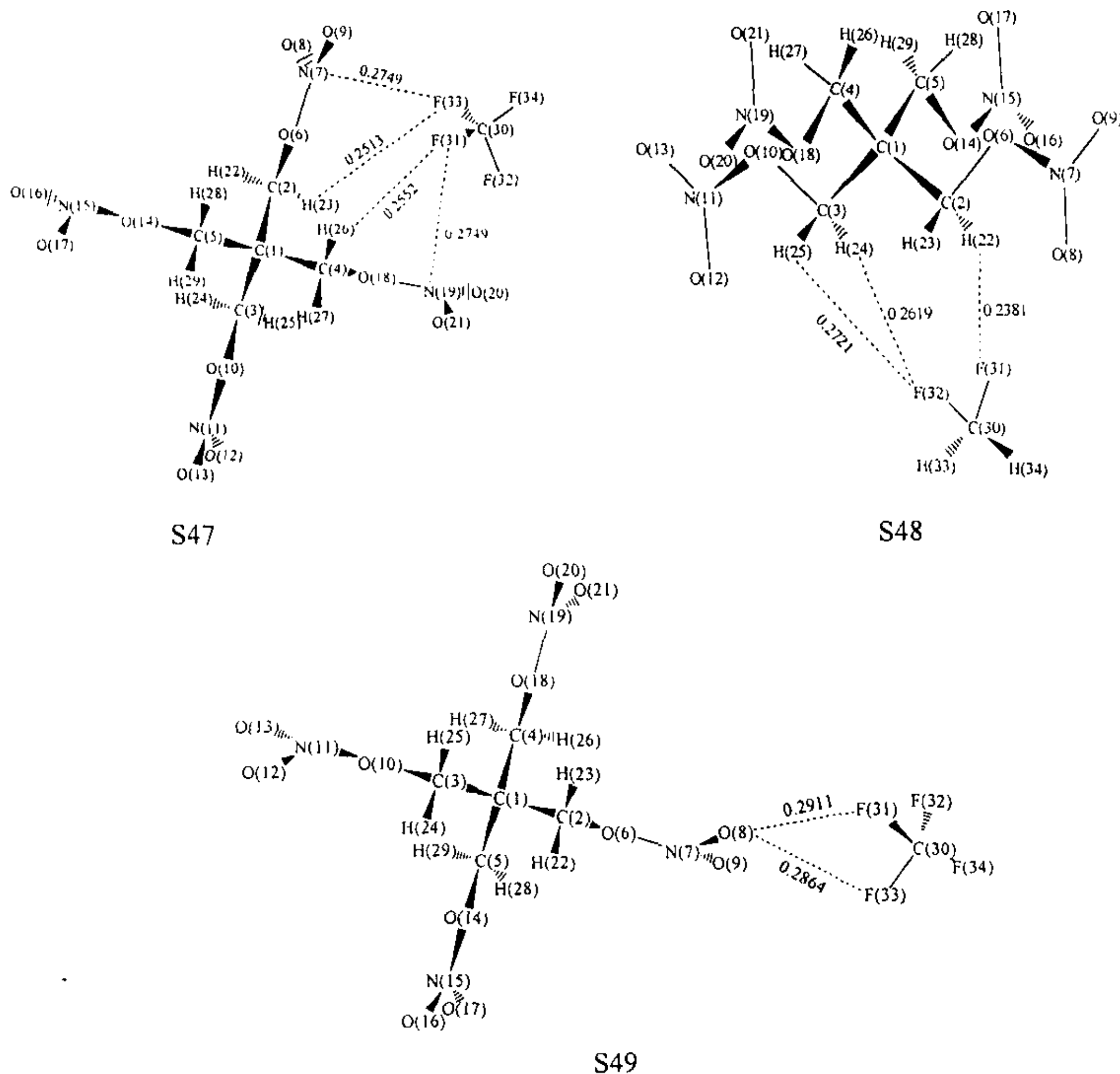


图 5.3.3 PETN+CF₄ 的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.3.3 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+CF₄ (unit: nm)

表 5.3.9 PETN、CF₄ 和 PETN+CF₄ 的 HF/3-21G*全优化几何参数 (键长:nm, 键角和二面角:°)

Table 5.3.9 Fully optimized geometries of PETN, CF₄ and PETN+CF₄ at the HF/3-21G* level

Parameter	PETN	CF ₄	S47	S48	S49
r 2-1	0.1530		0.1529	0.1528	0.1529
r 3-1	0.1530		0.1530	0.1530	0.1530
r 4-1	0.1530		0.1529	0.1530	0.1530
r 5-1	0.1530		0.1530	0.1529	0.1530

r 6-2	0.1471		0.1471	0.1472	0.1473
r 7-6	0.1409		0.1410	0.1408	0.1405
r 8-7	0.1233		0.1229	0.1234	0.1234
r 9-7	0.1214		0.1216	0.1213	0.1214
r 10-3	0.1471		0.1471	0.1472	0.1471
r 11-10	0.1409		0.1408	0.1407	0.1409
r 12-11	0.1233		0.1233	0.1233	0.1233
r 13-11	0.1214		0.1214	0.1214	0.1214
r 14-5	0.1471		0.1471	0.1472	0.1471
r 15-14	0.1409		0.1409	0.1408	0.1409
r 16-15	0.1214		0.1214	0.1214	0.1214
r 17-15	0.1233		0.1233	0.1233	0.1233
r 18-4	0.1471		0.1471	0.1471	0.1471
r 19-18	0.1409		0.1410	0.1408	0.1409
r 20-19	0.1214		0.1216	0.1214	0.1214
r 21-19	0.1233		0.1229	0.1233	0.1233
r 22-2	0.1074		0.1073	0.1071	0.1074
r 23-2	0.1074		0.1074	0.1073	0.1074
r 24-3	0.1074		0.1074	0.1072	0.1074
r 25-3	0.1074		0.1074	0.1073	0.1074
r 26-4	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 27-4	0.1074		0.1073	0.1074	0.1074
r 28-5	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 29-5	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
r 31-30		0.1366	0.1330	0.1328	0.1324
r 32-30		0.1366	0.1331	0.1336	0.1323
r 33-30		0.1366	0.1320	0.1319	0.1325
r 34-30		0.1366	0.1320	0.1320	0.1328
0 3-1-2	107.46		107.29	107.67	107.45
0 4-1-2	110.49		111.11	110.45	110.44
0 5-1-2	110.49		110.35	110.40	110.53
0 6-2-1	103.83		104.05	104.05	103.79
0 7-6-2	113.56		113.45	113.16	113.58
0 8-7-6	116.26		116.60	116.28	116.49
0 9-7-6	113.97		113.66	114.11	114.28
0 10-3-1	103.83		103.92	103.64	103.80
0 11-10-3	113.56		113.56	113.61	113.56
0 12-11-10	116.26		116.26	116.32	116.25
0 13-11-10	113.97		113.99	114.00	113.96
0 14-5-1	103.83		103.92	103.78	103.81
0 15-14-5	113.55		113.57	113.57	113.55
0 16-15-14	113.97		113.98	113.98	113.97
0 17-15-14	116.26		116.26	116.29	116.25
0 18-4-1	103.83		104.10	103.83	103.80
0 19-18-4	113.56		113.46	113.57	113.58
0 20-19-18	113.97		113.62	113.98	113.97
0 21-19-18	116.26		116.63	116.30	116.25

0 22-2-1	111.80		111.56	112.06	111.89
0 23-2-1	111.80		112.07	111.68	111.82
0 24-3-1	111.80		111.81	111.96	111.80
0 25-3-1	111.80		111.75	111.93	111.81
0 26-4-1	111.80		112.07	111.83	111.82
0 27-4-1	111.80		111.54	111.82	111.80
0 28-5-1	111.80		111.77	111.80	111.83
0 29-5-1	111.80		111.80	111.88	111.78
0 32-30-31		109.47	108.63	108.10	109.67
0 33-30-31		109.47	109.58	110.05	109.88
0 34-30-31		109.47	109.51	109.80	109.18
φ 4-1-2-3	120.61		120.70	120.64	120.56
φ 5-1-2-3	-120.61		239.57	239.30	239.39
φ 6-2-1-3	180.00		180.45	180.71	179.68
φ 7-6-2-1	179.97		184.60	180.00	178.86
φ 8-7-6-2	0.03		9.80	359.55	359.10
φ 9-7-6-2	-179.97		189.90	179.68	179.22
φ 10-3-1-2	180.00		180.45	180.00	180.00
φ 11-10-3-1	179.97		180.00	179.37	180.00
φ 12-11-10-3	0.02		0.00	0.00	0.00
φ 13-11-10-3	-179.98		180.00	180.00	180.00
φ 14-5-1-2	59.40		59.39	59.92	59.36
φ 15-14-5-1	-179.98		180.00	180.00	180.00
φ 16-15-14-5	179.99		180.32	180.32	180.00
φ 17-15-14-5	-0.01		0.32	0.32	0.00
φ 18-4-1-2	-59.40		300.68	300.68	300.73
φ 19-18-4-1	-179.97		185.57	180.00	180.00
φ 20-19-18-4	179.98		189.17	180.00	180.00
φ 21-19-18-4	-0.03		9.01	0.00	0.00
φ 22-2-1-3	62.60		62.92	63.32	62.49
φ 23-2-1-3	-62.70		297.09	298.10	297.03
φ 24-3-1-2	-62.70		297.82	297.67	297.23
φ 25-3-1-2	62.60		63.03	62.75	62.54
φ 26-4-1-2	58.00		57.35	58.00	58.09
φ 27-4-1-2	-176.70		183.18	183.34	183.38
φ 28-5-1-2	-57.00		301.98	302.60	302.00
φ 29-5-1-2	176.70		176.76	177.24	176.71
φ 33-30-31-32		120.00	240.42	240.65	239.21
φ 34-30-31-32		120.00	119.57	119.09	119.68
分子间部分					
r 30-1			0.4787	0.4589	0.189
0 30-1-2			55.54	44.92	18.81
0 31-30-1			54.71	71.17	74.89
φ 30-12-6			299.89	163.74	15.48
φ 31-30-12			155.54	293.48	338.33
φ 32-30-31-1			2.70	4.37	82.59

表 5.3.10 列出 HF/3-21G*水平上 PETN、CF₄ 和 PETN+CF₄ 二聚体的自然原子电荷分析结果。由表 5.3.10 和图 5.3.3 可见，二聚体的两个子体系的电荷分布发生了变化。构型 S47 中 PETN 子体系的 O(9)和 O(20)分别得到 0.012 和 0.011 e 的电荷，而 O(8)和 O(21)分别失去 0.008 和 0.008 e 的电荷；CF₄ 子体系的 F(32)得到 0.009 e，而 F(31)、F(31)和 F(34)则分别失去 0.008、0.010 和 0.010 e。电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.007 e 的负电荷。类似分析可知，S48 的 PETN 子体系带有-0.014 e 的电

表 5.3.10 PETN, CF₄ 和 PETN+CF₄ 的 HF/3-21G*的自然原子电荷(e)

Table 5.3.10 Atomic charges of PETN, CF₄ 和 PETN+CF₄ at the HF/3-21G* level (e)

Atom	PETN	CF ₄	S47	S48	S49
C(1)	-0.195		-0.195	-0.195	-0.195
C(2)	-0.089		-0.091	-0.091	-0.089
C(3)	-0.089		-0.089	-0.087	-0.089
C(4)	-0.089		-0.091	-0.089	-0.089
C(5)	-0.089		-0.089	-0.089	-0.089
O(6)	-0.413		-0.415	-0.413	-0.410
N(7)	0.746		0.747	0.746	0.746
O(8)	-0.391		-0.383	-0.397	-0.385
O(9)	-0.323		-0.335	-0.322	-0.324
O(10)	-0.413		-0.413	-0.415	-0.414
N(11)	0.746		0.745	0.746	0.746
O(12)	-0.391		-0.392	-0.392	-0.391
O(13)	-0.323		-0.323	-0.325	-0.323
O(14)	-0.413		-0.413	-0.413	-0.414
N(15)	0.746		0.746	0.746	0.746
O(16)	-0.323		-0.323	-0.324	-0.323
O(17)	-0.391		-0.392	-0.391	-0.391
O(18)	-0.413		-0.415	-0.412	-0.414
N(19)	0.746		0.747	0.746	0.746
O(20)	-0.323		-0.334	-0.324	-0.323
O(21)	-0.391		-0.383	-0.392	-0.391
H(22)	0.260		0.263	0.256	0.260
H(23)	0.260		0.259	0.260	0.262
H(24)	0.260		0.260	0.258	0.260
H(25)	0.260		0.259	0.262	0.260
H(26)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(27)	0.260		0.264	0.260	0.261
H(28)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(29)	0.260		0.260	0.260	0.260
C(30)		1.469	1.472	1.472	1.468
F(31)		-0.367	-0.375	-0.364	-0.365
F(32)		-0.367	-0.376	-0.380	-0.365
F(33)		-0.367	-0.357	-0.356	-0.369
F(34)		-0.367	-0.357	-0.358	-0.371

荷。构型 S49 与单体 PETN 相比, S49 的 PETN 子体系的电荷分布变化较小, O(6)和 O(8)分别失去 0.003 和 0.004 e 的电荷, O(8)和 O(9)分别得到 0.004 和 0.002 e 的电荷; CF₄ 子体系的 F(34)得到 0.004 e, 电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.002 e 的正电荷。由此可见, 三种构型的子体系间存在微弱的电荷转移。

表 5.3.11 列出 HF/3-21G*全优化构型下的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及由公式求得的色散能。由表 5.3.11 可见, 在 HF/3-21G*水平上, 经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能出现了正值, 而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系, 色散能校正是必要的。计算求得的 S47 的色散能最大。经 BSSE, ZPE 和色散能校正, HF/3-21G*水平上, PETN+CF₄ 二聚体的最大结合能为 13.77 kJ·mol⁻¹。

表 5.3.11 总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

Table 5.3.11 Total energies, zero point energy correction (ZPEC) and interaction energies (kJ·mol⁻¹)

Basis set		CF ₄	S47	S48	S49
HF/3-21G*	E(HF)	-621217.20	-4555964.98	-4555966.65	-4555956.65
	ZPEC		2.37	2.64	1.23
	ΔE(HF)		-13.76	-15.44	-5.44
	ΔE _C (HF)		12.29	6.77	5.44
	ΔE ^D		-28.43	-17.53	-10.74
	ΔE _C ^{ZPEC}		-13.77	-8.12	-4.07

为探讨分子间相互作用的本质, 对 PETN、CF₄ 和 PETN+CF₄ 二聚体进行了 HF/3-21G*水平的自然键轨道分析, 表 5.3.12 列举的是电子供体(Donor)轨道 i、电子受体(Acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表 5.3.12 并结合图 5.3.3 可知, 构型 S47 和 S48 相互作用的原子较多, 没有较为突出的作用点; S47 中 LP(1)F(31)对 C(4)-H(26)的 σ 反键轨道、LP(2)F(31)对 N(19)-O(20)的 σ 反键轨道、LP(1)F(32)对 C(2)-H(23)的 σ 反键轨道以及 LP(2)F(32)对 N(7)-O(9)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 1.25、1.38、1.55 和 1.38 kJ·mol⁻¹, 仍是比其它数值大。而 S48 中 LP(2)F(31)对 C(2)-H(22)的 σ 反键轨道的稳定化能为 6.27 kJ·mol⁻¹, 也是比其它数值大。构型 S49 主要是通过 O(8)和 O(9)的孤对电子和相邻的 C-F 键的反键轨道之间相互作用的。

表 5.3.12 HF/3-21G*水平 PETN+CF₄ 的相互作用部分的自然键轨道分析

Table 5.3.12 Calculated results of PETN+CF₄ at the HF/3-21G* level by NBO analysis

Dimer	Donor NBO(i)	Acceptor NBO(j)	E(kJ·mol ⁻¹)
S47	BD (1) N(7)- O(9)	BD*(1) C(30)- F(32)	0.29
	BD (1) N(19)- O(20)	BD*(1) C(30)- F(31)	0.33
	LP (2) O(18)	BD*(1) C(30)- F(31)	0.25
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(4)- H(26)	1.25
	LP (1) F(31)	BD*(1) N(19)- O(20)	0.59
	LP (2) F(31)	BD*(1) N(19)- O(20)	1.38

	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)- O(18)	0.33
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)- H(26)	0.71
	LP (3) F(31)	BD*(1) N(19)- O(20)	0.38
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)- H(23)	1.55
	LP (1) F(32)	BD*(1) N(7)- O(9)	0.63
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)- H(23)	0.25
	LP (2) F(32)	BD*(1) N(7)- O(9)	1.38
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)- O(6)	0.33
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)- H(23)	0.84
	LP (3) F(32)	BD*(1) N(7)- O(9)	0.33
S48	LP (1) F(31)	BD*(1) C(2)- H(22)	2.34
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(2)- H(22)	6.27
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)- O(6)	0.96
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(3)- O(10)	1.21
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)- O(6)	0.21
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)- H(23)	0.29
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(3)- H(24)	0.42
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)- O(6)	2.17
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)- H(22)	0.25
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(3)- O(10)	0.71
	BD*(1) C(30)- F(31)	BD*(1) C(2)- H(22)	0.59
	BD*(1) C(30)- F(32)	BD*(1) C(2)- O(6)	2.22
	BD*(1) C(30)- F(32)	BD*(1) C(3)- O(10)	2.55
S49	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)- F(31)	0.67
	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)- F(33)	0.59
	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)- F(34)	0.46
	LP (2) O(9)	BD*(1) C(30)- F(32)	0.59
	LP (2) O(9)	BD*(1) C(30)- F(33)	0.46
	LP (2) O(9)	BD*(1) C(30)- F(34)	0.33

^a E: denotes the Stabilization Energy
 BD*: denotes Antibonding Orbital
 For BD and BD*: (1) and (2) denote σ -Orbital and π -Orbital, respectively
 For LP: (1), (2) and (3) denote the first, the second and the third lone pair electron, respectively
 BD: denotes Bonding Orbital
 LP: denotes lone-pair

5.3.4 太安和小分子相互作用的比较

由上述结果可以看出, HF/3-21G*优化的构型均以第一种构型(即 S41, S44 和 S47)的结合能为最大, 这三种构型在空间取向上相似。在 HF/3-21G*水平上, 经 BSSE 和色散能校正, PETN+CH₂F₂ 的最大结合能(27.19 kJ·mol⁻¹)大于 PETN+CH₄ 及 PETN+CF₄ 的最大结合能(分别为 3.68、和 13.77 kJ·mol⁻¹)。PETN+CF₂H₂ 体系的电荷转移最大, PETN+CF₄ 次之, 而 PETN+CH₄ 体系的电荷转移最小。

5.4 太安和聚合物链的相互作用

5.4.1 太安和聚乙烯的相互作用

为模拟 PBX 中的分子间相互作用,除作 PETN 和小分子的结合能的精确计算外,还进行了 PETN 与高聚物链[包括 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n$ 、 $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 和 $(-\text{CF}_2\text{CFCl-})_n$ ($n=1\sim 5$)]的分子间相互作用的相互作用 PM3 近似计算,高聚物的端基用 H 原子饱和。显然, n 取值越大,与实际线性高聚物链越接近。但随 n 值增大,所需机时也越多,耗费很大,且为计算机容量和速度所不允许。文献^[12-14]表明:当重复 n 由 1 增大到 5 时,结合能将近似不变。另外,从化学直觉来看,随 n 值增大,相互作用部分的原子数目在增大,但当 n 取足够大时,相互作用部分的原子数目就相对固定了。从本文的计算结果来看,几种结果均是在 $n=3$ 时取得最大值。

为节省篇幅,选择优化所得的 $\text{PETN}+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ ($n=3$)的构型中能量最低的一种绘图于图 5.4.1,相应的几何参数列于表 5.4.1。其余的优化构型(不同 n 值只取能量最低的构型)参见附录。

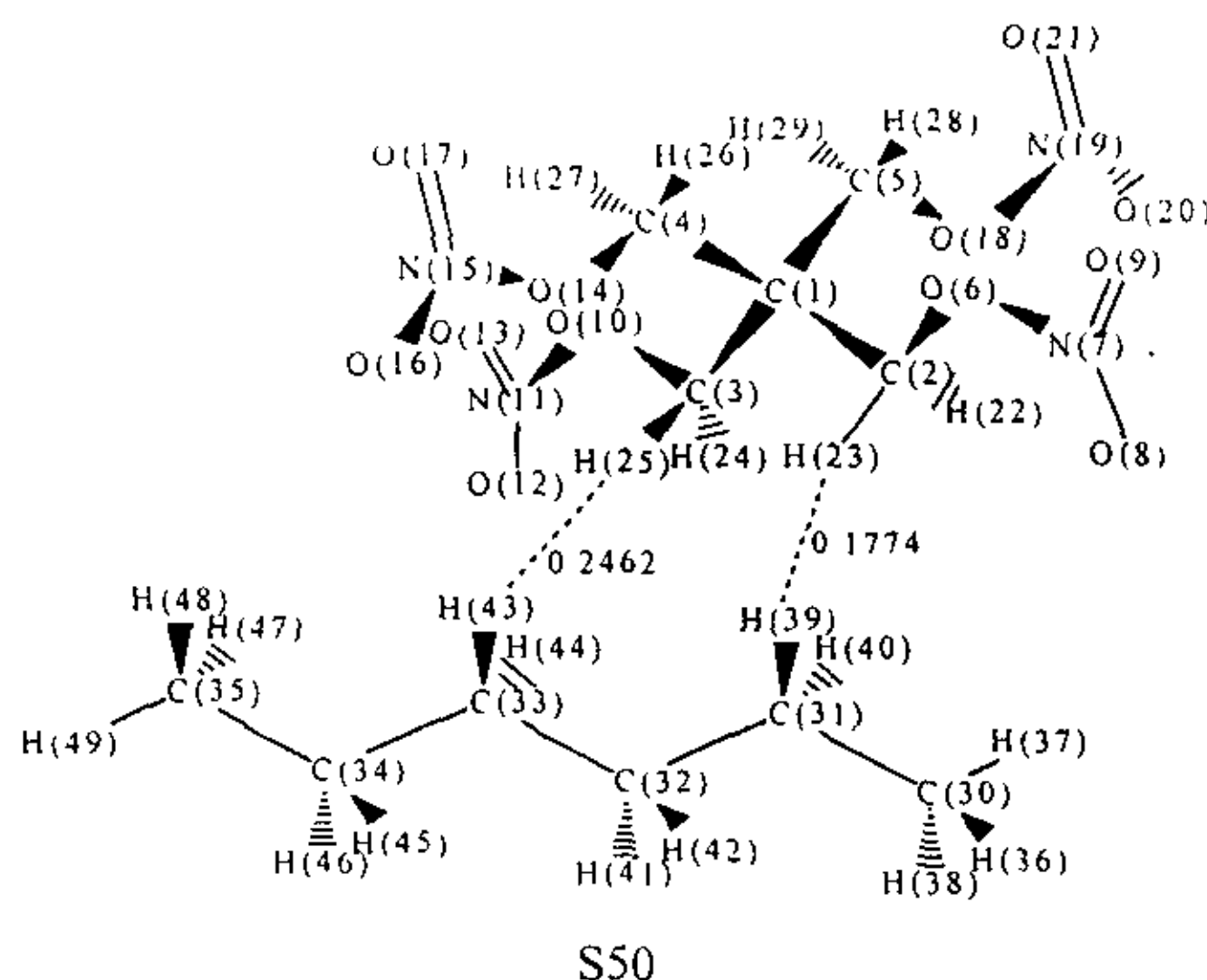


图 5.4.1 PETN+正己烷的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.4.1 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+Hexane

表 5.4.1 PETN+正己烷的 PM3 全优化几何结果(键长: nm, 键角、二面角: °)

Table 5.4.1 Optimized geometries of PETN+Hexane calculated by PM3 method

Parameter	S50	Parameter	S50	Parameter	S50
r 2-1	0.1550	θ 3-1-2	105.64	φ 4-1-2-3	121.12
r 3-1	0.1551	θ 4-1-2	111.90	φ 5-1-2-3	238.66
r 4-1	0.1551	θ 5-1-2	111.03	φ 6-2-1-3	185.06
r 5-1	0.1551	θ 6-2-1	108.17	φ 7-6-2-1	183.27
r 6-2	0.1402	θ 7-6-2	117.67	φ 8-7-6-2	1.34
r 7-6	0.1538	θ 8-7-6	117.61	φ 9-7-6-2	181.90

r 8-7	0.1191	0 9-7-6	107.73	φ 10-3-1-2	183.07
r 9-7	0.1185	0 10-3-1	108.11	φ 11-10-3-1	175.06
r 10-3	0.1402	0 11-10-3	117.23	φ 12-11-10-3	1.85
r 11-10	0.1531	0 12-11-10	118.06	φ 13-11-10-3	182.37
r 12-11	0.1191	0 13-11-10	107.33	φ 14-4-1-2	303.66
r 13-11	0.1185	0 14-4-1	108.39	φ 15-14-4-1	172.88
r 14-4	0.1402	0 15-14-4	117.46	φ 16-15-14-13	182.51
r 15-14	0.1541	0 16-15-14	107.73	φ 17-15-14-13	3.13
r 16-15	0.1185	0 17-15-14	117.59	φ 18-5-1-2	61.25
r 17-15	0.1191	0 18-5-1	108.31	φ 19-18-5-1	177.70
r 18-5	0.1402	0 19-18-5	117.53	φ 20-19-18-5	181.73
r 19-18	0.1541	0 20-19-18	107.73	φ 21-19-18-5	2.33
r 20-19	0.1184	0 21-19-18	117.50	φ 22-2-1-3	68.70
r 21-19	0.1191	0 22-2-1	110.30	φ 23-2-1-3	301.56
r 22-2	0.1109	0 23-2-1	110.58	φ 24-3-1-2	302.75
r 23-2	0.1116	0 24-3-1	110.33	φ 25-3-1-2	63.20
r 24-3	0.1109	0 25-3-1	110.65	φ 26-4-1-2	60.12
r 25-3	0.1112	0 26-4-1	110.27	φ 27-4-1-2	187.08
r 26-4	0.1109	0 27-4-1	110.48	φ 28-5-1-2	304.78
r 27-4	0.1108	0 28-5-1	110.37	φ 29-5-1-2	177.74
r 28-5	0.1108	0 29-5-1	110.41	φ 30-1-2-6	195.82
r 29-5	0.1108	0 30-1-2	40.81	φ 31-30-1-2	147.00
r 30-1	0.5417	0 31-30-1	40.83	φ 32-31-30-1	198.46
r 31-30	0.1511	0 32-31-30	111.63	φ 33-32-31-30	180.84
r 32-31	0.152	0 33-32-31	111.37	φ 34-33-32-31	180.00
r 33-32	0.152	0 34-33-32	111.36	φ 35-34-33-32	180.32
r 34-33	0.152	0 35-34-33	111.53	φ 36-35-34-33	300.65
r 35-34	0.1512	0 36-35-34	111.61	φ 37-36-35-34	180.71
r 36-35	0.1098	0 37-36-35	111.28	φ 38-37-36-35	60.67
r 37-36	0.1097	0 38-37-36	111.60	φ 39-38-37-36	62.98
r 38-37	0.1098	0 39-38-37	109.98	φ 40-30-31-32	178.24
r 39-38	0.1115	0 40-30-31	110.13	φ 41-30-31-32	58.60
r 40-30	0.111	0 41-30-31	109.89	φ 42-30-31-32	302.92
r 41-30	0.1109	0 42-30-31	109.82	φ 43-31-30-40	302.22
r 42-30	0.1109	0 43-31-30	109.98	φ 44-31-30-40	57.96
r 43-31	0.111	0 44-31-30	109.94	φ 45-32-31-40	58.12
r 44-31	0.1109	0 45-32-31	109.82	φ 46-32-31-40	302.43
r 45-32	0.1108	0 46-32-31	109.84	φ 47-33-32-31	60.04
r 46-32	0.1108	0 47-33-32	111.67	φ 48-33-32-31	299.91
r 47-33	0.1098	0 48-33-32	111.64	φ 49-34-33-32	180.00
r 48-33	0.1098	0 49-34-33	111.26		
r 49-34	0.1097	0 50-34-33			

表 5.4.2 列出了由 PM3 法计算得到的 PETN、正己烷和 PETN+正己烷的 Mulliken 原子电荷。由表 5.4.2 可见, PETN 与正己烷作用后, PETN 与正己烷的原子 Mulliken 电荷发生了变化。对于体系 PETN, C(2)、C(3)和 O(6)分别得到 0.007、0.010 和 0.010

e, H(22)和 H(23)分别失去 0.007 和 0.006 e; 对子体系正己烷, C(33)和 H(39)分别得到 0.008 和 0.013 e。

表 5.4.2 PM3 法计算的 PETN、正己烷和 PETN+正己烷的 Mulliken 原子电荷 (e)
Table 5.4.2 Mulliken charges of PETN, Hexane and PETN+Hexane calculated by PM3 method (e)

Atom	PETN		Atom	Hexane	
	孤立分子	S50		孤立分子	S50
C(1)	-0.081	-0.086	C(30)	-0.305	-0.307
C(2)	-0.049	-0.056	C(31)	-0.235	-0.234
C(3)	-0.049	-0.059	C(32)	-0.239	-0.238
C(4)	-0.049	-0.048	C(33)	-0.239	-0.247
C(5)	-0.049	-0.048	C(34)	-0.235	-0.233
O(6)	-0.475	-0.485	C(35)	-0.305	-0.304
N(7)	1.363	1.361	H(36)	0.103	0.107
O(8)	-0.565	-0.564	H(37)	0.103	0.108
O(9)	-0.523	-0.521	H(38)	0.103	0.106
O(10)	-0.475	-0.472	H(39)	0.116	0.103
N(11)	1.363	1.361	H(40)	0.116	0.115
O(12)	-0.565	-0.565	H(41)	0.119	0.122
O(13)	-0.523	-0.524	H(42)	0.119	0.122
O(14)	-0.475	-0.484	H(43)	0.119	0.123
N(15)	1.362	1.361	H(44)	0.119	0.118
O(16)	-0.523	-0.521	H(45)	0.116	0.120
O(17)	-0.565	-0.563	H(46)	0.116	0.117
O(18)	-0.475	-0.487	H(47)	0.103	0.099
N(19)	1.363	1.361	H(48)	0.103	0.103
O(20)	-0.523	-0.520	H(49)	0.103	0.105
O(21)	-0.565	-0.563			
H(22)	0.135	0.142			
H(23)	0.135	0.141			
H(24)	0.135	0.136			
H(25)	0.135	0.141			
H(26)	0.135	0.140			
H(27)	0.135	0.139			
H(28)	0.135	0.137			
H(29)	0.135	0.139			

表 5.4.3 列出了 PETN 和 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$)的总能量、色散能校正和相互作用能。由表 5.4.3 可见, 随 n 由 1 增至 5 时, 太安和聚乙烯的分子间相互作用能先逐渐增大又逐渐减小, 以 $n=3$ 时的结合能最大为 $50.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从表 5.4.3 可以看出, 色散能校正值均大于 PM3 方法计算的 $\Delta E(\text{PM3})$, 约占 ΔE 的 60%左右。由此可见, 对于大分子的分子间相互作用色散能校正是十分必要的。

表 5.4.3 PETN+(-CH₂CH₂)_n (n=1, 2, 3, 4, 5)的总能量、色散能校正和相互作用能的 PM3 计算结果 (kJ·mol⁻¹)

Table 5.4.3 Total energies, dispersion energies and interaction energies of PETN+(-CH₂CH₂)_n (n=1, 2, 3, 4, 5) calculated by PM3 method (kJ·mol⁻¹)

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	E ^D	ΔE
PETN	-402.3			
乙烷 (n=1)	-76.02			
正丁烷 (n=2)	-121.88			
正己烷 (n=3)	-167.39			
正辛烷 (n=4)	-212.90			
正癸烷 (n=5)	-258.41			
PETN+乙烷	-494.42	-16.11	-25.54	-41.65
PETN+正丁烷	-551.53	-27.34	-18.71	-46.05
PETN+正己烷	-581.24	-21.55	-29.01	-50.56
PETN+正辛烷	-639.78	-24.58	-25.48	-50.07
PETN+正癸烷	-682.66	-21.95	-27.49	-49.44

5.4.2 太安和聚偏氟乙烯的相互作用

选择优化所得的 PETN+(-CF₂CH₂)_n 的构型中能量最低(n=3)的一种绘于图 5.4.2, 即 PETN+1,1,3,3,5,5-六氟己烷, 其相应的几何参数列于表 5.4.4。其余的优化构型(不同 n 值只取能量最低的一种)参见附录。

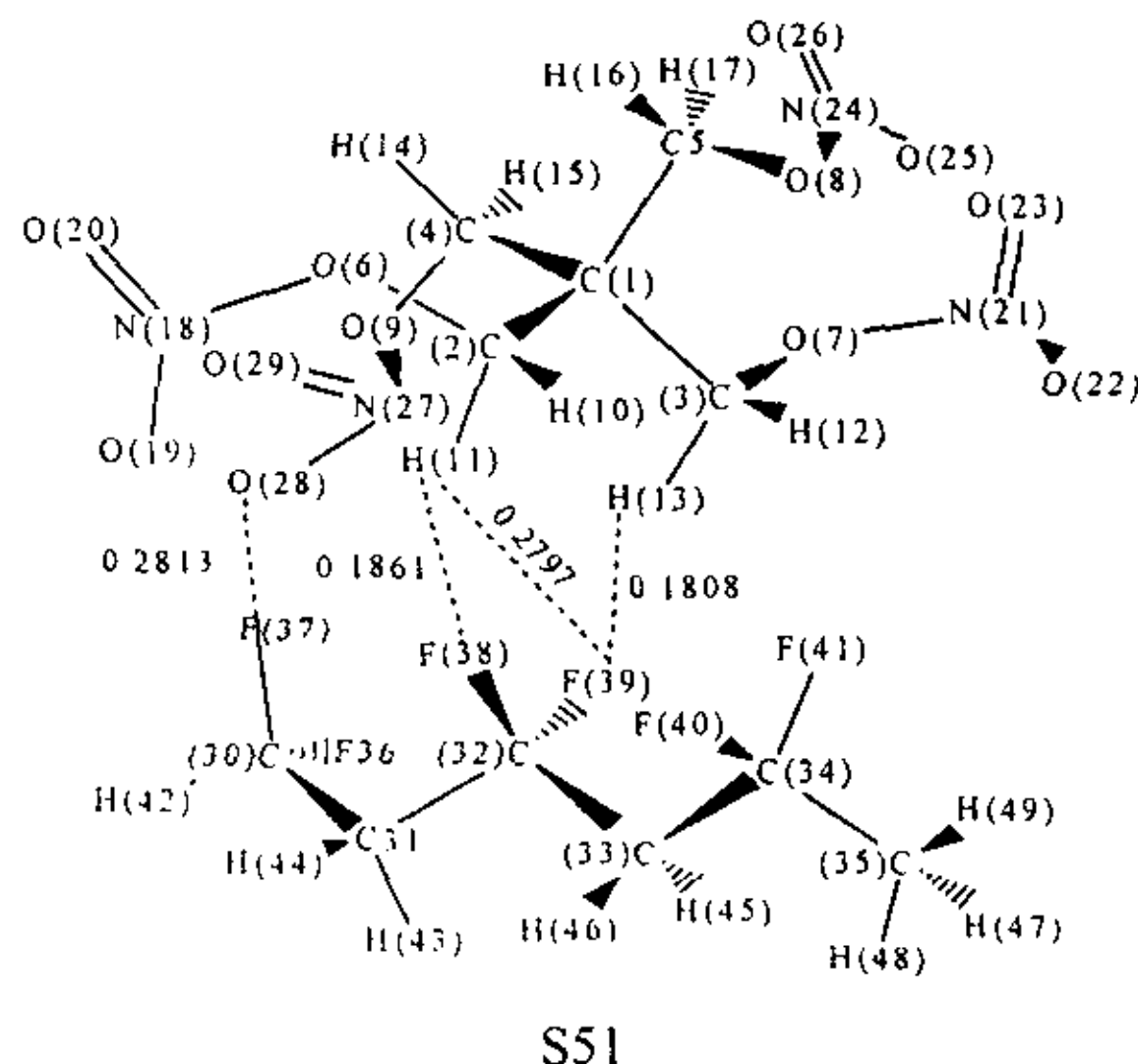


图 5.4.2 PETN+1,1,3,3,5,5-六氟己烷的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.4.2 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+1,1,3,3,5,5- Hexafluorohexane

表 5.4.4 PETN+1,1,3,3,5,5-六氟己烷的 PM3 全优化几何结果(键长: nm, 键角、二面角: °)

Table 5.4.4 Optimized results of PETN and PETN+1,1,3,3,5,5- Hexafluorohexane using PM3 method

Parameter	S51	Parameter	S51	Parameter	S51
r 2-1	0.1552	θ 3-1-2	105.41	φ 4-1-2-3	122.39

r 3-1	0.1550	04-1-2	112.75	Φ 5-1-2-3	238.66
r 4-1	0.1550	05-1-2	110.41	Φ 6-2-1-3	189.18
r 5-1	0.1554	06-2-1	112.50	Φ 7-3-1-2	171.03
r 6-2	0.1400	07-3-1	112.66	Φ 8-5-1-2	72.95
r 7-3	0.1399	08-5-1	112.93	Φ 9-4-1-2	304.51
r 8-5	0.1401	09-4-1	111.91	Φ 10-2-1-3	74.91
r 9-4	0.1403	010-2-1	109.99	Φ 11-2-1-3	317.91
r 10-2	0.1106	011-2-1	111.45	Φ 12-3-1-2	298.47
r 11-2	0.1125	012-3-1	110.30	Φ 13-3-1-2	55.52
r 12-3	0.1110	013-3-1	111.24	Φ 14-4-1-2	60.25
r 13-3	0.1122	014-4-1	110.35	Φ 15-4-1-2	178.10
r 14-4	0.1108	015-4-1	109.61	Φ 16-5-1-2	305.22
r 15-4	0.1111	016-5-1	110.00	Φ 17-5-1-2	186.70
r 16-5	0.1110	017-5-1	110.62	Φ 18-1-2-6	323.78
r 17-5	0.1108	018-1-2	37.74	Φ 19-18-1-2	303.08
r 18-1	0.3590	019-18-1	105.18	Φ 20-18-19-1	150.29
r 19-18	0.1189	020-18-19	134.31	Φ 21-1-2-6	162.68
r 20-18	0.1185	021-1-2	138.58	Φ 22-21-1-2	349.24
r 21-1	0.3540	022-21-1	109.34	Φ 23-21-22-1	145.63
r 22-21	0.1189	023-21-22	134.22	Φ 24-1-2-6	90.46
r 23-21	0.1185	024-1-2	79.34	Φ 25-24-1-2	87.09
r 24-1	0.3606	025-24-1	122.82	Φ 26-24-25-1	148.96
r 25-24	0.1183	026-24-25	135.00	Φ 27-1-2-6	276.25
r 26-24	0.1189	027-1-2	108.30	Φ 28-27-1-2	334.83
r 27-1	0.3708	028-27-1	125.42	Φ 29-27-28-1	158.29
r 28-27	0.1183	029-27-28	134.54	Φ 30-1-2-6	246.55
r 29-27	0.1189	030-1-2	65.28	Φ 31-30-1-2	303.90
r 30-1	0.5288	031-30-1	93.47	Φ 32-31-30-1	348.43
r 31-30	0.1547	032-31-30	111.59	Φ 33-32-31-30	197.44
r 32-31	0.1551	033-32-31	110.18	Φ 34-33-32-31	198.10
r 33-32	0.1552	034-33-32	112.27	Φ 35-34-33-32	196.80
r 34-33	0.1555	035-34-33	110.37	Φ 36-30-31-32	74.25
r 35-34	0.1541	036-30-31	111.56	Φ 37-30-31-32	319.36
r 36-30	0.1356	037-30-31	111.42	Φ 38-32-31-30	73.32
r 37-30	0.1354	038-32-31	111.30	Φ 39-32-31-30	321.59
r 38-32	0.1364	039-32-31	111.36	Φ 40-34-33-32	72.94
r 39-32	0.1366	040-34-33	110.70	Φ 41-34-33-32	320.94
r 40-34	0.1364	041-34-33	110.64	Φ 42-30-31-32	196.54
r 41-34	0.1363	042-30-31	112.09	Φ 43-31-30-36	312.48
r 42-30	0.1110	043-31-30	109.62	Φ 44-31-30-36	195.35
r 43-31	0.1106	044-31-30	109.39	Φ 45-33-32-31	76.44
r 44-31	0.1106	045-33-32	109.28	Φ 46-33-32-31	319.61
r 45-33	0.1107	046-33-32	109.49	Φ 47-35-34-33	62.95
r 46-33	0.1106	047-35-34	110.69	Φ 48-35-34-33	302.78
r 47-35	0.1097	048-35-34	110.45	Φ 49-35-34-33	182.81
r 48-35	0.1096	049-35-34	111.33		
r 49-35	0.1098				

由表 5.4.5 可见, PETN 与 1,1,3,3,5,5-六氟己烷作用后, PETN 与六氟己烷的原子 Mulliken 电荷发生了较大的变化。对于体系 PETN, C(1)、C(2)、C(3)、C(4)和 C(5) 分别得到 0.081、0.036、0.047、0.011 和 0.016 e, O(8)、O(17)、O(21)和 H(22)分别失去 0.017、0.018、0.014 和 0.019 e; 对于体系 1,1,3,3,5,5-六氟己烷, H(44)和 H(45)分别得到 0.011 和 0.009 e。

表 5.4.5 PM3 法计算的 PETN、1,1,3,3,5,5-六氟己烷和 PETN+1,1,3,3,5,5-六氟己烷的 Mulliken 原子电荷 (e)

Table 5.4.5 Mulliken charges of PETN, 1,1,3,3,5,5-Hexafluorohexane and PETN+1,1,3,3,5,5-Hexafluorohexane calculated by PM3 method (e)

Atom	PETN		Atom	1,1,3,3,5,5-Hexafluorohexane	
	孤立分子	S51		孤立分子	S51
C(1)	-0.081	-0.162	C(30)	0.164	0.168
C(2)	-0.049	-0.085	C(31)	-0.389	-0.389
C(3)	-0.049	-0.096	C(32)	0.279	0.272
C(4)	-0.049	-0.060	C(33)	-0.388	-0.389
C(5)	-0.049	-0.065	C(34)	0.266	0.262
O(6)	-0.475	-0.461	C(35)	-0.388	-0.387
N(7)	1.363	1.346	F(36)	-0.138	-0.038
O(8)	-0.565	-0.548	F(37)	-0.144	-0.145
O(9)	-0.523	-0.528	F(38)	-0.134	-0.131
O(10)	-0.475	-0.464	F(39)	-0.133	-0.137
N(11)	1.363	1.338	F(40)	-0.139	-0.144
O(12)	-0.565	-0.544	F(41)	-0.144	-0.145
O(13)	-0.523	-0.528	H(42)	0.142	0.152
O(14)	-0.475	-0.484	H(43)	0.181	0.179
N(15)	1.362	1.345	H(44)	0.177	0.188
O(16)	-0.523	-0.512	H(45)	0.177	0.186
O(17)	-0.565	-0.547	H(46)	0.182	0.183
O(18)	-0.475	-0.476	H(47)	0.137	0.145
N(19)	1.363	1.353	H(48)	0.142	0.139
O(20)	-0.523	-0.517	H(49)	0.151	0.155
O(21)	-0.565	-0.551			
H(22)	0.135	0.116			
H(23)	0.135	0.190			
H(24)	0.135	0.160			
H(25)	0.135	0.174			
H(26)	0.135	0.131			
H(27)	0.135	0.157			
H(28)	0.135	0.159			
H(29)	0.135	0.132			

表 5.4.6 列出了 PETN、 $(-CF_2CH_2-)_n$ 及 PETN+ $(-CF_2CH_2-)_n$ (n=1, 2, 3, 4, 5)总能量、

色散能校正和相互作用能。由表 5.4.6 可见, 随 n 由 1 增至 5 时, 结合能以 $n=3$ 时为最大($61.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这与 $\text{PETN}+(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-})_n$ 的结果一致, 但是计算得到的能量比相应的 $\text{PETN}+(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-})_n$ 的数值大。同时从表 5.4.6 可以看出, 色散能在求得的 ΔE 中所占比例较大, 因此对于计算大分子的分子间相互作用, 色散能校正是十分必要的。

表 5.4.6 PETN, $(\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-})_n$ 和 $\text{PETN}+(\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-})_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 的总能量, 相互作用能的 PM3 计算结果 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 5.4.6 Total energies, interaction energies of PETN, $(\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-})_n$ and $\text{PETN}+(\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-})_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) calculated by PM3 method ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Structure	$E(\text{PM3})$	$\Delta E(\text{PM3})$	E^D	ΔE
PETN	-402.30			
1,1-二氟乙烷 ($n=1$)	-468.51			
1,1,3,3-四氟丁烷 ($n=2$)	-909.48			
1,1,3,3,5,5-六氟己烷 ($n=3$)	-1352.88			
1,1,3,3,5,5,7,7-八氟辛烷 ($n=4$)	-1791.98			
1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷 ($n=5$)	-2232.57			
PETN+1,1-二氟乙烷	-889.45	-18.64	-15.49	-34.13
PETN+1,1,3,3-四氟丁烷	-1335.84	-24.05	-29.43	-53.48
PETN+1,1,3,3,5,5-六氟己烷	-1767.45	-12.62	-49.37	-61.99
PETN+1,1,3,3,5,5,7,7-八氟辛烷	-2223.64	-29.36	-25.64	-55.00
PETN+1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷	-2663.76	-28.90	-27.36	-56.26

5.4.3 太安和聚四氟乙烯的相互作用

选择优化所得的 $\text{PETN}+(\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-})_n$ ($n=3$) 的构型中能量最低的一种绘图于图 5.4.3, 相应的几何参数列于表 5.4.7。其余的优化构型(不同 n 值只取能量最低的一种) 参见附录。

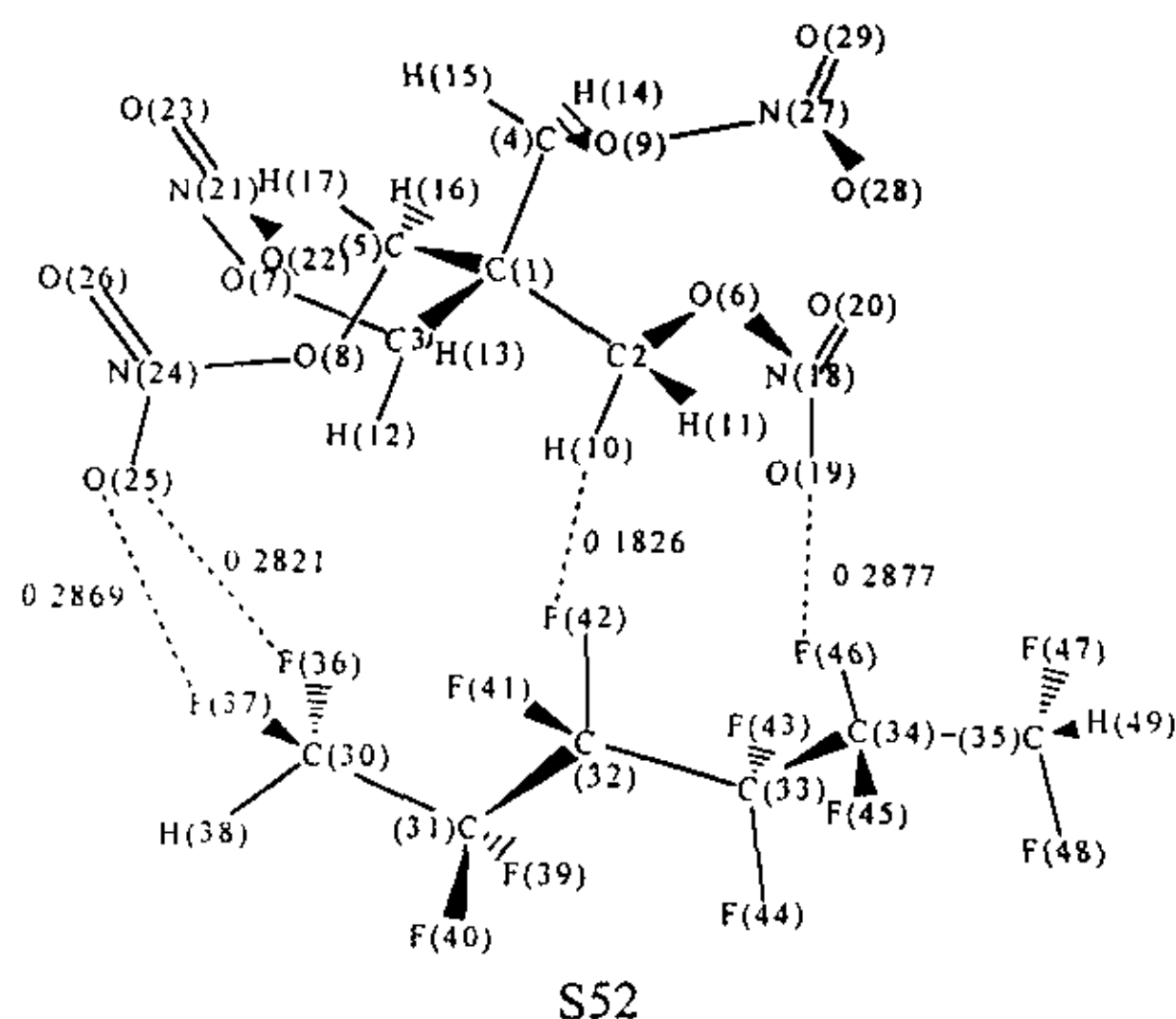


图 5.4.3 PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.4.3 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Dodecafluorohexane

表 5.4.7 PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的 PM3 全优化几何结果
(键长: nm, 键角、二面角: °)

Table 5.4.7 Optimized geometries of 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Dodecfluorohexane calculated by PM3 method

Parameter	S52	Parameter	S52	Parameter	S52
r 2-1	0.1548	θ3-1-2	105.18	Φ 4-1-2-3	121.08
r 3-1	0.1552	θ4-1-2	112.10	Φ 5-1-2-3	238.48
r 4-1	0.1552	θ5-1-2	110.82	Φ 6-2-1-3	186.75
r 5-1	0.1553	θ6-2-1	109.16	Φ 7-3-1-2	187.24
r 6-2	0.1412	θ7-3-1	111.96	Φ 8-5-1-2	63.65
r 7-3	0.1399	θ8-5-1	112.52	Φ 9-4-1-2	297.86
r 8-5	0.1398	θ9-4-1	112.37	Φ 10-2-1-3	61.95
r 9-4	0.1399	θ10-2-1	110.37	Φ 11-2-1-3	304.04
r 10-2	0.1123	θ11-2-1	110.77	Φ 12-3-1-2	301.94
r 11-2	0.1108	θ12-3-1	110.41	Φ 13-3-1-2	60.16
r 12-3	0.1108	θ13-3-1	110.28	Φ 14-4-1-2	65.52
r 13-3	0.1110	θ14-4-1	110.47	Φ 15-4-1-2	183.61
r 14-4	0.1110	θ15-4-1	110.27	Φ 16-5-1-2	309.07
r 15-4	0.1107	θ16-5-1	110.34	Φ 17-5-1-2	190.72
r 16-5	0.1107	θ17-5-1	110.28	Φ 18-1-2-6	24.55
r 17-5	0.1110	θ18-1-2	28.49	Φ 19-18-1-2	32.67
r 18-1	0.3791	θ19-18-1	103.37	Φ 20-18-19-1	194.86
r 19-18	0.1192	θ20-18-19	135.02	Φ 21-1-2-6	211.89
r 20-18	0.1182	θ21-1-2	136.71	Φ 22-21-1-2	18.53
r 21-1	0.3617	θ22-21-1	102.53	Φ 23-21-22-1	208.78
r 22-21	0.1186	θ23-21-22	135.79	Φ 24-1-2-6	106.49
r 23-21	0.1182	θ24-1-2	112.21	Φ 25-24-1-2	47.06
r 24-1	0.3594	θ25-24-1	115.06	Φ 26-24-25-1	212.28
r 25-24	0.1184	θ26-24-25	135.31	Φ 27-1-2-6	291.50
r 26-24	0.1187	θ27-1-2	77.10	Φ 28-27-1-2	300.16
r 27-1	0.3592	θ28-27-1	114.04	Φ 29-27-28-1	213.34
r 28-27	0.1183	θ29-27-28	135.34	Φ 30-1-2-6	128.36
r 29-27	0.1187	θ30-1-2	67.19	Φ 31-30-1-2	15.12
r 30-1	0.5657	θ31-30-1	99.02	Φ 32-31-30-1	12.24
r 31-30	0.1608	θ32-31-30	109.44	Φ 33-32-31-30	199.33
r 32-31	0.1600	θ33-32-31	110.04	Φ 34-33-32-31	197.16
r 33-32	0.1599	θ34-33-32	110.00	Φ 35-34-33-32	198.79
r 34-33	0.1600	θ35-34-33	109.48	Φ 36-30-31-32	75.37
r 35-34	0.1605	θ36-30-31	111.74	Φ 37-30-31-32	315.54
r 36-30	0.1342	θ37-30-31	110.66	Φ 38-30-31-32	195.40
r 37-30	0.1343	θ38-30-31	111.86	Φ 39-31-30-36	313.00
r 38-30	0.1341	θ39-31-30	110.27	Φ 40-31-30-36	197.19
r 39-31	0.1346	θ40-31-30	110.48	Φ 41-32-31-30	77.44
r 40-31	0.1347	θ41-32-31	110.58	Φ 42-32-31-30	322.51
r 41-32	0.1349	θ42-32-31	110.69	Φ 43-33-32-31	74.42
r 42-32	0.1351	θ43-33-32	111.01	Φ 44-33-32-31	319.01
r 43-33	0.1347	θ44-33-32	109.95	Φ 45-34-33-32	76.96
r 44-33	0.1349	θ45-34-33	110.61	Φ 46-34-33-32	320.84

r 45-34	0.1347	θ46-34-33	111.04	Φ 47-35-34-33	74.64
r 46-34	0.1347	θ47-35-34	112.43	Φ 48-35-34-33	314.72
r 47-35	0.1342	θ48-35-34	110.91	Φ 49-35-34-33	194.72
r 48-35	0.1343	θ49-35-34	111.83		
r 49-35	0.1342				

由表 5.4.8 可见, PETN 与 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷作用后, 超分子体系中的 PETN 与 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的原子 Mulliken 电荷发生了较大的变化。对子体系 PETN, C(1)、C(2)、C(3)、O(8)和 O(10)分别得到 0.079、0.034、0.007、0.015 和 0.022 e, O(12)、O(13)和 H(22)分别失去 0.030、0.015、0.031 e; 对子体系 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷, C(30)和 F(43)分别失去 0.007 和 0.006 e。

表 5.4.8 PM3 法计算的 PETN, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷和 PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的 Mulliken 原子电荷(e)

Table 5.4.8 Mulliken charges of optimized geometries calculated by PM3 method

Atom	PETN		Atom	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷	
	孤立分子	S52		孤立分子	S52
C(1)	-0.081	-0.160	C(30)	0.354	0.363
C(2)	-0.049	-0.083	C(31)	0.165	0.163
C(3)	-0.049	-0.056	C(32)	0.180	0.175
C(4)	-0.049	-0.050	C(33)	0.180	0.191
C(5)	-0.049	-0.048	C(34)	0.165	0.167
O(6)	-0.475	-0.481	C(35)	0.354	0.357
N(7)	1.363	1.368	F(36)	-0.110	-0.109
O(8)	-0.565	-0.580	F(37)	-0.114	-0.114
O(9)	-0.523	-0.505	H(38)	0.107	0.107
O(10)	-0.475	-0.497	F(39)	-0.093	-0.093
N(11)	1.363	1.351	F(40)	-0.089	-0.090
O(12)	-0.565	-0.535	F(41)	-0.093	-0.096
O(13)	-0.523	-0.508	F(42)	-0.093	-0.095
O(14)	-0.475	-0.478	F(43)	-0.093	-0.087
N(15)	1.362	1.351	F(44)	-0.093	-0.095
O(16)	-0.523	-0.525	F(45)	-0.089	-0.091
O(17)	-0.565	-0.536	F(46)	-0.093	-0.100
O(18)	-0.475	-0.485	F(47)	-0.110	-0.108
N(19)	1.363	1.347	F(48)	-0.114	-0.114
O(20)	-0.523	-0.512	H(49)	0.107	0.110
O(21)	-0.565	-0.538			
H(22)	0.135	0.166			
H(23)	0.135	0.123			
H(24)	0.135	0.135			
H(25)	0.135	0.157			
H(26)	0.135	0.156			
H(27)	0.135	0.127			
H(28)	0.135	0.139			
H(29)	0.135	0.149			

表 5.4.9 列出了 PETN、 $(-CF_2CF_2-)_n$ 和 $PETN+(-CF_2CF_2-)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 的总能量、色散能校正和相互作用能。由表 5.4.9 可见, 随 n 由 1 增至 5 时, 结合能以 $n=3$ 时为最大($50.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这与 $PETN+(-CH_2CH_2-)_n$ 和 $PETN+(-CF_2CH_2-)_n$ 的结果是一致的。但是计算得到的能量比相应的 $PETN+(-CH_2CH_2-)_n$ 的数值大, 而比相应的 $PETN+(-CF_2CH_2-)_n$ 的数值小。同样从表 5.4.9 可以看出, 色散能在求得的 ΔE 中所占比例较大, 因此对于计算大分子的分子间相互作用, 色散能校正是十分必要的。

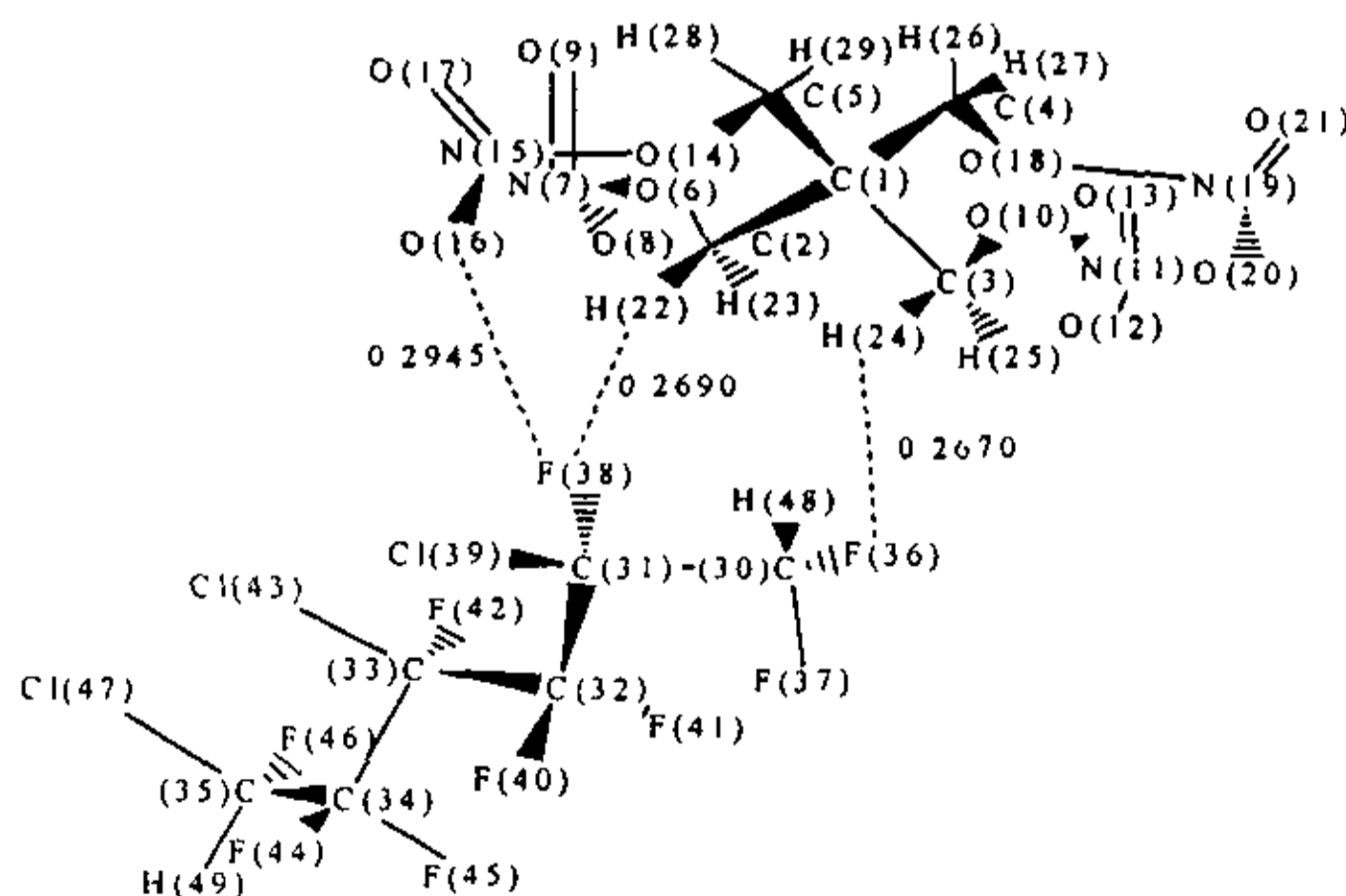
表 5.4.9 PETN、 $(-CF_2CF_2-)_n$ 和 $PETN+(-CF_2CF_2-)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 的总能量、色散能校正和相互作用能的 PM3 计算结果 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 5.4.9 Total energies, interaction energies of optimized geometries calculated by PM3 method

Structure	$E(\text{PM3})$	$\Delta E(\text{PM3})$	E^D	ΔE
PETN	-402.30			
1,1,2,2-四氟乙烷 ($n=1$)	-1330.04			
1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷 ($n=2$)	-2138.31			
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷 ($n=3$)	-2949.03			
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛烷 ($n=4$)	-3759.71			
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-二十氟癸烷 ($n=5$)	-4570.40			
PETN+1,1,2,2-四氟乙烷	-1748.43	-16.08	-22.95	-39.03
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷	-2556.29	-15.67	-34.25	-49.92
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷	-3362.65	-11.32	-39.06	-50.38
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛烷	-4177.54	-15.53	-32.30	-47.83
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-二十氟癸烷	-4988.22	-15.52	-32.27	-47.79

5.4.4 太安和聚三氟氯乙烯的相互作用

选择优化所得的 $PETN+(-CF_2CFCl-)_n$ ($n=3$) 的构型中能量最低的一种绘图于图 5.4.4, 相应的几何参数列于表 5.4.10。其余的优化构型(不同 n 值只取能量最低的一种)参见附录。



S53

图 5.4.4 PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的原子编号和分子间距离(单位: nm)

Fig. 5.4.4 Atomic numbering and intermolecular distance of PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6-Nonafluoro-2,4,6-propachlorohexane (Unit: nm)

表 5.4.10 PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的 PM3 全优化几何结果
(键长: nm, 键角、二面角: °)

Table 5.4.10 Optimized geometries calculated by PM3 method

Parameter	S53	Parameter	S53	Parameter	S53
r 2-1	1.552	∠ 3-1-2	105.18	φ 4-1-2-3	121.01
r 3-1	1.550	∠ 4-1-2	111.82	φ 5-1-2-3	238.23
r 4-1	1.551	∠ 5-1-2	111.49	φ 6-2-1-3	176.00
r 5-1	1.551	∠ 6-2-1	112.42	φ 7-6-2-1	108.80
r 6-2	1.397	∠ 7-6-2	118.24	φ 8-7-6-2	36.21
r 7-6	1.595	∠ 8-7-6	116.44	φ 9-7-6-2	213.37
r 8-7	1.186	∠ 9-7-6	107.87	φ 10-3-1-2	178.57
r 9-7	1.182	∠ 10-3-1	112.45	φ 11-10-3-1	109.61
r 10-3	1.400	∠ 11-10-3	118.61	φ 12-11-10-3	27.24
r 11-10	1.574	∠ 12-11-10	117.59	φ 13-11-10-3	204.78
r 12-11	1.190	∠ 13-11-10	107.76	φ 14-5-1-2	69.42
r 13-11	1.183	∠ 14-5-1	112.59	φ 15-14-5-1	251.67
r 14-5	1.399	∠ 15-14-5	118.85	φ 16-15-14-5	153.30
r 15-14	1.585	∠ 16-15-14	107.24	φ 17-15-14-5	330.44
r 16-15	1.183	∠ 17-15-14	117.19	φ 18-4-1-2	309.54
r 17-15	1.186	∠ 18-4-1	112.21	φ 19-18-4-1	247.24
r 18-4	1.398	∠ 19-18-4	118.82	φ 20-19-18-4	156.09
r 19-18	1.593	∠ 20-19-18	107.26	φ 21-19-18-4	333.69
r 20-19	1.181	∠ 21-19-18	116.87	φ 22-2-1-3	61.45
r 21-19	1.187	∠ 22-2-1	110.32	φ 23-2-1-3	303.41
r 22-2	1.108	∠ 23-2-1	110.38	φ 24-3-1-2	306.21
r 23-2	1.110	∠ 24-3-1	110.44	φ 25-3-1-2	64.33
r 24-3	1.111	∠ 25-3-1	110.39	φ 26-4-1-2	64.13
r 25-3	1.107	∠ 26-4-1	110.32	φ 27-4-1-2	182.32
r 26-4	1.107	∠ 27-4-1	110.22	φ 28-5-1-2	301.82
r 27-4	1.110	∠ 28-5-1	110.39	φ 29-5-1-2	183.43
r 28-5	1.110	∠ 29-5-1	110.42	φ 30-1-2-6	143.74
r 29-5	1.107	∠ 30-1-2	81.33	φ 31-30-1-2	333.50
r 30-1	5.486	∠ 31-30-1	80.02	φ 32-31-30-1	119.13
r 31-30	1.581	∠ 32-31-30	111.07	φ 33-32-31-30	200.24
r 32-31	1.585	∠ 33-32-31	111.88	φ 34-33-32-31	196.28
r 33-32	1.592	∠ 34-33-32	110.39	φ 35-34-33-32	197.54
r 34-33	1.588	∠ 35-34-33	113.61	φ 36-30-31-32	74.12
r 35-34	1.579	∠ 36-30-31	110.96	φ 37-30-31-32	319.37
r 36-30	1.351	∠ 37-30-31	110.30	φ 38-31-30-36	313.19
r 37-30	1.351	∠ 38-31-30	109.68	φ 39-31-30-36	192.77
r 38-31	1.355	∠ 39-31-30	106.59	φ 40-32-31-30	76.11
r 39-31	1.785	∠ 40-32-31	110.63	φ 41-32-31-30	322.32
r 40-32	1.352	∠ 41-32-31	109.62	φ 42-33-32-31	75.44
r 41-32	1.354	∠ 42-33-32	108.72	φ 43-33-32-31	315.06
r 42-33	1.353	∠ 43-33-32	108.74	φ 44-34-33-32	73.76
r 43-33	1.785	∠ 44-34-33	109.85	φ 45-34-33-32	320.26
r 44-34	1.354	∠ 45-34-33	109.56	φ 46-35-34-33	63.93

r 45-34	1.354	θ 46-35-34	110.38	φ 47-35-34-33	302.11
r 46-35	1.349	θ 47-35-34	108.67	φ 48-30-31-32	196.59
r 47-35	1.787	θ 48-30-31	110.92	φ 49-35-34-33	182.31
r 48-30	1.112	θ 49-35-34	110.22		
r 49-35	1.112				

由表 5.4.11 可见, PETN 与 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷作用后, PETN 与 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的 Mulliken 电荷发生了较大的变化。对于体系 PETN, C(1)、O(14)和 O(18)分别得到 0.105、0.017 和 0.020 e, O(13)、O(17)、H(27)和 H(28)分别失去 0.011、0.032、0.021 和 0.025 e; 对于体系 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷, Cl(39)和 H(48)分别失去 0.014 和 0.023 e。

表 5.4.11 PM3 法计算的 PETN、1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷和 PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的 Mulliken 原子电荷 (e)

Table 5.4.11 Mulliken charges of optimized geometries calculated by PM3 method (e)

Atom	PETN		Atom	1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷	
	孤立分子	S53		孤立分子	S53
C(1)	-0.081	-0.186	C(30)	0.136	0.129
C(2)	-0.049	-0.050	C(31)	-0.057	-0.059
C(3)	-0.049	-0.054	C(32)	0.220	0.218
C(4)	-0.049	-0.052	C(33)	-0.035	-0.041
C(5)	-0.049	-0.053	C(34)	0.197	0.198
O(6)	-0.475	-0.487	C(35)	-0.067	-0.067
N(7)	1.363	1.349	F(36)	-0.122	-0.130
O(8)	-0.565	-0.532	F(37)	-0.125	-0.127
O(9)	-0.523	-0.514	F(38)	-0.090	-0.098
O(10)	-0.475	-0.471	Cl(39)	0.074	0.088
N(11)	1.363	1.355	F(40)	-0.106	-0.105
O(12)	-0.565	-0.564	F(41)	-0.106	-0.108
O(13)	-0.523	-0.512	F(42)	-0.082	-0.087
O(14)	-0.475	-0.492	Cl(43)	0.088	0.094
N(15)	1.362	1.351	F(44)	-0.112	-0.111
O(16)	-0.523	-0.521	F(45)	-0.113	-0.113
O(17)	-0.565	-0.533	F(46)	-0.102	-0.102
O(18)	-0.475	-0.495	Cl(47)	0.023	0.022
N(19)	1.363	1.349	H(48)	0.181	0.204
O(20)	-0.523	-0.505	H(49)	0.197	0.197
O(21)	-0.565	-0.537			
H(22)	0.135	0.128			
H(23)	0.135	0.158			
H(24)	0.135	0.159			
H(25)	0.135	0.132			
H(26)	0.135	0.130			
H(27)	0.135	0.156			
H(28)	0.135	0.160			

表 5.4.12 列出了 PETN、 $(CF_2CFCl)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 及 $PETN+(CF_2CFCl)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 总能量、色散能校正和相互作用能。由表 5.4.12 可见, 随 n 由 1 增至 5 时, 结合能以 $n=3$ 时为最大 ($49.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这与 PETN 和其它高分子链相互的结果是一致的。但是计算得到的能量比相应的 $PETN+(-CF_2CH_2-)_n$ 的数值要小。同样从表 5.4.12 可以看出, 色散能在求得的 ΔE 中所占比例较大, 因此对于计算大分子的分子间相互作用, 色散能校正是十分必要的。

表 5.4.12 PETN、 $(CF_2CFCl)_n$ 和 $PETN+(CF_2CFCl)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 的总能量、色散能校正和相互作用能的 PM3 计算结果 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 5.4.12 Total energies, dispersion energies and interaction energies of PETN, $(CF_2CFCl)_n$ and $PETN+(CF_2CFCl)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) calculated by PM3 method ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Structure	E^{PM3}	ΔE^{PM3}	E^D	ΔE
PETN	-402.30			
1,1,2-三氟-2-氯乙烷	-654.09			
1,1,2,3,3,4-六氟-2,4-二氯丁烷	-1256.25			
1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷	-1859.31			
1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8-十二氟-2,4,6,8-四氯辛烷	-2458.14			
1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8,9,9,10-十五氟-2,4,6,8,10-五氯癸烷	-3060.76			
PETN+1,1,2-三氟-2-氯乙烷	-1077.16	-20.77	-16.77	-37.54
PETN+1,1,2,3,3,4-六氟-2,4-二氯丁烷	-1672.54	-13.73	-29.93	-43.66
PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷	-2280.54	-18.93	-30.74	-49.67
PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8-十二氟-2,4,6,8-四氯辛烷	-2868.97	-8.52	-30.70	-39.23
PETN+1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8,9,9,10-十五氟-2,4,6,8,10-五氯癸烷	-3480.12	-17.05	-22.85	-39.90

5.5 本章小结

本章以太安作为基炸药, 模拟计算了太安与小分子、高聚物的分子间相互作用。在 HF/3-21G* 水平上, 经 BSSE 和色散能校正, PETN 和 CH_4 、 CF_2H_2 、 CF_4 的最大结合能分别为 -3.68 、 -27.19 和 $-13.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并且三种构型在空间取向上相似。PETN 和 CH_2F_2 之间电荷转移最大, PETN 和 CF_4 之间电荷转移次之, PETN 和 CH_4 之间电荷转移最微弱。模拟计算了 PETN 和高聚物链 [包括 $(-CH_2CH_2-)_n$ 、 $(-CF_2CH_2-)_n$ 、 $(-CF_2CF_2-)_n$ 和 $(-CF_2CFCl-)_n$ ($n=1\sim 5$)] 的分子间相互作用。结果表明, 在 $n=3$ 时, PETN 和上述高聚物链的结合能较大, 并且求得 $PETN+(-CF_2CH_2-)_n$ ($n=3$) 的结合能最大。本章的计算结果和讨论表明, 通过量子化学计算可以较好地模拟计算炸药与高分子链间的相互作用, 提供丰富的几何, 电荷, 特别是结合能等重要基础性数据, 对 PBX 的配方设计和研制具有重要指导意义。

结 论

本论文应用量子化学方法较系统计算研究了硝酸酯类高能材料中的分子间相互作用, 涉及简单模型体系(硝酸甲酯、硝酸乙酯)和典型的炸药体系(硝化甘油、硝化乙二醇和太安)。对硝酸甲酯、硝酸乙酯和硝化甘油的二聚体, 硝化甘油和硝化乙二醇的混合体系以及太安与若干小分子、高分子链组成的超分子体系的理论研究, 得到如下结论:

- 1 对 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的 *ab initio* 和 DFT 计算研究, 得到如下结论: (1) 求得 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 的各三种优化构型, 结果表明双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小; DFT 方法求得的分子内键长较长, 而分子间距离较短; (2) 两种方法给出较为一致的电荷转移结果, 即两子体系的电荷转移微弱。(3) DFT 方法求得的结合能比 *ab initio* 的值小, 在 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G*水平上, 硝酸甲酯的最大结合能为 $11.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S12); 在 B3LYP/6-31G*水平上, 硝酸甲酯的最大结合能为 $3.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S13)。(4) MP2/6-311G**和 MP2/6-311++G**计算的单点能量值与 MP2/6-31G*的计算值接近, 说明以 6-31G*基组计算结合能比较经济、合适。(5) 比较硝酸甲酯二聚体的 MP2/6-31G*//HF/6-31G* 和 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G*的计算结果, 说明对于优化构型下的分子间相互作用计算, 更精确的 MP4SDTQ 电子相关校正虽然更重要, 但在相同基组条件下 MP2 法计算的相互作用能可与 MP4SDTQ 相比拟, 因此, 对于 MP4 难以计算的体系, 相关相互作用能由 MP2 法获得也基本可行。(6) 两种方法求得的热力学性质变化基本一致。
- 2 对 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的进行 *ab initio* 和 DFT 计算研究并比较, 大体上重现了对 $(\text{CH}_3\text{ONO}_2)_2$ 类似比较研究所得主要结论, 即求得 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2$ 的各四种优化构型; 两子体系的电荷转移微弱; DFT 方法求得的结合能比 *ab initio* 的值小, 在 MP2/6-31G*//HF/6-31G*水平上, 硝酸乙酯的最大结合能为 $11.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S26); 在 B3LYP/6-31G*水平上, 硝酸乙酯的最大结合能为 $3.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (构型 S27); 两种方法求得的热力学性质变化基本一致。可见这些结论都是比较可信的。
- 3 比较 *ab initio* 和 DFT 两种方法研究硝酸酯类化合物的分子间相互作用可知, DFT 求得的分子内键长较长, 分子间距离较短; 求得的结合能均小于 *ab initio* 计算值。两种方法计算的自然原子电荷分布有所不同, 但给出较为一致的电荷转移结果; 揭示出较为类似的分子间相互作用的本质; 两种方法求得的热力学函数值有些差别, 但从单体形成二聚体的热力学性质变化趋势一致。
- 4 在 HF/STO-3G 水平上求得硝化甘油二聚体和硝化甘油+硝化乙二醇混合体系各四种稳定构型。二聚体的几何构型与单体相差不大, 表明分子间相互作用对几何构

- 型影响较小。在 HF/6-31G**//HF/STO-3G 水平上, NG 二聚体的结合能($32.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于 NG+EGDN 形成超分子的结合能($28.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 表明 NG 自聚的趋势强于 NG+EGDN 的聚合趋势, 因此在 NG 中加入 EGND 确可使体系的凝固点降低。表明了体系的性质与聚集态的关联。
- 5 在 HF/3-21G* 水平上, 求得太安(PETN)和 CH_4 、 CH_2F_2 、 CF_4 等小分子的最大结合能分别为 -3.68 、 -27.19 和 $-13.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 三种构型在空间取向上相似。PETN 和 CH_2F_2 之间电荷转移最大, 次之为 CF_4 , 最小为 CH_4 。模拟计算了 PETN 和聚乙烯 $[(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n, (n=1\sim 5)$, 下同]、聚偏氟乙烯 $[(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n]$ 、聚四氟乙烯 $[(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n]$ 和聚三氟氯乙烯 $[(-\text{CF}_2\text{CFCl-})_n]$ 等高聚物链的分子间相互作用, 求得它们的优化构型和结合能。结果表明, 在 $n=3$ 时, PETN 和上述高聚物链的结合能较大, 并且求得 PETN 与 $(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_n (n=3)$ 的结合能大于和其它高聚物链的结合能。
 - 6 我们的研究表明, 运用量子化学方法可模拟计算硝酸酯类炸药与高分子链间的相互作用, 提供丰富的几何、电荷特别是结合能等重要基础性参数, 这对寻求以硝酸酯为基炸药的 PBX 优良配方具有重要的参考和指导作用。

致 谢

本论文是在肖鹤鸣教授的悉心指导下完成的。两年多来,肖老师以其渊博的知识、严谨的治学态度和为国防事业奋斗的精神教育和影响着我。他不仅在学业上向我传授知识,指导论文的完成,而且在生活上给予我无微不至的关怀,教育我为人处事的道理。导师治学严谨的学术态度、心胸坦荡的处世风格和宽厚待人的崇高品德必将使我在今后的学习和工作中受益匪浅。在论文完成之际,谨向肖老师致以崇高的敬意和深深的感谢!

本论文也得到了贡雪东副研究员的指导。贡老师严谨的治学态度、活跃的学术思想、敏锐的思维和丰富的实践经验给我留下了深刻印象。非常感谢贡老师在我学习上给予的帮助。

感谢课题组的居学海博士后、姬广富博士、肖继军博士、张骥博士和陈丽涛博士给予的热情帮助和指导,从他们那里我学到了很多知识。特别感谢夏其英博士在我学习和生活上给与的关心和帮助。同时也感谢赵维、马海红、张夏丽、丁文艳、尹艳华、宋艳涛、沈薇等同学在生活上给予的关心和帮助。感谢所有给予我帮助的老师 and 同学们。

最后,衷心感谢我的父母家人在我的成长过程中给予的巨大支持和理解,在这里向他们表示崇高的敬意和深深的感谢;同时也由衷地感谢夏卫华同学对我的关心、理解和支持。

参 考 文 献

- 1 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药. 第一版, 北京: 兵器工业出版社, 1995
- 2 Kuo J C. Development of propulsion system for missile. *Huoyao jishu*. 1991, 7: 59-66
- 3 Gibbs T R, Popolato A. LASL high explosive property data. University of California press, 1980
- 4 T. 乌尔班斯基. 火炸药的化学与工艺学. 第II卷. 北京: 国防工业出版社, 1976
- 5 《混合炸药编写组》. 猛炸药的化学与工艺学. 北京: 国防工业出版社, 1983
- 6 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1984
- 7 Van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interaction in macroscopic systems. *Chem. Rev.* 1988, 88: 927-941
- 8 徐庆兰. 高聚物粘结炸药包覆过程及粘结机理的初步探讨. *含能材料*, 1993, 1: 1-5
- 9 Cumming A S, Leiper G A, Robson E. Molecular Modeling as a Tool to Aid the Design of Polymer Bonded Explosives [A]. 24th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany: 1993
- 10 LI Jin-Shan, XIAO He-Ming, DONG Hai-Shan, GAO Pin. Fundamental Research for the Design of Mixed Explosives Formulation: Intermolecular Interaction Calculation [A], 26th International Pyrotechnics Seminar, Nanjing China, 1999
- 11 LI Jin-Shan, XIAO He-Ming, DONG Hai-Shan. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimer. *Int. J. Quantum Chem.* 2000, 78: 94-98
- 12 李金山, 肖鹤鸣, 董海山. TATB 与二氟甲烷以及聚偏氟乙烯的分子间相互作用. *化学学报*. 2001, 59(5): 653-658
- 13 LI Jin-Shan, XIAO He-Ming. A study on the intermolecular interaction of energetic system—mixtures containing $-CNO_2$ and $-NH_2$ groups. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2000, 25: 26-30
- 14 李金山, 肖鹤鸣, 董海山. PBX 量子化学研究—TATB 与甲烷、聚乙烯分子间的相互作用. *爆炸与冲击*. 2000, 20: 221-227
- 15 XIAO He-Ming, LI Jin-Shan, DONG Hai-Shan. A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interaction of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers. *J. Phys. Org. Chem.* 2001, 14: 644-649
- 16 李金山, 肖鹤鸣. 叠氮化氢二聚体的分子间相互作用. *物理化学学报*. 2000, 16(1): 36-40
- 17 LI Jin-Shan, XIAO He-Ming, DONG Hai-Shan. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system — Nitromethane dimer. *Chinese J. Chem.* 2000, 18(6): 815-819

- 18 肖鹤鸣, 李金山, 董海山. 高能体系分子间相互作用研究—含-NNO₂ 和-NH₂ 混合物. 化学学报. 2000, 58(3): 297-302
- 19 居学海, 肖鹤鸣, 贡雪东. N-甲硝胺二聚体分子间相互作用的理论研究. 高等学校化学学报. 2001, 将发表
- 20 周公度, 段连运. 结构化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 21 Pichard D G, Nandi R N, Muentner J S. Vibrational-rotation spectrum of the carbon dioxide-acetylene van der Waals complex in the 3 μ region. *J. Chem. Phys.* 1988, 89: 1245-1250
- 22 Carrington A, Leach C A, Marr A L, Shaw A M, Viant M R, Huston J M, Law M M. Microwave spectroscopy and interaction potential of the long-range He...Ar⁺ ion. *J. Chem. Phys.* 1995, 102: 2379-2403
- 23 Boys S F, Bernadi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* 1970, 19: 533-566
- 24 Duquette G, Ellis T H, Scoles G, Watts R O. An intermolecular potential for (NH₃)₂. *J. Chem. Phys.* 1978, 68: 2544-2549
- 25 Dacre P D. The interaction of a water molecule with an ion at a distance.. *J. Chem. Phys.* 1984, 80: 5677-5683
- 26 Bachrach S M, Streitwieser A Jr. Electron density supersition errors in ethynyllithium. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 106: 2283-2287
- 27 Klopper W, Kutzelnigg W. Møller-Plesset calculations taking care of the correlation cusp. *Chem. Phys. Lett.* 1986, 134: 17-22
- 28 Szalewicz K, Cole S, Kolos W, Bartlett R J. A theoretical study of the water dimer interaction. *J. Chem. Phys.* 1988, 89: 3662-3673
- 29 Hobza P, Zahradnik R. Intermolecular interactions between medium-sized systems, nonempirical and empirical calculations of interaction energies: successes and failures. *Chem. Rev.* 1988, 88, 871-897
- 30 Mayer I, Surjan P R. Improved intermolecular SCF theory and the BSSE problem. *Inter. J. Quantum Chem.* 1989, 36: 225-240
- 31 Scheiner S. Ab initio studies of hydrogen bonding. Ed. Maksic Z B Theoretic Models of Chemical Bonding. Berlin: Springer-Verlag, 1991, 173-227
- 32 Yoon B J, Jhon M S. Ab initio potential function of flexible water-water interaction. *Chem. Phys. Lett.* 1991, 178: 253-258
- 33 Vibók Á, Mayer I. A BSSE-free SCF algorithm for intermolecular interactions. II. Sample calculations on hydrogen-bonded complexes. *Inter. J. Quantum Chem.* 1992,

- 43: 801-811
- 34 Valiron P, Vibók Á, Mayer I. Comparison of a posteriori and a priori BSSE correction schemes for SCF intermolecular energies. *J. Comp. Chem.* . 1993, 14: 401-409
- 35 Nagy P I, Smith D A, Alagona G, Ghio C. Ab initio studies of free and monohydrated carboxylic acids in the gas phase. *J. Phys. Chem.* . 1994, 98: 486-493
- 36 David J N. High-resolution infrared spectroscopy of weakly bound molecular complexes. *Chem. Rev.* . 1994, 94: 1767-1785
- 37 Langlet J, Caillet J, Caffarel M. A perturbation study of some hydrogen-bonded dimers. *J. Chem. Phys.*. 1995, 103: 8043-8057
- 38 王一波. 高级量子化学算法研究 H_2S 和 H_2O 分子间相互作用. 中国科学(B辑). 1995, 25: 673-682
- 39 王一波, 陶福明, 潘毓刚. 氢键的精确从头算计算方法极其用于 $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ 和 HF 分子间氢键的研究. 中国科学(B辑). 1995, 25: 1016-1025
- 40 Hobza P, Accurate ab initio calculations on large van der Waals clusters. Annual reports on the progress of chemistry, Section C, *Phys. Chem.* . 1997, 93: 257-288
- 41 Paizs B, Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory. *J. Comp. Chem.* . 1998, 19: 575-584
- 42 Tsuzuki S, Uchimaru Y, Milami M, Tanabe K. Intermolecular interaction potential of the carbon dioxide dimer. *J. Chem. Phys.* . 1998, 109: 2169-2175
- 43 Rowley R L, Pakkanen T. Determination of a methane intermolecular potential model for use in molecular simulations from ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*. 1999, 110(7): 3368-3377
- 44 Hobza P, Sponer J. Structure, energetics, and dynamics of the nucleic acid base pairs: Nonempirical ab initio calculations. *Chem. Rev.*. 1999, 99: 3247-3276
- 45 Chalasinski G, Szczesniak M M. State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interactions. *Chem. Rev.* . 2000, 100, 4227-4252
- 46 Curtiss L A ,Frurip D J, Blander M. Studies of molecular association in water and heavy water vapors water by measurement of thermoconductivity. *J. Chem. Phys.* . 1979, 71: 2703-2711
- 47 Reimers J R, Watts R O, Klein M L. Intermolecular potential functions and the properties of water. *Chem. Phys.* . 1982, 64: 95-114
- 48 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 49 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.B.*.1964, 136: 864-878
- 50 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 1965, 140: 1133-1149

- 51 Sham L J, Kohn W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, *Phys. Rev.* . 1966, 145: 561-579
- 52 Tao F M, Kleemper W. Ab initio search for the equilibrium structure of the ammonia dimer. *J. Chem. Phys.* . 1992, 99(8): 5976-5982
- 53 Tao F M, Pan Y K. An accurate ab initio calculation of the Ne₂ potential. *Chem. Phys. Lett.* . 1992, 194(3): 162-166
- 54 Mayer I. Towards a "chemical" Hamiltonian. *Inter. J. Quantum Chem.* . 1983, 23: 341-363
- 55 Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Princeton: Van Nostrand, 1945
- 56 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. Molecular orbital studies of vibrational frequencies. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*. 1981, 15: 269-278
- 57 Cox A P, Waring S. Microwave spectrum, structure and dipole moment of methyl nitrate. *Trans. Faraday Soc.*. 1971, 67: 3441-3450
- 58 Gong X D, Xiao H M. Studies on the molecular structures, vibrational spectra and thermodynamic properties of organic nitrates using density functional theory and ab initio methods. *J. Mol. Struct.(Theochem)*. 2001, 572: 213-221
- 59 Gong X D, Xiao H M, van de Graaf B. Ab initio studies on four alkyl nitric esters. *J. Mol. Struct.(Theochem)*. 1997, 393: 207-212
- 60 贡雪东, 肖鹤鸣. 化学学报. 硝酸甲酯与硝酸乙酯的结构、振动频率和热力学性质的密度函数理论(DFT)研究. 1999, 57: 696-705
- 61 Urbanski T, Witanowski M. Infra-red spectra of nitric esters. *Trans. Faraday Soc.*. 1963, 59: 1039-1054
- 62 Van der Veken B J, Mass R, Guirgis G A, Stidham H D, Sheehan T G, Durig J R. Infrared spectrum, ab initio calculations, barriers to internal rotation and structural parameters for methyl nitrate. *J. Phys. Chem.*. 1990, 94: 4029-4039
- 63 Gong X D, Xiao H M. Ab initio study of solvent effects on the structure and vibrational frequencies of methyl nitrate. *J. Mol. Struct.(Theochem)*. 1998, 453: 141-147
- 64 肖鹤鸣, 贡雪东, 俞柏恒. 化学学报. 硝基化合物生成热的分子轨道研究. 1994, 52: 750-754
- 65 Dewar M J S, Ritchie J P, Alster J. Thermolysis of molecules containing NO₂ groups. *J. Org. Chem.* . 1985, 50: 1031-1036

- 66 贡雪东, 肖鹤鸣. 物理化学学报. 一元硝酸酯热解反应的理论研究. 1997, 13(1): 36-41
- 67 Wang D X, Xiao H M, Li S S. Quantum mechanical and molecular mechanical studies of the hydrolysis of methyl nitrate and the solvent effect. *J. Phys. Org. Chem.*. 1992, 5: 361-366
- 68 Gong X D, Xiao H M, Gao P. Theoretical study on S_N2 reactions between methyl nitrate and various nucleophiles. *Chem. J. Chinese Univ.* . 1997, 18(10): 1688-1671
- 69 Labanowski, J K, Andzelm, J. *Density Functional Method in Chemistry*, Springer, New York, 1991
- 70 Kieninger M, Suhai S, Mayer I. The chemical Hamiltonian approach in density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* . 1994, 230: 485-490
- 71 Baker J. An algorithm for geometry optimization without analytical gradients. *J. Comp. Chem.*. 1987, 8: 563-574
- 72 Reed A E, Robert B, Weinhold F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*. 1985, 83: 735-749
- 73 Møller C, Plesset M S. Note on an approximation treatment for many electron systems. *Phys. Rev.* 1934, 46: 618
- 74 Hobza P, Selzie H L, Schlag E W. Structure and properties of benzene-containing molecular cluster. *Chem. Rev.* . 1994, 94: 1767-1785
- 75 Frisch M J, Trucks G W, et al. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- 76 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 第1版. 北京: 国防工业出版社. 1993
- 77 Carpenter J E, Weinhold F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spin" natural bond orbital procedure. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1988, 169: 41-62
- 78 Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives*. Pergamon Press, New York, 1984
- 79 Espenbetov A A, Antipin M Yu, Struchkov Yu T, Filippov V A, Tsirel'son V G, Ozerov R P, Svetlov B S. Structure of 1,2,3-propanetriol trinitrate (β modification), $C_3H_5N_3O_9$. *Acta Cryst.* . 1984, C40: 2096-2098
- 80 Espenbetov A A, Filippov V A, Antipin M Yu, Tsirel'son V G, Struchkov Yu T, Svetlov B S, Crystal and molecular structure and MO calculation of the stable β -modification of 1,2,3-propanetriol trinitrate, $C_3H_5N_3O_9$. *Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1985, 7: 1558-1563
- 81 D. A. Winkler, Conformational analysis of nitroglycerin. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1985, 10: 43-46

- 82 王大喜, 李树森, 肖鹤鸣. 硝酸酯类分子力学参数的确定和应用. 化学学报. 1992, 50: 335-341
- 83 贡雪东, 俞柏恒, 王大喜, 肖鹤鸣. 硝酸酯分子几何构型的量子化学研究. 有机化学. 1994, 14: 274-279
- 84 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京: 科学出版社, 1989
- 85 Hoffman D M, Caley L E. Polymer blends as high explosive binders. *Polymer Engineering and Science*, 1986, 26: 1489-1499
- 86 耿俊峰, 劳允亮. 对高分子塑性耐热炸药的界面化学研究. 北京理工大学学报. 1991, 11: 87-93
- 87 姚维尚, 戴健吾, 谭惠民. 以偶联技术提高固体推进剂力学性能的研究. 兵工学报(火化工分册). 1994, 2: 11-15
- 88 欧育湘. 太安. 北京: 兵器工业出版社, 1993
- 89 贡雪东, 肖鹤鸣, 高贫. 季戊四醇四硝酸酯的分子结构和热解机理. 有机化学. 1997, 17: 513-519
- 90 Gruzdkov Y A, Gupta Y M. Shock wave initiation of pentaerythritol tetranitrate single crystals: mechanism of anisotropic sensitivity, *J. Phys. Chem. A*. 2000, 104: 11169-11176

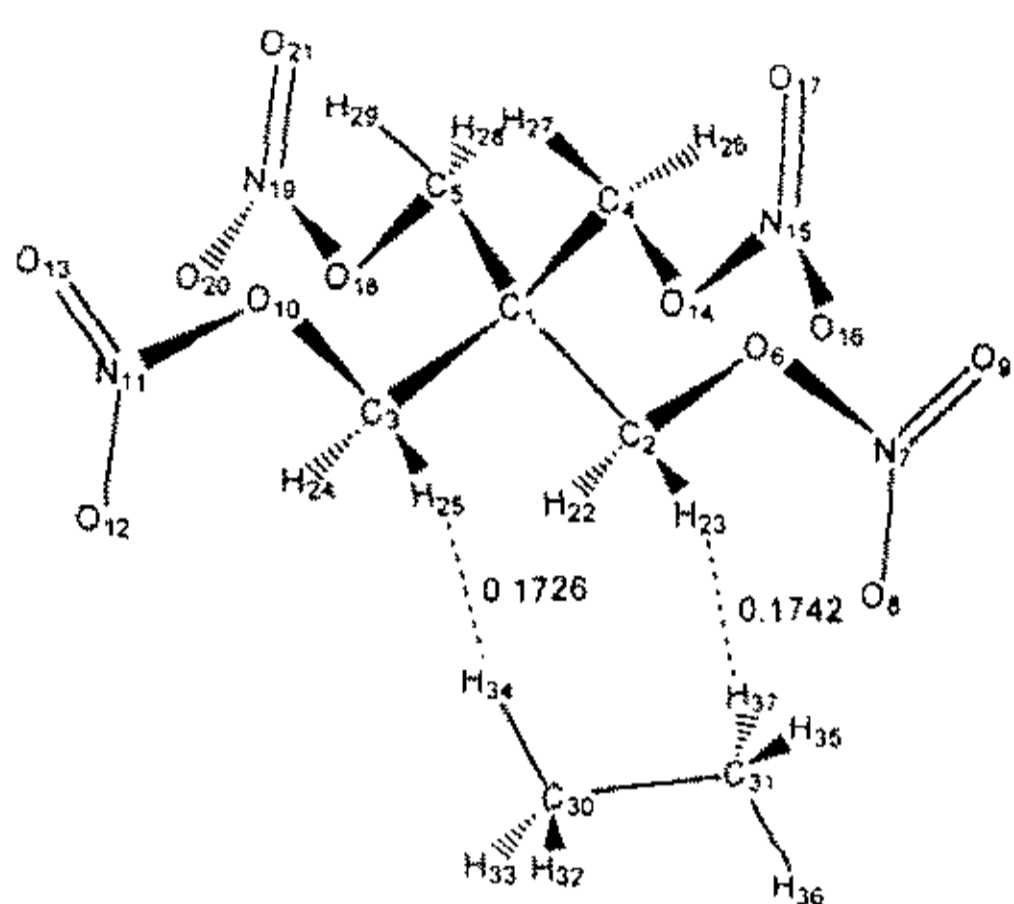
“攻硕”期间已发表和待发表的学术论文

- 1 TAN, Jin-Zhi; XIAO, He-Ming; GONG, Xue-Dong; LI, Jin-Shan. Ab Initio Study on The Intermolecular Interaction and Thermodynamic Properties of Methyl Nitrate dimer. *Chinese J. Chem.* 2001, 10(19): 931-937
- 2 谭金芝, 肖鹤鸣, 贡雪东, 李金山. 硝酸乙酯分子间相互作用的 ab initio 研究. 化学学报, 2002, 将发表
- 3 谭金芝, 肖鹤鸣, 贡雪东, 李金山. 硝酸甲酯分子间相互作用的 DFT 和 ab initio 比较. 物理化学学报, 2002, 4, 将发表
- 4 谭金芝, 肖鹤鸣, 李金山, 居学海. 硝酸酯类高能材料的分子间相互作用. 第八届全国量子化学学术会议, 2002.
- 5 Ju, Xue-Hai; XIAO, He-Ming; TAN, Jin-Zhi. Theoretical Study on the Intermolecular Interactions and Thermodynamic Properties of Dimethylnitroamine Clusters. *Chinese J. Chem.* 2002, in press.

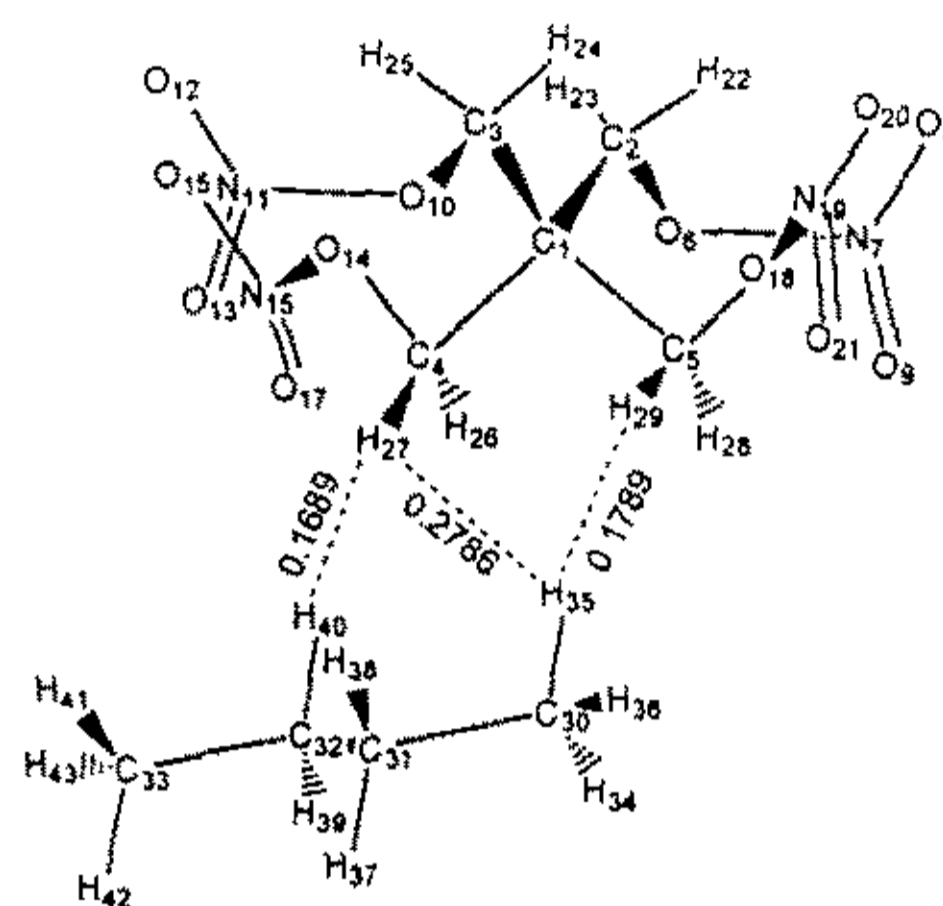
附录：太安与高分子链的 PM3 全优化几何构型

1 太安与聚乙烯(n=1,2,4,5)的混合体系(均取能量最低的构型)

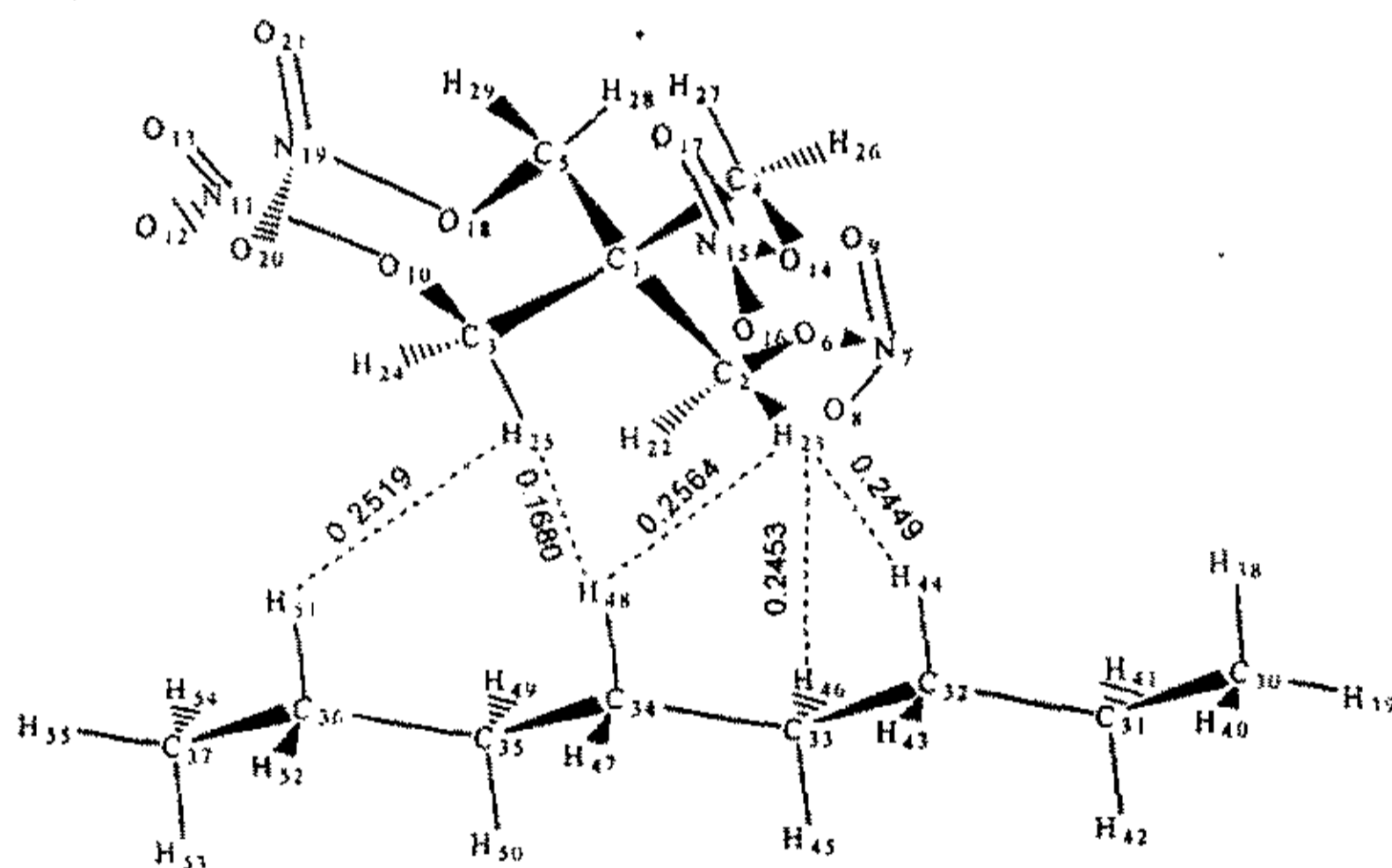
分子间距离(单位: nm, 下同)



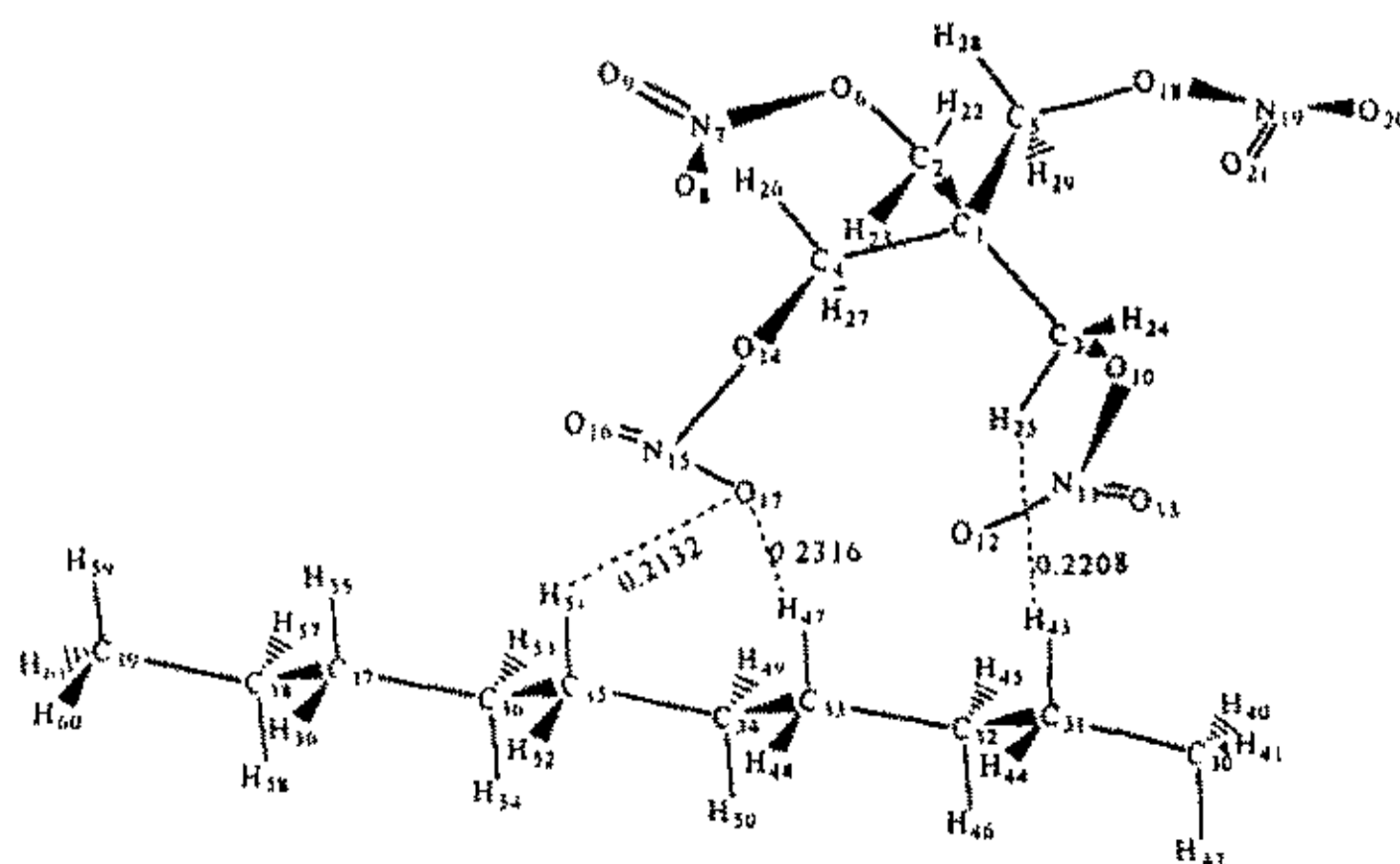
A1 (n=1)



A2 (n=2)

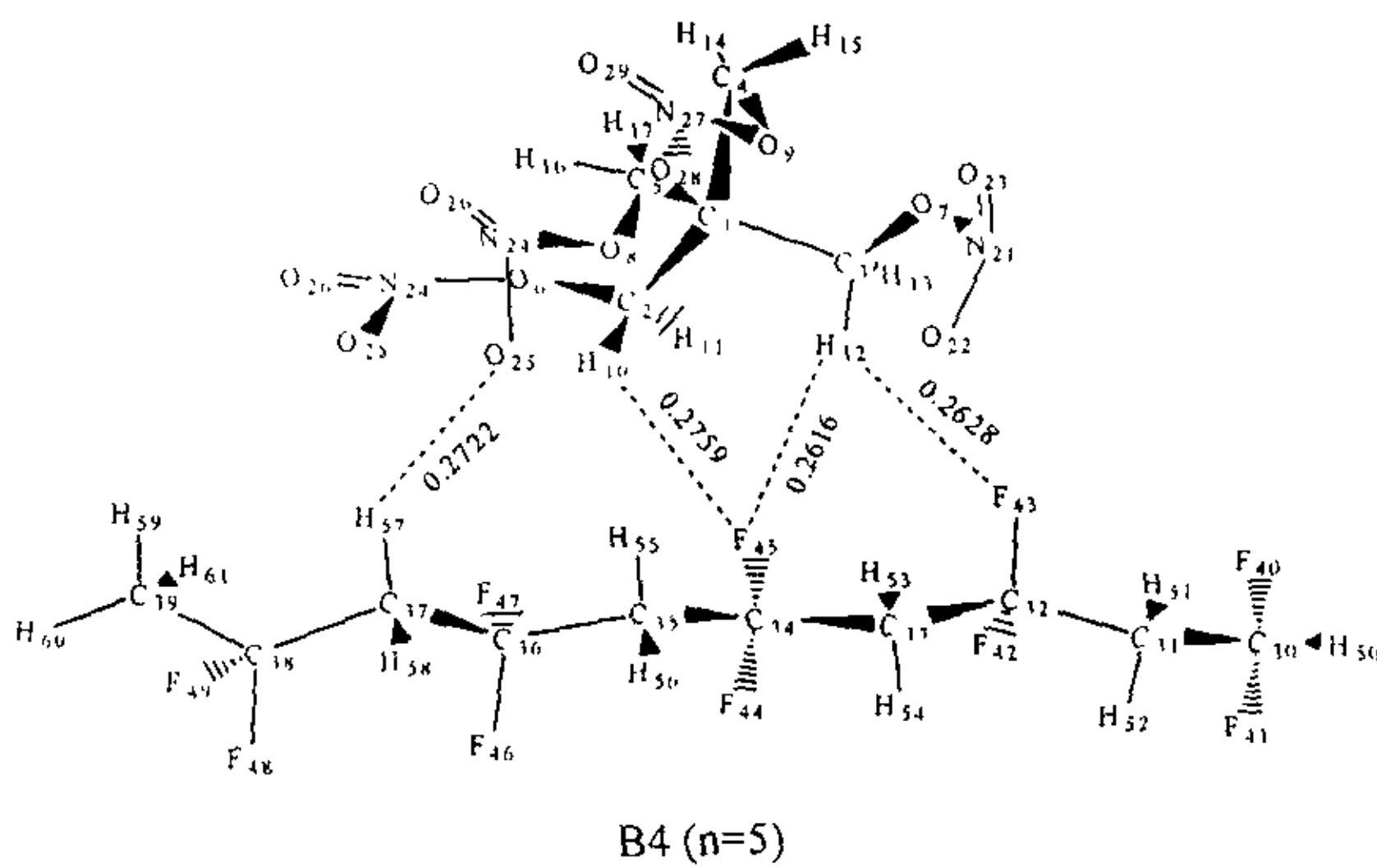
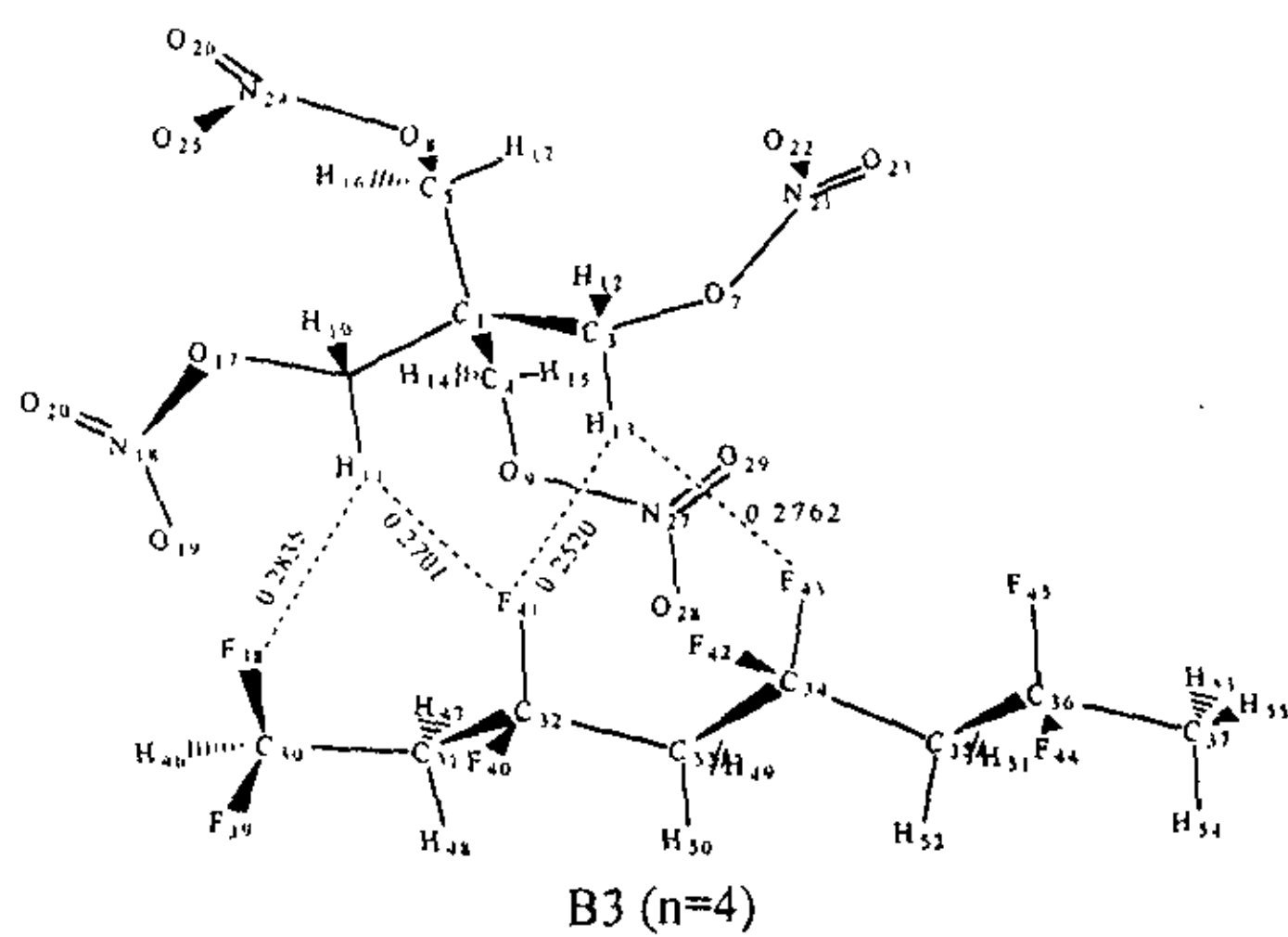
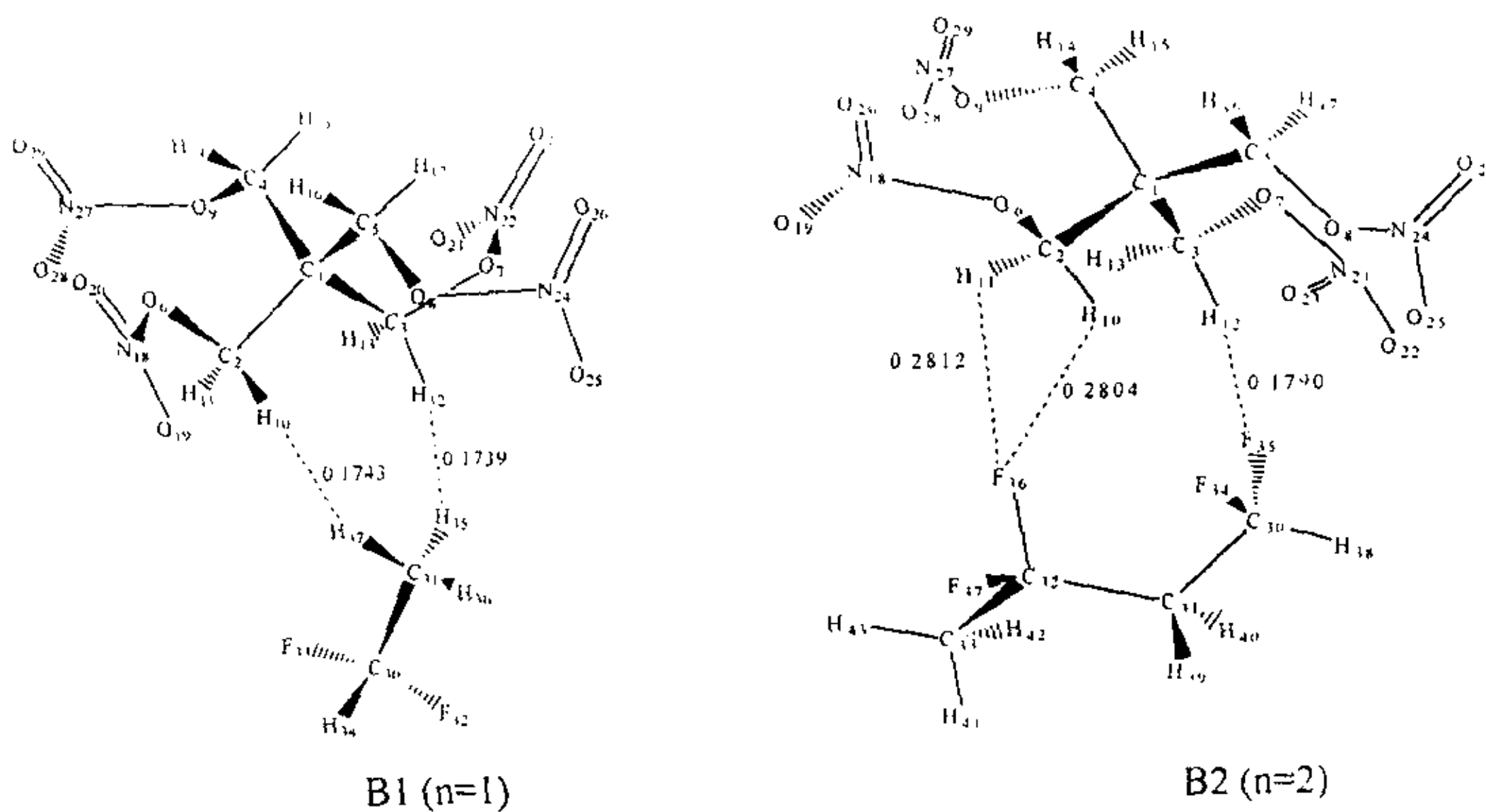


A3 (n=4)

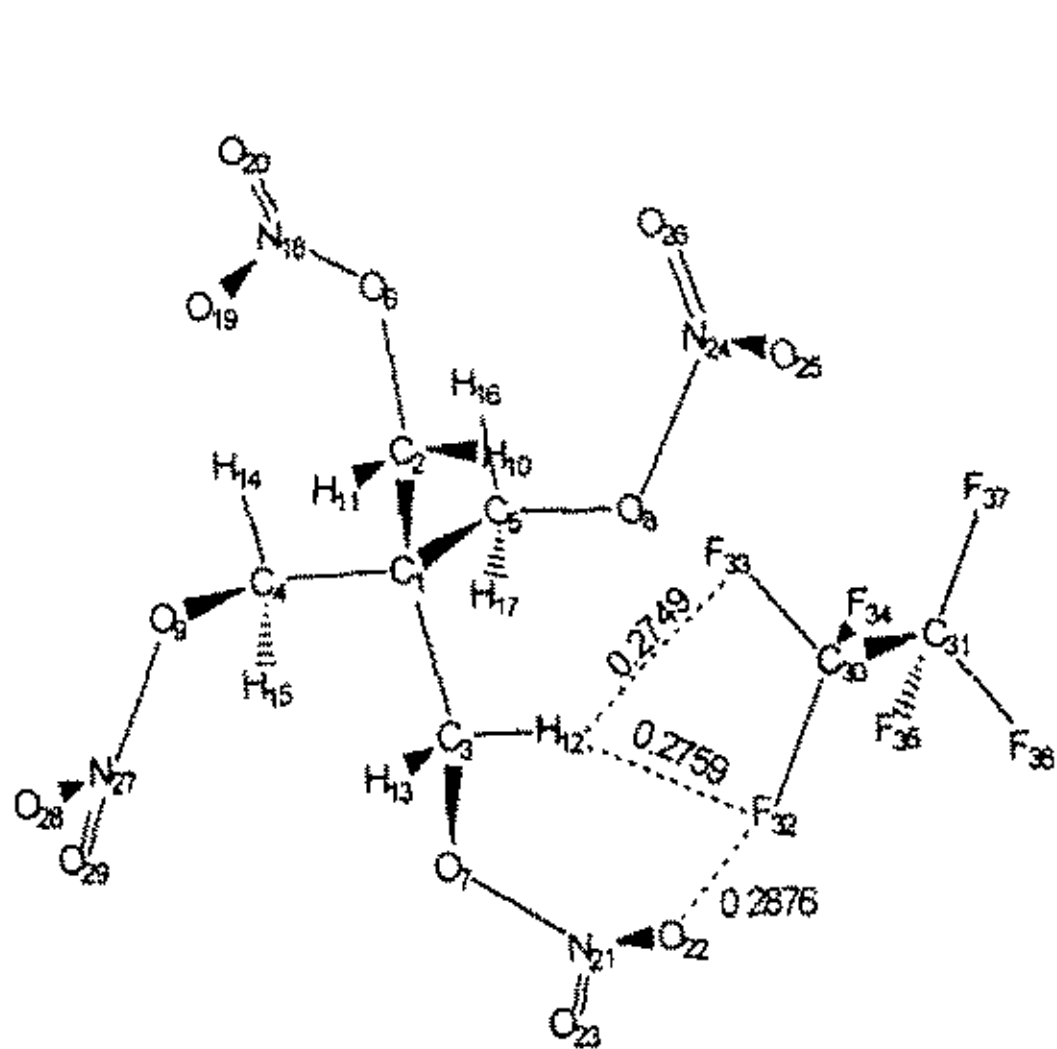


A4 (n=5)

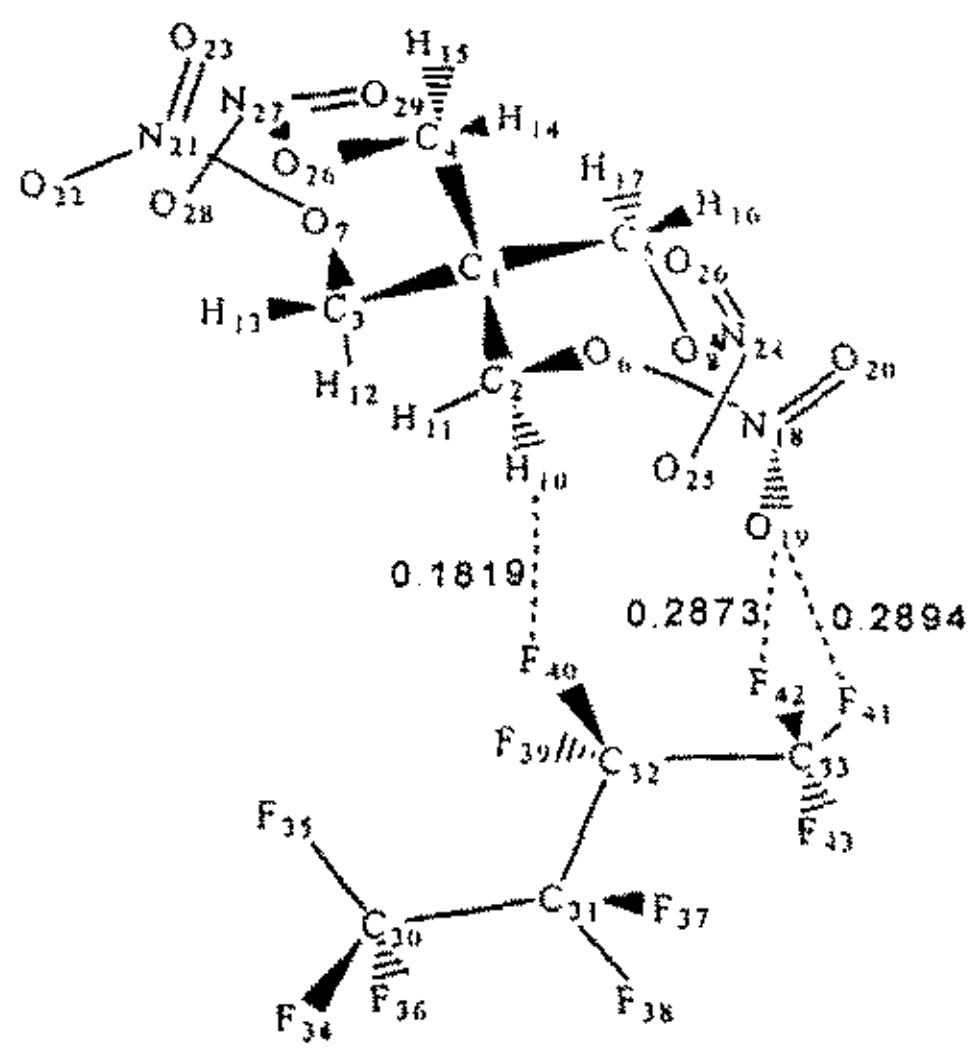
2 太安与聚偏氟乙烯(n=1,2,4,5)的混合体系(均取能量最低的构型)



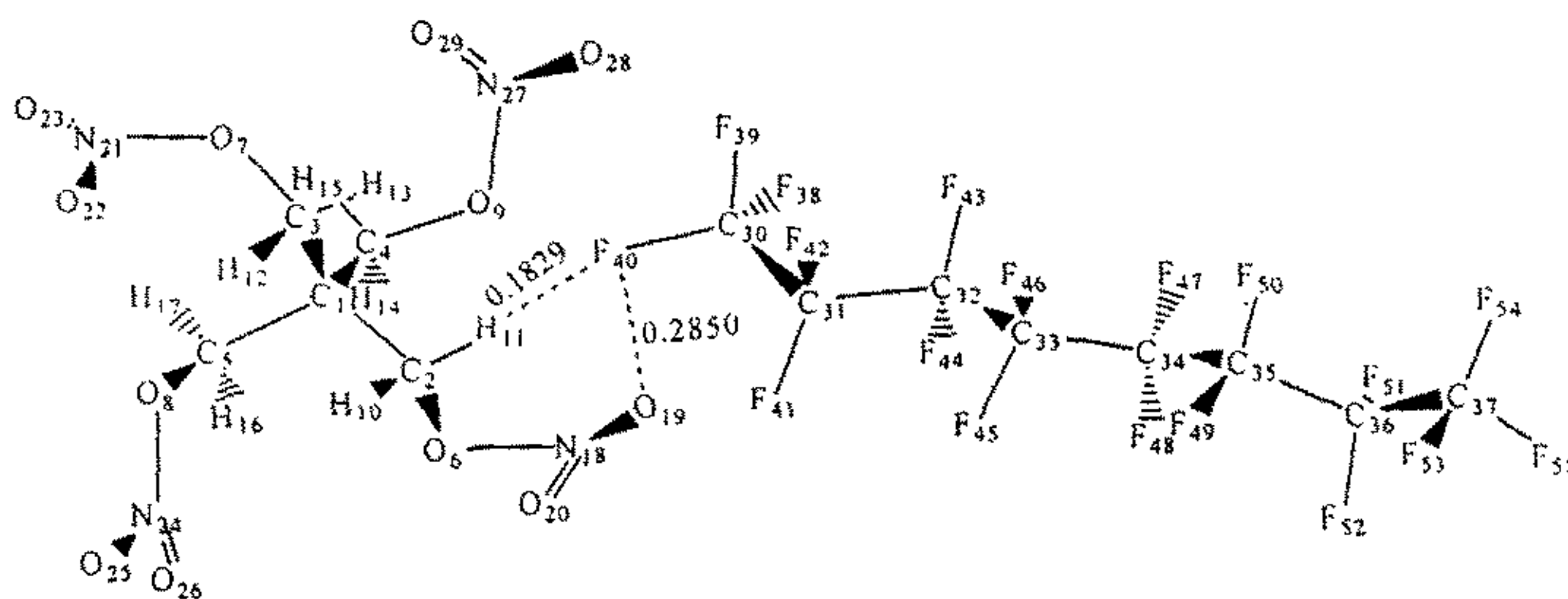
3 太安与聚四氟乙烯(n=1,2,4,5)的混合体系(均取能量最低的构型)



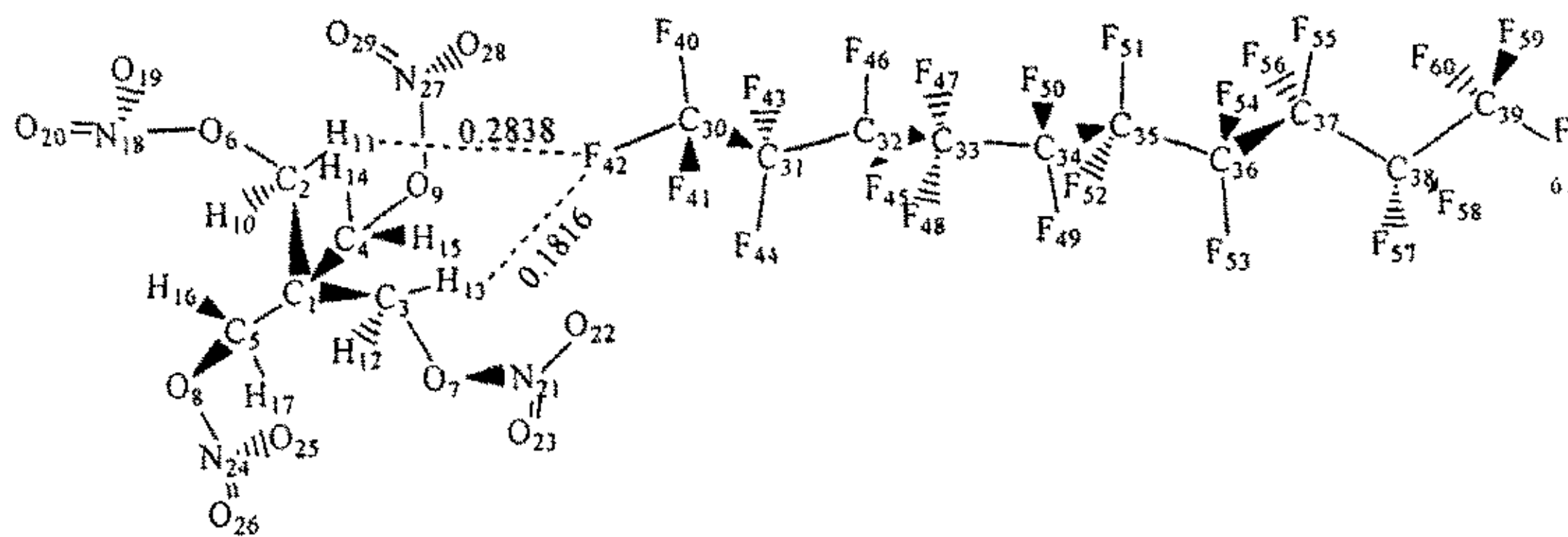
C1 (n=1)



C2 (n=2)



C3 (n=4)



C4 (n=5)

4 太安与聚三氯氟乙烯(n=1,2,4,5)的混合体系(均取能量最低的构型)

