

文章编号: 1006-9941(2007)06-0641-05

氧化呔咱二聚体分子间相互作用的理论计算

陈天娜, 汤业朋, 宋华杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在 B3LYP/6-31++G** 水平下, 对氧化呔咱单体及二聚体进行了几何构型优化, 发现在由单体结合形成二聚体的过程中, 分子的平面构型并没有发生改变。通过振动频率分析结果推测出, 分子中形成较大的 $\pi-\pi$ 共轭, 对 C—H 键的振动频率有影响, 使得 C—H 伸缩频率发生了略微的红移, 强度也明显增强。分子中原子 (atoms in molecular, AIM) 理论得出 C—H 共价键键临界点处电子密度的 Laplacian 值 $\nabla^2\rho$ 具有负值。而 O...H 与 N...H 键临界点处 $\nabla^2\rho$ 都是大于零的, 表明氧化呔咱二聚体中的 O...H 与 N...H 符合一般氢键的拓扑特点。二聚体在 C—H 键临界点处聚积电子的能力增强。运用渐近修正的 SAPT(DFT) 方法 (symmetry-adapted perturbation theory employing density functional theory), 对氧化呔咱二聚体分子间作用进行能量分割。其中二聚体的静电能分别为 $-30.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-37.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与总的作用能相当, 这也从侧面反映了氧化呔咱二聚体中分子中氢键作用主要由静电能决定。

关键词: 物理化学; 氧化呔咱; 自然键轨道; 分子中原子; 渐近修正; 对称性匹配微扰理论; 密度泛函

中图分类号: TJ55; O642

文献标识码: A

1 引言

自 1994 年呔咱的首次合成^[1]以来, 呔咱及其衍生物引起了含能材料研究者的广泛关注。在设计高密度含能材料时, 呔咱基团的引入对于提高炸药的密度及爆轰性能非常有利, 故在含能材料的设计方面具有非常大的潜力。材料中的分子间弱作用(相对于化学键而言)决定了分子的堆积与排列, 分子的个体与聚体的行为, 进而决定了如材料的动力学、柔性和刚性、张力、组分的彼此转换等诸多性质^[2]。研究人员已从相关实验中意识到: 含能材料的安全和力学性能亦与分子间作用密切相关^[3]。这就要求人们对包括分子间相互作用研究在内的基础研究予以高度重视, 并据此来解决含能材料分子设计及库存性能模拟中的多项技术关键。

本文将最简单的氧化呔咱作为呔咱类化合物中结构简单的模型化合物, 运用不同理论水平的多种计算模型结合超分子方法计算并详细地描述其二聚体分子间相互作用。揭示了二聚体的稳定几何构型、电子结构、及二聚体内的氢键作用。运用新近发展起来的渐近修正的 SAPT(DFT) 方法^[4-14]计算作用能分割, 探讨各项作用在总作用能中的作用, 为深入地研究该类含能化合物的结构-性能关系提供了基础数据和典型范例。

2 计算方法概述

在 B3LYP/6-31++G** 水平下, 运用 Gaussian03 程序^[15], 对氧化呔咱单体及两种二聚体进行了几何构型优化及振动频率分析。基于自然键轨道分析方法^[16]和分子中原子理论^[17], 分析探讨了二聚体中氢键作用的本质。采用超分子方法^[18]计算了这些多聚体的 HF (Hartree-Fock)、MP2 (二级 Møller-Plesset 微扰理论) 和 DFT/B3LYP (密度泛函中的 LYP 相关函数的 Becke 三参数杂化函数) 作用能, 此计算过程中产生的基组叠加误差 (BSSE) 采用均衡校正方法^[19]予以校正。运用渐近修正的 SAPT(DFT) 方法计算作用能分割。此方法利用常规密度泛函的 Kohn-Sham (KS) 轨道及其轨道能, 并根据 SAPT 表达式, 得到能反映分子间作用力的本质的具有物理意义的分量, 如静电能、色散能、排斥能、交换能等。该方法将哈密顿算符作了一个理想的简化, 因此大幅度地提高了计算效率。

3 计算结果与讨论

3.1 几何构型与原子电荷转移

在 B3LYP/6-31++G** 水平下, 得到了氧化呔咱单体及二聚体 I、II 的全优化构型 (见图 1), 相应的几何参数列于表 1 中。通过振动频率分析, 二聚体无虚频表明该二聚体对应势能面上的极小点。氧化呔咱单体呈 C(1) 对称, 且该化合物以呔咱环 (1,2,5-) 作为

收稿日期: 2006-12-11; 修回日期: 2007-03-22

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金 (No. 42101030410)

作者简介: 陈天娜 (1982-), 女, 硕士, 研究方向为武器系统与运用工程。

主要结构单元,其五元环稳定了整个分子骨架,由表1中的分子骨架的二面角可以看出,五元环上的原子处于同一平面。二聚体 I 和 II 也呈 C(1) 对称,且两个子分子近似处于同一平面。

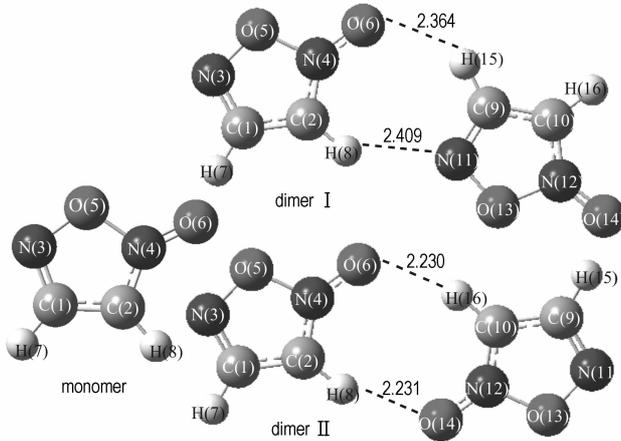


图1 氧化呋喃单体及二聚体的优化结构及原子编号

Fig. 1 Optimized structures and atomic numbering of furoxan monomer and dimers

由表1中二面角可知,在由单体结合形成二聚体的过程中,子分子的平面构型并没有发生改变。优化所得的氧化呋喃单体中 N(4)—O(5) 键比较敏感,非常容易断裂。二聚体 I 中分子间 O(6)⋯H(15) 与 H(8)⋯N(11) 间距分别为 2.346 Å 与 2.409 Å,二聚体 II 的分子间最小间距 O(6)⋯H(16) 和 H(8)⋯O(14) 分别为 2.230 Å 和 2.231 Å。以上的间距长度均在氢键键长范围之内,故可初步判断,这两种二聚体中都存在着氢键作用。根

据氢键形成的一些特征,选出一些典型的键进行研究,来说明氢键的形成对这些键在几何结构方面的变化及变化的强弱。与单体相比,二聚体 I 和二聚体 II 中参与分子间相互作用的共价键 N(4)—O(6) 键长分别增长了 0.74% 和 0.90%,这表明氢键作用削弱了 N(4)—O(6) 键。而同样参与了二聚体 I 中分子间相互作用的 C(2)—H(8) 与 C(9)—H(15) 键长的增长却不是很明显,分别为 0.28% 与 0.09%。二聚体 II 中的 C(10)—H(16) 键长也相应地增长了 0.004 Å。此现象同样表明,在形成氢键的过程中,分子间相互作用削弱了参与作用的 C—H 键。

由于氢键作用的影响,使得二聚体 I 和 II 的子体系中各原子上的净电荷分布与单体相比均发生了较大的变化,结果列于表 2 (表中的黑体为变化较大的原子电荷)。由表 2 可以看出,在二聚体 I 中, C=C 中碳原子上的电荷变化最为明显。与参与分子间氢键作用的 H 原子直接相连的 C(2) 和 C(9) 原子电荷增加明显,分别为 35.9% 和 45.9%。而另外两个分别与 C(2) 和 C(9) 以双键相连的 C(1) 和 C(10) 上的电荷则明显减少,分别减少了 17.2% 和 28.3%。分析其原因,可能是由于在氢键形成的过程中, O(6) 和 N(11) 分别向 H(15) 和 H(8) 传递电子,两个氢键的电荷转移在二聚体之中形成了一闭合环状,最终导致电子积累在双键上离氢键作用较远的碳原子上。在二聚体 II 中, C=C 双键中电荷变化明显, C(1) 上正电荷减少了 26.6%, C(2) 上却增加了 43.9%。H(8) 和 H(16) 上的电荷分别增加了 23.2%。

表1 在 B3LYP/6-31++G** 水平下,氧化呋喃单体及二聚体的优化构型的部分几何参数

Table 1 Optimized geometrical parameters of furoxan monomer and dimers at the B3LYP/6-31++G** level

parameters	monomer	dimer I	dimer II			
bond length / Å	C(1)—C(2)	1.414	C(2)—N(4)	1.327	C(2)—N(4)	1.327
	C(1)—N(3)	1.310	C(2)—H(8)	1.080	C(2)—H(8)	1.081
	C(1)—H(7)	1.081	N(4)—O(5)	1.451	N(4)—O(5)	1.448
	C(2)—N(4)	1.329	N(4)—O(6)	1.231	N(4)—O(6)	1.233
	C(2)—H(8)	1.077	O(6)⋯H(15)	2.364	O(6)⋯H(16)	2.230
	N(3)—O(5)	1.366	H(8)⋯N(11)	2.410	H(8)⋯O(14)	2.231
	N(4)—O(5)	1.463	C(9)—H(15)	1.082	C(10)—H(16)	1.081
	N(4)—O(6)	1.222	N(11)—O(13)	1.369	N(12)—C(14)	1.233
bond angle / (°)	N(3)—C(1)—H(7)	120.3	N(4)—C(2)—H(8)	120.1	N(4)—C(2)—H(8)	120.2
	N(4)—C(2)—H(8)	120.5	C(2)—N(4)—O(6)	135.4	C(2)—N(4)—O(6)	135.4
	C(1)—N(3)—O(5)	106.9	N(11)—C(9)—H(15)	119.7	N(12)—C(10)—H(16)	120.2
	C(2)—N(4)—O(6)	135.7	C(9)—N(11)—O(13)	107.2	C(10)—N(12)—O(14)	135.4
dihedral / (°)	C(1)—C(2)—N(4)—O(5)	0	N(3)—C(1)—C(2)—N(4)	0	N(3)—C(1)—C(2)—N(4)	0
	C(1)—N(3)—O(5)—N(4)	0.1	C(1)—N(3)—O(5)—N(4)	0	C(1)—N(3)—O(5)—N(4)	0
	O(6)—N(4)—C(2)—H(8)	0	N(11)—C(9)—C(10)—N(12)	0	N(11)—C(9)—C(10)—N(12)	0
	N(3)—O(5)—N(4)—O(6)	180.0	C(9)—N(11)—O(13)—N(12)	0	H(16)—C(10)—N(12)—O(14)	0

表 2 氧化呋喃单体及二聚体中的原子电荷(原子单位)

Table 2 Atomic charges of furoxan monomer and dimers (au)

atoms	monomer	dimer I	dimer II
C(1)	0.717	0.594	0.526
C(2)	0.925	1.257	1.331
N(3)	-0.153	-0.151	-0.153
N(4)	0.625	0.549	0.551
O(5)	-0.542	-0.555	-0.561
O(6)	-0.705	-0.699	-0.707
H(7)	-0.411	-0.434	-0.427
H(8)	-0.456	-0.547	-0.561
C(9)	(0.717)	1.046	0.526
C(10)	(0.925)	0.663	1.332
N(11)	(-0.153)	-0.109	-0.153
N(12)	(0.625)	0.644	0.550
O(13)	(-0.542)	-0.578	-0.561
O(14)	(-0.705)	-0.717	-0.707
H(15)	(-0.411)	-0.500	-0.427
H(16)	(-0.456)	-0.464	-0.562

电荷转移的净结果使得二聚体I中一个子体系得到 0.014 e, 而另一个子体系失去 0.014 e。二聚体II中两个子体系中电荷的反向转移使得其净电荷转移量为零。

3.2 振动频率分析及其位移

氢键的形成不但伴随着二聚体中子体系的结构的变化以及电荷的转移, 与参与氢键作用的氢原子直接相连的共价键的伸缩振动频率及强度也相应地发生着变化。表 3 中列出了在 B3LYP/6-31++G** 水平下 C—H 键伸缩振动的频率、强度及变化值。文献报道^[15], 许多烷烃类的 C—H...O、C—H... π 、C—H...F 及 C—H...X⁻ (X = 卤素) 均为非正常的蓝移氢键, 即 C—H 键伸缩频率与原本未发生氢键作用的 C—H 键相比, 发生了蓝移。由表 3 中的结果可以看出, 与文献中报道的非正常的蓝移氢键不同, 氧化呋喃二聚体中的 C—H 伸缩频率均发生了略微的红移, 并且强度也明显增强。我们推测, 原因可能在于分子结构本身, 即由于 C=C 与 C=O 双键的存在, 使得分子中形成较大的 $\pi-\pi$ 共轭, 对 C—H 键的振动频率有影响。

3.3 自然键轨道分析 (natural bond orbital, NBO)

为探讨其二聚体分子间相互作用的本质, 在优化构型基础上求得氧化呋喃单体及其二聚体进行自然键轨道分析。自然键轨道方法可定域地描述化学家们所熟悉的、作为分子基本结构单元的化学键和孤对电子。根据自然键轨道方法, A—H...B 氢键作用机制归因于定域的 $n(B) \rightarrow \sigma^*(A-H)$ 作用, 即从电子给体 B 的孤对电子填充轨道 $n(B)$ 到电子受体 A—H 的未填充

反键轨道 $\sigma^*(A-H)$ 的电子转移。因 $n(B) \rightarrow \sigma^*(A-H)$ 作用产生的稳定化能 $E_{n(B) \rightarrow \sigma^*}^{(2)}$ 反映了氢键 H...B 成键时的吸引作用, 故可以用其来表征氢键 H...B 的强度。相互作用稳定能越大, 则 NBO 相互作用强度越大, 即 i 向 j 提供电子的倾向越大。

表 3 氧化呋喃单体及二聚体中 C—H 键的 IR 频率及强度

Table 3 Calculated frequencies and intensities of C—H bonds in furoxan monomer and dimers

	assignments	ν /cm ⁻¹	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹	Int. (KM/mol)
monomer	C(1)—H(7) Str.	3273.99	-	0.01
	C(2)—H(8) Str.	3315.52	-	12.17
	C(9)—H(15) Str.	3265.86	-8.13	12.92
dimer I	C(1)—H(7) and C(2)—H(8) asym. Str.	3269.91	-	73.87
	C(1)—H(7) and C(2)—H(8) sym. Str.	3280.37	-	47.05
	C(10)—H(16) Str.	3315.00	-0.52	13.06
dimer II	C(1)—H(7) and C(2)—H(8) asym. Str.	3269.09	-	179.64
	C(1)—H(7) and C(2)—H(8) sym. Str.	3280.1	-	75.85

Note: ν means frequency, Int. denotes intensity. $\Delta\nu = \nu_I - \nu_{\text{monomer}}$. Sign “-” denotes red-shifts. “Str.” denotes stretching; “sym” denotes symmetric; “asym” denotes asymmetric.

表 4 分子间自然键轨道及其相互作用的稳定化能

Table 4 Intermolecular natural bond orbital interaction and the corresponding stable energy kJ · mol⁻¹

No.	donor(i)	acceptor(j)	stable energy $E(2)$
dimer I	LP(1) O(6)	BD*(1) C(9)—H(15)	4.48
	LP(2) O(6)	BD*(1) C(9)—H(15)	6.58
	LP(1) N(11)	BD*(1) C(2)—H(8)	14.23
dimer II	LP(1) O(6)	BD*(1) C(10)—H(16)	9.33
	LP(2) O(6)	BD*(1) C(10)—H(16)	11.80
	LP(1) O(14)	BD*(1) C(2)—H(8)	9.29
	LP(2) O(14)	BD*(1) C(2)—H(8)	11.80

Note: LP means lone pair, LP(1) and LP(2) denote different lone pair; BD* represents antibond and (1) means σ bond.

表 4 列出了分子间 NBO 给体 (donor) 轨道 i 和受体 (acceptor) 轨道 j 及它们之间相互作用的稳定化能 $E(2)$ 。由表中的结果可以看出, 二聚体 I 的一部分分子间相互作用发生在一个子分子中的 O(6) 原子与另一个子分子中的与其最邻近的 C(9)—H(15) 反键 σ 轨道之间, O 原子向 C—H 反键 σ 轨道提供孤对电子, 使得分子间 O(6)...H(15) 作用被加强。另一部分作用发生在 N(11) 原子与子分子 1 中的与其最邻近的 C(2)—H(8) 反键 σ 轨道之间, N(11) 原子向

C(2)—H(8)反键 σ 轨道提供孤对电子,使得分子间 N(11)···H(8)作用被加强。二聚体II的相互作用发生在子分子N=O 键中的 O 原子与另一子分子中的与其最邻近的 C—H 反键 σ 轨道之间,O 原子向 C—H 反键 σ 轨道提供孤对电子使得分子间氢键作用被加强。

3.4 电子密度的拓扑分析

为了进一步研究 C—H···O 和 C—H···N 氢键,利用 AIM 分析方法,对氧化呋喃二聚体的 B3LYP/aug-cc-pvdz 电子密度进行拓扑分析,所得的氢键 O···H 和与其相邻的共价键 N—H 及 C—H 键的键临界点 (BCP) 处的 ρ 、 $\nabla^2\rho$ 和 $V(r)$ 列于表 5 中。

表 5 在 B3LYP/aug-cc-pvdz 水平下,键鞍点电子密度 ρ 、 $\nabla^2\rho$ 及局域电子势能密度 $V(r)$

Table 5 Electron density ρ , its Laplacian values $\nabla^2\rho$ and local electronic potential energy density $V(r)$ at bond critical points

No.	bond	ρ (atomic unit)	$\nabla^2\rho$	$V(r)/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
monomer	C(1)—H(7)	0.286	-1.132	-913.02
	C(2)—H(8)	0.285	-1.132	-920.47
dimer I	O(6)···H(15)	0.011	0.035	-23.50
	C(9)—H(15)	0.287	-1.170	-919.75
	N(11)···H(8)	0.011	0.032	-17.88
	C(2)—H(8)	0.285	-1.162	-921.17
dimer II	O(14)···H(8)	0.014	0.042	-25.04
	C(2)—H(8)	0.285	-1.166	-920.49
	O(6)···H(16)	0.014	0.042	-25.08
	C(10)—H(16)	0.285	-1.166	-920.51

表 6 四种计算模型所得的氧化呋喃二聚体的作用能及在 SAPT(DFT) 水平下的作用能项

Table 6 Intermolecular energies of the four theoretical models and interaction energy components at SAPT(DFT) level for furoxan dimers

No.	$E_{\text{int}}^{\text{SM(HF)}}$	$E_{\text{int}}^{\text{SM(MP2)}}$	$E_{\text{int}}^{\text{SM(B3LYP)}}$	$E_{\text{int}}^{\text{SAPT(DFT)}}$	$\delta E_{\text{def}}^{\text{HF}}$	E_{elest}	E_{int}	E_{exch}	E_{disp}
dimer I	-23.27	-19.87	-18.41	-25.90	-2.62	-30.10	-8.28	22.98	-10.50
dimer II	-32.16	-27.49	23.93	-29.36	-2.72	-37.36	-11.54	29.67	-10.12

由表 6 中各作用能项可以看出,经典的库仑力(静电和交换排斥力之和)、诱导和色散能均表现为吸引力。两个二聚体的静电能分别为 $-30.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-37.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与总的作用能(分别为 $-25.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-29.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)相当,这也从侧面反映了氧化呋喃二聚体中分子中氢键作用主要由静电能决定。

$\delta E_{\text{def}}^{\text{HF}}$ 近似为关于分子间势的第三级和更高级的诱导能项、交换诱导能项以及第二级与更高级的交换-变形项的总和。此处 $\delta E_{\text{def}}^{\text{HF}}$ 分别占总作用能的 10.11% 和 9.26%,比例较大。所以在计算总作用能时,应予以考

除了稳定化能可以表征氢键的强度外,局域电子势能密度 $V(r)$ 提供了描述氢键 B···H 氢键强度的又一途径。键临界点处的 $V(r)$ 描述了体系在氢键 B···H 的键临界点 (BCP) 处聚集电子的能力。 $\nabla^2\rho$ 表示电荷分布在临界点上的降低 ($\nabla^2\rho > 0$) 和增加 ($\nabla^2\rho < 0$),因此它被用来识别分子中原子间的相互作用类型。如果 $\nabla^2\rho$ 为正值,表示原子核间的作用属于闭壳层的相互作用:分子间范德华相互作用和离子键相互作用,在这种情况下它相对应的 ρ 值比较低。因此通过键临界点的 $\nabla^2\rho$ 值的正负号,我们可以判断一个键的本质。

由表 5 可以看出,C—H 共价键键临界点处 $\nabla^2\rho$ 具有负值。而 O···H 与 N···H 键临界点处 $\nabla^2\rho$ 都是大于零的,且与 ρ 具有相同的数量级 ($\sim 10^{-2} \text{ au}$),这表明氧化呋喃二聚体中的 O···H 与 N···H 符合一般氢键的拓扑特点。与单体相比较,二聚体中 C—H 共价键键临界点处的 $V(r)$ 值更加偏负一些,说明二聚体在 C—H 键临界点处聚积电子的能力增强。

3.5 渐近修正的 SAPT(DFT) 方法计算作用能分割

根据 SAPT(DFT) 方法,计算了氧化呋喃二聚体的经典静电能 (E_{elest})、诱导能 (E_{ind})、含有交换-色散效应的色散能 (E_{disp}) 以及排斥能 (E_{exch})。上述这些作用能项、SAPT(DFT) 总作用能、以及在 HF、B3LYP 和 MP2/ccpvdz 水平下用超分子方法得到的各作用能 $E_{\text{int}}^{\text{SM(HF)}}$ 、 $E_{\text{int}}^{\text{SM(B3LYP)}}$ 和 $E_{\text{int}}^{\text{SM(MP2)}}$ 均列于表 6。

虑,以确保总的作用能达到足够的精度。

4 结 论

根据计算分析所得的稳定化能及局域电子势能密度可以看出,氢键在氧化呋喃二聚体分子间相互作用中起到了举足轻重的作用。基于 SAPT(DFT) 方法得出的各作用能分量值,可以推测氧化呋喃二聚体中分子中氢键作用主要由静电能决定。在进行计算的过程中, $\delta E_{\text{def}}^{\text{HF}}$ 在总作用能中所占比例较大,不可省略。

参考文献:

- [1] Godovikova T I, Golova S P, Strelenko Yu A, et al. Synthesis and properties of unsubstituted furoxan [J]. *Mendeleev Commun*, 1994, (1): 7-9.
- [2] 徐筱杰. 超分子建筑: 从分子到材料[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2000.
- [3] Cady H H, Larson A C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,5-trinitrobenzene [J]. *Acta Cryst*, 1965, 28: 485-496.
- [4] SONG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Theoretical study of properties of H-bonds and intermolecular interactions in linear cis, trans-cyclotriazane clusters ($n = 2 - 8$) [J]. *J Chem Phys*, 2006, 124: 074317.
- [5] SONAG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Cooperative effects, strengths of hydrogen bonds, and intermolecular interactions in circular cis, trans-cyclotriazane clusters ($n = 3 - 8$) [J]. *J Chem Phys*, 2006, 125: 74308.
- [6] Rybak S, Jeziorski B, Szalewicz K. Many-body symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular interactions: H_2O and HF dimers [J]. *J Chem Phys*, 1991, 95: 6576-6601.
- [7] Moszynski R, Jeziorski B, Ratkiewicz A, et al. Many-body perturbation theory of electrostatic interactions between molecules: Comparison with full configuration interaction for four-electron dimers [J]. *J Chem Phys*, 1993, 99: 8856-8869.
- [8] Moszynski R, Jeziorski B, Szalewicz K. Many-body theory of exchange effects in intermolecular interactions: second-quantization approach and comparison with full CI results [J]. *J Chem Phys*, 1994, 100: 1312-1325.
- [9] Moszynski R, Jeziorski B, Rybak S, et al. Many-body theory of exchange effects in intermolecular interactions: Density matrix approach and applications to $He-F$, $He-HF$, H_2-HF and $Ar-H_2$ dimers [J]. *J Chem Phys*, 1994, 100: 5080-5092.
- [10] Szalewicz K, Jeziorski B. in: S Scheiner (Ed). *Molecular Interactions—from van der Waals to strongly bound complexes* [M]. Wiley, New York, 1997.
- [11] 宋华杰, 肖鹤鸣, 董海山, 等. 硝酰胺二聚体静电能和交换能的理论计算 [J]. *化学学报*, 2005, 63: 169-174.
- [12] SONG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan, et al. Ab initio calculation of intermolecular dispersion energy and induction energy of nitramide dimer [J]. *Chin J of Chem*, 2004, 22: 1377-1381.
- [13] SONG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Correlated intermolecular interaction components from asymptotically corrected Kohn-Sham orbitals [J]. *Science in China Ser. B Chemistry*, 2004, 47: 466-479.
- [14] SONG Hua-jie, XIAO He-ming, DONG Hai-shan. Intermolecular interactions and nature of cooperative effects in linear cis, cis-cyclotriazane clusters ($n = 2 - 8$) [J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2006, 767: 67.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [16] Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint [J]. *Chem Rev*, 1988, 88: 899.
- [17] Bader R F. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1990.
- [18] Chalasinski G, Szczesniak M. State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interactions [J]. *Chem Rev*, 2000, 100: 4227-4252.
- [19] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies, some procedures with reduced errors [J]. *Mol Phys*, 1970, 19: 553-559.

Theoretical Study on Intermolecular Interaction of Furoxan Dimers

CHEN Tian-na, TANG Ye-peng, SONG Hua-jie

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Geometrical structures of furoxan monomer and dimers were optimized at the B3LYP/6-31++G** level. It is found that the planar structure of sub molecule is not changed in the process of forming a dimer. Based on the frequency vibration results, it can be speculated that the $\pi - \pi$ conjugation in the structure has influence on the C—H stretching. Consequently, the C—H stretching exhibits some red shifts and its intensity is strengthened. The $\nabla^2\rho$ at bond critical points (BCP) of C—H bonds are negative, contrary to those of $O\cdots H$ and $N\cdots H$ hydrogen bonds. It indicates that the $O\cdots H$ and $N\cdots H$ hydrogen bonds (HB) are accord with the common HB features. The capability of the dimers to concentrate electrons at BCP of C—H bonds enhanced. The recently developed asymptotically corrected symmetry-adapted perturbation theory, combined with density functional theory, was used to study the contributions of intermolecular interaction energy of furoxan as a simple model. The electrostatic energies of dimer I and dimer II are $-30.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $-37.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively, which are equal to the total energies. It directly reflects that the HB interaction of furoxan is dominated by electrostatic energy.

Key words: physical chemistry; furoxan; natural bond orbital; atom in molecular; asymptotically corrected; symmetry-adapted perturbation theory; density functional theory