

• 研究论文 •

TATB 二聚体分子间作用力及其气相几何构型研究

宋华杰^{*,a,b} 肖鹤鸣^a 董海山^b

(^a南京理工大学化学系 南京 210094)

(^b中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要 采用对称性匹配微扰理论(SAPT)定量地求得 TATB 分子间的静电、交换排斥、诱导和色散等分子间作用能项,从理论上揭示了 TATB 分子间作用本质;在此基础上,阐明了密度泛函在研究 TATB 二聚体时的适合性问题. 结果表明: (1)在有分子间氢键的 TATB 二聚体中,库仑力足以与交换排斥力相抗衡,起主导作用. (2)含分子间氢键的气相 TATB 二聚体的合理几何构型为平面型结构,此结构的产生与色散力无关,因此不管泛函是否含有近程色散作用,均应预测到这种强极性的平面型结构. (3)在无分子间氢键的 TATB 二聚体中,库仑力难以与交换排斥力相抗衡,色散作用起到了关键作用; (4)在这种情况下,未含有近程色散作用的密度泛函不可能给出合理构型. 恰好相反,含有近程色散作用的密度泛函 PBE0 却能正确地预测到具有“平行重叠”结构且呈微弱极性的 TATB 二聚体,色散力是导致这种构型产生的根本原因. “平行重叠” TATB 二聚体是典型的色散体系,其色散力占绝对主导地位并极有可能起源于两个 TATB 分子上 π 电子的相互作用. (5)对于所有 TATB 二聚体,色散力或很显著或起主导作用. 由于密度泛函或未含有近程色散,或只能部分地把近程色散表达出来,这样使得当前所有密度泛函不可能精确求得这些二聚体的作用能.

关键词 分子间作用; 密度泛函理论(DFT); 对称性匹配微扰理论(SAPT); 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)

Intermolecular Forces and Gas Geometries of TATB Dimers

SONG, Hua-Jie^{*,a,b} XIAO, He-Ming^a DONG, Hai-Shan^b

(^a Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

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

Abstract The coulomb, exchange-repulsion, induction and dispersion components between 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) molecules were quantitatively derived utilizing symmetry adapted perturbation theory (SAPT), and for the first time the nature of the intermolecular interaction of TATB was unraveled. On this basis, the appropriateness of density functionals for investigation of TATB dimers was also elucidated. The results are shown as follows: (1) In the hydrogen bonded TATB dimers, Coulomb force has an enough ability to counteract exchange-repulsion force and plays a leading role. (2) A reasonable geometry of the gas hydrogen bonded TATB dimer takes on a planar structure whose existence has nothing to do with the dispersion. Therefore, the density functionals, whether or not to include the dispersion, should have a correct prediction of the strong polarization plane structure. (3) In the TATB dimers free of any intermolecular hydrogen bonds, Coulomb force has an inability to resist the exchange-repulsion, but the dispersion performs a key function. (4) In this case, it was impossible for the density functionals without a near short-range dispersion to yield a reasonable geometry for TATB dimers of this kind. Just the opposite, the functional PBE0 with the near short-range dispersion was able to predict correctly a weakly polar “parallel-eclipsed” structure, and the dispersion is responsible for the existence of such a structure, which is

* E-mail: hjsongmoru@163.com; Tel.: 0816-2485380; Fax: 0816-2281339.

Received August 22, 2006; revised April 16, 2007; accepted April 27, 2007.

中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金(No. 42101030410)、中国工程物理研究院重大基金(No. 2002Z0501)和国家自然科学基金(No. 20173028)资助项目.

a classical dispersion dominated dimer. The dispersion taking up an absolutely leading position originated most likely from the interaction between the π electrons on the two different TATB molecules. (5) For all TATB dimers, dispersion either is remarkable or plays a leading role. However, density functionals either exclude the near short-range dispersion or include partially the dispersion. In this way, it is unlikely that all of current density functionals should derive the accurate interaction energies of the dimers. (6) The geometries similar to those of the TATB dimer in the crystallite will not likely exist stably in gas.

Keywords intermolecular interaction; density functional theory; symmetry adapted perturbation theory; 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene

密度泛函理论(DFT)具有比 MP2 更高的计算效能,因而近几年被广泛应用于炸药的分子间作用研究^[1]. 密度泛函理论本身是严密的,但是准确的密度泛函形式至今尚未发现^[2],当前使用的密度泛函或多或少存在缺陷^[2,3]. 众所周知,密度泛函能够很好地预测库仑力占主导的体系,如氢键体系^[2]. 与此同时,有证据表明^[2-9]:绝大多数密度泛函在处理色散体系^[2-6]乃至氢键体系^[7-9]的分子间作用时存在重大缺陷. 密度泛函研究分子间作用的适合性问题一直受到高度关注.

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一个非常重要的高能材料(炸药),具有热和撞击稳定性^[10]、非线性光学响应^[11]和不可逆尺寸长大^[12]等一系列突出性质. 根据热电子轰击试验结果推测^[13]:在 TATB 晶体中,除了强分子间氢键作用,弱范德华(色散)作用也很显著. 多年来,人们一直试图从理论方面解释其中一些性质^[14-18]. 比如, Wu 等^[18]在用周期 LSDA 密度泛函研究固体 TATB 时发现: LSDA 泛函不能很好地预测 TATB 的晶体构型. 认为这是因为 LSDA 本身未考虑弱范德华力引起的. Gee 等^[14]用 MP2 计算了一系列 TATB 二聚体的分子间作用能,并以此求得 TATB 的 *ab initio* 力场参数^[15]. 这些理论工作都与 TATB 分子间作用密切相关,因此研究这种炸药的分子间作用就显得很有必要. 从理论上预测 TATB 二聚体的几何构型就是其中一项重要内容. 到目前为止,尽管报道了多种炸药分子的二聚体几何构型^[1],但是气相 TATB 二聚体的合理几何构型一直未给出. 当前,在 MP2 水平预测 TATB 二聚体的几何构型仍存在困难,因此仍要借助密度泛函. 尽管 TATB 分子间作用研究取得了一些成果^[14],但是,这些研究工作还未从理论上直接揭示出 TATB 分子间力的本质,也没有完全回答密度泛函在预测 TATB 气相二聚体时存在的所谓适合性问题.

本文运用对称性匹配微扰理论(symmetry adapted perturbation theory, SAPT)^[19,20]研究不同分子间力(主要为库仑,色散和交换排斥力)在 TATB 二聚体中所起的作用,即揭示 TATB 分子间作用的本质. 并在此基础上,阐述了密度泛函预测 TATB 二聚体构型的适合性.

1 计算方法概述

为了研究 TATB 分子间作用的本质,我们根据 SAPT 求得 TATB 分子间的静电、交换排斥、诱导和色散等作用能项. 本文不考虑 TATB 单体分子的电子相关效应对分子间作用能的影响,也就是说,只考虑了两个“Hartree-Fock (HF)分子”间的作用能项. 这些“HF 分子”间的经典静电能($E_{\text{elect}}^{(10)}$)、交换排斥能($E_{\text{exch}}^{(10)}$)、诱导能($E_{\text{ind}}^{(20)}$)和色散能($E_{\text{disp}}^{(20)}$)是构成分子间总能量的最主要部分. 其中 $E_{\text{elect}}^{(10)}$, $E_{\text{exch}}^{(10)}$ 和 $E_{\text{ind}}^{(20)}$ 构成了超分子 HF 作用能的主要部分^[19]. 尽管 $E_{\text{disp}}^{(20)}$ 是两个 TATB 的“HF 分子”间的色散能,但它并不包含于超分子 HF 作用能之中,而是含于超分子 MP2 电子相关作用能之中^[19]. 除此之外, HF 作用能还含有交换变形能项^[18],目前在理论上还无很好办法对这些能量项予以解决^[21]. 在 MP2 相关作用能中,还包含单体分子的电子相关效应对静电能、诱导能和交换排斥能的校正能量项^[19],对于 TATB 二聚体系,这些电子相关能量项涉及的计算量十分惊人. 幸运的是,这些能量项对分子间总作用能的贡献处于次要地位,不会影响 TATB 分子间作用本质的研究,因此本文不去讨论.

$E_{\text{elect}}^{(10)}$ 和 $E_{\text{exch}}^{(10)}$ 按文献[22]的公式(2)和(3)计算, $E_{\text{ind}}^{(20)}$ 和 $E_{\text{disp}}^{(20)}$ 则按文献[23]的公式(6)和(7)计算. 计算所需的 HF 轨道和轨道能由 GAMESS 程序^[24]产生,而后输入到求 SAPT 分子间作用能项的程序^[25]中. 所用的主基集为 Dunning/Huzinaga D95V. 此外,在两个 TATB 分子质心的中点处加一附加基集 3s2p1d. 这一附加基集不会增加计算量,却能有效地提高作用能项的精度. 主基集和附加基集采用纯 MC+BS (Monomer Centered Basis Set Plus)^[26]方式作用于 TATB 分子.

本文中的超分子作用能均指 TATB 二聚体的能量减去二聚体的两个单体分子的 DCBS (Dimer Centered Basis Set)总能量. 我们主要选用了 BP86 和 PBE0 泛函用于 DFT 计算. 由于超分子的 MP2 作用能含色散能 $E_{\text{disp}}^{(20)}$,因此 MP2 计算可作为评价这些 DFT 计算的基准. 在进行超分子作用能计算时,采用了 Boys 的

Counterpoise 方法^[27]来消除基组叠加误差. 所有 DFT 和 MP2 计算均使用 6-31G**基集在 Gaussian03^[28]中完成. 最后要指出的是: 本文所提的 PBE0 也就是 GAUSSIAN 03 程序的 PBE1PBE.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构中的 TATB 二聚体分子间作用能项

为了了解晶体结构中 TATB 分子间的作用本质, 我们从 TATB 实验晶体结构^[29]中挑出两种 TATB 二聚体做为研究对象: 一是, 由沿晶轴 A 的两个最邻近 TATB 分子构成(D1), 如图 1(a)所示, 这两个分子几乎共面并有分子间氢键, 其平均键长为 0.237 nm; 二是, 由沿晶轴 C 的两个最邻近 TATB 分子构成(D2), 如图 1(b)所示, 这两个分子呈上下平行且有一定程度的错开, 无氢键, 质心间距为 0.5084 nm.

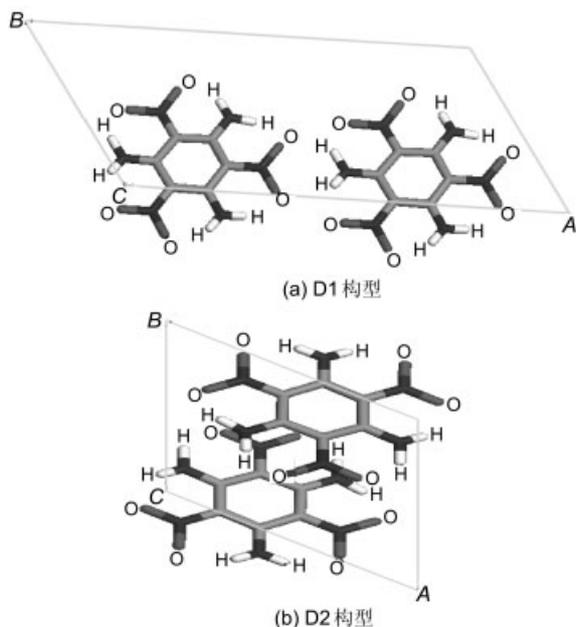


图 1 TATB 晶体结构中的二聚体
A, B, C 表示三个晶轴

Figure 1 TATB dimer geometries in crystal structure
A, B, C for three crystallographic axes

考察分子间作用能项在近程距离的变化情况能够使我们更详细地了解 TATB 分子间作用本质. 为此, 我们把 D1(或 D2)的其中一分子在 D1(或 D2)中的两个分子质心连线上移动, 并距另一分子为 R ($-0.05 \sim 0.20$ nm), 其中分子间取向和分子内坐标均保持不变. 这样, 由 D1 产生一系列二聚体(用 TATB2-A 表示); 由 D2 产生一系列二聚体(用 TATB2-C 表示). 计算了 TATB2-A 和 TATB2-C 一系列二聚体的 DFT 和 MP2 作用能及 SAPT 作用能项, 这些结果分别列于表 1 和表 2.

为了避免违反 Pauli 不相容原理, 两个分子之间必须有电子交换. 这种电子交换为分子间排斥力的最主要物理来源. 从表 1 交换排斥能($E_{\text{exch}}^{(10)}$)数据来看, 在近程范围内分子间交换排斥力在 TATB2-A 的分子间作用中起决定性影响. 因此能与交换排斥力相抗衡的吸引力才是确保两分子尽可能产生稳定结合的最关键因素. 从这意义上讲, 吸引力在分子间作用中也占据着主导地位. 由表 1 的作用能项数据可知: 在吸引力中, 经典静电能($E_{\text{elect}}^{(10)}$)的抗衡能力最强, 其次是色散能($E_{\text{disp}}^{(20)}$), 最弱的是诱导能($E_{\text{ind}}^{(20)}$). 由于 $E_{\text{elect}}^{(10)}$ 表征了永久偶极矩间的作用, 而 $E_{\text{ind}}^{(20)}$ 则表征了永久偶极矩与诱导偶极矩间的作用, 二者均属于库仑作用. 很显然, 对于 TATB-A, $E_{\text{elect}}^{(10)}$ 和 $E_{\text{ind}}^{(20)}$ 之和较大地超过了 $E_{\text{disp}}^{(20)}$. 由此断定: 包括 D1 在内的 TATB-A 二聚体中, 库仑力起主导作用. 但我们也应注意到 $E_{\text{disp}}^{(20)}$ 的值几乎为 $E_{\text{elect}}^{(10)}$ 的一半, 仍很显著, 不能轻视.

众所周知, 当前绝大多数密度泛函能够较好地预测分子间氢键作用(库仑力)占主导的体系. 其中 B3LYP 被广泛运用于氢键高能体系^[1]. 在 TATB2-A 中, 我们选用了 PBE0, BP86 和 B3LYP 三种泛函来考察作用能在近程区域随 R 变化情况. 由表 1 可知, 这三种泛函和 HF 均可预测到 TATB2-A 二聚体在 R 为 $-0.025 \sim 0.20$ nm 时能稳定结合. 但是, 这三个密度泛函的作用能均没有较好地重现 MP2 的总作用能, 明显过于偏正. 这是由 TATB2-A 存在不容忽视的色散力引起的. 在 $R = -0.025 \sim 0.025$ nm, B3LYP 的作用能大体上与 HF 作用能相当, PBE0 的作用能比 HF 作用能稍负, 而 BP86 比 HF 更正. 还应注意的是: HF, B3LYP 和 BP86 作用能最小值的位置落在 $R = 0.025$ nm, 而 PBE0 和 MP2 则落在 $R = 0$ nm 处. 我们已知 HF 作用能严格地不包含色散能, 而 PBE0 本身考虑了部分近程色散能^[2]. 正是 PBE0 的近程色散能使得其作用能最小值的位置与 MP2 一致. 有理由相信: 在 $R = -0.025 \sim 0.025$ nm 时, B3LYP 和 BP86 几乎没有把 TATB2-A 的色散能考虑在内. 此外, 表 1 也显示当 R 超过 0.05 nm 后, PBE0 作用能均比对应的 HF 作用能更正. 这进一步说明 PBE0 所含的色散作用只在一定的近程范围内有效.

尽管密度泛函在预测 TATB2-A 这类二聚体的作用能值时很不理想, 但 SAPT 作用能项表明这类体系毕竟是由库仑力起主导作用. 这也是密度泛函能够预测到此类 TATB 二聚体能稳定结合的原因所在. 因此, 我们认为由常见的密度泛函得到的含分子间氢键的优化构型应是合理的.

表1 TATB2-A 二聚体的 MP2, DFT 作用能和 SAPT 作用能项(kJ/mol)
Table 1 MP2, DFT interaction energies and SAPT interaction components for TATB2-A dimers (kJ/mol)

R/nm	-0.05	-0.025	0 (D1)	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20
$E_{\text{elect}}^{(10)}$	-71.207	-41.539	-26.405	-18.165	-13.315	-8.075	-5.289	-3.573
$E_{\text{ind}}^{(20)}$	-26.770	-11.705	-5.536	-2.879	-1.649	-0.669	-0.310	-0.154
$E_{\text{disp}}^{(20)}$	-35.530	-22.370	-14.413	-9.548	-6.519	-3.322	-1.875	-1.145
$E_{\text{exch}}^{(10)}$	118.640	50.065	20.829	8.675	3.791	1.031	0.377	0.112
HF 作用能	30.045	-1.893	-11.519	-12.802	-11.450	-7.666	-4.918	-3.250
MP2 相关能	-17.863	-12.269	-8.739	-6.277	-4.487	-2.270	-1.201	-0.706
MP2 总作用能	12.182	-14.162	-20.258	-19.079	-15.937	-9.936	-6.119	-3.956
PBE0	15.816	-8.664	-14.633	-14.153	-11.987	-7.484	-4.486	-2.913
BP86	26.048	-0.135	-7.758	-8.690	-7.765	-5.424	-3.802	-2.625
B3LYP	22.786	-4.355	-11.857	-12.188	-10.477	-6.641	-4.088	-2.680
BHandH	-16.942	-31.108	-28.985	-22.692	-16.589	-8.571	-4.812	-3.078

表2 TATB2-C 二聚体的 MP2, DFT 作用能和 SAPT 作用能项(kJ/mol)
Table 2 MP2, DFT interaction energies and SAPT interaction components for TATB2-C dimers (kJ/mol)

R/nm	-0.05	-0.025	0 (D2)	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20
$E_{\text{elect}}^{(10)}$	-45.281	-32.788	-24.043	-17.719	-12.939	-6.339	-2.544	-0.523
$E_{\text{ind}}^{(20)}$	-10.190	-7.649	-5.957	-4.787	-3.942	-2.803	-2.047	-1.478
$E_{\text{disp}}^{(20)}$	-51.773	-44.541	-38.377	-33.119	-28.600	-21.257	-15.627	-11.360
$E_{\text{exch}}^{(10)}$	79.800	51.251	33.250	22.182	15.225	7.196	2.886	0.853
HF 作用能	32.240	19.352	11.461	6.983	4.543	2.255	1.118	0.756
MP2 相关能	-59.489	-51.162	-44.053	-38.098	-33.099	-25.079	-18.818	-14.025
MP2 总作用能	-27.249	-31.81	-32.592	-31.115	-28.556	-22.824	-17.7	-13.269
BP86	27.454	20.877	17.459	15.573	14.128	11.362	8.391	5.969
B3LYP	24.764	15.567	10.085	6.891	4.838	2.794	1.571	1.551
PBE0	9.108	2.203	-1.250	-2.655	-2.979	-2.948	-2.336	-1.287
BHandH	-38.361	-37.947	-34.812	-30.033	-24.820	-15.927	-9.382	-4.689

包括 D2 在内的 TATB2-C 二聚体不存在分子间氢键。根据表 2 的作用能项数据可知: 在 $R > -0.05$ nm 的近程分子间距内, $E_{\text{elect}}^{(10)}$ 与 $E_{\text{ind}}^{(20)}$ 之和低于 $E_{\text{disp}}^{(20)}$ 。很显然, 在 TATB2-C 二聚体中, 色散力占主导。尽管 $R = -0.05$ nm 时, 库仑力略高于色散力。但重要的是, 在所有的 R 中, 库仑作用 ($E_{\text{elect}}^{(10)}$ 与 $E_{\text{ind}}^{(20)}$ 之和) 不能单独与交换排斥作用 ($E_{\text{exch}}^{(10)}$) 相抗衡。因此, 在通常的近程分子间距下, TATB2-C 可以认为是一个色散体系。

根据表 2 数据, MP2 结果表明这些 TATB2-C 可以稳定结合; 正相反, HF 的作用能为正, 无法预测这些二聚体能够稳定结合。由于 HF 的作用能主要由库仑作用能和交换排斥能构成, HF 的作用能值为正值这一事实再次表明: 对于 TATB2-C, 库仑力无法与交换排斥力相抗衡。BP86 和 B3LYP 的预测结果与 HF 一样, 这是由于这两种泛函本身几乎没有考虑到色散作用造成的。PBE0

在 $R = 0 \sim 0.20$ nm 时能预测到二聚体可以稳定结合, 但与 MP2 作用能相比少一个数量级。很显然, 对于 TATB2-C, PBE0 虽在一定程度上考虑了近程范围色散作用, 但并不能把这种近程色散作用完全重现出来。BHandH 泛函也能够预测到 TATB2-C 可稳定结合, 其作用能与 MP2 保持同样数量级, 不过与 MP2 相比有些偏负了。这也可在 TATB2-A 系列二聚体中看到(见表 1)。到目前为止, 人们还未造出能够完全或较大程度地包含近程色散作用的关联势。而 BHandH 的关联势为通常的 LYP, 因此我们推测: 上述的 BHandH 作用值如此负的原因很可能是 BHandH 交换势(50% LSD 交换势+50% HF 交换势)对应的能量项偏小。

2.2 气相 TATB 二聚体优化构型

由于色散能在 TATB 二聚体中占有相当的地位, 因此密度泛函在预测气相 TATB 二聚体的分子间取向和

距离(分子间几何参数)时,存在所谓合适性问题.在这一部分中,通过回答这一问题,我们给出了合理的TATB二聚体气相几何构型.

2.2.1 含分子间氢键二聚体

以D1为初始构型, BP86优化得到几何构型D3, PBE0则得到D4(图2). 在D3和D4中,两TATB分子共面,并存在分子间氢键,其对称性几乎为 C_{2v} . 振动分析表明:二者均无虚频. D3和D4的分子间氢键键长分别为0.239和0.234 nm,均与X衍射实验得到的平均键长(0.237 nm)相近.

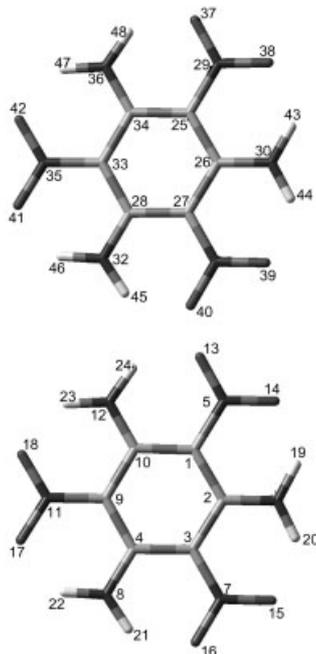


图2 BP86和PBE0泛函优化得到的含分子间氢键的平面型TATB二聚体结构(D4)

图中的数字为原子编号

Figure 2 The optimized TATB dimer by BP86 and PBE0 (D4) which is of a planar structure and with intermolecular HBs

The serial numbers of the atoms are also given

表3表明与TATB2-A相似,这两个呈 C_{2v} 对称性结构的总库仑力($E_{\text{elect}}^{(10)} + E_{\text{ind}}^{(20)}$)均比色散力($E_{\text{disp}}^{(20)}$)强一倍多. 这表明D3和D4二聚体均为库仑力占主导的体系,同时色散能也不能忽略,因为它几乎为库仑作用能的一半. D4的分子质心间距(0.908 nm)比D3(0.918 nm)稍短,致使交换排斥力增大,但各个吸引力也存在一定程度的增强,这样导致这两种MP2总作用能很接近,仅相差0.5 kJ/mol. 由于二者的库仑力有足够的能与交换排斥力相抗衡,因此不含色散作用的BP86与含色散作用的PBE0均能预测出合理的平面结构. 由于BP86本身不含色散作用,因此这种含分子间氢键的平面构型不是由色散力引起的.

表3 2种含分子间氢键TATB二聚体的MP2作用能及SAPT作用能项(kJ/mol)

Table 3 MP2 interaction energies and SAPT components for two hydrogen bonded TATB dimers (kJ/mol)

构型	MP2 总作用能	$E_{\text{elect}}^{(10)}$	$E_{\text{ind}}^{(20)}$	$E_{\text{disp}}^{(20)}$	$E_{\text{exch}}^{(10)}$
D3	-21.962	-27.553	-4.797	-14.386	19.560
D4	-21.445	-29.546	-5.517	-15.151	23.335

2.2.2 无分子间氢键的气相二聚体

以D2为初始构型,同时进行PBE0和BHandH的几何优化.另外,我们还选用BP86对D2进行几何优化,以得到不含色散作用情况下的几何结构,并与PBE0和BHandH的预测结构对比,从而进一步了解TATB分子间的作用本质. PBE0优化的构型(D8)如图3所示. 振动分析结果显示:上述三种泛函的最优构型都无虚频. 图3中的上下两个TATB分子呈平行状且两苯环呈重叠式,而相同取代基呈交错式结构,亦即上面分子的硝基与下面分子的氨基重叠,本文把这种结构称为“平行-重叠”结构. 此结构无分子间氢键, TATB分子并非共面. BHandH最优构型(D9)除了分子间距(0.293 nm)比D8(0.343 nm)要短之外, TATB分子间取向则与D8相同,即呈现“平行-重叠”结构. BP86得到的最优构型为D10,其分子间取向与晶体结构中的D2构型[图1(b)]一致,只是前者的分子质心间距比后者长0.036 nm. 尽管D10无虚频,但由于BP86泛函不包含色散作用,该构型事实上是在仅考虑库仑力的情况下优化得到的,而表4显示:此结构为色散体系. 因此这些相互矛盾的事实说明:与D10或D2相似的二聚体构型在气相下不大可能存在.

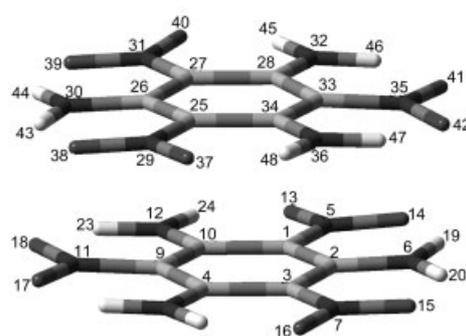


图3 PBE0泛函优化得到的“平行-重叠”TATB二聚体结构(D8)

图中的数字为原子编号

Figure 3 The PBE0 optimized “parallel-eclipsed” TATB dimer (D8)

The serial numbers of the atoms are also given

表4的作用能项表明PBE0的优化构型(D8)与BP86的D10相比,经典静电能大大减弱,诱导能有轻微增强,但是总库仑作用减少了一半,同时,交换排斥作用也有较显著的提高(约一半弱).然而,色散能却增强到4倍,这样导致D8的MP2总作用能比BP86优化构型D10要负得多.为了进一步评估D8构型的合理性,我们把D8构型的分子间距沿质心线减少-0.01(D11),-0.02(D12)和-0.03 nm(D13),而其它几何参数均保持不变.这些构型的MP2作用能列于表4.从该表可知,D11应是最合理的稳定构型.与D11相比,PBE0预测的D8,其分子间距稍长,但相差仅在0.01 nm左右,因此由PBE0得到的D8构型的分子间距是合理的,这也说明PBE0密度泛函适合于预测色散TATB二聚体的几何构型.而BHandH预测的D9的分子间距太短,与D11相差达0.04 nm,不甚合理.这种不合理性可能是由BHandH交换势对应的能量项偏小造成的.与TATB2-C相比,D8,D11-D13的色散力在分子间作用中起到绝对主导地位.Gee等^[14]曾用MP2方法推测了气相中无分子间氢键TATB二聚体分子的结构后发现,在这种结构中上下两分子的苯环重叠程度比晶体中对应的二聚体结构(D2)和B3LYP的优化构型(与D10很接近)均要大得多,并将其归因于MP2含有合理的色散作用.很显然,色散力是导致两个TATB分子间呈“平行重叠”的根本因素.

根据表3和表4数据可知,D8的MP2作用能几乎为D4的2倍,因此在气相中,无分子间氢键的稳定构型比有氢键的构型更加稳定,这种稳定性源自上述强大的色散力.

2.3 分子间作用对分子内几何参数的影响

根据上面分析,由BP86得到D3和D10两种二聚体,D3呈平面型的分子间取向是合理的,而D10的分子间取向则完全不合理.由PBE0得到的D4和D8的分子间取向和分子间距均为合理.表5列出了D4和D8构型中的分子内几何参数,同时也列出了TATB孤立单分子的BP86最优构型(M1)和PBE0的最优构型(M2)的几何参数.M1和M2均为平面结构,对称性为 D_{3h} .从表5可

知,M1和M2的键角均与实验值相一致,但M2的键长比M1更接近于实验值.因此采用PBE0能够得到更合理的键长.显然由PBE0预测的D4和D8的分子内几何参数也很合理.因此我们认为D4和D8是气相TATB二聚体最合理的构型.以下讨论都基于M2,D4和D8构型.

从表5可知,与M2相比,D4中除了与分子间氢键直接有关的键角H(43)—N(30)—H(44)外,主要键角几乎没有发生变化或变化很小.另一个与分子间氢键直接有关的键角O(17)—N(11)—O(18)未发生变化,仍为118.5°.这可能是键角O—N—O比H—N—H具有更强的刚性.对于D4,与M2相比几乎所有与分子间氢键相邻或直接有关的键的键长均发生明显变化.但是这些键长发生变化后,却比M2更加接近实验值.由于TATB晶体的所有氧原子和氢原子都参与形成分子间氢键,因此不难理解上述这些键长变化趋向.显然,这些键长的变化与分子间氢键形成密切相关.另外,在D4中,分子内氢键键长变化的幅度随所处的位置不同而不同.分子内氢键受到分子间氢键的影响还是比较明显的.在D8构型中,除了分子内氢键键长略微小一点外,键角和主要键的键长未发生变化,与M2大体相同.这些现象归因于D8未形成分子间氢键.由此可知,分子间氢键是使TATB分子内几何参数产生变化的最主要因素.

2.4 自然键轨道(NBO)分析

为了从定域观点考察D4和D8的分子间作用,我们采用自然原子轨道(Natural atomic orbital, NAO)方法^[27]来考察D4和D8发生的分子间电荷转移情况.从NAO结果可知,D4发生明显的电荷转移,从分子I转移到分子II的电子电荷为0.01672e.对于D8,分子间的电荷转移仅为 $2 \times 10^{-5}e$,可以认为电荷转移现象几乎没有发生.

分子间电荷转移的幅度在D4和D8之间存在明显差异.为了进一步解释这一现象,按照自然键轨道(Natural bond orbital, NBO)理论^[27],我们得到了分子之间的电子供体和受体的NBO以及这两种轨道间的相互

表4 5种未含分子间氢键TATB二聚体的MP2作用能及SAPT作用能项(kJ/mol)

Table 4 MP2 interaction energies and SAPT components for five TATB dimers without intermolecular HB (kJ/mol)

构型	MP2 总作用能	$E_{\text{elect}}^{(10)}$	$E_{\text{ind}}^{(20)}$	$E_{\text{disp}}^{(20)}$	$E_{\text{exch}}^{(10)}$
D10	-22.720	-27.529	-4.547	-14.315	16.973
D8 ($R=0$ nm)	-47.324	-4.205	-9.100	-58.101	29.964
D11 ($R=-0.01$ nm)	-48.249	-10.874	-11.689	-66.594	46.075
D12 ($R=-0.02$ nm)	-47.321	-20.368	-15.486	-76.472	69.470
D13 ($R=-0.03$ nm)	-43.580	-33.767	-21.112	-87.967	102.899

表5 TATB 孤立分子(M)、二聚体(D)的优化构型几何参数[长度为 nm, 角度为(°)]

Table 5 The optimization geometry parameters for the isolated TATB molecules (M) and dimers (D) [length in nm, angle in (°)]

	M1(BP86),	M2(PBE0)	D4(PBE0)	D8(PBE0)	实验值*
键长/nm					
C—C	0.1455	0.1442	0.1444 [C(9)—C(4), C(10)和 C(26)—C(25), C(27)] 0.1442(其它)	0.1442	0.1442
C—N(硝基)	0.1441	0.1427	0.1415 [C(9)—N(11)] 0.1424(其它)	0.1424	0.1419
C—N(胺基)	0.1337	0.1322	0.1317 [C(26)—N(30)] 0.1320(其它)	0.1321	0.1314
N—O	0.1265	0.1237	0.1241 [N(11)—O(17), O(18)和 N(29)—O(37), N(31)—O(40)] 0.1237 (其它)	0.1238	0.1243
N—H	0.1031	0.1015	0.1014 [N(30)—H(43), H(44)和 N(12)—H(23), N(8)—H(22)] 0.1016(其它)	0.1016	
O···H (分子内 HB)	0.1689	0.1692	0.1667 [H(48)—O(37), H(45)—O(40)] 0.1712 [H(43)—O(38), H(44)—O(39)] 0.1673 [H(46)—O(41), H(47)—O(42)] 0.1686 [H(22)—O(17), H(23)—O(18)] 0.1670 [H(24)—O(13), H(21)—O(16)] 0.1674 [H(20)—O(15), H(19)—O(14)]	0.1680	
键角/(°)					
C—C(NH ₂)—C	119.7	119.1	119.0	118.9	117.9
C—C(NO ₂)—C	120.3	120.9	121.1	121.0	122.0
C—N—O	120.8	120.7	120.8	120.7	121.0
O—N—O	118.4	118.5	118.5	118.6	117.9
C—C—N(胺基)	120.2	120.4	120.5	120.5	121.1
C—C—N(硝基)	119.8	119.5	119.5	119.5	119.0
H—N—H	127.2	125.4	122.9 [H(43)—N(30)—H(44)], 126.4 [H(21)—N(8)—H(22), H(23)—N(12)—H(24)], 127.0 (其它)	126.5	
C—N—H	116.4	117.3	117.0	116.8	

* The experimental data are from the X-ray diffraction of TATB crystalline [26].

作用稳定化能 E_{d-a} , 表 6 仅列出了 $E_{d-a} \geq 0.5$ kJ/mol 的情况. 从表 6 数据, 并结合图 2 和图 3 的原子编号, 我们可知: 对于 D4, 参与形成分子间氢键 [O(17)···H(44) 和 O(18)···H(43)] 的 O(17) 和 O(18) 的孤对电子 LP (1) O(17) 和 LP (1) O(17) 及 LP (2) O(18) 和 LP (2) O(18) 分别向另一分子(分子 II) 的反键轨道 $BD^*(1) N(30)-H(44)$ 和 $BD^*(1) N(30)-H(43)$ 发生电子转移后, 这些轨道相互作用稳定化能 E_{d-a} 均超过了 4 kJ/mol, 远远大于其它轨道相互作用稳定化能. 由于轨道相互作用稳定化能有利于体系的稳定, 这说明分子间氢键形成对 D4 二聚体系稳定发挥了重要的积极影响. 在 D4 中, 主要发生分子 I 到分子 II 的电子转移, 而 II 向 I 的分子间电子转移比前者要弱得多. 这样导致 D4 中的净电荷转移很明显. 分子间氢键

的存在是 D4 产生明显电荷转移现象的主要原因. 对于 D8, 分子 I 向分子 II 的电子转移程度与分子 II 向分子 I 的电子转移程度相同, 因此在 D8 中净电荷转移几乎为零. 值得注意的是, 与硝基相连碳原子的 LP 电子(实际上就是参于 π 键的 p 轨道)与另一分子的 C—N 反键轨道间的相互作用稳定化能 E_{d-a} 较强, 超过了 3 kJ/mol. 这表明 D8 的稳定与 π 键之间存在一定关系. 这也可从 D8 采取了“平行-重叠”构型有利于两个分子的 π 键达到最大重叠这个事实看出来. 由于色散力在 D8 分子间作用中起到绝对主导地位, 因此有理由相信, 这些 II 电子相互作用极有可能是色散力的最主要物理来源.

根据 Mulliken 居数分析, D4 的偶极矩为 2.14 Debye, 属强极性体系. 而 D8 不到 0.01 Debye, 为弱极性体系.

表6 D4 和 D8 分子间的电子供体和受体 NBO 及其相互作用稳定化能 E_{d-a} (kJ/mol)Table 6 The electron donor NBOs and acceptor NBOs and their interaction stabilization energies E_{d-a} for D4 and D8 (kJ/mol)

	I→II			II→I		
	供体 NBO	受体 NBO	E_{d-a}	供体 NBO	受体 NBO	E_{d-a}
D4	LP (1) O(17)	BD*(1) N(30)—H(44)	7.99	LP (2) O(17)	BD*(1) N(30)—H(44)	4.52
	LP (1) O(18)	BD*(1) N(30)—H(43)	7.99	LP (2) O(18)	BD*(1) N(30)—H(43)	4.52
	BD (1) N(30)—H(43)	RY*(2) O(18)	0.54	BD (1) N(30)—H(44)	RY*(1) O(17)	0.54
	LP (1) C(1)	BD*(2) C(28)—N(32)	3.39	LP (1) C(27)	BD*(2) C(10)—N(12)	3.39
	LP (1) C(3)	BD*(2) C(34)—N(36)	3.51	LP (1) C(25)	BD*(2) C(4)—N(8)	3.51
D8	LP (1) C(9)	BD*(2) C(26)—N(30)	5.06	LP (1) C(33)	BD*(2) C(2)—N(6)	5.06
	BD (2) C(4)—N(8)	LP (1) C(25)	0.67	BD (2) C(28)—N(32)	LP (1) C(1)	0.63
	BD (2) C(10)—N(12)	LP (1) C(27)	0.59	BD (2) C(34)—N(36)	LP (1) C(3)	0.63
	BD (2) C(2)—N(6)	LP (1) C(33)	0.50	BD (2) C(26)—N(30)	LP (1) C(9)	0.50

^a In this table, LP is for 1-center lone pair, Bd for 2-center bond, BD* for 2-center antibond, RY* for 1-center Rydberg, I→II (II→I) means the charge transfer from molecule I (II) to II (I).

3 结论

对于含氢键的 TATB 二聚体, 库仑力在分子间作用中占主导地位, 足与交换排斥力相抗衡, 因此不管泛函是否含有近程色散作用均可正确预测到含分子间氢键的气相 TATB 二聚体为平面型结构, 这种构型产生与色散力无关. 因此用绝大多数密度泛函来预测含分子间氢键的 TATB 二聚体的几何构型是合适的. 不含分子间氢键的 TATB 二聚体为色散体系, 因此未含近程色散作用的 BP86 不能给出正确的分子间取向, 但是由于 PBE0 含有部分的近程色散作用, 故能正确地预测未含分子间氢键 TATB 气相二聚体的“平行重叠”结构. 在这一结构中, 色散力占绝对主导地位. 它是导致这一结构型产生的根本原因. 另外, PBE0 也得到较理想的分子间距. 与此同时, PBE0 得到的键参数比 BP86 更接近于实验值. 综上所述, 由 PBE0 泛函预测得到的含分子间氢键平面型二聚体和色散“平行重叠”二聚体是目前为止两个最为合理的气相 TATB 二聚体几何构型. PBE0 泛函适用于色散 TATB 二聚体几何构型的预测.

根据对这两种构型的几何分析和 NBO 分析可知分子间氢键为影响 TATB 分子键参数发生变化的主要因素, 但是这些变化后键长更趋于实验值. 平面构型由于分子间氢键的存在, 电荷转移现象明显, 并呈现较强极性. 而“平行重叠”构型电荷转移现象不明显, 主要是因为两个相反的电子转移相抵消造成的, 其二聚体并呈弱极性. 在“平行重叠”二聚体中, 两个 TATB 分子上 π 电子的相互作用极有可能是色散力的最主要物理来源. 正是这种色散力使得 D8 构型比 D4 构型更加稳定.

References

- Xiao, H.-M.; Ju, X.-H. *Intermolecular Interactions in Energetic Systems*, Science Press, Beijing, **2003** (in Chinese). (肖鹤鸣, 居学海, 高能体系中的分子间相互作用, 科学出版社, 北京, **2003**.)
- Song, H.-J.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Sci. China, Ser. B* **2004**, *34*(5), 419 (in Chinese). (宋华杰, 肖鹤鸣, 董海山, 中国科学 B 辑, **2004**, *34*(5), 419.)
- Jeffrey, R.; Reimer, S.; Cai, Z.-L.; Ante, B.; Noels, H. *Ann. Acad. Sci., N. Y.* **2003**, *1006*, 235.
- Kristyan, S.; Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175.
- Johnson, E. R.; Wolkow, R. A.; Dilabio, G. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 334.
- Zimmerli, U.; Parinello, M.; Koumoutsakos, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2693.
- Song, H.-J.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074317.
- Song, H.-J.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6178.
- Vondrasek, J.; Bendova, L.; Klusak, V.; Hobza, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2615.
- Dong, H.-S.; Zhou, F.-F. *The Properties of High Energy Explosives and Their Relative Materials*, Science Press, Beijing, **2003** (in Chinese). (董海山, 周芬芬, 高能炸药及相关物性能, 科学出版社, 北京, **1989**.)
- Son, S. F.; Asay, B. W.; Henson, B. F.; Sander, R. K.; Ali, A. N.; Zielinski, P. M.; Phillips, D. S.; Schwarz, R. B.; Skidmore, C. B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5434.
- Kolb, J. R.; Rizzo, H. F. *Propellants Explos.* **1979**, *4*, 10.

- 13 Song, H.-J.; Dong, H.-S.; Hao, Y.; Xiao, H.-M. *J. Nanjing Univ. Sci. Tech.* **2002**, *26*, 303 (in Chinese).
(宋华杰, 董海山, 郝莹, 肖鹤鸣, 南京理工大学学报, **2002**, *26*, 303.)
- 14 Roszak, S.; Gee, R. H.; Balasubramanian, K.; Fried, L. E. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 286.
- 15 Gee, R. H.; Roszak, S.; Balasubramanian, K.; Fried, L. E. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7059.
- 16 Filippini, G.; Gavezzotti, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 86.
- 17 Ji, G.-F.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1186 (in Chinese).
(姬广富, 肖鹤鸣, 居学海, 董海山, 化学学报, **2003**, *61*, 1186.)
- 18 Wu, C. J.; Yang, L. H.; Fried, L. E. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235101.
- 19 Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalweicz, K. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887.
- 20 Szalewicz, K.; Jeziorski, B. *Symmetry-Adapted Perturbation Theory of Intermolecular Interactions*, in: Scheiner S., eds. *Molecular Interactions—From van der Waals to strongly Bound Complexes*. Wiley, **1997**, pp. 3~43.
- 21 Chalasinski, G.; Szczesniak, M. M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1723.
- 22 Song, H.-J.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S.; Li, B.-T.; Liu, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(2), 169 (in Chinese).
(宋华杰, 肖鹤鸣, 董海山, 李波涛, 刘永华, 化学学报, **2005**, *63*(2), 169.)
- 23 Song, H.-J.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S.; Huang, Y.-G.; Long, X.-P.; Tang, Y.-P. *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 1377.
- 24 Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- 25 Bukowski, R.; Cencek, W.; Jankowski, P.; Jeziorski, B.; Jeziorska, M.; Kucharski, S. A.; Misquitta, A. J.; Moszynski, R.; Patkowski, K.; Rybak, S.; Szalewicz, K.; Williams, H. L.; Wormer, P. E. S. *SAPT2002*, University of Delaware and University of Warsaw, **2002**.
- 26 Williams, H. L.; Mas, E. M.; Szalewicz, K.; Jeziorski, B. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7374.
- 27 Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- 28 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, **1995**.
- 29 Cady, H. H.; Larson, A. C. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 485.
- 30 Glendenning, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO Version 3.1*, University of Wisconsin, Madison, **1990**.

(A0608225 QIN, X. Q.; LING, J.)