

分子间相互作用能量的正交分解

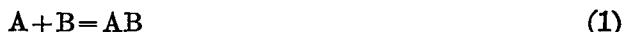
丁涪江* 张良辅 李广年

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都, 610015)

对反应 $A+B=AB$, 将反应物 $A+B$ 的波函数用生成物 AB 的组态波函数正交展开, 可以得到 AB 键形成时 σ 键和 π 键所占的比例, 从而提供了一种研究分子间相互作用本质的半定量方法。以 $BH_3+CO=H_3BCO$ 反应为例说明了该方法的应用。

关键词: 能量分解, 分子轨道, 化学反应。

分子间的相互作用在量子化学中是很吸引人的课题。对化学反应



的相互作用能量进行分解, 有助于理解分子间相互作用的本质。Murrell 等^[1]和 Fukui 等^[2]将生成物 AB 的基态波函数写成反应物 A 和 B 各种电子组态的线性组合

$$\Psi_{AB}^0 = \sum_j C_j \Psi_j \quad (2)$$

每一个组态 Ψ_j 表示为反应物 A 和 B 的 Slater 行列式波函数的反对称化乘积, 系数 C_j 可用组态分析的方法精确求出^[3,4]。然后就可以把相互作用能量近似地表示为一些可赋予化学解释的项之和^[6]。

由于 A 和 B 的分子轨道不互相正交, 使式(2)中各电子组态 Ψ_j 之间不互相正交, 能量矩阵中出现了大量的非对角矩阵元。这些非对角矩阵元的意义不明确, 在能量分解时只能忽略。所以这种能量的分解图式是不清晰的^[2]。

Morokuma 等^[6]从另一个角度对分子间相互作用能量进行分解。他们的方法的实质是在冻结某些轨道的同时对其它轨道进行变分计算, 所以必然过高估计各单项能量。算出的各项能量之和将不等于总的相互作用能。它们之间的差被称为偶合项 MIX 。在强相互作用中, 偶合项很大, 与其它能量成分处于同一数量级, 这就影响了能量分解的有效性。

本文提出另外一种能量分解的方法, 能从理论上区分化学键中不同键型的能量比例, 将有助于分析化学反应过程的本质。

方 法 原 理

研究反应(1), 设反应物 A, B , 生成物 AB 的基态能量为 E_A^0, E_B^0, E_{AB}^0 。反应能

$$E_{int} = E_{AB}^0 - (E_A^0 + E_B^0)$$

将反应分为三步, 相应地反应能也分为三部分

$$E_{int} = E_1 + E_2 + E_3$$

第一步: 反应物 A, B 的几何构型分别改变为在生成物 AB 中的构型, 但 A, B 仍相距无穷远。此时 A, B 的基态能量和波函数分别为 E_A, E_B, Ψ_A, Ψ_B 。

$$E_1 = (E_A - E_A^0) + (E_B - E_B^0)$$

E_1 称为形状变化能。

第二步: 变形后的分子 A, B 互相接近, 达到生成物 AB 的几何构型, 但保持电子云不变化。此时构成的体系的波函数数记为

$$\Psi_{A+B} = A(\Psi_A \Psi_B) \quad A \text{ 是反对称算符。}$$

$$E_2 = \langle \Psi_{A+B} | H | \Psi_{A+B} \rangle - (E_A + E_B)$$

其中 H 是生成物 AB 的 Hamilton 算符, E_2 称为位置变化能。

第三步: 调整电子云的分布, 即对 Ψ_{A+B} 的轨道进行变分, 得到生成物 AB 的最终基态波函数 Ψ_{AB}^0 , 能量的变化为

$$E_3 = \langle \Psi_{AB}^0 | H | \Psi_{AB}^0 \rangle - \langle \Psi_{A+B} | H | \Psi_{A+B} \rangle$$

E_3 称为电子云变化能。电子云的调整将在 A, B 之间生成新的化学键。为研究化学键的性质, 我们将 E_3 进一步分解成 σ 电子云变化能和 π 电子云变化能。

将 Ψ_{A+B} 写成生成物 AB 的各种电子组态的线性组合

$$\Psi_{A+B} = \sum_j C_j \Psi_{AB}^j \quad (3)$$

其中 $J=0$ 代表基态 Ψ_{AB}^0 , $J>0$ 代表各种激发组态。为简明起见, 下文将省去下角标 AB。求和包括基态和所有激发组态。由于 Ψ^j 是彼此正交的, 所以有

$$\sum_j C_j^2 = 1$$

设 A, B 都是闭壳层结构, A 有 m 个轨道, 其中 M 个是占据轨道, B 有 n 个轨道, 其中 N 个是占据轨道。于是生成物 AB 有 $m+n$ 个轨道, 其中 $M+N$ 个是占据轨道。设:

A 的占据轨道 $\chi_i (i=1, 2, \dots, M)$

B 的占据轨道 $\chi_i (i=M+1, M+2, \dots, M+N)$

AB 的占据轨道 $\varphi_k (k=1, 2, \dots, M+N)$

AB 的空轨道 $\varphi_l (l=M+N+1, M+N+2, \dots, m+n)$

$$\text{记} \quad \Psi_{A+B} = \frac{N_0}{S(0)} \det(\chi_1 \bar{\chi}_1 \cdots \chi_{M+N} \bar{\chi}_{M+N})$$

$$\Psi^0 = N_0 \det(\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_{M+N} \bar{\varphi}_{M+N})$$

$$\Psi^{k \rightarrow l} = \frac{N_0}{\sqrt{2}} [\det(\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_{k-1} \bar{\varphi}_{k-1} \varphi_k \varphi_{k+1} \bar{\varphi}_{k+1} \cdots \varphi_{M+N} \bar{\varphi}_{M+N} \bar{\varphi}_l) - \det(\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_{k-1} \bar{\varphi}_{k-1} \bar{\varphi}_k \varphi_{k+1} \bar{\varphi}_{k+1} \cdots \varphi_{M+N} \bar{\varphi}_{M+N} \varphi_l)]$$

$$\Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} = N_0 \det(\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_{k-1} \bar{\varphi}_{k-1} \varphi_k \varphi_{k+1} \bar{\varphi}_{k+1} \cdots \varphi_{M+N} \bar{\varphi}_{M+N} \bar{\varphi}_k \varphi_l)$$

上式中 $N_0 = 1/\sqrt{[2(M+N)]!}$, k, \bar{k} 代表占据轨道, l, \bar{l} 代表空轨道。符号上面的短杠表示不同的自旋。 $S(0)$ 是行列式 $\det(\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle \cdots \langle \chi_{M+N} | \chi_{M+N} \rangle)$ 的值。

χ_i 可以写成 φ_k, φ_l 的线性组合

$$\chi_i = \sum_{k=1}^{M+N} d_k^{(i)} \varphi_k + \sum_{l=M+N+1}^{m+n} d_l^{(i)} \varphi_l$$

用组态分析方法可得到展开式(3)中的系数^[3,4]

$$C_0 = d(0)^2 / S(0)$$

$$C_{k \rightarrow l} = \sqrt{2} d(0) d(k \rightarrow l) / S(0)$$

$$C_{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} = d(k \rightarrow l)^2 / S(0)$$

其中 $d(0)$ 是 $\det(d_1^{(1)}, d_2^{(2)}, \dots, d_{M+N}^{(M+N)})$ 的值。 $d(k \rightarrow l)$ 是 $d(0)$ 中第 k 行 $d_k^{(1)} d_k^{(2)} \cdots d_k^{(M+N)}$ 被 $d_l^{(1)}$

$d_i^{(2)} \dots d_i^{(M+N)}$ 所置换而形成的行列式的值。我们只考虑了单激发态 $\Psi^{k \rightarrow l}$ 和同空间轨道的双激发态 $\Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}}$ 。后面的计算表明只考虑这些项已足够精确。

于是, 电子云变化能是

$$\begin{aligned} E_3 &= -[\langle \Psi_{A+B} | H | \Psi_{A+B} \rangle - \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle] \\ &= -[\langle \sum_j O_j \Psi^j | H | \sum_j O_j \Psi^j \rangle - \sum_j O_j^2 \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle] \\ &= -[\sum_j O_j^2 (\langle \Psi^j | H | \Psi^j \rangle - \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle) \\ &\quad + \sum_i \sum_j O_i O_j \langle \Psi^i | H | \Psi^j \rangle] \end{aligned} \quad (4)$$

如果只考虑上面所指出的那些项, 则有

$$\begin{aligned} E_3 &\approx -\left[\sum_k^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unocc}} O_{k \rightarrow l}^2 (\langle \Psi^{k \rightarrow l} | H | \Psi^{k \rightarrow l} \rangle - \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle) \right. \\ &\quad + \sum_{k \neq k'}^{\text{occ}} \sum_{l \neq l'}^{\text{unocc}} O_{k \rightarrow l} O_{k' \rightarrow l'} \langle \Psi^{k \rightarrow l} | H | \Psi^{k' \rightarrow l'} \rangle \\ &\quad + \sum_k^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unocc}} O_{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}}^2 (\langle \Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} | H | \Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} \rangle - \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle) \\ &\quad \left. + \sum_k^{\text{occ}} \sum_l^{\text{unocc}} O_0 O_{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} \langle \Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} | H | \Psi^0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (5)$$

利用计算矩阵元的 Slater 规则可导出:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{k \rightarrow l} | H | \Psi^{k \rightarrow l} \rangle - \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle &= \varepsilon_l - \varepsilon_k - \langle kk | ll \rangle + 2 \langle kl | kl \rangle \\ \langle \Psi^{k \rightarrow l} | H | \Psi^{k' \rightarrow l'} \rangle &= \langle kk' | ll' \rangle + \langle k'l | kl' \rangle \\ \langle \Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} | H | \Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} \rangle - \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle &= 2(\varepsilon_l - \varepsilon_k) + \langle ll | ll \rangle + \langle kk | kk \rangle - 4 \langle kk | ll \rangle + 2 \langle kl | kl \rangle \\ \langle \Psi^{k \rightarrow l, \bar{k} \rightarrow \bar{l}} | H | \Psi^0 \rangle &= \langle kl | kl \rangle \end{aligned}$$

其中 ε_l , ε_k 是轨道能量。这些结果代入式(5)就可以计算出电子云变化能。

由于 Ψ^j 之间正交, 所以非对角元 $\langle \Psi^i | H | \Psi^j \rangle$ 绝大部分为零, 只有相差两个轨道的组态间的矩阵元不为零。计算表明这些非对角元都比较小, 一般比对角元小一个数量级。

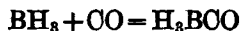
每个组态 Ψ^j 都分别属于某种特定的对称性, 例如 σ 或 π 对称性, 这样就可以把电子云变化能明确地分解成 σ 电子云变化能和 π 电子云变化能。式(4)中有一些非对角元是不同对称性的组态形成的, 其和构成偶合项 MIX , 即:

$$E_3 = E_\sigma + E_\pi + MIX$$

其中的 MIX 与 Morokuma^[6] 的偶合项不同, 一是它的值很小, 而且与分子 A, B 之间相互作用的强度无关; 二是它不是由于轨道的人为冻结而引起的, 而是反映了真实的物理过程, 即 σ 键与 π 键的形成是同时的, 两者会互相影响。

结果和讨论

因为这种能量分解图式是建立在正交展开式(3)的基础上, 我们称之为能量正交分解法。我们用这个方法对反应



进行了能量正交分解。这个体系已被详细研究过^[7,8]。Kato 等^[7]用基于式(2)的组态分析方法分析了生成物的电子结构,没有做能量的分解。Umeyama 等^[8]用冻结部分轨道的办法进行了能量分解,结果是(本文中能量都取原子单位):极化能 $PL = -0.131$, 离域能 $OT = -0.143$, 耦合项 $MIX = 0.152$ 。可以看出耦合项太大了。

我们计算用的分子构型如图 1 所示。

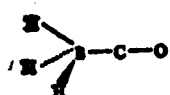


图 1 H_3BCO 的构型

$R_{\text{BH}} = 11.9 \text{ nm}$, $R_{\text{BC}} = 15.7 \text{ nm}$, $R_{\text{CO}} = 11.3 \text{ nm}$, $\angle \text{HBC} = 106.3^\circ$ 。用单 STO 极小基组,取 Clementi 指数^[9],用 CCAM-4G 方法^[10],即单双中心积分用 STO 计算,三、四中心积分用 STO-4G 基组计算并保持轨道对重迭的电荷量不改变。

计算结果如下:

第一步: 变型前 $E_{\text{CO}}^0 = -112.3259$, $E_{\text{BH}_3}^0(D_{3h}) = -26.32366$,

变型后 $E_{\text{CO}} = E_{\text{CO}}^0$ $E_{\text{BH}_3}(C_{3v}) = -26.29656$ 。

形状变化能 $E_1 = 0.02710$

第二步: $\langle \Psi_{A+B} | H | \Psi_{A+B} \rangle = -138.5824$

位置变化能 $E_2 = 0.0401$,

第三步: $\langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle = -138.6599$,

电子云变化能 $E_3 = -0.0775$ 。

图 2 为生成物 H_3BCO 的轨道能级图。

对电子云变化能 E_3 按式(5)进行正交分解。 $C_0 = 0.9375$, 绝对值大于 0.05 的单激发组

态系数 $C_{k \rightarrow i}$ 列于表 1。绝对值大于 0.005 的双激发组态系数 $C_{k \rightarrow i, k \rightarrow j}$ 列于表 2。

这些系数的平方和是 0.9898, 说明剩下的项所占的比重很小。用以上这些系数按式(5)进行能量分解, a_1 轨道间跃迁表示 σ 键形成, e 轨道间跃迁表示 π 键形成, a_1 与 e 轨道之间跃迁为耦合项。

单激发态 a_1 之间跃迁能为 -0.052268 , e 之间跃迁能为 -0.019066 , a_1 , e 之间跃迁能为 0.001159 。双激发态 a_1 之间跃迁能为 -0.004381 , e 之间跃迁能为 -0.001484 。把单激发态和双激发态对应的项加起来得到 σ 电子云变化能 $E_\sigma = -0.056649$, π 电子云变化能 $E_\pi = -0.020551$, 耦合项 $MIX = 0.001159$ 。于是 $E_3 = E_\sigma + E_\pi + MIX = -0.07604$ 。这个值与前面计算的值 -0.0775 比较, 差了 -0.00146 , 占总电子云变化能的 1.88%。这是由于忽略了展开式(4)中的不重要的项而引起的。

生成物 H_3BCO 中 σ 键占主要成分, π 键较为次要。其键能比为 $0.05665/0.02055$ 。由于正交分解方法将耦合项减小到可以忽略的程度, 所以可以提供较为清晰的能量分解图象。这在分析化学反应过程本质的时候会有帮助。

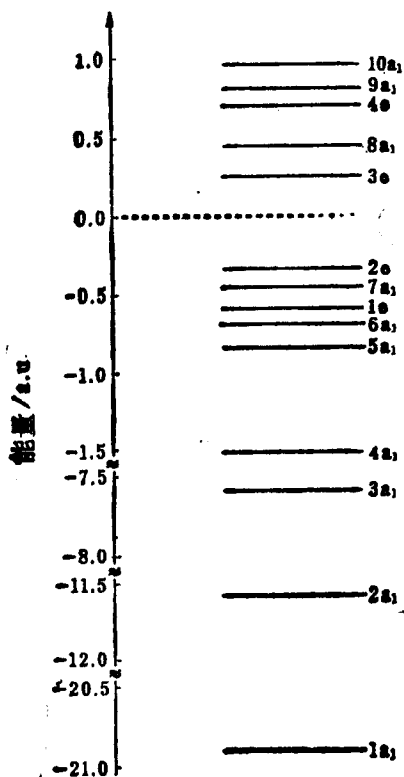


图 2 H_3BCO 轨道能级图

表1 H₃BCO 单激发组态系数 $C_{k \rightarrow l}$

| k | l | | |
|--------|------------|------------|-----------|
| | $3e_x$ | $3e_y$ | $8a_1$ |
| $5a_1$ | | | -0.1261 |
| $6a_1$ | | | 0.06477 |
| $1e_x$ | -0.05065 | | |
| $1e_y$ | | -0.05065 | |
| $7a_1$ | | | 0.21938 |
| $2e_x$ | 0.14123 | | |
| $2e_y$ | | 0.14123 | |

表2 H₃BCO 双激发组态系数 $C_{k \rightarrow l, E \rightarrow T}$

| k | l | | |
|--------|----------|----------|----------|
| | $3e_x$ | $3e_y$ | $8a_1$ |
| $5a_1$ | 0.010658 | 0.010658 | 0.008499 |
| $7a_1$ | | | 0.02571 |
| $2e_x$ | | | |
| $2e_y$ | | | |

参 考 文 献

- [1] Murrell, J. N.; Randic, M.; Willams, D. R., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1965**, *284*, 566.
- [2] Fukui, K.; Fujimoto, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *41*, 1989.
- [3] Baba, H.; Suzuki, S.; Takemura, T., *J. Chem. Phys.*, **1969**, *50*, 2078.
- [4] Fujimoto, H.; Kato, S.; Yamabe, S.; Fukui, K., *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 572.
- [5] Fujimoto, H.; Fukui, K., "Molecular Interactions", Vol. 1, ed. by Rotajczak, H.; Orville-Thomas, W. J., John Wiley & Sons Ltd, New York, **1980**, p. 89.
- [6] Morokuma, K.; Kitaura, K., "Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials", ed. by Politzer, P.; Truhlar, D. G., Plenum Publishing Corporation, New York, **1981**, p. 215.
- [7] Kato, S.; Fujimoto, H.; Yamabe, S.; Fukui, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2024.
- [8] Umeyama, H.; Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 7208.
- [9] Clementi, E.; Reimondi, D. I., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2687.
- [10] Ding Fujiang; Zhang Liangfu; Li Guangnian, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *150*, 55.

Orthogonality Decomposition Scheme of Molecular Interaction Energy

Ding, Fu-Jiang* Zhang, Liang-Fu Li, Guang-Nian

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu, 610015)

Abstract

The molecular interaction energy orthogonality decomposition method has been presented which is based on expanding the wavefunction of combined reactants A and B in a series of selected electronic configuration wavefunctions of the product AB. A quantitative estimate of the relative importance of σ and π bond in A—B bond has been obtained. As an example, the orthogonality decomposition of the reaction energy of borane and carbon monoxide forming borane carbonyl has been carried out to illustrate the application of this method.