

分子中电荷分布的计算及其应用

余向阳 云逢存

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 用高斯函数的组合来拟合类氢原子轨道的平方, 然后以此组合函数作为密度函数来拟合分子的密度基函数. 由此设计了计算高斯函数组合系数及指数的计算程序和计算分子电荷分布的计算程序, 用该程序计算了一系列有机分子, 得到了这些分子中各原子的电荷分布, 进而求得了各原子上的净电荷. 从计算结果中可以看到, 非共轭体系也象共轭体系一样, 有着明显的极性交替性. 由此较好地说明了诱导效应对有机分子体系能量的影响.

关键词 电荷分布, 密度函数, 密度基函数, 极性交替

分类号 O641.121

极性交替的重要表现是电荷交替. 早期用 HMO 法研究共轭烃时确定了共轭体系中极性交替定律的理论基础. 然而长期以来, 一直忽视了这一定律对非共轭体系的适用性, 以为诱导效应是单向的, 不导致极性的交替变化. Pople^[1]用 CNDO/2 计算了一些分子的电荷分布, 其后, Fliszar^[2]用多种不同的分子轨道法研究了烃的电荷交替规律, 陈念陔^[3]等也用 STO-3G 的计算说明了烃中的类似规律. 这些研究都表明在饱和碳上仍然存在着极性的交替变化.

由于极性交替定律牵涉到各键的极性, 也就是和各原子的电荷有关. 目前计算电荷分布的方法主要有 3 种^[4], 基函数分割法、电子密度积分法和分子电荷投影法. 在基函数分割法中, 以 Mulliken 布居分析应用最为广泛, 其特性与不足已得到了很好的研究^[5]. 电子密度积分法主要有 Bader 的密度积分法和 Streiwieser 电子密度投影函数法. 这种电子密度在实验上具有可观察性和图示性, 在揭示趋势、表现拓扑性方面都优于其它方法. 第三种方法是 Pople^[6]等的分子电荷投影法, 这种方法把分子电荷投影到属于原子的基组中去, 这样不论波函数是用什么基组给出, 只要 $\rho(r)$ 相同, 则布居数相同, 如果 $\Omega_A(r)$ 为孤立 A 原子的电子密度函数, 则 P_A 可以确定在分子中 A 原子的电荷数, 而且, 只要拟合时加上条件 $P_j \geq 0$, $\sum_j n_j = n$, 就可以保证不会出现不合理的电荷分布. Pople 使用的密度基函数是高斯函数, 王干全^[7]用 Pople 的方案, 但用后者能较直观地反映轨道对原子的归属, 但遇到多中心积分的困难, 前者则刚好相反. 本文方案结合了两者的优点, 沿用类氢原子轨道作基函数, 但先用高斯函数对其拟合, 以解决计算过程中积分困

收稿日期: 1994-09-13 余向阳, 男, 31 岁, 讲师

难的问题, 并由此编制计算分子中电荷分布的程序.

1 密度基函数的拟合

分子电荷分布的计算涉及到多中心积分的计算, 计算时如直接用类氢原子轨道作密度基函数, 则其函数形式在积分计算时困难较大, 为此用较易于积分的高斯函数来拟合王干全文中所确定的密度基函数.

本文用 3 个归一化高斯函数的平方来拟合每个密度基函数, 用非线性规划法^[8]来确定系数 c_i 和指数 α_i . 归一化高斯函数的形式为:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{1s}(\alpha A) &= N_{1s} |\alpha A\rangle = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha r_A^2) \\ \chi_{2p_x}(\alpha A) &= N_{2p_x} x_A |\alpha A\rangle = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} x_A \exp(-\alpha r_A^2) \\ \chi_{2p_y}(\alpha A) &= N_{2p_y} y_A |\alpha A\rangle = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} y_A \exp(-\alpha r_A^2) \\ \chi_{2p_z}(\alpha A) &= N_{2p_z} z_A |\alpha A\rangle = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/2} z_A \exp(-\alpha r_A^2) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

将上述函数平方得到 $g_{1s}, g_{2p_x}, g_{2p_y}, g_{2p_z}$, 并用此来拟合文[7]中的密度基函数 ρ :

$$\text{设} \quad \rho \approx c_1 g(\alpha_1) + c_2 g(\alpha_2) + c_3 g(\alpha_3) \equiv \rho' \quad (2)$$

其中 c_1, c_2, c_3 为线性组合系数, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为高斯函数指数, 用非线性规划法确定它们, 使得

$$\Delta = \int |\rho - \rho'|^2 d\tau \quad (3)$$

最小, 并满足归一化条件

$$\int \rho' d\tau = 1$$

由此计算了用高斯函数拟合 H~Ne 原子的密度基函数的线性组合系数和指数(表 1).

2 分子电荷分布的计算

2.1 对分子电子密度函数的拟合

当原子的密度基函数用上述方法确定以后, 分子在空间某点的密度可用这些密度基函数的线性组合近似地表示出来:

$$P' = \sum_j n_j \rho'_j \quad (5)$$

$$\rho'_j = \sum_i n_i c_i g(\alpha_i) \quad (6)$$

式中对 j 的加和遍及分子中每个原子, i 遍及各原子的各个基函数. n_j 为第 j 个原子上的电子数, n_i 为某个原子上各个基函数上的电子数. 将同一原子的几个基函数上的电子数加和即得到该原子上的电子布居数, 将其减去原子的核电荷, 即为原子上的净电荷数.

对分子的自洽场计算可得到分子的电子密度函数 P , 则残差平方和可表示如下:

$$\epsilon = \int (P - P')^2 d\tau \quad (7)$$

$$\epsilon' = \epsilon - \int P^2 d\tau = -2 \int P P' d\tau + \int P'^2 d\tau \quad (8)$$

将 (5) 代入上式得到:

$$\epsilon' = -2 \sum_j W_j n_j + \sum_{jk} V_{jk} n_j n_k \quad (9)$$

表 1 密度基函数的指数和系数

Tab. 1 The coefficients and exponents of density basis function

	ρ_{1s}		ρ_{2s}		ρ_{2p}	
	α	c	α	c	α	c
H	0.2203+01	0.4869				
	0.1628	0.4913				
	0.8505	0.9362				
He	0.4605+01	0.2576				
	0.1578+01	0.5664				
	0.1380+01	0.6827				
Li	0.2051+02	-0.8149				
	0.1786+02	0.2317				
	0.1605+02	0.9822				
Be	0.6024+02	0.0464	0.1804+02	0.3511		
	0.4006+02	-0.5618	0.1201+02	-0.1274		
	0.3025+02	0.7725	0.5115+01	0.0312		
B	0.9508+02	-0.5467	0.6222+02	0.3381	0.7769+01	-0.4590
	0.8753+02	0.2946	0.4347+02	-0.5881	0.6426+01	0.5918
	0.7212+02	0.3866	0.1794+02	0.5819	0.5067+01	0.7572
C	0.1681+03	-0.2586	0.1742+03	0.3440	0.1389+02	-0.5414
	0.1518+03	-0.2347	0.1366+03	-0.5451	0.1041+02	0.7091
	0.1341+03	0.3697	0.7791+02	0.3049	0.8036+01	0.7331
N	0.4118+03	-0.1887	0.3674+03	0.1689	0.2621+02	-0.4455
	0.3879+03	-0.1449	0.2233+03	-0.4399	0.1925+02	0.6801
	0.3689+03	0.3759	0.1261+03	0.3309	0.1924+02	0.7964
O	0.6121+03	-0.3857	0.5380+03	0.3435	0.6390+02	-0.5120
	0.5831+03	0.1129	0.4826+03	-0.4266	0.5236+02	0.7323
	0.5781+03	0.3025	0.3389+03	0.1008	0.4903+02	0.8042
F	0.8645+03	-0.1822	0.7530+03	0.1889	0.8429+02	-0.5579
	0.8140+03	-0.1642	0.6426+03	-0.5343	0.7526+02	0.5784
	0.7889+03	0.2963	0.5781+03	0.3696	0.5814+02	0.5246
Ne	0.9572+03	-0.1467	0.1645+04	0.3035	0.1085+03	-0.5850
	0.9231+03	-0.1481	0.9344+03	-0.5340	0.9522+02	0.4984
	0.8961+03	0.3168	0.8131+03	0.2348	0.7716+02	0.4250

式中各项如下

$$W_j = \int P \rho'_j d\tau \quad (10)$$

$$P = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \psi_\mu \psi_\nu \quad (11)$$

式中 $P_{\mu\nu}$ 是电子的密度矩阵, ψ_μ, ψ_ν 为轨道基函数. 把 (11) 代入 (10) 得

$$W_j = \sum P_{\omega} \int \psi_{\mu} \psi_{\nu} g_j d\tau \quad (12)$$

$$V_{jk} = \int \rho'_j \rho'_k d\tau$$

这样 (9) 式的问题就转化为求数组 W_j 和 V_{jk} 的问题, 这两个数组的元素分别是双中心高斯积分与三中心高斯积分. 根据上述原理, 设计了计算分子中电荷分布的程序.

2.2 计算结果与讨论

用 Gauss80 从头算程序包计算了下面分子的分子轨道和 Mulliken 电荷布居, 所用的基组是 STO-3G, 计算时对分子进行了全几何优化. 根据从头算得到的分子轨道, 用本文的计算程序计算了一些分子的电荷分布 (表 2).

表 2 一些有机分子的电荷分布

Tab. 2 Electronic population of some organic molecules

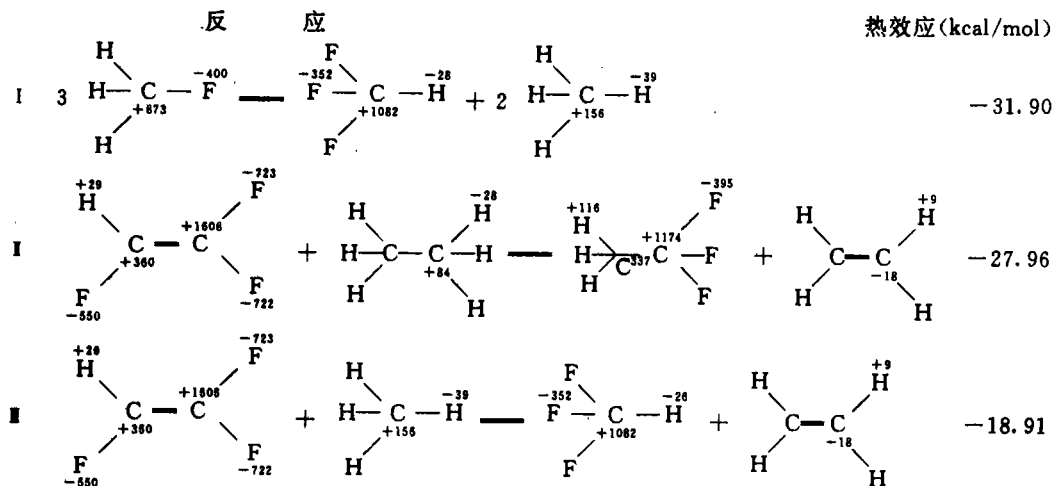
Mulliken 方案	Pople 方案	本文方案
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

从表 2 可以看出, 本文方案计算所得结果与 Pople 所计算的结果较为接近. 结果显示, 分子中键的极性明显有交替性, 甲烷、氨、水、氟化氢分子上所带的正电荷依次增加, 说明这些分子中 C-H, N-H, O-H, F-H 键的极性依次增强, 这和预想的结果是一致的. 用 Mulliken 布居分析得到的结果有一些明显的不合理, 以氟甲烷例, 分子中氟的吸电子效应应使碳带上正电荷, 而 Mulliken 布居分析得到的电荷分布却正好相反. 陈志行^[9]认为适用于共轭体系的极性交替定律同样适用于非共轭体系. 本计算结果支持

了这一观点.

3 应用

由分子中电荷分布计算可以看出分子中键的极性都存在交替性, 这一原理可用于解释分子体系的能量. 为此计算了下列反应中分子的电荷分布:



由于键的极性交替, 通过键传递的诱导效应不再是单向的了. 即极性交替定律的必然结果是任何原子或基团在显示出供电子或接电子效应的同时还显示出 α -驱电子效应或 α -引电子效应, 也就是说, 以负电性原子或电负性原子为首的基团的有 α -驱电子效应而以电正性原子或强缺电子碳为首的基团有 α -引电效应. 这些效应的含义如下: 一个原子或基团取代一个氢所得到的产物中, 它的负电荷与被取代的氢相比, 若多了则它是接电子的, 若少了则它是供电子的, 若它使其邻原子的负电荷增加而次邻原子的负电荷减少, 则它同时是 α -引电子的, 反之则同时是 α -驱电子的. F, Cl 以及电负性原子为首的基团如 OH, NH₂, OMe 属于接电子和 α -驱电子基团; CF₃, CHO, COOH 等严重缺电子的碳原子为首的基团属于接电子和 α -引电子基团. 以正电性原子如 Be, B, Al, Si 等为首的基团属于供电子和 α -引电子基团.

用上述概念能有效地解释体系的能量. 体系中的不同诱导效应表现在某个键上不是同向就是反向. 同向作用互相加强, 能量降低, 反向则能量升高. 同向者越多能量越低, 反向者越多能量越高. 例如反应 I 用实验数据算得热效应为 -31.9kCal/mol. 产物与反应物具有相同个数的同类键, 尽管产物 CHF₃ 中有三个氟互相排斥但能量反而比反应物低, 可解释如下: 产物 CHF₃ 中的每个氟的接电子效应与其余的 α -驱电子同向, 互相加强, 能量降低. 而反应物中则不存在这种效应互相加强的情况. 从反应的热效应可以看出, 虽然产物与反应物具有相同数目的同类型的键, 但由于产物比反应物中具有较多的同向诱导效应或较少的反向诱导效应, 能量较低. 例如, 反应 II, III 的反应物 CHF=CF₂ 虽有 3 个氧参与共轭, 但由于不同碳上氟的 α -驱电子效应互相反向, 且产物中的氧全部诱导效应同向, 使产物能量仍比反应物低很多. 表明诱导效应的作用超过共轭效应.

参 考 文 献

- 1 Pople J A, Gordon M S. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. I. J Am Chem Soc, 1987, 89: 4253
- 2 Fliszar S. Charge distribution and chemical effect in saturated hydrocarbons. J Am Chem Soc, 1972, 94: 1068, 1972
- 3 陈念陔, 廖沐真, 吴国是, 等. 甲基的诱导效应和烃分子中的电荷分布. 分子科学学报, 1981, 2: 123
- 4 Rainer Glaser. The density integration approach to population. J Comput Chem, 1989, 10: 118
- 5 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学基本原理和从头算法(中册). 北京: 科学出版社, 1985. 563
- 6 Yanez M, Stewart R F, Popic J A. The projection of molecular charge density into spherical atoms. I. Acta Cryst, 1978, A34, 641
- 7 王干全, 陈志行, 云逢存. 分子中电荷分布计算方案的研究. 中山大学学报(自然科学版), 1994, 33: 60
- 8 [美] D.M. 希梅尔布劳. 实用非线性规划. 北京: 科学出版社, 1981. 376
- 9 陈志行. 有机分子轨道理论. 济南: 山东科学技术出版社, 1991. 93

Calculating and Application of Electronic Population in Molecule

Yu Xiangyang* Yun Fengcun

Abstract The Gauss functions were first adopted to fit the square of the functions of the hydrogenlike atomic orbitals, and then the functions so obtained were used as the density basis functions to fit the electrodensity function in molecular. To calculate the coefficients and exponents of the Gauss functions, and calculate the charge distribution of molecules, we designed the corresponding program to solve a series of integral problems. A series of organic molecules were calculated with that program and got the atomic electronic population further the net atomic charge in some molecules were obtained. The calculated results show that there is evidently polar alternating property in non-conjugated system as conjugated system. That the energy of organic molecule system was effected by inductive effect was explained with the calculated results.

Keywords electronic population, density function hensity function, polar alternatlin

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275