

· 研究简报 ·

## 分子间相互作用的点偶极近似\*

李景德 陆夏莲 贾荣谊\*\*

(物理学系)

### 摘 要

由水分子的分子轨道波函数计算了它周围的电场分布。结果表明通常用偶极-偶极相互作用来描述分子间相互作用的方法近似程度很差。理论说明静电序列中正端的物质具亲水性而负端物质具疏水性。

**关键词** 偶极-偶极相互作用, 水分子, 电偶极子, 分子轨道

在电介质理论中, 无论是对于弥散态或凝聚态, 都经常出现偶极-偶极相互作用问题。把宏观物质的一个结构单元看成为一个点偶极矩, 从而考虑其间的相互作用, 这种方法能够近似到什么程度, 很少被引起注意。物质的结构单元可以是一个分子, 也可以是一个晶胞。因为它们都是电中性的, 其间的最低次相互作用就是偶极相互作用。将一个结构单元在其周围建立的电场和点偶极的电场相比较, 可以看出这种方法的近似程度。虽然晶胞中电子云的分布很难精确求出, 但近代分子轨道理论已给出了关于小分子的许多计算结果。下面以水分子为例作具体的讨论。

在水分子的SCF MO计算中采用LCAO MO, 由氢原子和氧原子的7个Slater原子轨道

$$H_{1,1s}, H_{2,1s}, O_{1s}, O_{2s}, O_{2px}, O_{2py}, O_{2pz}$$

可以组成7个分子轨道。水分子共有10个电子, 占据其中5个成键分子轨道。用空间型记号可将这5个成键MO表示为

$$1A_1, 2A_1, 1B_2, 3A_1, 1B_1$$

其次序是按能量由低至高顺序排列的。Pitzer和Aung给出了这5个MO的精确的LCAO系数<sup>[1]</sup>。由此得到的基态水分子的H-O键长为 $3.4225a_0$ , 平衡键角为 $104^\circ 27'$ , 电偶极矩的理论值为

$$p = 0.75578 ea_0 \quad (1)$$

其中,  $a_0 = 0.529167 \text{ \AA}$  为第一玻尔半径,  $e$  为电子电荷的绝对值。

本文1989年12月4日收到

\*国家教委博士点基金资助课题

\*\*北京师范大学物理学系

采用图1给出的(x,y,z)直角坐标系,若近似认为水分子是一个点电偶极子,则矢量 $\vec{p}$ 沿z轴方向。由于水分子的正负电荷中心都很靠近氧核位置,故这个点偶极可近似认为位于原点上。这时,点偶极近似给出的在其周围的电场电位为

$$V_d(\vec{r}) = \vec{p} \cdot \vec{r} / 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (2)$$

其中,  $\epsilon_0$ 为真空介电常数。在x和y轴上,  $V_d \equiv 0$ 。在z轴上,  $V_d$ 的值示于图1A和B。在图中的纵坐标按电位绝对值的对数分划,并在每条曲线上标明了相应电位的正负。

另一方面,由水分子的成键MO的电子云分布和3个核的平衡位置,可以精确计算出水分子周围的电场的电位 $V_e(\vec{r})$ ,用来考察点偶极近似公式(2)给出的 $V_d(\vec{r})$ 的可靠程度。MO波函数的共轭平方具有电子出现几率密度的意义。注意到理论计算中用的都是实波函数,故水分子中电子云密度分布函数可写为

$$\rho = (1A_1)^2 + (2A_1)^2 + (3A_1)^2 + (1B_1)^2 + (1B_2)^2 \quad (3)$$

因为每个MO可容纳两个电子,故水分子中的负电荷分布密度为 $(-2e\rho)$ 。将 $\vec{r}$ 点至两个质子的距离分别记为 $r_1$ 和 $r_2$ ,则

$$V_e(\vec{r}) = (e/4\pi\epsilon_0) [(8/r) + (1/r_1) + (1/r_2) - 2\iiint (\rho/r) dx dy dz] \quad (4)$$

其中,方括号内第一项为氧核8个单位正电荷的贡献,第二和第三项则为2个氢核正电荷的贡献。

利用Pitzer和Aung给出的LCAO MO,可由公式(4)用计算机数字积分法得出 $V_e(\vec{r})$ 值。计算中发现,他们给出的 $1A_1$ 、 $3A_1$ 和 $1B_1$ 波函数已归一化;但 $2A_1$ 和 $1B_2$ 波函数未归一化,要分别乘以1.121121和1.105951才能得到公式(3)中相应的归一化波函数。图1给出了 $V_e(\vec{r})$ 在x、y和 $\pm z$ 轴上的计算结果。在x和y轴上,电位 $V_e$ 对于原点对称的,但都不像 $V_d$ 那样恒等于零。点偶极近似给出的 $V_d$ 在z轴上对原点为反对称,但精确值 $V_e$ 完全不表现出这种反对称性。图1表明,点偶极近似 $V_d$ 和 $V_e$ 一般说来在任何距离 $r$ 上都很难认为近似地相等;它们之间的差别可以达到数量级的程度。图1A和C横坐标上的箭头标明了质子在z和y轴上的投影位置。室温水分子间平均距离约为 $5.8a_0$ ;在1atm和 $100^\circ\text{C}$ 的气态水中分子间平均距离约为 $70a_0$ 。图1表明,从凝聚态到弥散态范围内,都不能把水分子近似看成为点偶极子。

按照多极展开的理论,把水分子之间的相互作用看成是偶极-偶极相互作用,除了

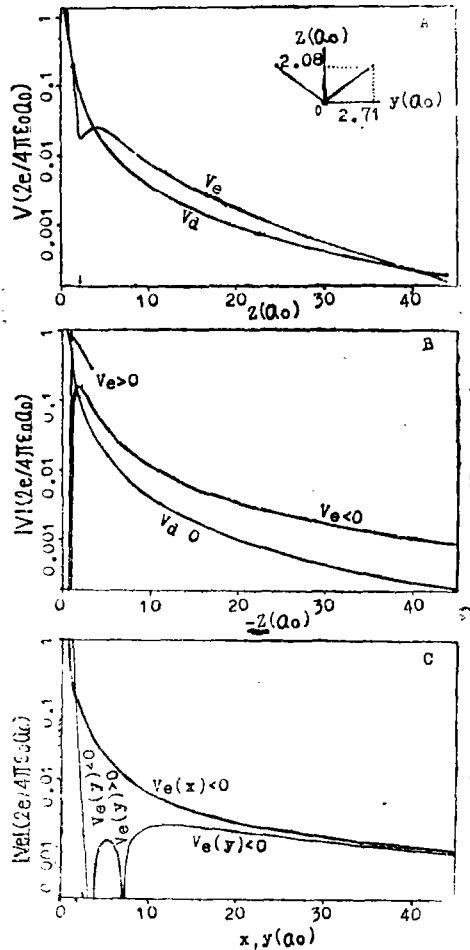


图1 水的分子场  
Fig. 1 Molecular field of water

用 $V_d$ 代替 $V_e$ 以外, 还要假设水分子的四极及更高次矩为零或假设水分子产生的电场是均匀的。图1表明这种附加的假设也是不成立的。多年来在处理分子间相互作用而采用偶极近似方面做了大量的理论和实验研究工作<sup>[2]</sup>, 但结果都不能令人满意。其根本原因就在于偶极近似这个基本概念不正确。

应用图1给出的 $V_e(\vec{r})$ 曲线, 可以说明水分子的一些物理性质。在室温水分子的平均距离 $5.8a_0$ 附近,  $V_e$ 在 $\pm y$ 和 $+z$ 3个方向上都出现极值。就是说在这样的距离附近相应3个方向上的分子电场接近于零, 而只有 $\pm x$ 和 $-z$ 3个方向上才有非零电场。这显然是一个有利于平衡的距离。图1B和C还说明, 这时的 $\pm x$ 和 $-z$ 方向的电场有利于吸引正电荷而排斥负电荷。宏观地说, 这表明容易荷正电的物质具有亲水性; 而容易荷负电的物质具有疏水性。实验观察到的正是这样。在静电序列中正端的代表为玻璃, 它是亲水性的; 而负端的代表为聚四氟乙烯, 它是疏水性的。

一个水分子有3个旋转模, 当水分子不完全自由时相应的频率虽可以不为零, 但接近于零。当把分子看成点偶极时, 分子绕 $z$ 轴的旋转和电磁波没有耦合作用。但 $V_e(\vec{r})$ 曲线表明, 水分子的任何旋转均会联系到相应的旋转电场。可以预期, 水对射频电磁波的强烈吸收与此有关。

公式(4)其实就是泊松方程的精确解。因此在研究凝聚物质的介电行为时不一定要对波函数作具体的量子力学计算, 而可以直接利用泊松方程获得某些关于 $\rho$ 的知识。这种方法在晶格动力学中已经得到应用<sup>[3]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] Aung S et al., *Chem. Phys.*, 49 (1968), 2071
- [2] Böttcher C J F et al., *Theory of Electric Polarization*, Vol. I, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1984
- [3] Böttger, H., *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Weinheim 1983

## The Point Dipole Approximation for the Interaction between Molecules

Li Jingde\* Lu Xialian Jia Rongyi

### Abstract

Using the wave function of LCAO MO the potential  $V_e(r)$  of electric field of a water molecule is given, which is differ very much from the potential  $V_d(r)$  of a point dipole. The dipole-dipole interaction for molecules is a very poor approximation. The lyophilic or lyophobic property of substances near the positive or negative end of the electrostatic order is explained.

**Keywords** dipole-dipole interaction, water molecule, electric dipole, molecular orbit

\*Department of Physics