

块定域波函数方法及其应用

莫亦荣* 林梦海 吴玮 张乾二

(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 提出了块定域波函数方法以定量分析分子内的电子定域现象或分子间的电荷传递效应. 对于一个假想的严格定域分子, 我们通过将全部的电子和基轨道配分成几个子空间来构造其相应的波函数. 其中每一个分子轨道只对某一个子空间展开, 各子空间内的分子轨道相互正交, 但不同子空间内的分子轨道间是非正交的. Hartree-Fock波函数和块定域波函数之间的能量之差即为分子内的电子定域能或分子间的电荷传递能. 我们应用块定域波函数方法讨论了丁二烯分子中的旋转势垒.

关键词 电子离域, 块定域波函数方法, 丁二烯, 共轭, 超共轭

The Block-Localized Wavefunction Method and Its Application

MO Yi-Rong* LIN Meng-Hai WU Wei ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, The State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The block-localized wavefunction (BLW) method, which can turn off the electron delocalization in molecules, is introduced. To construct the wave function for a strictly localized structure (or a diabatic state), all electrons and primitive orbitals are partitioned into several subspaces, and each molecular orbital is expanded in only one subspace. While the molecular orbitals belonging to the same subspace are imposed to be orthogonal, those belonging to different subspaces are free to overlap. Similar to Hartree-Fock wave function, BLW is also expressed with a Slater determinant. The energy difference between HF wave function and BLW is the stabilization energy due to the intramolecular electron delocalization or the intermolecular charge-transfer effect. In this paper, the applicability of the BLW method is demonstrated by analyzing the rotational barrier in butadiene.

Keywords electron delocalization, block-localized wavefunction, butadiene, conjugation, hyperconjugation

按照 Pauling 的共振论, 一个 π 共轭体系可用一组共振结构来描述, 而共振能则是真实分子基态能量与最稳定的共振结构能量之差. 虽然近年来价键理论已能在从头算水平上定量阐述共振论并得到分子内电子离域的具体信息^[1-3], 但由于单电子函数的非正交性所导致的计算上的困难^[4], 从头算价键方法还只能应用于较小的体系. 另一方面, 由于分子

轨道的离域性, 目前基于 Slater 行列式基础之上的分子轨道从头算程序尚难以直接研究分子内的电子离域效应. 鉴于共振概念在化学理论上的重要性, 人们设计了一些等键反应或等同反应来衡量和比较不同分子内的电子离域能^[5]. Kollmar 等^[6,7] 则采用乙烯分子的 π 轨道来替换共轭体系 (如苯) 分子中的离域 π 分子轨道以得到定域分子 (如环己三烯) 的波函

* E-mail: limh@xmu.edu.cn

收稿日期: 1999-04-12, 定稿日期: 1999-08-02, 国家自然科学基金(29898166, 29803006)及高等学校博士点专项科研基金资助项目 (Received April 12, 1999. Accepted August 2, 1999)

数及其能量.而实验上则一般用氢化热的变化来估算分子内的电子离域能.前文我们提出了轨道去除方法^[8],它能在从头算水平上定量研究正碳离子及硼烷化合物中电子共轭或超共轭效应.本文我们提出了一个更一般的方法,即块定域波函数(Block-Localized Wavefunction,简称BLW)方法^[9],并应用该方法具体讨论了化学上有争议的丁二烯分子中的旋转势垒问题.后者涉及平面构型中的共轭效应和垂直构型中的超共轭效应.

1 块定域波函数(BLW)方法

分子内的电子离域可认为是分子内某一个片段的占据分子轨道上的电子流向另一片段的空分子轨道,而分子间的电荷传递则相应地可看作是一个分子上的占据分子轨道与另一分子上的空分子轨道之间的作用.将正则分子轨道按一定标准进行酉变换后得到的定域轨道并不是严格定域的,它们仍带有所谓的正交尾翼和离域尾翼,两者难以区分,但只有离域尾翼才反映电子离域或电荷传递对体系的稳定作用.当体系波函数用Slater行列式表达时,正交尾翼并不影响体系的能量.为此我们可以考虑从一开始就同时去除正交尾翼和离域尾翼,将每个分子轨道严格定域,即使它们只对基函数全集的一部分展开并引入价键理论中的单电子轨道非正交性.

设含有 N 个电子体系的基函数集合共有 m 个基函数,它们被配分成 k 个子空间,第 i 个子空间由 $\{\chi_{i\mu}, \mu=1, 2, \dots, m_i\}$ 组成,并被 n_i 个电子占据着(我们暂考虑 n_i 是偶数的情况).第 i 个子空间上的分子轨道仅对 m_i 个基函数展开,即

$$\varphi_{ij} = \sum_{\mu=1}^{m_i} C_{i\mu} \chi_{i\mu} \quad (i \in [1, k], j \in [1, m_i]) \quad (1)$$

与一般的分子轨道方法类似,我们用Slater行列式来定义块定域波函数

$$\begin{aligned} \Psi^{Loc} &= \hat{A}(\varphi_{11}^2 \varphi_{12}^2 \cdots \varphi_{1n_1}^2 \varphi_{21}^2 \cdots \varphi_{2n_2}^2 \cdots \varphi_{k1}^2 \cdots \varphi_{kn_k}^2) \\ &= \hat{A}(\Phi_1 \Phi_2 \cdots \Phi_k) \end{aligned} \quad (2)$$

其中同一子空间内的分子轨道相互正交,即

$$\langle \varphi_{ij} | \varphi_{iq} \rangle = \delta_{jq} \quad (3)$$

而不同子空间内的分子轨道不作正交限制.显然,在得到优化的块定域分子轨道后,我们可再按定域标准进行酉变换来得到正交的定域轨道,这些轨道将只带有正交尾翼而完全去除了离域尾翼.

设从基函数全集至所有占据的块定域分子轨道的变换矩阵为 T ,则块定域波函数(2)的能量可表达

成

$$E^{Loc} = \text{tr}[D * h] + \text{tr}[D * F(D)] \quad (4)$$

其中 h 和 F 分别为Hamilton矩阵和Fock矩阵,而密度矩阵 D 为

$$D = T(T^+ST)^{-1}T^+ \quad (5)$$

其中 S 是基函数的重叠矩阵.现在的问题是如何优化得到块定域波函数(2)以使能量(4)最低.由于轨道之间的非正交性,难以得到类似于Hartree-Fock-Roothaan方程那样的简单解,我们暂考虑用Jacobi变换来优化块定域波函数.操作过程简述如下.

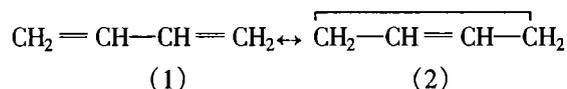
首先产生一组满足条件(3)的初始猜测 $\{\varphi_{ij}^0\}$,它可来自对分子碎片进行计算所得的分子轨道,或直接就是删除了尾翼的定域分子轨道.由于最终的优化块定域分子轨道只是将初始猜测中对应于各子空间的轨道分别进行酉变换,即空轨道 $\{\varphi_{ij}^0, j = n_i/2 + 1, \dots, m_i\}$ 与占据轨道 $\{\varphi_{ip}^0, p = 1, \dots, n_i/2\}$ 之间的混合,因此我们每一步可考虑一个占据轨道 φ_{ip}^0 与一个空轨道 φ_{ij}^0 之间的Jacobi变换

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varphi}_{ij} \\ \varphi_{ip} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_{ip} & \sin\theta_{ip} \\ -\sin\theta_{ip} & \cos\theta_{ip} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{ij}^0 \\ \varphi_{ip}^0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

上述变换只是一个对最优化转动角 θ_{ip} 的一维搜索过程.通过依此对每一个占据轨道与其所在子空间的空轨道进行变换,最后可得到满足收敛条件的优化块定域波函数及其能量.下面我们以丁二烯为例说明块定域波函数方法的应用.其中原始基函数积分取自Gaussian 94程序^[10].

2 BLW方法对丁二烯的应用

在平面丁二烯中存在着弱的共轭效应,其作用可用以下两个共价型共振结构(其它的离子型共振结构贡献很小)来描述:



显然共振结构(2)的能量较(1)高很多.一般认为^[11],主要是 π 电子的共轭作用[即共振结构(2)的贡献]导致丁二烯中间碳-碳键长的缩短(实验值为0.1463nm)^[12].但Dewar等认为键长的缩短源于碳原子杂化态的改变^[13].有趣的是,量化计算发现^[14],当丁二烯平面构型转变为垂直构型时,中间碳-碳键长只伸长了0.002nm.因为在垂直构型中共轭作用已不复存在,Daudey等^[7]认为超共轭效应

在其中起了主导作用.同时他们通过将乙烯分子上的 π 分子轨道取代丁二烯上的两个 π 离域分子轨道来估算平面构型中的共轭能和垂直构型中的超共轭能.结果表明共轭能和超共轭能分别为 -43.51 和 -37.24kJ/mol .在 Daudey 等^[7]的计算中,未考虑 π 电子被定域之后分子轨道的驰豫作用,故离域能结果会有所偏高.

我们采用 $6-31G^*$ 基组对丁二烯的平面构型和垂直构型分别进行了 HF 和 BLW 计算.在 BLW 计算中,我们将四个 π 电子两两严格定域在两端两个碳-碳键上.换句话说,其结果对应于最稳定的共振结构(1).离域分子的几何结构用 HF 方法优化.由于电子离域主要影响碳-碳键长,所以对定域分子我们用 BLW 方法只优化了其中的碳-碳键长.计算结果见表 1.

表 1 离域及定域丁二烯分子的几何结构和总能量($6-31G^*$ 基组)

	平面构型		垂直构型	
	离域	定域	离域	定域
R_{C-C}/nm	0.1323	0.1316	0.1319	0.1316
R_{C-C}/nm	0.1468	0.1512	0.1489	0.1530
总能量/a. u.	-154.91965	-154.90494	-154.91034	-154.89734

HF 方法优化得到的几何结构与先前的计算或实验结果一致.由于在同等的 HF/ $6-31G^*$ 级别上乙烯和乙烷(交叉构型)的碳-碳键长分别是 0.1317nm 和 0.1527nm ,因此我们可从表 1 看到,平面丁二烯分子上的 π 电子共轭使双键略有伸长,而中间的键则明显缩短.随着一个乙烯基绕中间碳-碳键旋转 90° , π 共轭作用消失而代之以超共轭作用.超共轭效应似比共轭效应略弱一些,故双键键长有所缩短,而中间的键则伸长 0.0021nm .旋转势垒为 24.27kJ/mol .我们将这一旋转势垒按下列表序逐步分解:(1)将平面丁二烯分子中共轭作用湮灭,这时稳定的离域结构 a 变成稳定的定域结构 b,能量变化 ΔE_1 为平面丁二烯分子中的理论共振能的负值;(2)旋转一个乙烯基使结构 b 演化成稳定的垂直定域结构 c,这时能量变化 ΔE_2 纯由空间效应,即键键之间的非键排斥力决定;(3)使电子相互渗透离域,这时结构 c 将松弛成为稳定的垂直离域结构 d,而能量变化 ΔE_3 即为理论超共轭能.这样,我们就将丁二烯分子的旋转势垒分解成了三项.图 1 直观显示了以上的分解步骤,并给出了各项能值.

从表 1 可以看到,在平面定域丁二烯分子中,双键键长是 0.1316nm ,几乎等同于乙烯中的碳-碳双键键长,而中间的键长为 0.1512nm ,代表了一个纯

$C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 单键键长.这个数值接近我们以前用价键

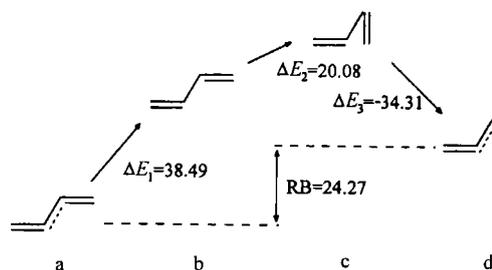
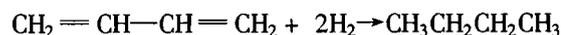


图 1 丁二烯分子旋转势垒分解示意图
(能量单位: kJ/mol)

方法优化得到的键长 0.1508nm ^[3],但在以前的价键计算中, σ 分子轨道被冻结.从以上数据,我们可判断使中间碳-碳键长缩短的主要原因确实是 π 电子的共轭效应.而平面丁二烯分子中的理论共振能($-\Delta E_1$)是 -38.49kJ/mol ,远小于丙烯基正负离子中的共振能(均约为 -188.3kJ/mol)^[9].实验上我们常用丁二烯和乙烯分子的氢化热来估计丁二烯分子中的 π 共轭效应:



$$\Delta H_1 = -238.91 \text{ kJ/mol}$$

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 \quad \Delta H_2 = -137.24 \text{ kJ/mol}$
其中丁二烯的氢化热比两个乙烯分子的氢化热少了 -35.56kJ/mol ,此值即为丁二烯的实验共振能.我们的理论计算与实验值颇为一致.

从平面定域结构 b 转至垂直定域结构 c,两个乙烯基之间的非键排斥作用增强,使体系能量上升了 20.08kJ/mol ,与此同时,中间的碳-碳键长亦增至 0.153nm ,几乎等同于乙烷(交叉构型)的碳-碳键长,而双键键长保持不变.从中间键长的变化我们认为,键长更重要的依赖于原子间的吸引或排斥作用,而原子本身的杂化模式对键长的影响并不大.在 HF/ $6-31G^*$ 级别上对乙烷的交叉和重叠构型的计算显示,从交叉构型到重叠构型,体系能量上升 12.55kJ/mol ,但碳-碳键长亦从 0.1527nm 增至 0.1541nm .在丁二烯的垂直构型中,超共轭效应相当显著,在使中间键长缩短 0.0041nm 的同时,也使体系能量下降了 -34.31kJ/mol .平面构型中的共轭效应与垂直构型中的超共轭效应强度还是相当的.

Weinhold 等^[15]提出的自然键轨道(NBO)方法已并入 Gaussian 94 程序,它通过对成键和反键自然键轨道之间的 Fock 矩阵元的删除(即定义为零)或在某些情况下更直接地通过对反键自然键轨道的删除来计算分子内电子离域能.以丁二烯分子的平面构型为例,其 π 电子共轭能可通过对两个成键和反键

双中心 π 轨道 Fock 矩阵元的删除(选项 1)或通过两个反键 π 轨道的删除(选项 2)来得到. 前文^[8]我们曾提到 NBO 方法由于无法对参考态(即 Lewis 结构)进行电子松弛, 所以会大大高估电子离域能. 为更客观地体现 BLW 方法与 NBO 方法之间的差别, 表 2 分别列出了采用 BLW 方法和 NBO 方法计算得到的丁二烯分子中的垂直电子离域能, 其中几何构型为 HF/6-31G* 优化结果.

表 2 BLW 与 NBO 对丁二烯分子中电子离域能的计算结果比较(kJ/mol)¹⁾

	BLW	NBO(选项 1)	NBO(选项 2)
平面构型	-42.68	-97.91	-91.2
垂直构型	-34.31	-85.35	

1) 采用 6-31G* 基组, 几何结构在 HF/6-31G* 级别上优化得到.

从表 2 可明显看出, NBO 方法对分子内电子离域能的估算偏大, 比我们的 BLW 计算结果高一倍以上.

3 讨论

块定域波函数方法的要点是将分子(或超分子)内电子和基轨道配分成几个子空间来构造定域波函数, 其中每一个分子轨道只对某一个子空间展开, 各子空间内的分子轨道相互正交, 但不同子空间内的分子轨道间是非正交的. 这一方法亦可用以研究分子间的电荷传递. 将块定域分子轨道正交化, 只会引入正交尾翼而不会引入离域尾翼, 前者对能量没有贡献. 理论上, 这种电子和轨道的配分方案在一种理想状态即基组完备(或所有基函数的中心在同一点上)时是无效的. 但是我们的计算表明^[9], 在目前使用的基组(从 STO-3G 至 6-311++G**)范围内, 块定域波函数方法的计算结果相当稳定而一致. 而在基组完备的情况下, 我们可考虑采用 NBO 方法中的一些思想, 即先产生预自然原子轨道, 再对预自然原子轨道进行配分. 在块定域分子轨道基础之上,

考虑一些激发组态, 可使我们进一步在电子相关级别上研究分子内的电子离域和分子间的电荷传递现象. 另外, 前文^[8]我们提出的轨道去除方法, 实际上等同于把基函数配分成两个子空间, 其中一个子空间不被电子占据. 所以, 轨道去除方法是本文提出的块定域波函数方法的特例.

致谢 第一作者莫亦荣感谢德国洪堡基金会的资助和德国 Bonn 大学 Peyerimhoff 教授的支持.

References

- 1 Y. Mo, W. Wu, Q. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 10048.
- 2 Y. Mo, Z. Lin, W. Wu, Q. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 6449.
- 3 Y. Mo, Z. Lin, W. Wu, Q. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11569.
- 4 W. Wu, A. Wu, Y. Mo, M. Lin, Q. Zhang, *Int. J. Quant. Chem.*, **1998**, *67*, 287.
- 5 D. B. Chesnut, K. M. Davis, *J. Comput. Chem.*, **1997**, *18*, 584.
- 6 H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4832.
- 7 J. P. Daudey, G. Trinquier, J. C. Barthelat, J. P. Malrieu, *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 3399.
- 8 MO Yi-Rong, LIN Meng-Hai, WU Wei, ZHANG Qian-Er, P. V. R. Schleyer, *Sci. China, Ser. B*, **1999**, *29*, 148 (in Chinese).
- 9 Y. Mo, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, accepted.
- 10 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Gioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Revision B. 3, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- 11 Z. X. Chen, "Theory of Organic Molecular Orbitals", Shandong Science & Technology Press, Jinan, **1991** (in Chinese).
- 12 C. A. Coulson, *Proc. Royal Soc. London, Ser. A*, **1939**, *169*, 413.
- 13 M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, *Tetrahedron*, **1959**, *5*, 166.
- 14 S. Skaarup, J. E. Borggs, P. N. Skancke, *Tetrahedron*, **1976**, *32*, 1179.
- 15 A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899.

(Ed. PAN Bing-Feng)

(DONG Hua-Zhen)