

密度泛函理论下的分子电负性*

——VI. 原子-键电负性均衡模型

王长生^① 杨忠志^{②**} 唐敖庆^②

(^①辽宁师范大学化学系, 大连 116029; ^②吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

摘要 以密度泛函理论和电负性均衡原理为基础, 将体系的单电子密度分割为原子的单电子密度和键的单电子密度, 得到了分子总能量、分子中原子以及键的有效电负性的表达式. 基于这些表达式, 提出了直接计算体系的总能量和体系中电荷分布的新方法. 此模型比其他电负性均衡方法更合理. 对大量分子的总能量和电荷分布所进行的计算结果表明所提出的原子-键电负性均衡模型是可行的, 可以应用于确定各类生物和有机大分子的总能量和电荷分布, 给出较 EEM 和 MEEM 模型更近于从头计算的结果.

关键词 密度泛函理论 电负性均衡 单电子密度 体系总能量 电荷分布

近年来, 应用密度泛函理论探求电负性和硬度与体系中电荷分布之间的关系, 成为令人关注的课题^[1-8]. 自 Pauling 提出用电负性来描述分子中原子吸引电子的能力以来^[9], 电负性的概念已为科学家们在讨论化学和物理问题时广泛应用, 也曾提出了多种不同的电负性标度^[9,10], 但多年来一直缺乏严格的定义. 密度泛函理论^[11]对许多重要的化学概念, 如电负性、硬度、软度等给出了严格的定义, 成为电负性均衡原理的基础. Parr 等人^[12]证明了电负性等价于体系化学势的负值. Politzer 和 Weinstein^[13]随后证明了类似于宏观热力学, 对基态分子体系, 体系中各处的电负性(化学势)都相等. 从而给电负性以精确的定义和物理解释, 同时也使 Sanderson 的电负性均衡原理^[14]有了深刻的理论基础.

准确快速地确定分子中的电荷分布和分子总能量, 在当今对生物大分子进行动力学计算机模拟中, 具有重要意义. 在密度泛函理论基础上, 已提出了多种方法用于确定体系中的电荷分布. Mortier 等人^[1]给电负性均衡原理以具体的表示. 基于这些表示而提出的电负性均衡方法(EEM)可用于预测体系中原子电荷分布和其他一些重要性质. 最近, Baekelandt 等人^[2]用电负性均衡方法研究了体系的反应性能. Ghosh^[4]提出的半经验电负性均衡方法, 假设分子中每个键的键电荷 $\Delta N_{AB} = 1$, 且用于处理双原子分子的键的解离能. Cioslowski 等人^[6]提出电荷限制的计算方法用于分析键形成过程中的电子流动和电负性均衡, 并用于双原子分子.

1997-07-31 收稿, 1997-11-03 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:29573106)

** 联系人

另外还有 Proft 等人^[7]提出了非经验电负性均衡方法.

总体说来,在这些方法中, Mortier^[1]的电负性均衡方法(EEM)由于其表述简洁且可用于大分子体系而引人注目,该方法将体系的单电子密度作原子分割,具有较为简洁的优点,但没有考虑分子中化学键电荷的存在. Ghosh^[4]的半经验电负性均衡方法考虑了化学键电荷,但键电荷取值假设太简单,且只能处理双原子分子.

本文同时考虑了分子中的原子电荷和键电荷的作用,给出了该模型下分子总能量和分子中原子及化学键有效电负性的精密公式,这些公式为发展一个系统的精密电负性均衡方法及应用奠定了基础.

1 原子-键电负性均衡模型(ABEEM)

考虑一个具有单电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的基态分子体系,密度泛函理论^[11]下分子的总能量可表示为

$$E_{\text{mol}} = E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \cdot v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

式中 $F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}}$, $T[\rho]$ 为动能泛函, $V_{\text{ee}}[\rho]$ 为包括经典库仑作用、交换作用和相关效应的电子-电子相互作用能的泛函, V_{nn} 是核-核相互作用能, $v(\mathbf{r})$ 是原子核提供的外势. 泛函 $F[\rho]$ 仅依赖于体系的单电子密度 ρ , 而与外势 $v(\mathbf{r})$ 无关. 在原子-键电负性均衡模型中,我们将分子的单电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 按(2)式分割,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_a(\mathbf{r}) + \sum_{a-b} \rho_{a-b}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

其中 $\rho_a(\mathbf{r})$ 是分子中 a 原子区域的单电子密度, $\rho_{a-b}(\mathbf{r})$ 是 $a-b$ 键区域的单电子密度. 按上述分割,可表示分子总能量 E_{mol} 如下:

$$E_{\text{mol}} = E[q] = G_a^*[q] + G_{a-b}^*[q] + \sum_a \frac{1}{2} q_a \cdot v_a + \sum_{a-b} \frac{1}{2} q_{a-b} \cdot v_{a-b}, \quad (3)$$

其中 $q_a = Z_a - \int \Omega_a \rho_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$; $q_{a-b} = - \int \Omega_{a-b} \rho_{a-b}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ 为原子-键电负性均衡模型的原子电荷和键电荷; Z_a 为原子 a 的原子序数. 这里 v_a 和 v_{a-b} 不同于(1)式中的 $v(\mathbf{r})$, (3)式中 v_a 为除原子电荷 q_a 外其他所有原子电荷 q_b 和其他所有键电荷 q_{a-b} 在空间 q_a 处产生的作用势, v_{a-b} 为除键电荷 q_{a-b} 外其他所有原子电荷 q_b 和其他所有键电荷 q_{g-h} 在空间 q_{a-b} 处产生的作用势,我们称 v_a 和 v_{a-b} 为原子-键电负性均衡模型中的原子电荷 q_a 和键电荷 q_{a-b} 所受外势; (3)式中 $G_a^*[q]$ 和 $G_{a-b}^*[q]$ 为

$$G_a^*[q] = \sum_a \left\{ E_a^* + \left(\frac{\partial E}{\partial q_a} \right) q_a + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_a^2} \right) q_a^2 \right\} = \sum_a [E_a^* + \chi_a^* q_a + \eta_a^* q_a^2], \quad (4)$$

$$G_{a-b}^*[q] = \sum_{a-b} \left\{ E_{a-b}^* + \left(\frac{\partial E}{\partial q_{a-b}} \right) q_{a-b} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_{a-b}^2} \right) q_{a-b}^2 \right\} = \sum_{a-b} [E_{a-b}^* + \chi_{a-b}^* q_{a-b} + \eta_{a-b}^* q_{a-b}^2]. \quad (5)$$

所以分子总能量表示为

$$E_{\text{mol}} = \sum_a \left[E_a^* + \chi_a^* q_a + \eta_a^* q_a^2 + \frac{1}{2} q_a \cdot v_a \right] + \sum_{a-b} \left[E_{a-b}^* + \chi_{a-b}^* q_{a-b} + \eta_{a-b}^* q_{a-b}^2 + \frac{1}{2} q_{a-b} \cdot v_{a-b} \right], \quad (6)$$

其中 $\chi_a^* = \left(\frac{\partial E}{\partial q_a} \right)$ 和 $\eta_a^* = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_a^2} \right)$ 称为原子 a 的价态电负性和价态硬度, 这里和以后偏微商指保持所有其他自变量不变; $\chi_{a-b}^* = \left(\frac{\partial E}{\partial q_{a-b}} \right)$ 和 $\eta_{a-b}^* = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_{a-b}^2} \right)$ 称为键 a—b 的价态电负性和价态硬度; E_a^* 和 E_{a-b}^* 称为原子 a 和键 a—b 的价态能量, 即所有 q_a 和 q_{a-b} 都为零且保持基态分子几何结构状态(始态)时的能量, 显然 $E_{a-b}^* = 0$. 考虑到一个与 a 原子相距较小的电荷, 其对 a 原子的作用势应大不同于静电势, 所以我们将 v_a 和 v_{a-b} 表示成

$$v_a = k \left[\sum_{b(\neq a)} \frac{q_b}{R_{a,b}} + \sum_{g-h(\neq a-b)} \frac{q_{g-h}}{R_{a,g-h}} \right] + C_a \sum_{a-b} q_{a-b}, \quad (7)$$

$$v_{a-b} = k \left[\sum_{g-h(\neq a-b)} \frac{q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}} + \sum_{g(\neq a,b)} \frac{q_g}{R_{a-b,g}} \right] + \sum_{i(a,b)} C_{a-b,i} q_i, \quad (8)$$

$R_{a,b}$, $R_{a,g-h}$ 和 $R_{a-b,g-h}$ 分别为 a 原子和 b 原子间距, a 原子和 g—h 键电荷间距, a—b 键电荷和 g—h 键电荷间距, k 和 C 是校正因子.

应用电负性的定义^[1,8,13]

$$\chi_i = (\partial E / \partial q_i)_{q_j, \dots, R_{i,j}, \dots},$$

我们得到分子中原子 a 和化学键 a—b 的有效电负性 χ_a 和 χ_{a-b} 的表达式如下:

$$\chi_a = \chi_a^* + 2\eta_a^* q_a + C_a \sum_{a-b} q_{a-b} + k \left(\sum_{b(\neq a)} \frac{q_b}{R_{a,b}} + \sum_{g-h(\neq a-b)} \frac{q_{g-h}}{R_{a,g-h}} \right), \quad (9)$$

$$\chi_{a-b} = \chi_{a-b}^* + 2\eta_{a-b}^* q_{a-b} + \sum_i C_{a-b,i} q_i + k \left(\sum_{g(\neq a,b)} \frac{q_g}{R_{a-b,g}} + \sum_{g-h(\neq a-b)} \frac{q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}} \right). \quad (10)$$

电负性均衡原理指出分子中各区域有效电负性相等且等于分子电负性 $\bar{\chi}$, 即

$$\chi_a = \chi_b = \dots = \chi_{a-b} = \chi_{g-h} = \dots = \bar{\chi}, \quad (11)$$

所以对一个含有 n 个原子和 m 个化学键的分子, (11) 式给出 n + m 个方程, 加上分子总电荷的束缚条件,

$$\sum_a q_a + \sum_{a-b} q_{a-b} = \text{常数}, \quad (12)$$

可得 n + m + 1 个方程, 若价态参数 χ^* , η^* , C 等为已知, 则可求得分子中 n + m + 1 个未知数: n 个原子电荷 q_a , m 个键电荷 q_{a-b} 和分子电负性 $\bar{\chi}$.

在求得电荷分布后, 若已知各类原子的 E_a^* , 利用(6)式则可容易地求得体系总能量 E_{mol} .

2 应用

2.1 参数的确定

在上述理论基础上, 对二百多个含 H, C, N, O, F 原子的各类有机分子的电荷分布进行 HF/STO-3G 从头计算, 得到 Mulliken 重叠布居. (使用 STO-3G 基组的原因在于 Mulliken 重叠布居数值强烈依赖于基组的选取, 通常认为 STO-3G 给出的电荷分布较合适^[15]). 然后对(9)式和(10)式中的键电荷 q_{a-b} 和原子电荷 q_a 作如下分配: 取键电荷 q_{a-b} 等于原子 a, b 间 Mulliken 重叠布居乘以因子 ζ , 其他(1 - ζ)部分等分到相邻原子 a 和 b 上. 对因子 ζ 在 0~1

间进行优选,对因子 k 在 0.5~1 间进行优选,经优选确定 $\zeta=0.15$, $k=0.57$, 分子电负性 $\bar{\chi}$ 取 Pauling 原子电负性的调和平均^[8]. 利用最小二乘法拟合参数 χ^* , $2\eta^*$ 和 C , 结果列于表 1.

表 1 原子参数和键参数^{a)}

	χ^*	$2\eta^*$	C	D	E^* (ABEEM)	E^* (EEM)	E^* (MEEM)
H—	1.770 2	5.789 4	0.602 2		-14.237 048 77	-15.556 01	-11.736 210 1
C—	2.306 7	3.529	2.545 8		-1 018.609 721	-1 018.684 33	-1 033.480 554
N—	2.619 8	4.517 5	1.534 1		-1 463.272 33	-1 492.053 22	-1 473.597 962
O—	3.291 5	4.344 4	4.991 3		-2 009.022 525	-2 007.410 03	-2 015.687 915
F—	4.005 5	4.931 2	16.95 24		-2 667.218 334		-2 671.126 283
C=	2.171 8	3.300 3	1.935 3		-1 017.791 938		-1 027.000 205
N=	2.778 4	3.691 4	2.308 4		-1 461.499 772		-1 466.842 271
O=	3.166 1	3.519 5	5.677 9		-2 008.499 055		-2 010.982 286
C—H	8.742 5	57.852 2	3.192 6	2.011 1			
N—H	4.007	12.829	0.518	2.05			
O—H	4.236	21.867	2.831	3.418			
C—C	3.747	12.771 9	2.195 7	2.195 7			
C—N	3.433 3	9.728 4	2.432 7	2.432 7			
C—O	3.174	8.862	2.35	2.35			
C—F	5.21	43.182 6	3.169 3	3.169 3			
C=C	2.933 7	3.944 9	2.286 1	2.286 1			
C=N	3.444 3	6.734 1	2.517	2.517			
C=O	3.066 4	5.441	2.331 1	2.331 1			

a)对 C—H 键,表中 C 表示 $C_{C-H,H}$, D 表示 $C_{C-H,C}$;对 N—H 和 O—H 键类似,对表中的其他键 $a-b$,使用了假设条件 $C_{a-b,a} = C_{a-b,b}$. χ^* 的单位是 Pauling 单位, $2\eta^*$, C 和 D 的单位是 Pauling/electron, E^* 的单位是 eV

将(6)式改写为:

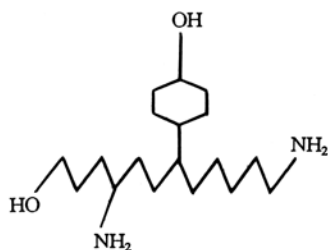
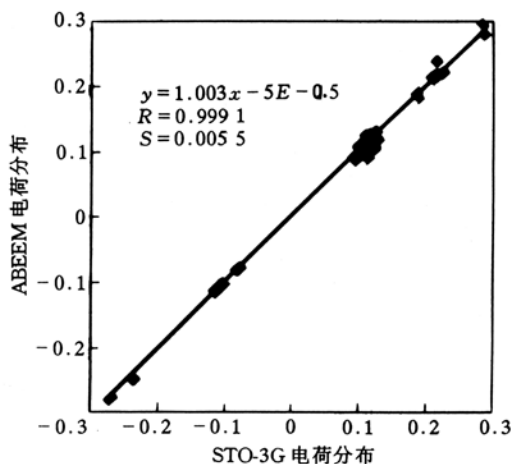
$$\sum_a E_a^* = E_{\text{mol}} - C, \quad (13)$$

C 代表(6)式中所有与电荷有关的项,对 C—, H—, O—, N—, F—, C=, N=, O= 各类原子,我们选取了百余个含 C—, H—, O—, N—, F—, C=, N=, O= 各类原子的分子,进行 HF/STO-3G 从头计算得到分子总能量 E_{mol} 和电荷分布 q_a 和 q_{a-b} ,利用最小二乘法得到了参数 E_a^* 的值,结果亦列于表 1. 有了这些参数,我们就可以快速地计算有机大分子的电荷分布和总能量.

表 1 同时给出了电负性均衡方法(EEM)和修正的电负性均衡方法(MEEM)的参数 E_a^* 的值^[2,8]. 可以看出我们的原子-键电负性均衡模型给出的参数 E_a^* 的值与 EEM 和 MEEM 很接近,原因在于原子-键电负性均衡模型的始态与 EEM 和 MEEM 的始态是相同的.

2.2 计算有机大分子的电荷分布

本文直接利用表 1 中参数和分子几何构型,求解联立方程(11)和(12),计算了多个有机大分子中的电荷分布和分子电负性,都得到满意结果. 这里仅以分子 $C_{18}N_2O_2H_{38}$ 为例: $C_{18}N_2O_2H_{38}$ (结构式示于图 1)的平均电负性为 2.346 4,本方案计算为 2.342 5. 本方案电荷分布计算结果和 STO-3G 的计算结果比较示于图 2,图 2 中同时给出两种电荷分布间的回归方程为 $y = 1.003x - 5 \times 10^{-5}$,相关系数为 $R = 0.999 1$,标准差为 $S = 0.005 5$. 这些结果表明本文提出的原子-键模型是合理的,可以应用于确定各类生物和有机大分子的电荷分布,进而讨论和处理有关物理化学问题,如预见大分子的 NMR 和 ESCA 化学位移.

图1 $C_{18}N_2O_2H_{38}$ 分子结构示意图图2 分子 $C_{18}N_2O_2H_{38}$ 中 STO-3G 电荷分布和 ABEEM 电荷分布相关图

2.3 计算有机大分子的总能量

文献[2,8]表明 EEM 和 MEEM 给出的分子总能量的计算结果相对 HF/STO-3G 的相对偏差约为千分之一。利用表 1 中的参数,对总共 157 个有机分子计算了总能量。结果表明,148 个分子总能量相对 HF/STO-3G 的相对偏差小于 0.02%,8 个分子的相对偏差在 0.02%~0.03%之间,而仅有甲烷分子的相对偏差较大,也仅为 0.040 08%。这些都说明原子-键电负性均衡模型是合理的,可以很好地重复对应从头计算的结果(图 3)。研究分析还表明(13)式中 C 的值与分子的总键能存在着很好的线性相关关系(图 4),有待于进一步研究和应用。

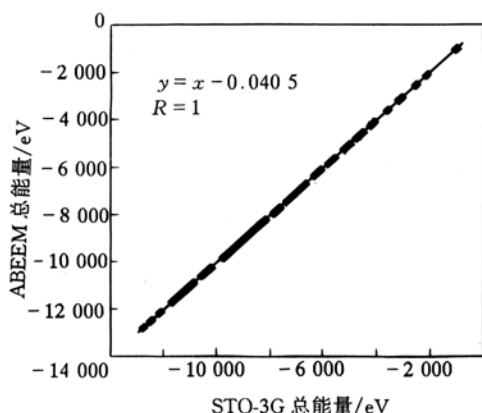
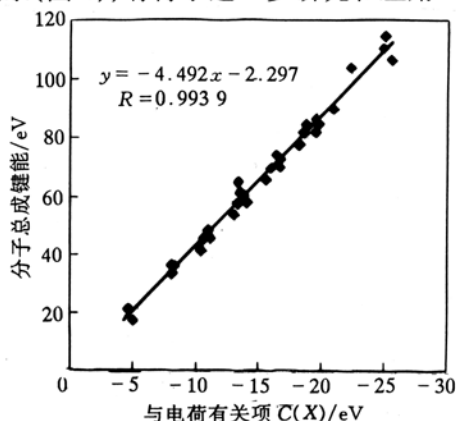


图3 ABEEM 分子总能量和 STO-3G 分子总能量相关图

图4 分子总成键能和与电荷有关项 $C(X)$ 相关图

3 结论

以密度泛函理论和电负性均衡原理为基础,同时考虑到分子体系中的原子电荷和键电荷,提出了分子总能量、分子中原子以及键有效电负性的表达式。基于这些表达式和电负性均衡原理,计算了许多生物和有机大分子的总能量和电荷分布。结果显示本文提出的原子-键模型

是合理的,可以应用于计算生物和有机大分子体系的总能量和电荷分布,进而讨论和处理有关物理化学问题.

参 考 文 献

- 1 Mortier W J, Ghosh S K, Shankar S. Electronegativity equalization method for the calculation of atomic charges in molecules. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 4 315
- 2 Baekelandt B G, Mortier W J, Lievens J L, et al. Probing the reactivity of different sites within a molecule or solid by direct computation of the atomic sensitivities via an extension of the electronegativity equalization method. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 6 730
- 3 York D M, Yang W. A chemical potential equalization method for molecular simulations. *J Chem Phys*, 1996, 104: 159
- 4 Ghosh S K. Electronegativity hardness and a semiempirical density functional theory of chemical binding. *Inter J Quan Chem*, 1994, 49: 239
- 5 Bergmann D, Hinze J. Electronegativity and molecular properties. *Angew Chem (Int Ed Engl)*, 1996, 35: 150
- 6 Cioslowski J, Stenfanov B B. Electron flow and electronegativity equalization in the process of bond formation. *J Chem Phys*, 1993, 99: 5 151
- 7 Proft F D, Langenaeker W, Geerlings P. A non-empirical electronegativity equalization scheme. Theory and applications using isolated atom properties. *J Mol Struct Theochem*, 1995, 339: 45
- 8 Yang Zhongzhi, Shen Erzhong. Direct calculation of atomic charges in a molecule via electronegativity equalization principle. *Science in China, Series B*, 1995, 38: 521
- 9 Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornal University Press, 1960
- 10 Sen K D, Jorgensen C K. *Electronegativity*. New York, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987, 66: 1~25, 125~143
- 11 Parr R G, Yang W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford Univ Press, 1989
- 12 Parr R G, Dongelly R A, Levy R A, et al. Electronegativity: density functional theory. *J Chem Phys*, 1978, 68: 3 801
- 13 Politzer P, Weinstein H. Some relations between electronic distribution and electronegativity. *J Chem Phys*, 1979, 71: 4 218
- 14 Sanderson R T. *Chemical Bonds and Bond Energy*. New York: Academic Press, 1976
- 15 Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis. *J Chem Phys*, 1985, 83: 734