中国科学 (B 辑)
第 30 卷 第 2 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 2000 年 4 月

# 密度泛函理论下的分子电负性*

## ——Ⅷ. ABEEM 方法中封闭体系的电荷极化模式

王长生 杨忠志**

(辽宁师范大学化学系, 大连 116029; 吉林大学理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

**摘要** 在密度泛函理论(DFT)和原子-键电负性均衡模型(ABEEM)基础上, 给出了建立 ABEEM 软度矩阵和封闭体系的电子布居正则模式(PNM)的方法. 该方法可用于计算和讨论分子体系内部的电荷极化过程. 计算结果表明, 考虑了孤对电子($lp$)后, 原子-键电负性均衡模型下的电子布居正则模式明确地指出了分子内各个部分电荷间的极化. 从 ABEEM 可以得到与所有化学键电荷极化有关的电子布居正则模式, 而这些与化学键电荷极化有关的电子布居正则模式中的最软模式可以正确地预测相应的从头计算结果, 但是, 方法更简单, 结果更明了.

**关键词** 原子-键电负性均衡模型(ABEEM) 封闭体系 软度矩阵 电子布居正则模式(PNM) 电荷极化

基于分子中存在各种化学键这个事实, 在已有的各种电负性均衡方法基础上[1~5], 我们提出了原子-键电负性均衡模型(ABEEM), 并成功地用于计算分子中的电荷分布和分子总能量[6,7]. 最近我们又发展了此模型使之包含有孤对电子[8]. 为了研究与分子间电荷转移和电荷极化有关的分子反应性问题, 本文在密度泛函理论(DFT)[9~11]和原子-键电负性均衡模型基础上给出了建立 ABEEM 软度矩阵和封闭体系的电子布居正则模式(PNM)的方法, 并举例说明了由此得到的电子布居正则模式在预测和分析封闭体系中存在的电荷极化过程方面的应用.

## 1 理论方法

考虑一个含有 $n$ 个原子, $m$ 个化学键和 $k$ 个孤对电子的基态分子体系, ABEEM 分子总能量表达式如下[9]:

$$
\begin{aligned}
E(\hat{q}) = & \sum_{a}\left[E_a^* + c_a^* q_a + h_a^* q_a^2\right] + \sum_{a-b}\left[E_{a-b}^* + c_{a-b}^* q_{a-b} + h_{a-b}^* q_{a-b}^2\right] \\
& + \sum_{lp}\left[E_{lp}^* + c_{lp}^* q_{lp} + h_{lp}^* q_{lp}^2\right] + \sum_{a-b}\sum_{i=a,b} C_{i,a-b} q_i q_{a-b} + \sum_{a}\sum_{lp'\in a} C_{a,lp'} q_a q_{lp'} \\
& + k\left[\frac{1}{2}\sum_{a}\sum_{b\neq a}\frac{q_a q_b}{R_{a,b}} + \frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h\neq a-b}\frac{q_{a-b} q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}} + \frac{1}{2}\sum_{lp}\sum_{lp'\neq lp}\frac{q_{lp} q_{lp'}}{R_{lp,lp'}}\right.
\end{aligned}
$$

1999-05-29 收稿, 1999-10-13 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29873021)

** 联系人

$$+\sum_{g-h}\sum_{a\neq g,h}\frac{q_a q_{g-h}}{R_{a,g-h}}+\sum_{a}\sum_{lp\notin a}\frac{q_a q_{lp}}{R_{a,lp}}+\sum_{lp}\sum_{a-b}\frac{q_{a-b}q_{lp}}{R_{a-b,lp}}\Bigg], \tag{1}$$

上式中 $a$, $a-b$ 和 $lp$ 分别表示 ABEEM 方法中的原子区域、化学键区域和孤对电子区域, $q_i$ 表示区域 $i$ 上的电荷, $R_{i,j}$ 表示区域 $i$ 上的电荷密度中心到区域 $j$ 上的电荷密度中心间的距离, $lp\in a$ (或 $lp\notin a$ )表示 $lp$ 是(或不是)原子 $a$ 上的孤对电子, $E^*, c^*, h^*, C$ 和 $k$ 是 ABEEM 参数[9].

根据密度泛函理论下的电负性定义[10~12]和(1)式, 容易得出分子中原子 $a$ 区域的有效电负性 $c_a$, 化学键 $a-b$ 区域的有效电负性 $c_{a-b}$ 和孤对电子 $lp$ 区域的有效电负性 $c_{lp}$ 分别为:

$$c_a=c_a^*+2h_a^*q_a+\sum_{a-b}C_{a,a-b}q_{a-b}+\sum_{lp\in a}C_{a,lp}q_{lp}+k\left(\sum_{b\neq a}\frac{q_b}{R_{a,b}}+\sum_{g-h\neq a-b}\frac{q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}}+\sum_{lp'\notin a}\frac{q_{lp'}}{R_{a,lp'}}\right), \tag{2}$$

$$c_{a-b}=c_{a-b}^*+2h_{a-b}^*q_{a-b}+\sum_{i=a,b}C_{i,a-b}q_i+k\left(\sum_{g\neq a,b}\frac{q_g}{R_{a-b,g}}+\sum_{g-h\neq a-b}\frac{q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}}+\sum_{lp}\frac{q_{lp}}{R_{a,lp}}\right), \tag{3}$$

$$c_{lp}=c_{lp}^*+2h_{lp}^*q_{lp}+\sum_{a\in lp}C_{a,lp}q_a+k\left(\sum_{g\notin lp}\frac{q_g}{R_{lp,g}}+\sum_{g-h}\frac{q_{g-h}}{R_{lp,g-h}}+\sum_{lp'\neq lp}\frac{q_{lp'}}{R_{lp',lp}}\right). \tag{4}$$

(2) ~ (4)式表明原子/化学键/孤对电子的有效电负性依赖于它们各自区域的电荷和周围其它区域电荷产生的势场.

对于一个分子总能量可表示为(1)式的分子体系, ABEEM 近似下由于分子中各区域集合电荷位移 $\mathrm{d}\hat{q}=(\mathrm{d}q_1,\cdots,\mathrm{d}q_{n+m+k})$ 而引起的二阶能量变化可表示为:

$$\begin{aligned}\Delta E(\hat{q})=&\sum_a\left[c_a\mathrm{d}q_a+h_a^*(\mathrm{d}q_a)^2\right]+\sum_{a-b}\left[c_{a-b}\mathrm{d}q_{a-b}+h_{a-b}^*(\mathrm{d}q_{a-b})^2\right]\\&+\sum_{lp}\left[c_{lp}\mathrm{d}q_{lp}+h_{lp}^*(\mathrm{d}q_{lp})^2\right]+\sum_{a-b}\sum_{i=a,b}C_{i,a-b}\mathrm{d}q_i\mathrm{d}q_{a-b}+\sum_a\sum_{lp\in a}C_{a,lp}\mathrm{d}q_a\mathrm{d}q_{lp}\\&+k\Bigg[\frac{1}{2}\sum_a\sum_{b\neq a}\frac{\mathrm{d}q_a\mathrm{d}q_b}{R_{a,b}}+\frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h\neq a-b}\frac{\mathrm{d}q_{a-b}\mathrm{d}q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}}+\frac{1}{2}\sum_{lp}\sum_{lp'\neq lp}\frac{\mathrm{d}q_{lp}\mathrm{d}q_{lp'}}{R_{lp,lp'}}\\&+\sum_{g-h}\sum_{a\neq g,h}\frac{\mathrm{d}q_a\mathrm{d}q_{g-h}}{R_{a,g-h}}+\sum_a\sum_{lp\notin a}\frac{\mathrm{d}q_a\mathrm{d}q_{lp}}{R_{a,lp}}+\sum_{lp}\sum_{a-b}\frac{\mathrm{d}q_{a-b}\mathrm{d}q_{lp}}{R_{a-b,lp}}\Bigg],\end{aligned} \tag{5}$$

上式中 $c_a, c_{a-b}$ 和 $c_{lp}$ 的值由(2) ~ (4)式确定. (5)式用矩阵表示为:

$$\Delta E(\hat{q})=\hat{c}^\circ\mathrm{d}\hat{q}^{\mathrm{T}}+\frac{1}{2}\mathrm{d}\hat{q}\hat{h}\mathrm{d}\hat{q}^{\mathrm{T}}, \tag{6}$$

其中行矩阵 $\hat{c}^\circ\equiv\partial E/\partial\hat{q}|_{\hat{q}^\circ}$ 是 ABEEM 方法中起始电荷为 $\hat{q}^\circ$ 时体系所有区域的有效电负性的集合; 行矩阵 $\mathrm{d}\hat{q}=\lfloor\mathrm{d}q_a,\cdots,\mathrm{d}q_{a-b},\cdots,\mathrm{d}q_{lp},\cdots\rfloor$ 包含了所有区域上的电荷位移; $(\mathrm{d}\hat{q})^{\mathrm{T}}$ 是 $\mathrm{d}\hat{q}$ 的转置矩阵. $\hat{h}$ 是 ABEEM 硬度矩阵. 对固定的核外势 $v(\boldsymbol{r})$, 矩阵 $\hat{c}^\circ$ 和 $\hat{h}$ 都可以由 ABEEM 计算 1).

1) 王长生, 杨忠志. 密度泛函理论下的分子电负性(Ⅶ) (待发表)

考虑在体系电子总数不变条件下分子外势的一个微小改变而引起的分子内部的电荷重排过程(电荷极化). 因为体系的电子总数 $N$ 为常数, 所以可以把 $n+m+k$ 个电荷写成: $\hat{q}=(q_1,\cdots,q_{n+m+k})=(\hat{q}',q_d)$, 其中 $q_d$ 可以是 ABEEM 近似下任意一个区域的电荷(任意一个原子电荷、键电荷或孤对电子电荷), $q_d$ 明确地依赖于其他区域上的电荷 $\hat{q}'$: $q_d=q_d(\hat{q}')$; 而 $\hat{q}'=(q_1,\cdots,q_{n+m+k-1})$ 是除了 $q_d$ 以外的 $n+m+k-1$ 个独立的其它电荷的集合. 封闭体系的能量可以表示成 $n+m+k-1$ 个独立电荷 $\hat{q}'$ 的函数: $E(q_1,\cdots,q_{n+m+k})_N=E[\hat{q}',q_d(\hat{q}')]=E^d(\hat{q}')$. 由体系的电子总数不变可以得出 $q_d$ 对 $\hat{q}'$ 的依赖关系:

$$\mathrm{d}q_d=-\sum_{i=1}^{n+m+k-1}\mathrm{d}q_i, \tag{7}$$

所以

$$(\partial q_d/\partial q_i)_N=-1,\qquad i\neq d. \tag{8}$$

因此, 封闭体系的电负性矩阵元 $c_i^d$ 和硬度矩阵元 $H_{i,j}^d$ 分别为:

$$c_i^d\equiv\left(\frac{\partial E}{\partial q_i}\right)_N=\left(\frac{\partial E}{\partial q_i}\right)+\left(\frac{\partial E}{\partial q_d}\right)\left(\frac{\partial q_d}{\partial q_i}\right)_N=c_i-c_d,\qquad i\neq d, \tag{9}$$

$$H_{i,j}^d\equiv\left(\frac{\partial c_i^d}{\partial q_j}\right)+\left(\frac{\partial c_i^d}{\partial q_d}\right)\left(\frac{\partial q_d}{\partial q_j}\right)_N=h_{i,j}-h_{d,j}-h_{i,d}+h_{d,d},\qquad i,j\neq d, \tag{10}$$

使用这些量, (6)式变为:

$$\Delta E^d(\hat{q}')=\hat{c}^d(\mathrm{d}\hat{q}')^{\mathrm{T}}+\frac{1}{2}\mathrm{d}\hat{q}'\hat{H}^d(\mathrm{d}\hat{q}')^{\mathrm{T}} \tag{11}$$

其中 $\hat{c}^d=(c_1^d,\cdots,c_{n+m+k-1}^d)$, $\hat{H}^d=\{H_{i,j}^d\}$. 应注意(11)式中矩阵 $\hat{H}^d$ 的维数是 $n+m+k-1$, 而(6)式中矩阵 $\hat{h}$ 的维数是 $n+m+k$. 由此得到与 $\hat{H}^d$ 相对应的软度矩阵 $\hat{S}^d$ 为:

$$\hat{S}^d\equiv\partial\hat{q}'/\partial\hat{c}^d=(\hat{H}^d)^{-1},\quad S_{i,j}^d=(\partial q_i/\partial c_j^d)_N \tag{12}$$

$\hat{S}^d$ 的维数是 $n+m+k-1$, 不含有与依赖原子 $d$ 有关的矩阵元.

所以封闭体系的包括所有原子、化学键和孤对电子的扩展软度矩阵 $\tilde{S}$ 的矩阵元是:

$$\begin{aligned}&\tilde{S}_{i,j}=\tilde{S}_{i,j}^d,\quad i,j\neq d,\\&\tilde{S}_{d,j}=\tilde{S}_{j,d}=-\sum_{g=1}^{n+m+k-1}S_{g,j}^d,\qquad j\neq d,\\&\tilde{S}_{d,d}=\sum_{j=1}^{n+m+k-1}\sum_{g=1}^{n+m+k-1}S_{g,j}^d,\end{aligned} \tag{13}$$

即矩阵 $\tilde{S}$ 中与依赖原子 $d$ 无关的矩阵块和矩阵 $\hat{S}^d$ 完全一样, 而与依赖原子 $d$ 有关的矩阵元可以从与依赖原子 $d$ 无关的软度矩阵元的简单封闭关系得到.

封闭体系的电子布居正则模式(PNM), 由扩展软度矩阵 $\tilde{S}$ 的本征值问题所定义[12]:

$$\tilde{O}^{\mathrm{T}}\tilde{S}\tilde{O}=\hat{b},\quad (b_{ij}=b_jd_{ij}),\quad \tilde{O}^{\mathrm{T}}\tilde{O}=\hat{1}, \tag{14}$$

其中变换矩阵 $\tilde{O}$ 是幺正矩阵, 矩阵 $\hat{b}$ 是由本征值 $b_i$ 构成的对角矩阵. 对于一个有 $n$ 个原子、$m$ 个化学键和 $k$ 个孤对电子的分子, 变换矩阵 $\tilde{O}=(\hat{O}_1^{\mathrm{T}},\cdots,\hat{O}_{n+m+k}^{\mathrm{T}})$ 的列决定了所有原子的集合电

荷位移:

$$\mathrm{d}\hat{u} = \mathrm{d}\hat{q}\tilde{O} \quad \text{或} \quad \mathrm{d}u_j = \sum_i \mathrm{d}q_i \tilde{O}_{ij} \ . \tag{15}$$

称 $\mathrm{d}u_j$ (或变换矩阵的第 $j$ 列)为第 $j$ 个电子布居正则模式, 由(15)式可知 $\mathrm{d}u_j$ 的性质由变换矩阵 $\tilde{O}$ 的第 $j$ 列决定. 封闭性条件要求变换矩阵的每一列都要满足:

$$\sum_{i=1}^{n+m+k} \tilde{O}_{ij} = 0 , \tag{16}$$

所以封闭体系的 PNM 描述的是纯粹的电荷极化过程. ABEEM 近似下的 PNM 明显包含了化学键电荷的极化, 化学键电荷的极化对应于化学键(共价键)强度的削弱或者加强. 在分子总电荷不变条件下(封闭体系), 对体系中各区域电荷相对于平衡电荷的一个位移, 由(11)和(14)式可得体系能量的改变为:

$$\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n+m+k} b_i^{-1}(\mathrm{d}u_i)^2 \ , \tag{17}$$

此式表明本征值 $b_i$ 大的 PNM 所描述的电荷极化过程容易发生. 显然对不同分子 $A$ 和 $B$ 间的发生的电子转移过程, 可以通过研究封闭体系 $A+B$ 中的电荷极化过程来实现.

## 2　应用示例

对多个醇、醚、胺分子, 利用前面所介绍的方法, 构造了封闭体系的扩展软度矩阵, 求得了各分子的电子布居正则模(PNM), 并对计算结果进行了分析. 这里仅以乙醇分子为例说明 PNM 的应用.

表 1 是氧原子、氮原子及其孤对电子的 ABEEM 参数, 由最小二乘法拟合得到. 乙醇分子的 PNM 计算结果列于表 2. 表 2 中的计算结果考虑了孤对电子, 对氧原子及其上的孤对电子使用了表 1 中的参数, 其它原子和化学键使用了文献[8]中的参数.

表 1　氧原子、氮原子及其孤对电子上的 ABEEM 参数

| | $c^*$ | $2h^*$ | $C$ |
|---|---|---|---|
| O- | 3.331 2 | 22.092 9 | 1.330 0 |
| LpO | 3.087 9 | -18.991 7 | 34.712 4 |
| N- | 2.847 7 | 4.332 3 | 2.904 2 |
| LpN | 2.724 7 | -74.608 8 | 44.047 9 |

由表 2 可以看出, $O_1 \sim O_6$ 正则模主要含有原子的成分, 化学键的成分很小, 所以这几个模主要是描述分子内部各原子电荷间的极化. 例如 $O1$ 和 $O2$ 主要描述 $C_1$, $C_2$ 以及其 H 上电子电荷间的极化($C_1$、$C_2$ 及其上的 H 的成分较大, 其余原子和化学键的成分很小), $O_3 \sim O_6$ 主要描述各个 H 原子上电子电荷间的极化, 这些电荷极化不涉及化学键. 我们更关心的是化学键(共价键)强度的改变, 即与化学键电荷有关的极化. 由表中可知 $O_7 \sim O_{16}$ 模表示的是与化学键上电子电荷有关的极化(化学键成分较大). 仔细分析可以看出, $O_7 \sim O_8$ 模主要与 C-O 键上电子电 荷的极化有关,$O_9$ 模主要与 C-C 键上电子电荷的极化有关,$O_{10}$ 模主要与 O-H 键上电子电荷的极化有关,$O_{12} \sim O_{16}$ 主要与诸 C-H 键上电子电荷的极化有关. 从本征值看,在所有这些与化学键电荷极化有关的模中($O_7 \sim O_{16}$), 正则模 $O_7$ 的本征值最大,说明 $O_7$ 所描述的极化过程最易发

**表 2 由 ABEEM 方法得到的乙醇分子的电子布居正则模 a)**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *b* | 1.543 5 | 0.875 2 | 0.323 5 | 0.313 9 | 0.291 9 | 0.260 4 |
| | *O*1 | *O*2 | *O*3 | *O*4 | *O*5 | *O*6 |
| $C_1$ | 0.746 3 | 0.454 1 | 0.000 2 | 0.042 5 | -0.042 9 | -0.106 |
| $C_2$ | -0.487 | 0.728 5 | -0.000 4 | 0.067 2 | -0.006 6 | -0.052 5 |
| $O_3$ | 0.005 1 | -0.003 7 | 0.000 7 | 0.013 3 | -0.016 8 | -0.035 1 |
| $H_{011}$ | -0.218 4 | -0.178 4 | 0.495 4 | 0.274 5 | 0.556 9 | -0.173 4 |
| $H_{012}$ | -0.226 6 | -0.158 7 | 0.010 8 | -0.700 8 | -0.327 | -0.304 |
| $H_{013}$ | -0.222 5 | -0.177 2 | -0.504 9 | 0.492 | -0.326 4 | 0.239 3 |
| $H_{021}$ | 0.164 3 | -0.291 8 | 0.498 3 | 0.199 7 | -0.459 | 0.127 4 |
| $H_{022}$ | 0.167 7 | -0.292 2 | -0.500 7 | -0.042 5 | 0.417 2 | -0.289 5 |
| $H_{031}$ | 0.039 4 | -0.009 6 | 0.002 | -0.376 1 | 0.284 6 | 0.814 1 |
| $C_1$-$C_2$ | -0.001 6 | -0.025 9 | -0.000 2 | -0.011 9 | 0.008 6 | 0.032 1 |
| $C_1$-$H_{011}$ | 0.006 1 | 0.003 3 | -0.011 2 | -0.006 6 | -0.015 8 | 0.006 3 |
| $C_1$-$H_{012}$ | 0.006 | 0.003 5 | -0.000 2 | 0.017 | 0.009 3 | 0.010 9 |
| $C_1$-$H_{013}$ | 0.006 1 | 0.003 3 | 0.011 4 | -0.012 1 | 0.009 4 | -0.008 1 |
| $C_2$-$O_3$ | 0.020 6 | -0.056 8 | 0.000 7 | 0.020 5 | -0.081 7 | -0.180 8 |
| $C_2$-$H_{021}$ | -0.003 9 | 0.005 7 | -0.011 2 | -0.004 8 | 0.013 6 | -0.003 5 |
| $C_2$-$H_{022}$ | -0.003 8 | 0.005 7 | 0.011 3 | 0.001 | -0.011 3 | 0.011 6 |
| $O_3$-$H_{031}$ | 0.004 3 | -0.003 7 | -0.001 3 | 0.025 7 | -0.024 1 | -0.085 4 |
| $lpO_3$ | -0.004 5 | -0.000 6 | -0.000 3 | -0.005 9 | 0.019 9 | 0.017 7 |
| $lpO_3$ | 0.002 6 | -0.005 6 | -0.000 3 | 0.007 2 | -0.008 | -0.021 2 |
| *b* | 0.205 5 | 0.139 3 | 0.104 1 | 0.053 2 | 0.032 8 | 0.020 7 |
| | *O*7 | *O*8 | *O*9 | *O*10 | *O*11 | *O*12 |
| $C_1$ | -0.199 3 | -0.256 1 | -0.108 8 | -0.136 9 | -0.160 2 | -0.051 6 |
| $C_2$ | 0.334 1 | 0.078 9 | -0.102 9 | -0.108 6 | -0.143 2 | -0.069 |
| $O_3$ | -0.007 5 | -0.029 3 | 0.049 5 | 0.006 | 0.649 4 | -0.509 |
| $H_{011}$ | -0.265 5 | -0.270 2 | -0.123 6 | -0.125 7 | -0.148 5 | -0.047 |
| $H_{012}$ | -0.154 3 | -0.304 2 | -0.122 3 | -0.136 7 | -0.150 8 | -0.041 |
| $H_{013}$ | -0.267 3 | -0.271 3 | -0.124 9 | -0.117 8 | -0.150 7 | -0.047 2 |
| $H_{021}$ | 0.506 3 | 0.065 1 | -0.128 | -0.111 5 | -0.145 7 | -0.053 5 |
| $H_{022}$ | 0.506 3 | 0.065 8 | -0.127 6 | -0.121 8 | -0.142 5 | -0.053 4 |
| $H_{031}$ | -0.028 6 | 0.064 9 | -0.137 4 | -0.006 1 | -0.121 9 | -0.105 5 |
| $C_1$-$C_2$ | -0.012 | 0.039 6 | 0.915 9 | -0.239 9 | -0.204 9 | -0.053 |
| $C_1$-$H_{011}$ | 0.015 3 | 0.028 7 | 0.013 9 | 0.061 | 0.174 4 | 0.308 8 |
| $C_1$-$H_{012}$ | 0.009 2 | 0.032 2 | 0.013 7 | 0.065 5 | 0.176 5 | 0.269 8 |
| $C_1$-$H_{013}$ | 0.015 4 | 0.028 8 | 0.014 1 | 0.058 1 | 0.176 3 | 0.310 4 |
| $C_2$-$O_3$ | -0.408 9 | 0.816 5 | -0.155 4 | -0.069 1 | -0.156 3 | -0.090 9 |
| $C_2$-$H_{021}$ | -0.025 8 | -0.013 1 | 0.015 5 | 0.053 6 | 0.171 6 | 0.391 6 |
| $C_2$-$H_{022}$ | -0.025 7 | -0.013 2 | 0.015 4 | 0.058 2 | 0.168 1 | 0.390 6 |
| $O_3$-$H_{031}$ | 0.011 4 | -0.062 4 | 0.111 | 0.901 8 | -0.269 5 | -0.180 4 |
| $lpO_3$ | 0.000 6 | 0.007 8 | -0.033 2 | -0.022 5 | -0.061 2 | -0.066 1 |
| $lpO_3$ | -0.003 7 | -0.008 4 | 0.015 1 | -0.007 6 | 0.339 1 | -0.303 6 |
| *b* | 0.018 | 0.018 | 0.017 9 | 0.017 1 | -0.026 | -0.054 7 |
| | *O*13 | *O*14 | *O*15 | *O*16 | *O*18 | *O*19 |
| $C_1$ | 0 | -0.000 3 | 0 | 0.01 | -0.019 9 | -0.067 6 |
| $C_2$ | 0 | -0.001 4 | 0 | -0.016 8 | -0.021 | -0.077 4 |
| $O_3$ | 0.000 7 | -0.017 9 | -0.000 4 | -0.054 8 | -0.500 7 | -0.086 2 |
| $H_{011}$ | -0.011 2 | -0.010 9 | -0.014 5 | 0.022 7 | -0.021 3 | -0.081 2 |
| $H_{012}$ | -0.000 2 | 0.021 4 | -0.000 3 | 0.020 9 | -0.021 6 | -0.066 4 |
| $H_{013}$ | 0.011 4 | -0.010 3 | 0.014 9 | 0.022 7 | -0.020 9 | -0.069 5 |
| $H_{021}$ | -0.011 2 | 0.000 3 | 0.014 8 | -0.031 8 | -0.023 5 | -0.068 3 |
| $H_{022}$ | 0.011 2 | 0.000 1 | -0.014 8 | -0.031 7 | -0.025 1 | -0.080 8 |
| $H_{031}$ | -0.000 3 | -0.006 3 | 0.003 6 | -0.011 | -0.020 4 | -0.099 6 |
| $C_1$-$C_2$ | 0 | -0.000 4 | -0.000 1 | -0.002 4 | -0.015 3 | -0.047 7 |
| $C_1$-$H_{011}$ | -0.498 2 | -0.403 1 | -0.493 | 0.402 4 | -0.008 8 | -0.020 8 |
| $C_1$-$H_{012}$ | -0.007 7 | 0.831 8 | -0.012 3 | 0.380 4 | -0.009 | -0.017 7 |
| $C_1$-$H_{013}$ | 0.504 9 | -0.379 9 | 0.502 9 | 0.402 8 | -0.008 7 | -0.018 5 |
| $C_2$-$O_3$ | 0.000 1 | -0.005 2 | 0 | -0.03 | -0.028 9 | -0.081 4 |
| $C_2$-$H_{021}$ | -0.498 | 0.005 5 | 0.500 8 | -0.510 9 | -0.009 7 | -0.018 5 |
| $C_2$-$H_{022}$ | 0.498 3 | 0.000 4 | -0.502 2 | -0.510 5 | -0.010 3 | -0.021 5 |
| $O_3$-$H_{031}$ | -0.000 8 | -0.009 5 | 0.004 2 | -0.02 | -0.015 6 | -0.057 9 |
| $lpO_{031}$ | 0.000 4 | -0.003 9 | -0.002 6 | -0.007 7 | -0.078 2 | 0.964 7 |
| $lpO_{032}$ | 0.000 7 | -0.010 5 | -0.000 8 | -0.034 4 | 0.858 9 | 0.016 5 |

a) *$H_{013}$ 表示与第 1 个重原子相键联的第 3 个氢原子，$lpO_{031}$ 表示第 3 个重原子(氧原子)上的第 1 个孤对电子，$C_1$-$H_{013}$ 表示第 1 个重原子与其上的第 3 个氢原子间的化学键，其他类似

生. $O_7$ 描述的是化学键 C-O 上的电荷与基团 $CH_3$ 以及 $CH_2$ 上电荷间的极化, $O_7$ 模可写为:

$$du_7 = -0.4089dq_{C-O} + (0.3341dq_C + 0.5063dq_H + 0.5063dq_H)$$
$$-(0.1933dq_C + 0.2655dq_H + 0.1543dq_H + 0.2673dq_H)$$

$du_7$ 表明化学键 C-O 与甲基 $CH_3$ 上电子数变化方向相同, 而与 $CH_2$ 相反. 那么 $du_7$ 对乙醇分子中各原子和化学键上电子电荷极化的预测是否合理呢? 为了回答这个问题, 我们使用与 ABEEM 参数相平行的 HF/STO-3G 方法在乙醇分子 平衡几何附近, 只改变 C-O 键的键长, 而保持分子中其他所有键长和键角不变, 考察乙醇分子中各原子及化学键上电子电荷的变化情况, 结果示于图 1. 图 1 表明, 随着化学键 C-O 上电子数的增加, $CH_2$ 上的正电荷增加, $CH_3$ 上的负电荷增加, 说明 C-O 和 $CH_3$ 上的电子数的变化同相, 而与 $CH_2$ 上电子数的变化反相, 与 $du_7$ 预测的结果一致. 这说明考虑孤对电子后, ABEEM 方法得到的诸 PNM 中的与化学键有关的最软模可以正确地预测分子中的电荷极化, 却更加简单和直观.

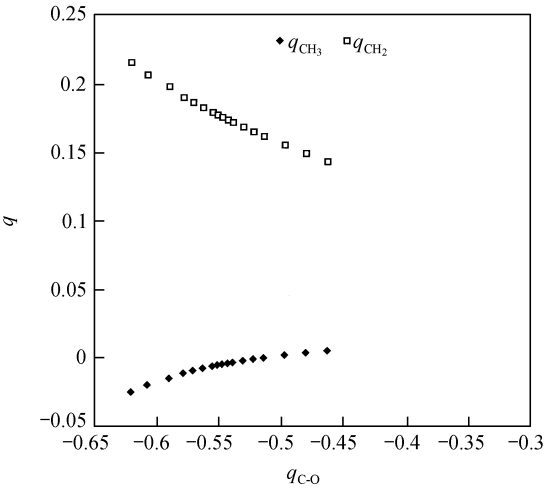


图 1　乙醇分子中基团电荷 $q_{CH_3}$ 和 $q_{CH_2}$ 与键电荷 $q_{C-O}$ 之间的关系

## 3　结论

在密度泛函理论和原子-键电负性均衡模型基础上, 提出了建立 ABEEM 软度矩阵和与之相关联的封闭体系电子布居正则模式的新方法. 将该方法用于计算和讨论分子体系内部的电荷极化过程, 结果发现, 考虑了孤对电子后, 原子-键电负性均衡模型下的电子布居正则模式(PNM)明确地指出了分子内各个部分电荷间的极化. 从 ABEEM 可以得到所有与化学键电荷极化有关的 PNM, 而这些与化学键电荷极化有关的 PNM 中的本征值最大的模式可以正确地预测相应从头计算的结果, 但方法更简单, 结果更明了, 有广阔的应用发展前景.

## 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 ~ 4 320

2　Park J M, Kwon O Y, No K T, et al. Determination of net atomic charges using a modified partial equalization of orbital electronegativity method. IV. Application to hypervalent sulfur- and phosphorus-containing molecules. J Comp Chem, 1995, 16: 1 011 ~ 1 026

3　Ghosh S K. Electronegativity, hardness and a semiempirical density functional theory of chemical binding. Inter J Quan Chem, 1994, 49: 239 ~ 251

4　杨忠志, 沈尔忠, 基团电负性及基团中原子电荷分布的直接计算, 中国科学, B 辑, 1995, 25: 1 233 ~ 1 239

5　York D M, Yang W. A chemical potential equalization method for molecular simulations, J Chem Phys, 1996, 104: 159 ~ 172

6 Yang Z Z, Wang C S. Atom-bond electronegativity method, I. Calculation of the charge distribution in large molecules, J Phys Chem A, 1997, 101: 6 315 ~ 6 321

7 **王长生**, **杨忠志**, **唐敖庆**. **密度泛函理论下的分子电负性**(VI). **中国科学**, B **辑**, 1998, 28(3): 223 ~ 228

8 Wang C S, Yang Z Z. Atom-bond electronegativity method, II. Lone-pair electron model, J Chem Phys, 1999, 110(13): 6 189 ~ 6 197

9 Parr R G, Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, New York: Oxford Univ Press, 1989

10 Parr R G, Donnelly R A, Levy R A, et al. Electronegativity: density functional theory, J Chem Phys, 1978, 68: 3 801 ~ 3 809

11 Dreizler R M, Gross E K U. Density functional theory, Berlin: Springer-Verlag, 1990

12 Baekelandt B G, Janssens G O A, Toufar H, et al. Mapping between electron population and vibrational normal modes within the charge sensitivity analysis. J Phys Chem, 1995, 99: 9 784 ~ 9 794