

定域分子轨道模型 ——含H、C、N、O有机小分子的研究

杨忠志 于恒泰 沈尔中 王志中 张刚

(吉林大学理论化学研究所)

应用STO-3G从头算方法和Foster-Boys定域化分子轨道程序,我们研究了20多个有机小分子(含H、C、N、O)的定域化分子轨道,获得了它们的能量和相互作用参数。采用定域分子轨道模型和统一的参数,对正醇类分子进行了计算,与光电子能谱数据比较,得到的电离能的计算结果是相当令人满意的。

引 言

五十年代初, Hall 和 Lennard-Jones 提出了等价键轨道模型 (EBD) [1-3], 用一个单电子轨道描写一条化学键, 处理问题简单、形象。这个方法主要用于分析和说明同系列分子的单电子性质, 例如电离能等, 后来得到了进一步的发展 [4-6]。等价键轨道就是定域分子轨道的雏型。六十年代初, 在Hartree-Fock自洽场分子轨道理论的基础上, 提出了多种定域分子轨道理论, 用于寻找和确定合理的定域分子轨道 [7-11]。Heilbronner 等进一步发展了定域分子轨道模型, 成功地用于归纳和解释光电子能谱 [12-14]。

本文使用STO-3G从头算方法, 采用Foster和Boys的定域化分子轨道程序, 对含有H、C、N和O的二十多个有机小分子进行了研究, 得到了定域分子轨道的能量, 以及它们之间的作用参数, 采用定域分子轨道模型, 对醇类分子的光电子能谱进行分析, 得到了较好的结果。

定域分子轨道模型

从Hartree-Fock自洽场分子轨道理论中得到的分子轨道 ψ_i , 叫做正则分子轨道(CMO), 它们形式上亦满足单电子运动方程:

$$h^F \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1)$$

其中 h^F 是Hartree-Fock算子, ε_i 是对应于 ψ_i 的分子轨道能量。在以正则分子轨道 ψ_i 为基函数时, Hartree-Fock算子 h^F 的表示矩阵 F_{ij} 是对角化的:

$$F_{\mathcal{F}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varepsilon_N \end{pmatrix} \quad (2)$$

正则分子轨道 (CMO) ψ_i , 在空间上是非定域化的, 即它的电子云一般分布于整个分子骨架上, 图象不易掌握, 尤其是对于较大的分子。六十年代, 定域分子轨道理论日趋成熟^[7-11]。原则上说, 对Hartree-Fock方程得到的CMO, 进行一次酉变换是允许的, 这不会改变分子的总体性质, 即在这个酉变换下, 分子的一阶和二阶约化密度矩阵不变, 分子的电荷密度分布、总能量等物理化学性质都不受影响。在适当选定的酉变换下, CMO将转变成定域分子轨道 (LMO), 即每个LMO定域在空间某一确定的区域, 对应于一个经典的化学键。CMO到LMO间的酉变换表示为

$$\lambda_i = \sum_{\mu=1}^N L_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (3)$$

或写成矩阵形式,

$$(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \mathbf{L} \quad (4)$$

其中 \mathbf{L} 为酉变换矩阵。根据各种物理思想, 已经给出了若干判据去寻求 \mathbf{L} , 以使得到的 λ_i 在空间上是定域化的^[7-11]。

在以定域分子轨道 λ_i 作基函数时, $h^{\mathcal{F}}$ 的表示矩阵 F_{λ} 将不再是对角化的, F_{λ} 与 $F_{\mathcal{F}}$ 间的酉变换关系为

$$F_{\lambda} = \mathbf{L}^{\dagger} F_{\mathcal{F}} \mathbf{L} \quad (5)$$

尽管矩阵 F_{λ} 不是对角化的, 但正如Heilbronner等已经指出的^[12, 13, 14], 其对角元 $A_i = \langle \lambda_i | h^{\mathcal{F}} | \lambda_i \rangle$ 是相对大的, 称为定域分子轨道 λ_i 的能量, 非对角元是相对小的, 是定域分子轨道间的相互作用。特别有意义的是, 在不同的分子或同一分子中, 与同一化学键对应的定域分子轨道的能量是很接近的, 有相当好的稳定性, 是可以通用而参数化的; 完全类似地, 定域化分子轨道间的相互作用也是稳定的。例如, OH键的定域化分子轨道的能量约为 -22.35eV ; 在C原子上, 定域分子轨道CH和CC间的相互作用的平均取值为 -2.95eV 。这些结果将在下一节中看到。使用定域分子轨道作基函数, 将Fock矩阵 F_{λ} 参数化, 进而处理分子问题, 就是定域分子轨道模型。

定域分子轨道的计算结果

我们选择了20多个小分子(包含H, C, N, O), 进行STO-3G *ab initio*计算, 使用Foster和Boys定域分子轨道程序, 获得了定域分子轨道, 以及它们的能量和相互作用的数值。

分子均采用标准几何构型, 即标准的键长和键角^[15], 为节省篇幅, 此处未画出这些分子的几何构型, 分子皆选定为实验上最稳定的构象。

表1给出了这些分子所包含的定域化分子轨道的能量。其中, A_{O} 和 A_{N} 分别代表O原子上和N原子上的孤电子对的定域分子轨道能量; A_{OH} 和 A_{CO} 等则分别代表相应于OH和CO键定域分子轨道的能量。可以看出, 孤电子对对定域分子轨道的能量高于同一原子上其它定域分子轨道的能量, 这与通常的观念是一致的。

表1 定域分子轨道能量E/eV

Table 1 Localized molecular orbital energies E/eV

编号	分子 (Molecule)	-A _O	-A _{OH}	-A _{CO}	-A _{CC}	-A _{CH}	-A _N	-A _{NH}	-A _{NO}	-A _{CN}
1	H ₂ O	17.09	22.14							
2	CH ₃ OH	17.42	22.36	21.84		17.56				
3	C ₂ H ₅ OH	16.96	22.29	21.97	17.87	17.33				
4	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	17.43		22.16	17.97	17.43				
5	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	17.38		22.13	17.99	17.32				
6	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	17.87		22.96		17.89				
7	(HO) ₂ CHCH ₃	17.20	22.48	22.33	17.49	17.65				
8	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	17.05	22.33	22.03	18.10	17.30				
9	H ₂ NCH ₃	18.04	22.48				14.38	20.49	23.05	
10	HOCH ₂ NH ₂	17.16	22.38	22.21		18.37	13.73	20.09		
11	CH ₃ ONH ₂	18.35		22.37		17.34	14.39	19.22	23.20	
12	H ₃ CNHOH	18.10	22.71			17.58	14.29	20.54	23.14	
13	H ₃ COCH ₂ NH ₂	17.71		22.43		17.71	13.79	18.85		20.42
14	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	16.91	22.18	21.87	17.79	17.45	13.46	19.91		20.04
15	HOCH ₂ CH ₂ OH	17.23	22.55	22.18	18.61	17.66				
16	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	16.93	22.18	21.87	17.94	17.30	13.59	19.99		20.14

表2 在O原子上的一对LMO间的相互作用E/eV

Table 2 Interactions between a pair LMO on oxygen atom E/eV

编号	分子 (Molecule)	-B _{O-OH}	-B _{O-OC}	-B _{OH-OC}	-B _{OC-OC}	-B _{OH-ON}	-B _{O-O}
1	H ₂ O	5.90					6.46
2	CH ₃ OH	5.96	5.77	5.27			6.55
3	CH ₃ CH ₂ OH	5.97	5.87	4.97			6.34
4	CH ₃ OCH ₂ CH ₃		5.88		5.02		6.52
5	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃		5.87		5.05		6.51
6	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃		5.84		5.02		6.54
7	(HO) ₂ CHCH ₃	5.92	5.87	5.00			6.36
8	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	5.98	5.86	4.97			6.38
9	H ₂ N-OH	6.10				4.93	6.72
10	HOCH ₂ NH ₂	6.00	5.85	4.94			6.37
11	CH ₃ ONH ₂		6.00				6.79
12	CH ₃ NHOH	6.21				5.01	6.80
13	H ₃ COCH ₂ NH ₂		5.87		5.04		6.54
14	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	5.94	5.86	4.97			6.38
15	HOCH ₂ CH ₂ OH						
16	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	5.98	5.85	4.97			6.39

表2、表3和表4分别为O、C、N原子上的一对定域分子轨道间的相互作用。例如，B_{O-OH}代表O原子上的孤对电子和OH定域分子轨道间的相互作用。容易看出，在不同分子中，同一原子上的某一对定域分子分子轨道相互作用的数值是接近的。再粗略一点，同一原子上

的各对定域分子轨道间的相互作用是相差不大的, 只与原子有关。例如, 一对定域分子轨道间的相互作用, 在C原子上约为 -2.8eV ; 在N原子上约为 -4.1eV , 在O原子上约为 -5.6eV 。关于这些问题, 以后将专门详细讨论。

表3 在C原子上—对LMO间的相互作用 E/eV
Table 3 Interactions between a pair LMO on carbon atom E/eV

编号	分子 (Molecule)	$-B_{\text{CH-CH}}$	$-B_{\text{CH-CC}}$	$-B_{\text{CO-CH}}$	$-B_{\text{CC-CC}}$	$-B_{\text{CC-CO}}$	$-B_{\text{CO-CN}}$	$-B_{\text{CC-CO}}$
2	CH ₃ OH	2.93		2.53				
3	CH ₃ CH ₂ OH	2.92	2.92	2.98		2.56		
4	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	3.00	2.94	2.79		2.53		
5	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	2.98	2.94	2.30		2.51		
6	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	3.10		2.68				2.48
7	(HO) ₂ CHCH ₃	2.93	2.97	2.82		2.77		
8	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3.06	2.96	2.81	2.91	2.45		
10	HOCH ₂ NH ₂	3.13		2.68			2.61	
11	CH ₃ ONH ₂	2.99		2.64				
12	CH ₃ NHOH	2.95						
13	H ₃ C—O—CH ₂ NH ₂	2.94		2.86			2.61	
14	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	2.95	2.95	2.81	2.96	2.47		
15	HOCH ₂ CH ₂ OH	3.05	2.95	2.68		2.76		
16	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2.96	2.91	2.83		2.52		

表4 在N原子上—对LMO间的相互作用 E/eV
Table 4 Interactions between a pair LMO on nitrogen atom E/eV

编号	分子 (Molecule)	$-B_{\text{NH-NH}}$	$-B_{\text{NH-NO}}$	$-B_{\text{N-NH}}$	$-B_{\text{N-NC}}$	$-B_{\text{NH-NC}}$
10	HOCH ₂ NH ₂	4.19		3.98	4.10	4.17
11	CH ₃ ONH ₂	4.10	3.67	4.38		
12	CH ₃ NHOH		3.93	4.42	4.23	4.23
13	H ₃ COCH ₂ NH ₂	3.99		4.07	4.32	4.05
14	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	4.21		4.08		4.15
16	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	4.22		4.02	4.08	4.14

表5 邻位定域分子轨道间的作用参数 $\nu_{R,S}$
Table 5 Interaction parameters $\nu_{R,S}$ between LMO's for ortho position

邻位定域轨道R—S	$-\nu_{R,S}/\text{eV}$
O-CC	1.60
O-CH	1.60
CO-CH	0.78
HC-CH	1.00
CC-CH	1.00
HO-CH	1.30
HO-CC	1.42
N-OH	1.68

表 5 给出了邻位定域分子轨道间的作用参数 $\gamma_{R, S}$ 。当有四个原子连接组成的键链时, 例如 $H-C-C-N$, 则平面 $H-C-C$ 与平面 $C-C-N$ 组成一个二面角 θ 。 $\theta = 0^\circ$ 时, 则对应于 CH 和 CN 定域分子轨道间的相互作用为 $\gamma_{CH, CN}$ 。若二面角改变时, 两者间的相互作用可用下面的关系式近似表达,

$$\Gamma_{R, S} = \gamma_{R, S} \cos \theta \quad (6)$$

自然, 可以考虑更远的定域分子轨道间的相互作用, 但其数值更小。

应 用

图 1 给出了正醇化合物系列的紫外光电子谱图, 包括甲醇、乙醇、正丙醇和正丁醇。对前三个化合物, 应用 *ab initio* 计算方法, 采用 Koopmans 定理, 对其电离谱带进行了较好的指认^[14]。我们应用前部份获得的定域分子轨道的能量及其相互作用的数值 (取甲醇和乙醇数

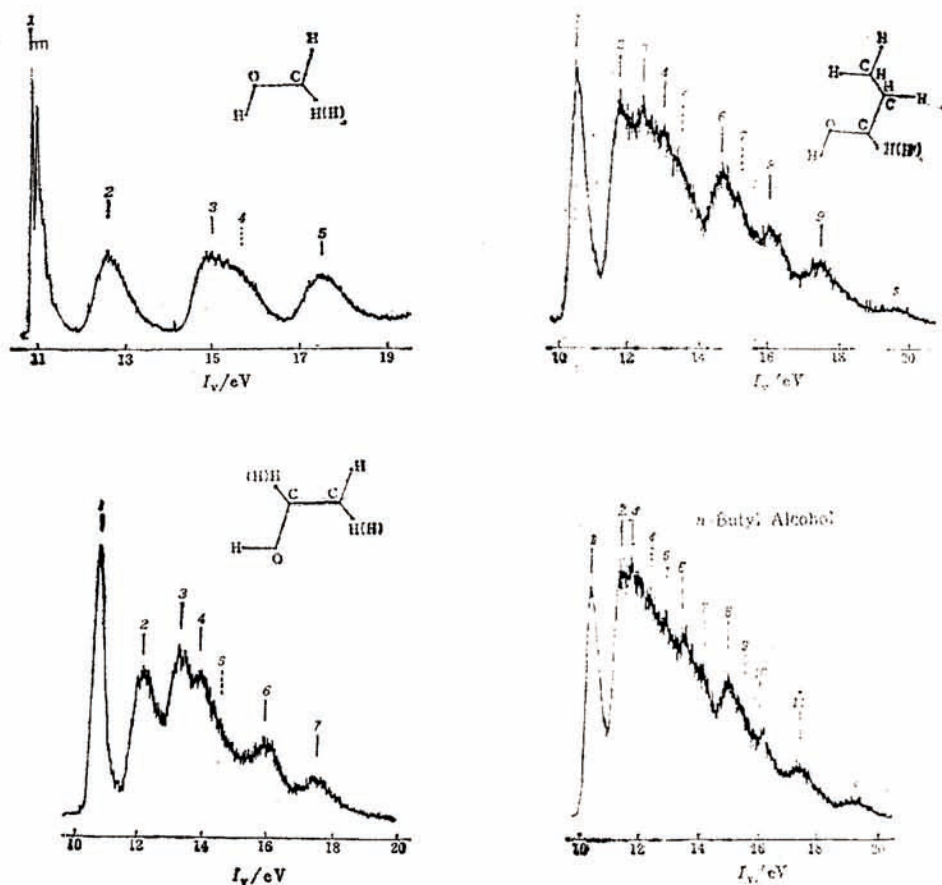


图1 正醇系列的紫外光电子谱图^[14]

Fig.1 HeI photoelectron spectra of n-alcohol series

值的平均), 采用定域分子轨道模型, 只取定域分子轨道的能量 A 项和相互作用的 B 项和 F 项, 统一地对四个醇类分子进行了计算, 其结果列于表 6。从比较可以看出, 结果是比较好的。对乙醇和正丙醇, 实验值与计算值的均方差仅分别为 0.35 和 0.20 eV。

表6 实验和计算电离能的比较*

Table 6 Calculated ionization energies compared to those of experiment

1. 甲醇 (Methanol)

Exptl. I_v/eV	This paper $- \epsilon/eV$	SCF MO [6-31G]		
		$- \epsilon/eV$	MO	Character
10.94	10.69	12.16	2a''(9)	π_O
12.68	12.71	13.45	7a'(8)	$\bar{\pi}_O$
15.19	14.04	15.98	6a'(7)	σ_{CO}
(15.7)	14.69	16.92	1a''(6)	π_{CH_3} (pseudo)
17.50	16.60	18.70	5a'(5)	σ_{OH}

2. 乙醇 (Ethanol)

Exptl. I_v/eV	This paper $- \epsilon/eV$	SCF MO [4-31G]		
		$- \epsilon/eV$	MO	Character
10.64	9.48	11.89	3a''(13)	π_O
12.18	12.08	13.15	10a'(12)	$\sigma_{CC}, \bar{\pi}_O$
13.21	13.14	14.22	2a''(11)	π_{CH_3}, π_O
13.86	13.55	14.37	9a'(10)	π_{CH_3}, σ_{CO}
(14.5)	14.28	15.32	8a'(9)	σ_{CO}, σ_{CC}
15.85	16.48	17.64	1a''(8)	π_{CH_2}, π_O
17.35	16.62	18.72	7a'(7)	σ_{OH}

3. 正丙醇 (n-Propyl Alcohol)

Exptl. I_v/eV	This paper $- \epsilon/eV$	SCF MO [4-31G]		
		$- \epsilon/eV$	MO	Character
10.49	9.46	11.80	(17)	π_O
11.70	11.67	12.41	(16)	σ_{CC}
12.24	12.54	13.09	(15)	π_{CH_3}, π_{CH_2}
12.79	12.84	13.36	(14)	σ_{CC}
(13.4)	13.05	14.44	(13)	π_{CH_3}, π_O
14.52	15.02	15.73	(12)	σ_{CO}
(15.3)	15.19	15.91	(11)	π_{CH_3}, π_{CH_2}
16.03	16.42	17.67	(10)	π_{CH_2}
17.23	16.89	19.14	(9)	σ_{OH}

4. 正丁醇 (n-Butyl Alcohol)

Exptl. I_p/eV	This paper - e/eV	character
10.37	9.44	n_O
11.49	11.24	σ_{CC}
11.80	12.10	π_{CH}
(12.3)	12.41	$n_O, \sigma_{CO}, \pi_{CH}$
(12.8)	12.65	n_O, σ_{CC}
13.46	13.96	
(14.1)	14.24	
14.91	15.20	
(15.4)	15.79	
16.00	16.39	
17.14	17.07	

* 实验值和 *ab initio* 计算结果请参见[16]及其中的文献。

参 考 文 献

- [1] Hall, G. G., *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 541 (1951)
- [2] Lennard-Jones, J. and Hall, G. G., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 581 (1952)
- [3] Hall, G. G., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 319 (1954)
- [4] Lorquet, J. C., *Mol. Phys.*, **9**, 101 (1965)
- [5] Murrell, J. N. and Schmidt, W., *J. C. S. Faraday Trans.*, **II 68**, 1709 (1972)
- [6] Gimard, B. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 1417 (1973)
- [7] Foster, J. M. and Boys, S. F., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960); Boys, S. F., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 296 (1960)
- [8] Edmiston, C. and Ruedenberg, K., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963)
- [9] Magnasco, V., and Perico, A., *J. Chem. Physics*, **47**, 971 (1967); *J. Chem. Phys.*, **48**, 800 (1968)
- [10] Peters, D., *J. Chem. Physics*, **51**, 1559, 1566 (1969)
- [11] Niessen, W., *J. Chem. Physics*, **56**, 4290 (1972); Niessen, W., *Theor. Chim. Acta*, **27** (9) (1972)
- [12] Honegger, E., Yang Zhongzhi and Heilbronner, E., *Croat. Chemica Acta*, **57**, 967 (1984)
- [13] Heilbronner, E. and Maier, L. P., Some Aspects of Organic Photoelectron Spectroscopy, *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, Vol. I, Brundle, C. R. and Baker, A. D., eds., Academic Press, London, 1977.
- [14] 杨忠志, 分子科学与化学研究, **IV**, 295 (1984)
- [15] Pople, J. A. and Beveridge, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970.
- [16] Kimura, K. et al., *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japanese Scientific Societies Press, Tokyo, 1981.

LOCALIZED MOLECULAR ORBITAL MODEL
—INVESTIGATION OF SOME ORGANIC MOLECULES

Yang Zhongzhi Yu Hengtai Shen Erzhong
Wang Zhizhong Zhang Gang

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University)

ABSTRACT

We use *ab initio* STO-3G method and Foster-Boys localization procedure to perform calculations on about 20 organic molecules containing H, C, N, O elements. As a result, we obtain all useful parameters, i.e. the energies of LMO and their interactions. According to LMO model and applying these parameters, we have calculated the ionization energies of alcohol series which are in quite good agreement with experimental values obtained from photoelectron spectra.