

Quantum Chemical Study of the Role of the van der Waals Interaction (1)

Guangyao Zhou

China Zhongshan Yajule Saina Lake, Zhongshan
Email: 13923756124@163.com

Received: Feb. 19th, 2013; revised: Mar. 4th, 2013; accepted: Mar. 19th, 2013

Copyright © 2013 Guangyao Zhou. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this paper, coupled-cluster CCSD/aug-cc-pVTz and related quantum chemistry methods are employed to calculate rare gas molecules and plot figures of electron density differences, the nature and formation mechanism of van der Waals interaction are interpreted graphically. We propose a quantum chemistry picture for van der Waals interaction: In the process of the collision of paired electron cloud of atoms or molecules, electron cloud balls deform due to Pauli repulsion effect, and a certain degree of electron avoidance as well as electron sharing are formed. The van der Waals force is the consequence of the equilibrium between the attraction and repulsion. We believe that the nature of van der Waals effect is acting of wavefunction, which results in the internuclear shared electron, so van der Waals effect can also be seen as a kind of chemical force.

Keywords: Quantum Chemistry; van der Waals Interaction; Electron Density Difference; Rare Gas

范德华作用的量子化学研究(一)

周光耀

中山市雅居乐塞纳湖, 中山
Email: 13923756124@163.com

收稿日期: 2013年2月19日; 修回日期: 2013年3月4日; 录用日期: 2013年3月19日

摘要: 用量子化学耦合簇 CCSD/aug-cc-pVTz 等方法, 计算了稀有气体分子, 作了电子密度差及图形, 通过图形解读了范德华作用的本质和形成机理。提出了范德华作用的量子化学图景是: 原子或分子配对的电子云球相碰, 由于 Pauli 互斥, 电子云球变形, 形成了电子一定程度的回避, 同时产生了一定程度的电子共享, 达到吸引和排斥的平衡, 从而构成了范德华力。认为范德华作用的本质也是一种波函数在起作用, 并因此构成了核之间吸引共享电子, 也是一种化学作用力。

关键词: 量子化学; 范德华作用; 电子密度差; 稀有气体

1. 引言

日益繁杂、玄而又玄的量子化学计算, 从宏观来看是在作什么呢?

其实, 量子化学计算, 是在对于一个给定的原子核空间排布, 如何安排电子使体系能量最低。

DFT(Density Function Theory)开宗明义就是电子

密度的泛函, 在算电子密度分布, 认为通过体系的电子密度可得到体系一切性质。

RHF(Roothann-Hartree-Fock Methods)虽然在自洽计算化学体系的电子波函数并求得能量, 而波函数可通过 $\psi^2 = \rho$ 成为电子密度, 产生电子在原子核空间的密度分布, 并选定能量最低时对应的波函数。也是在

安排电子。

通过 ψ ，我们可以看到原子组成分子时，电子作为波是怎样发生作用的，波的相位起主导作用。波发生作用之后形成的 ρ ，是在原子核空间排布的电子密度分布，也就是DFT所说的电子密度。

可见 ψ 不是为了使体系能量最低而选取的纯抽象数学函数，而是在严格、精细地安排电子，而且用电子密度 ρ 表达能量最低时电子在空间的分布，来接近真实地反映、描述电子在核外空间的客观存在。

电子密度 ρ 以及由它算出的电荷，其细节也是反映客观存在的。当然由于采用方法的水平、基组的大小， ρ 及电荷反映客观存在的精确水平是有很大差别的。特别是当将空间分布的电荷人为地划归给各个原子时，如原子净电荷，会产生失误，从而引起人们对电荷是否真实存在产生了怀疑。

需要强调的是，任何由原子到分子的化学变化、乃至准化学变化，都必定会引起体系的电子密度 ρ 和波函数 ψ 的变化。没有脱离 ρ 和 ψ 的化学变化、准化学变化！

这里说的化学变化，指所有形式的化学成键(共价键、离子键、金属键、配位键、氢键等，或者还应包含范德华作用)，准化学变化指原子的电子云球发生碰撞而变形，此后或发生化学变化、或弹开恢复为独立的自由原子。

基于这种认识，可以对稀有气体双原子分子作量子化学计算，从自由原子到分子发生的变形密度(Deformation Density)，被电子密度差 $\Delta\rho$ 图形如实地记录了下来。

其实电子密度变形比键长、能量更能揭示范德华作用的秘密！

2. 关于量子化学计算方法

在化学体系中，原子之间成键、成氢键，都已经为量子化学理论日渐计算描述得很精确、并可以用图像解释得很明白了。但是除此外的弱相互作用，总是用范德华力一言以蔽之，难以用图像来观察、研究范德华力的本质和机制。

但是，范德华作用必定会在电子分布变化上留下它的足迹，通过电子分布展现它的影像！

然而由于范德华作用比之正常的价键作用要小一

两个数量级，当我们考察分子时，它总是掩盖在浓重的主要价键电子密度图像之中，使我们对它视而不见。

要是能找到一个没有通常的键，只有范德华作用的分子就好了，纯由范德华作用联在一起的稀有气体不就是吗？如两个He原子形成的准分子就是！

在后HF(Post-HF)中，以耦合簇为代表的多种量子化学方法，精确地考虑、计算了电子相关，不仅采用大型的基组，提供了由原子到分子电子密度变化所需要的较完备的基函数空间，有足够的极化和足够的弥散，而且更进一步开放了所有的轨道能级，使变化的电子可以在更高的轨道以小分数占据，给电子密度变化以更高的能级空间，以充分表达形成分子过程中引起的体系电子密度变化。

关于稀有气体双原子准分子的量子化学研究已经有大量的工作了^[1,2]。它们对稀有气体双原子准分子系列作了精确的量子化学计算，而且其中许多工作都明确地意识到这种计算就是在研究范德华力。Cybulski^[3]用CCSD(T)/aug-cc-pV5z方法分别计算了He₂，Ne₂，Ar₂，He-Ne，He-Ar，Ne-Ar的基态势能曲线，得到了平衡键长、解离能等。

本文不是和文献一样进一步追求这种精确计算，而是用它们预测的平衡键长和结果，统一用CCSD(单双重耦合簇方法)、基组aug-cc-pVTz，加关键词density，重复它们的计算。在这个基础上，进一步计算电子密度差 $\Delta\rho$ ，来考察稀有气体双原子准分子的范德华作用的形成机制，从而寻找范德华作用的足迹。

在方法上，可以想见，由于稀有气体如He在He₂之中没有形成通常化学键的变化，当我们作He₂与两个自由的He的电子密度差时，只是范德华作用所引起的电子密度净变化，它反映了范德华作用引起的电子云变化影像。

本文用GAMESS-US程序^[4]，用CCSD方法、aug-cc-pVTz基组，加关键词density，进行全部计算，用Multiwfn 2.2^[5]进行数据处理。

距离单位是Å，电荷和能量数值是a.u.。

3. 量子化学计算和作图

3.1. He₂

He的原子共价半径：0.31；He的实验测定范德华半径：1.40~1.54。

用 CCSD/aug-cc-pVTz 加上关键词 density 作计算。取文献[3]平衡键长: 2.977。这样取键长, 作电子密度差时没有什么原则性的差别(下同)。

He₂ 的计算能量: $E(\text{CORR}) = -5.8012234919$ 。

计算分别得到 He₂ 和两个 He 的 wfn 文件, 并以此进一步在 Multiwfn 处理, 作 $\Delta\rho$ 和图。

作 He₂ 的电子密度 ρ (图 1), 等值面取值 0.0004。

图 1 基本上表现了双方 1S² 电子还是较完整地分别处于两个 He 原子上, 只有一点点粘连, 从准分子平衡键长和解离能看属于范德华范畴。但 ρ 图太笼统, 看不出细节。

进一步作 He₂ 与两个自由 He 的电子密度差 $\Delta\rho$ 。这纯粹只是范德华作用引起的电子密度变化。

首先在 Gaussview 中观察一下这个 $\Delta\rho$ 图(图 2 上), 等值面值取 $\pm 2e^{-7}$ 。为了看见内部, 图形选择了半透明表示。紫色为正, 是电子密度增加区域, 增加区域的电荷量记为 +0.00010; 青蓝色为负, 是电子密度减少区域, 减少区域的电荷量记为 -0.00010。

从图 2 上看, 图形还是有点笼统。还会担心 Gaussview 的等值面图表征能力不够, 漏掉了什么细节, 特别是可能会出现密度差正负等值面相互包裹、遮盖。

进一步作了截面等值线图, 即图 2 下, 等值线起始值取 $\pm 3e^{-7}$ 。紫色为正, 是电子密度增加区域; 暗蓝色虚线为负, 是电子密度减少区域, 用 SigmaPlot 作的图。

3.2. Ne₂

取文献[3]平衡键长进行计算: 3.099。

Ne₂ 的计算能量: $E(\text{CORR}) = -257.61276194$ 。

计算分别得到 Ne₂ 和两个 Ne 的 wfn 文件, 并以此进一步计算电子密度差 $\Delta\rho$ 和作图。

作 Ne₂ 与自由原子 Ne 电子密度差 $\Delta\rho$, 见图 3。

图 3 上是等值面图, 等值面值取 $\pm 5e^{-6}$ 。紫色为正, 是密度增加区域, 增加区域电荷量记为 +0.00083; 青蓝色为负, 是电子密度减少区域, 减少电荷量记为 -0.00083。

它对应的截面图, 见图 3 下。等值线起始值取 $\pm 4e^{-7}$ 。

3.3. He-Ne

取文献[3]平衡键长进行计算: 3.030。

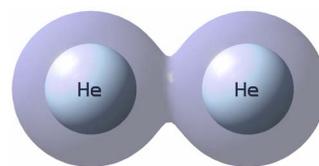


Figure 1. He₂ electron density
图 1. He₂ 的电子密度

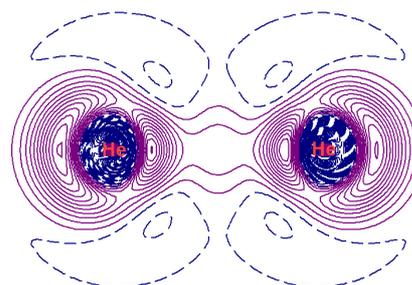
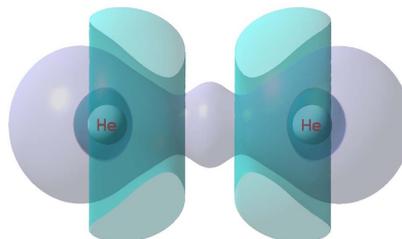


Figure 2. He₂ electron density differences
图 2. He₂ 的电子密度差

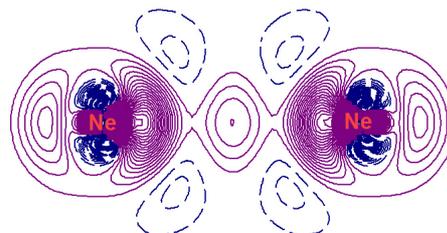
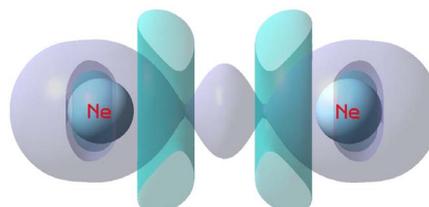


Figure 3. Ne₂ electron density differences
图 3. Ne₂ 的电子密度差

He-Ne 计算能量: $E(\text{CORR}) = -131.70695731$ 。

计算分别得到 He-Ne 和 He、Ne 的 wfn 文件, 并以此进一步计算电子密度差 $\Delta\rho$ 和作图。

增加区域的电荷量记为 +0.00047; 减少区域的电荷量为 -0.00047。

等值面图为图 4 上, 等值面值取 $\pm 1e^{-6}$ 。等值线图

为图 4 下, 等值线起始值取 $\pm 2e^{-6}$ 。

3.4. He-Ar

取文献[3]平衡键长进行计算: 3.494。

作 He-Ar 与自由 He、Ar 的密度差 $\Delta\rho$ 。

在 Gaussview 中观察 $\Delta\rho$ 图, 得等值面, 图 5 上。等值面值 $\pm 5e^{-6}$ 。增加区域电荷量记为+0.00054; 减少区域电荷量为-0.00054。进一步作截面等值线图, 即图 5 下。等值线起始值取 $\pm 4e^{-6}$ 。

3.5. Ne-Ar

取文献[3]平衡键长进行计算: 3.495。

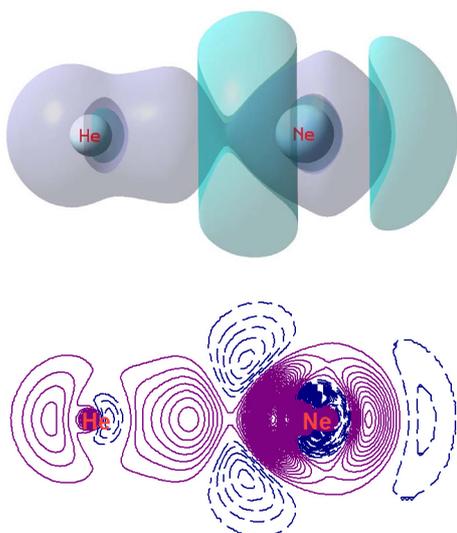


Figure 4. He-Ne electron density differences
图 4. He-Ne 的电子密度差

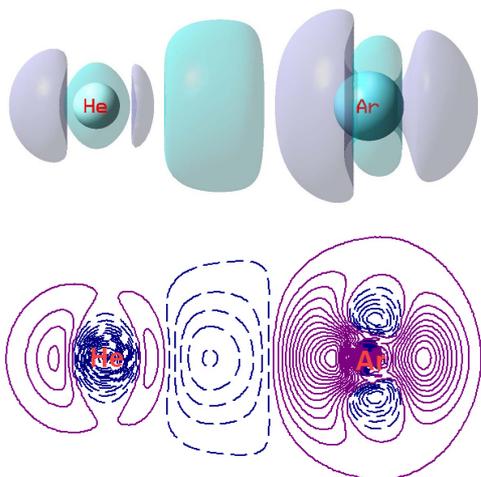


Figure 5. He-Ar electron density differences
图 5. He-Ar 的电子密度差

作 Ne-Ar 与自由 Ne、Ar 的密度差 $\Delta\rho$ 。

在 Gaussview 中得等值面, 见图 6 上。

进一步作截面等值线图, 即图 6 下。

增加区域的电荷量记为+0.00111; 减少区域的电荷量为-0.00112。

等值面值取 $\pm 5e^{-6}$ 。等值线起始值取 $\pm 5e^{-6}$ 。

3.6. Ar-Ar

取文献[3]平衡键长进行计算: 3.779。

作 Ar_2 与两个自由 Ar 的密度差 $\Delta\rho$, 在 Gaussview 中得图 7 上。进一步作截面等值线图, 即图 7 下。

增加区域的电荷量记为+0.00192; 减少区域的电荷量为-0.00192。

等值面值取 $\pm 5e^{-6}$ 。等值线起始值取 $\pm 5e^{-6}$ 。

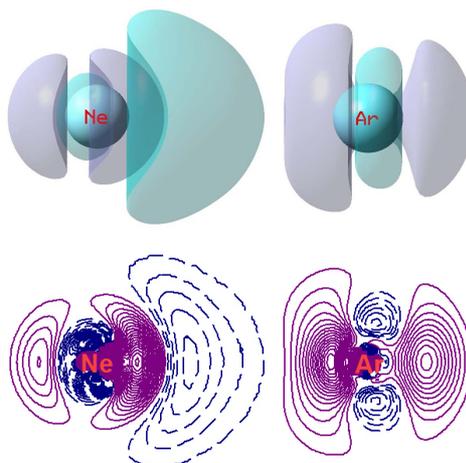


Figure 6. Ne-Ar electron density differences
图 6. Ne-Ar 的电子密度差

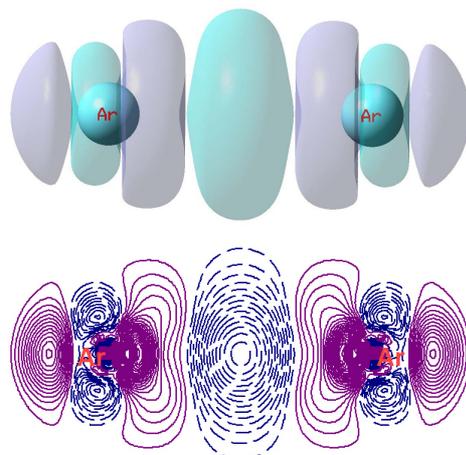


Figure 7. Ar-Ar electron density differences
图 7. Ar-Ar 的电子密度差

4. 图形解析和范德华力的讨论

4.1. $\Delta\rho$ 图形解析

为了解决电子相关, 极其高深的量子化学理论模型、方法, 极其复杂的基组、数学运算, 得到的却是极其简单明了的电子密度变形的净变化图像, 在电子密度差成千上万精确数据所作的图形基础上, 展现了新的简单的质!

上面 He_2 、 Ne_2 、 He-Ne 、 He-Ar 、 Ne-Ar 和 Ar_2 的 $\Delta\rho$ 图景, 总的来说基本特征是共同的。

第一、各 $\Delta\rho$ 图清晰地表明, 当两个电子云球相遇、相撞, 由于双方配对电子的强大的 Pauli 互斥, 二核正面相对的中界面之处电子减少了, 电子因排斥而回避、转移到二核的背面了。

第二、同时, 这二核之间的电子适当减少, 既减小了双方电子的强大的 Pauli 互斥, 又使二核相对的正面出现一定程度的裸露, 电子屏蔽减弱, 吸引电子能力有所增强, 二核之间形成了球状、哑铃状、饼状的密度增加区域, 在适当的部位形成了共享电子增加的情景。以至有足够的共享电子吸引二核来平衡核之间、电子之间的排斥, 达到排斥与吸引的平衡, 形成了有固定键长、固定结合能的范德华力。

第三、从涉及 Ar 的图 5~7 看, 由于 Ar 原子的体积较大, 范德华半径较长, 电子云变形性较大, 两个电子云球相遇、相撞, 因为空间较大, 中间电子密度显著减少, 共享电子挤压得如饼状分离靠近二核。

而在图 2 和 3 由于原子的体积较小, 范德华半径较短, 电子云变形性较小, 空间较小, 共享电子连在一起了, 连接处电子密度较低, 如球状、哑铃状, 毕竟电子在核连线处受二核引力最强。

图 4 刚好介于上面二种情况之间, 中间电子密度有显著的减少, 共享电子已开始有连在一起的苗头。

共享电子连在一起并不一定代表共享电荷多, 电荷多少要看空间的大小和密度分布。上面这些图, 为了展示的方便, 图表示得差不多一样大了, 核间距也表示得差不多, 实际上随着原子范德华半径的增大, 核间距在增大, 核间空间在增大, 共享电荷在增加。当然具体数值今后还需进一步核算。

第四、从每一个原子来细看, 它在前面、背面都增加了电子, 核中间电子因此减少了, 两极化了。

第五、值得注意的是, 从电子密度差 $\Delta\rho$ 的定义可

以知道, $\Delta\rho$ 中核之间共享电子的增加量, 并不等于共享电子的总量。因为这个增加量, 是在二原子电子密度 ρ 叠加基础之上的增加量。如何得到共享电子的总量, 可能要通过拓扑方法, 划分一下共享电子的空间, 然后求电荷量。但这 $\Delta\rho$ 电荷的增加部分的图形, 不也基本上展示了共享电子的核心范畴吗?

尽管如此, $\Delta\rho$ 还是表达了范德华作用形成前后引起的电子密度变化, 或者说正是这种电子密度变化形成了范德华力。

第六、通常从理论和实践都知道范德华力会与原子的电子变形性有关, 从 He、Ne、Ar、Kr 到 Xe, 电子的变形性增大, 双原子范德华结合能也顺序增大, 上面各种 $\Delta\rho$ 电荷增加量和电荷减少量的趋势也正反映了这一点。

4.2. 范德华作用力的形成过程和本质

从 CCSD(T)/aug-cc-pV5z 以及其它众多的精确计算结果得到的平衡键长看, 它们正是实验测定的稀有气体晶体中的范德华平均半径的加和^[6]。这充分说明了计算得到的稳定体系(尽管很弱), 正是范德华作用本身, 正是范德华力维系了它们。

说 CCSD(T) 算单点能是最准确的, 然而它计算的电子密度 ρ 、 $\Delta\rho$ 呢, 也应该是最准确的。因为计算正是在核之间反复安排电子密度分布, 使能量达到最低的结果。

实践表明, 从计算电子密度及 $\Delta\rho$ 来看, 本文所用的 CCSD/aug-cc-pVTz 精度已经足够了, 其结果在性质上与 CCSD(T)/aug-cc-pV5z 没有什么不同。

既然计算得到的弱稳定体系就是范德华作用本身, 那么从量子化学计算结果怎样看这个范德华作用的本质和机理呢?

当两个已配对的电子云球相遇、相碰时, 正是由于这种电子云从电子排斥处移向核的背面、由中心向周边转移, 减少了强电子排斥的中心、前锋处电子, 减小了双方配对电子的强大的 Pauli 互斥, 使得二核正面相对之处有所裸露、吸引电子的能力得以增强, 使电子得以向此处收缩, 使中间共享电子在二核中间有所增加, 使得双方共享电子能够维系着体系, 达到排斥与吸引的平衡, 形成了所谓范德华力。这就是范德华作用的写照!

这应该就是客观存在的实体的情形，现在被 CCSD/aug-cc-pVTz 等如实描述出来了，正如它们正确地给出了两个稀有气体原子之间的范德华作用的距离，与实验测定的范德华半径相符，它们计算出了稀有气体原子之间的作用能。现在还通过 $\Delta\rho$ 给出了范德华作用的电子云球变形的具体形象。

由此可以看到，范德华作用也是构造了一个双方原子吸引共同电子的情景，与共价的概念同出一辙，只是相差一两个数量级而已。文献对稀有气体分子随原子间距变化作的基态势能曲线与通常的共价键基态势能曲线在形态上也是完全一致的。

可见，并不是自然而然就总有那么一个范德华力在那里，范德华力是电子云球相碰时发生形变而产生的，是双方波函数在起作用，并引起电子重新排布引起的，是“无中生有”！

范德华力的本质仍然是一种特殊的共享电子，共享电子就是一种化学力。

4.3. 范德华力广泛存在于分子间和分子内

也许会认为，这种稀有气体的分子只是特例而已，不会具有普遍意义。

其实不然，分子间、分子内的相互作用，都是一种配对电子之间的 Pauli 互斥，键电子之间、键电子与孤对电子之间、孤对电子与孤对电子之间等等都是。即使各 MO(Molecular Orbital)之间不也是这种配对电子之间的关系吗？

范德华力或说范德华作用，不仅在分子之间靠近、接触时形成，而且广泛存在于分子内各键之间，从而形成了分子空间各键的排布，形成分子的构型、构象。

与稀有气体分子一样，分子中也有相应的 MO 来表达配对电子之间的相互吸引和排斥，是吸引和排斥的平衡。比如水分子，它就有一个 MO 表达两个 OH 在该 MO 中波函数是同号重叠的，表示吸引，还有一个 MO 表达两个 OH 在该 MO 中波函数是反号重叠的，表示排斥。水的两个 OH 之间也是吸引和排斥的平衡。当然还有它们与孤对电子之间的吸引和排斥平衡。这些都与稀有气体分子一样，都是配对电子之间的 Pauli 互斥、回避、吸引，形成了范德华力。

范德华力不是只有吸引这一个方面，它有吸引和排斥两个方面，是吸引和排斥的平衡。

在微纳米尺度下的微机械、微电子和材料等^[7]，超分子中弱相互作用^[8]，纳米材料，催化，吸附，范德华作用都上升为不可忽略的主导因素，用量子化学模拟这些体系，以电子密度差来分析它们的范德华作用，应该是可行的方法。

现在我们看到了范德华作用的量子化学图景，它从配对电子的 Pauli 互斥开始，产生电子回避，形成了电子共享。我们不仅在稀有气体双原子分子看到这种图景，而且对二体苯、二体叶绿素、生命分子的卷曲等等，都可以看到这种图景：电子排斥 - 回避 - 共享，形成了范德华作用。

现在，通过电子密度差 $\Delta\rho$ ，我们终于看到了范德华力！

5. 致谢

Sobereva 博士对量子化学计算给予了指导，对此研究工作进行了讨论，特此致谢！

参考文献 (References)

- [1] Multi-coefficient correlation methods for dispersion interactions: Accurate methods to calculate rare gas interactions, 2001. <http://static.msi.umn.edu/rreports/2001/128.pdf>
- [2] DFT description of van der Waals forces with explicit long-range interactions. <http://www.crystallography.fr/crm2/fr/labo/equipres/emqc/vdwdft/Talks/Angyan.pdf>
- [3] S. M. Cybulski, R. R. Toczyłowski, S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski. Groundstate potential energy curves for He₂, Ne₂, Ar₂, He-Ne, He-Ar and Ne-Ar: A coupled-cluster study. Journal of Chemical Physics, 1999, 111(23): 10520-10528. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268979909482990>
- [4] The Gordon Research Group. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) is a general *ab initio* quantum chemistry package, 2007. <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess>
- [5] T. Lu. Multiwfn (Version 2.2), 2011. <http://Multiwfn.codeplex.com>
- [6] 储兵兵等. 平衡态惰性气体分子晶体结构的理论研究[J]. 云南师范大学学报, 2010, 1(30): 66-68.
- [7] 林世才, 汪久根. 界面范德华力的研究进展[URL]. 中国科技论文在线, 2009. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200912-230>
- [8] 陈强, 谭民裕, 刘伟生. 超分子中分子间弱相互作用力的研究方法概述[J]. 化学通报, 2001, 4: 236-239.