

# Quantum Chemical Study of the Role of the Van Der Waals Interaction (4)

Guangyao Zhou

China Zhongshan Yajule Saina Lake, Zhongshan

Email: [13923756124@163.com](mailto:13923756124@163.com)

Received: Jan. 14<sup>th</sup>, 2014; revised: Jan. 28<sup>th</sup>, 2014; accepted: Feb. 4<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 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. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Guangyao Zhou. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

**Abstract:** In this work, via coupled-cluster CCSD and other quantum chemistry methods, some systems with intermolecular van der Waals (vdW) interactions are calculated, including crystal face of molecular hydrogen ( $(H_2)_6$ ), crystal cell of molecular hydrogen ( $(H_2)_6$ ), benzene dimer ( $(C_6H_6)_2$ ) as well as dimer between molecular hydrogen and hydrogen fluoride HH---FH. Corresponding difference maps of electron density are also plotted. In terms of graphical analysis, vdW interaction is investigated; orientation force, induction force and dispersion force are discussed; the similarities and differences between coordinate bonds, hydrogen bonds and vdW interactions are analyzed. The mechanism and characteristic of intermolecular vdW interaction are concluded. vdW interaction has identical nature as covalent bonds and hydrogen bonds, namely under certain circumstances, shared electrons form attractive force to contend with the nuclear-nuclear and electron-electron repulsive force, and eventually achieve balance.

**Keywords:** Quantum Chemistry; Van Der Waals Interaction; Electron Density Difference; Hydrogen Molecule Crystal Cell; Inter Molecular  $\pi$ - $\pi$  Interaction

## 范德华作用的量子化学研究(四)

周光耀

中国中山市雅居乐塞纳湖, 中山

Email: [13923756124@163.com](mailto:13923756124@163.com)

收稿日期: 2014年1月14日; 修回日期: 2014年1月28日; 录用日期: 2014年2月4日

**摘要:** 本文通过耦合簇 CCSD 等量子化学方法, 计算了一些分子间范德华作用体系: 氢分子晶面( $(H_2)_6$ ), 氢分子晶胞( $(H_2)_6$ ), 苯分子二聚体( $(C_6H_6)_2$ ), 以及氢分子与氟化氢二聚体 HH---FH。并作了相应的电子密度差图形。通过图形分析, 研究了范德华作用, 讨论了取向力、诱导力, 分析了配位键、氢键、范德华作用之间的异同。归纳了分子间范德华作用的机理、特征。范德华作用与共价键、氢键, 有着统一的本质: 在一定的格局下共享电子产生引力, 来抗衡核与核、电子与电子的排斥, 并达到平衡。

**关键词:** 量子化学; 范德华作用; 电子密度差; 氢分子晶胞; 分子间  $\pi$ - $\pi$  相互作用

### 1. 引言

1873年, 范德华(van der Waals)在研究气体状态方程中, 认为气体能液化、固化的主要原因, 是由于

分子间还存在着一种作用力, 从而发现了范德华力。自那以后, 对范德华力的本质、机理就展开了研究。1912年以后, 对范德华力的本质提出了基于静电

作用的解释。并将范德华力分为三种类型：取向力、诱导力、色散力。其中，色散力是范德华力的主体。

1930年，伦敦(London)提出无极性分子的瞬间偶极矩会诱导另外的无极性分子产生瞬间偶极，使它们之间产生色散力。这种瞬间偶极诱导说至今仍是对范德华力机理的主流假说。

1948年，在进行范德华力的研究时，荷兰物理学家卡西米尔(Casimir)发表了关于研究两块互相平行的中性导体板之间的吸引力的文章，这吸引力后来称为卡西米尔力<sup>[1]</sup>。现在有人认为范德华力就是一种卡西米尔力<sup>[2]</sup>。

本系列文章<sup>[3]</sup>通过原子间、分子间进一步形成二聚体分子前后电子密度变化，追寻了范德华作用的足迹，揭示了范德华作用的机理。认为分子间范德华作用起源于轨道相互作用，是在分子双方在配对电子互斥制约之下形成的电子共享，是配对电子互斥与电子共享吸引所形成的平衡。这是轨道作用电子共享说。

轨道作用电子共享说对范德华作用的本质、机理的理解，既否定了瞬间偶极诱导说，又否定了卡西米尔力说。

然而范德华作用与静电作用又怎么联系起来呢？这是本文要着重讨论的问题。

用 GAMESS-US 程序<sup>[4]</sup>的 CCSD/aug-cc-pVTz 进行量子化学计算。实践表明，该计算精确地计算了电子相关，能够正确地计算通常的成键和范德华作用。此外的计算方法或基组则在文中说明。

进一步用 Multiwfn 3.1<sup>[5]</sup>进行数据处理。作图则用 VMD<sup>[6]</sup>、Sigmaplot 等。

距离不标出单位时是 Å，电荷和能量数值不标出单位时是 a.u.

## 2. 量子化学中静电作用与范德华作用

静电作用中的正、负电荷以及它们的相互作用，是人类较早的实验、理论研究课题。它的基本规律是同性电荷互相排斥，异性电荷互相吸引，可以定量地用库仑定律表达：

$$F = KQ_1Q_2/r^2$$

F 是作用力，电荷  $Q_1$ 、 $Q_2$  分正负，相距  $r$ ，K 为常数。

在化学领域，涉及到微观的原子、电子，同样是

静电作用的世界，核是正电荷，电子是负电荷，同样也是同性排斥、异性吸引。

在量子化学，基础是 Schrödinger 方程，为此要构造 Hamilton 能量算符。算符中包含了核、电子的全部静电作用。在构造的 Hamilton 算符中可以看到：

$Z_\alpha Z_\beta e^2/r_{\alpha\beta}$ ，是核与核的排斥；

$-Z_\alpha e^2/r_{i\alpha}$ ，是核与电子的吸引；

$e^2/r_{ij}$ ，是电子与电子的排斥。

Z 是原子序数， $\alpha$  和  $\beta$  指的是核，i 和 j 指的是电子。 $r_{\alpha\beta}$  是原子序数为  $Z_\alpha$  的核和原子序数为  $Z_\beta$  的核之间的距离。 $r_{i\alpha}$  是电子 i 和核  $\alpha$  之间的距离。 $r_{ij}$  是电子 i 和 j 之间的距离。

经典力学的物理量与量子力学的算符之间的这种对应性是具有普遍意义的。

但是，在量子化学中，电子不再仅是一个质点，它同时是波，它无处不在，它是一片云，只能用统计的方法来描述、把握。现在，核吸引的是电子云，电子之间的排斥也是电子云之间的。而电子生成电子云还有电子相关，在范德华作用范畴，电子相关至关重要。

然而在量子化学计算的结果上，如何来看静电作用与范德华作用呢？特别是通过电子密度差  $\Delta\rho$  可以看到了范德华力的机理，但我们怎样才能看到静电作用呢？

历来，对静电作用与范德华作用有时相提并论，实际上范德华作用只是静电作用的一种具体表现形式和结果。范德华作用中，是体系之间的电子与电子、核与核之间的斥力，与电子共享引力的平衡，这些都是静电作用。

### 2.1. 关于范德华作用体系的计算

关于范德华作用距离的认定：

这个距离是指双方发生范德华作用部位的距离，通常是指双方参与形成范德华作用的原子之间的距离。这与历来的距离确定不尽相同，因为现在的视角是原子的轨道相互作用。特殊情况会具体指出距离的起始点。

关于范德华作用体系的优化：

如今的量子化学程序的优化设计，主要是为通常的共价键、配位键、离子键、氢键而设计的，改变一

个微小的键长量,引起的能量变化较大,从而引导程序逐步改变键长而趋向能量的低谷。

然而,在优化范德华作用距离时,从微有范德华作用到作用最大的距离,可以长达几埃(Å),而且能量变化幅度极小。如果开始设定一个作用距离优化,用程序固定的步长优化,在这样一个微小的步长变化下,可能能量的变化甚微,就已经符合迭代优化的指标了,程序就完成任务结束工作了。而离实际的谷底可能还远着哩。

为了避免出现这样的问题,可以采用对范德华作用距离进行扫描(scan),大跨度地求一个距离扫描与能量变化的各对应点,在这个扫描线的能量最低点处附近,再作一次扫描,这样多作几次,就能得到我们所期待的作用距离和能量谷底。在作这种能量谷底的对应电子密度差时,其实并不要求能量如何精确。当然,基本准确的能量谷底和作用距离在分析比较来说有时还是需要的。

当然对于较大的分子之间,由于产生范德华作用的作用点较多,随距离变化能量变化也足够大,则可直接优化。

## 2.2. 从氢分子二聚体来看

在氢分子中,从电子密度差<sup>[3]</sup>看,虽然二H之间没有电荷转移,但电子却向键中间发生了聚集,每个H减少的电荷为0.125。H原子仍然显著地失去了部分电子,电子对核屏蔽减弱,H核在端头是裸露的。

从二聚体中氢分子的相互组成方式<sup>[7,8]</sup>有:相互垂直式T、相互交叉式X、平行有一定错位式Z、相互平行式H和头尾相连式L。

前文<sup>[3]</sup>以头尾相连式L为例进行过考察,这里情况简明,易于分析清楚。

当两个氢分子近距离靠近时,如距离在2.0时,从静电作用的观点来看,双方端头裸露的H核排斥力和双方配对电子的排斥力都是很大的,二氢分子会因排斥而拉开距离。

当这个作用距离逐渐增大时,排斥力自然会逐渐减小,体系的能量逐渐下降,当距离达到约3.0时,再拉开距离能量反而上升了,能量到达了一个低谷。说明在这个谷底,有一种另外的静电作用产生引力,抵消了斥力。

说通过电子密度差可以看到范德华作用,而在这个例子中形成的静电引力作用能看见吗?当然,所谓是否可见,实质上指这种作用是否会影响电子密度分布,并通过电子密度差可以进行观察。

这里的静电作用,核与核、电子与电子之间是互斥的,只有电子在核之间受核共同吸引才会产生引力,这些正是量子化学计算的全部内容。

原来,在二体时,既可以独立地看两个氢分子的静电性质来分析<sup>[8]</sup>,还应该进一步计算。一说到静电作用,不单是将二者静止地从静电性质来分析,而还要将二者组装在一起进行计算,具体看二者静电相互作用发生的电子变化。当两个分子靠近距离发生变化时,到达能量低谷处,由于双方端头裸露的H核靠近,构成了斥力,还有双方配对电子的斥力,使二者之间的电子被挤走。在二者之间电子排斥退让、向周边挤走的情况下,二者核的前锋会进一步裸露,这之间会形成一个低能垒势阱,周围余下的电子会收缩,灵动的电子有一些反而会流向了这里,形成核之间的共享电子的增加,产生了电子与二核之间形成的引力。

无论MO理论(考虑了电子相关的)从轨道相互作用转化的电子密度,还是DFT理论(密度泛函)的电子密度,都在这个势阱中聚集、增加了共享电子。这聚集的共享电子因为是布居在二核之间,还直接减小了核与核之间的排斥。

可见,说通过电子密度差可以看到范德华作用,这范德华作用正是静电作用的一种具体表现和结果,也就看见这样一种静电作用了。

静电作用不能仅想象为双方的静电摄动,静电作用总是会通过电子密度分布变化来展现自己的存在,从而能够通过电子密度差来发现静电作用的具体表现形式和变化。

## 2.3. 氢分子晶体晶面的 $\Delta\rho$

氢分子晶体早就有实验测定<sup>[9]</sup>了,它是六方紧密堆积,晶胞参数如下:

$$A^{\circ}: 470 \text{ pm}, B: 470 \text{ pm}, C: 340 \text{ pm}$$

$$\alpha: 90.000^{\circ}, \beta: 90.000^{\circ}, \gamma: 120.000^{\circ}$$

从晶胞看,把一个氢分子作为晶胞的一个点,相距4.7,6个氢分子由范德华作用成环,形成一个晶体晶面。两个晶面之间,相距3.4,构成一个晶胞。但

实验测定并不能确切知道氢分子的具体取向。

从稳定顺序看( $H_2$ )<sub>2</sub>:  $T > Z > X > H > L$ <sup>[8]</sup>。但是从对单个晶面模拟计算来看, 去掉了周围环绕着的成网状的其他晶面的牵扯作用, 优化的结果并不总是符合六方紧密堆积的晶面, 倒是 6 个氢分子头尾相连(L 式)符合, 能量也较低。

不妨就以这个头尾相连的 6 个氢分子形成一个环作为例子, 这里并没有深究氢分子在这个晶面的确切排布, 而是选择一种可能排布方式(L)来考察范德华作用的形成情形。

在图 1 中, 紫色的球是虚拟原子, 它所连的实线表明了晶胞参数的长度(4.7)和角度(120°)。虚线则是氢分子的范德华作用线。

对晶面( $H_2$ )<sub>6</sub>(L)作优化计算, 并作电子密度差, 见图 2。

优化计算的晶面中, 范德华作用距离是氢分子之间最近氢原子的距离, 为 3.35660。而二体氢分子优化的距离是 2.973。这可能是由于环弯曲、环内电子排斥引起距离加长了。但它所反映的 6 个氢分子形成一个环时的范德华作用还是确切的。

图 2 的上部展示的是等值面图, 等值面的值为  $\pm 0.000002$ 。紫色是形成六聚体后电子密度增加区域, 通过 Multiwfn 计算其电荷量为 +0.003565; 青兰色减少区域, 其电荷量为 -0.003555。

图 2 的下部展示的是截面图, 等值线初始值是  $\pm 0.000002$ , 等值线步长也为此值。紫色实线是电子密度增加区域, 暗兰色虚线是电子密度减少区域。

图 2 表明, 氢分子这个晶体面, 与氢分子二聚体形成的范德华作用的基本情景是一样的, 分别形成了  $H_2$  之间的共享电子, 这共享电子增加来源于  $H_2$  的共

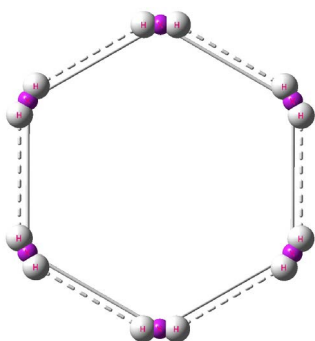


Figure 1. ( $H_2$ )<sub>6</sub>(L) crystal face  
图 1. ( $H_2$ )<sub>6</sub>(L)晶面

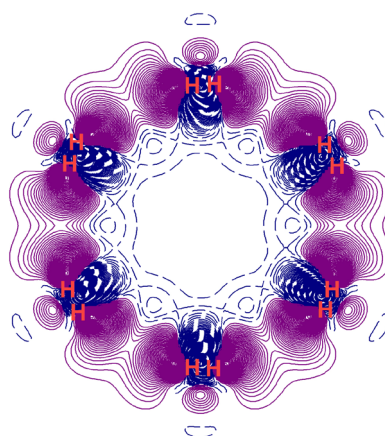
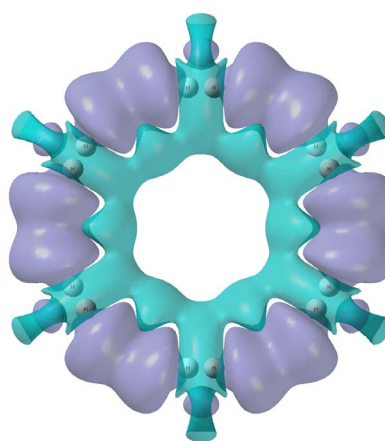


Figure 2. ( $H_2$ )<sub>6</sub> electron density differences  
图 2. ( $H_2$ )<sub>6</sub>的电子密度差

价键电子的减少, 只是现在链节加长首尾相连成环了。

在环内, 由于电子排斥, 电子密度降低了, 电子向环外偏移了。

## 2.4. 氢分子晶体的 $\Delta\rho$

从晶胞参数看, 6 个氢分子由范德华作用成环, 形成一个晶体晶面, 而两个晶面之间, 相距 3.4, 组成一个晶胞, 记为:  $((H_2)_6)_2$ 。

自然会想到, 既然晶面是由严实的范德华作用形成的, 那么两个晶面之间是否为另一种静电作用呢? 不再是范德华作用?

用 CCSD/6-311++G\*\*对晶体 $((H_2)_6)_2$  作全优化计算, 晶面取 6 个氢分子头尾相连(L 式), 即图 1 晶面形成上下两层。两层之间相对应的  $H_2$  构成“H 式”组合。优化结果, 晶面上二  $H_2$  相距 3.35373, 二晶面相距 4.00368。这个数据与晶体数据有较大的差别, 因为实际的晶胞是连成片、连成体的, 相互作用力与

现在拿出一个孤立的晶胞并不完全一样。但它所反映的二晶面的范德华作用还是确切的。

作晶胞的电子密度与晶胞的两个自由晶面电子密度之差, 见图 3。这之间发生了什么变化? 从这两个晶面之间能够看见什么?

图 3 的上部, 是等值面图, 是穿越上下两层平行的晶面中间看过去, 看这两个晶面之间的电子密度变化, 可以看到已经有很多相互作用引起的电子密度变化了。等值面的值取为 $\pm 0.0000004$ 。紫色是电子增加区域, 其电荷量为 $+0.001906$ ; 青蓝色是电子减少区域, 其电荷量为 $-0.001915$ 。这是一个立体的全貌图。现在相互作用多了, 此图要取截面才能看明白。

图 3 下部, 是两晶面之间相对应的  $H_2$  构成“H 式”组合的电子密度差的截面图, 等值线初始值为 $+0.0000004$ 。紫色实线是电子密度增加区域; 暗蓝色虚线是电子密度减少区域。

它与二体氢分子相互平行 H 式的密度差<sup>[3]</sup>基本相符。它一方面表现了氢分子中部本来就电子密集, 且是配对电子, 互斥很大, 产生了电子退让, 电子转移到  $H_2$  的背面了。另一方面, 退让使二氢分子之间电子减少, 在这一区域形成低能的势阱, 周围余下的电子会向这个势阱收缩, 这时二氢分子从端头至二者的中部, 反而又相向延伸增加了共享电子。只在二者的

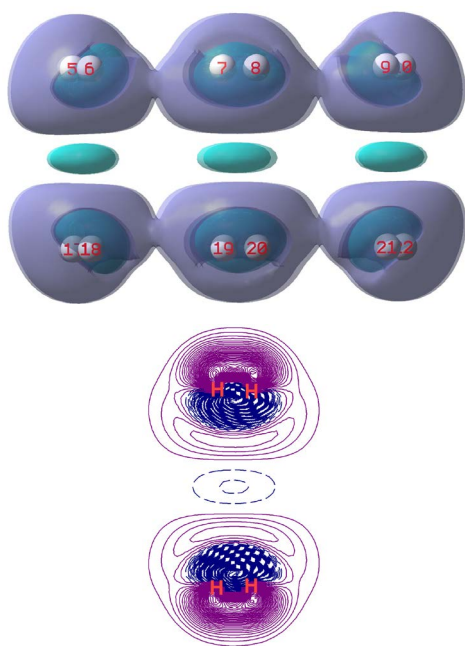


Figure 3.  $(H_2)_6$  electron density differences  
图 3.  $(H_2)_6$  的电子密度差

中心区, 这里是排斥的前锋, 微有减少。

这里, 一方面说分子之间配对电子互斥很大, 电子互让转移到  $H_2$  的背面了, 另一方面又说在二者的相向之处电子密度在增加, 这且不是有矛盾? 但量子化学计算的  $\Delta\rho$  图像确实是这样的结果。原来这时电子因排斥退让, 转移到  $H_2$  的背面, 使二  $H_2$  的相向正面因缺少了电子而裸露, 形成低能势阱, 吸引电子的能力增强, 周围余下的电子会收缩, 电子密度反而增加了。这是一个普遍的现象, 即在分子的某部位转移走了电子, 余下的电子会收缩。现在这一切发生在分子之间, 成为共享电子的增加, 排布集中在核之间又直接阻隔了一点核之间的排斥, 产生了新的性质, 参与形成了范德华作用。

在这两个晶面组成的晶胞中, 氢分子有 6 对“H 式”的相互作用产生了电子共享, 构成了范德华作用体系。只是由于两个晶面的排斥力使得之间的距离拉开了, 达到了 4.0, 在此距离才达到了排斥与吸引的平衡。这表明两个晶面之间还是范德华作用。

当然其它种类晶体可能是氢键等作用。

## 2.5. 分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆砌也是范德华作用

分子间  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[10-12]</sup>, 最简单的例子莫过于平行重叠的两个苯的相互作用, 记为 $(C_6H_6)_2$ 。苯在常温下是液体, 表明苯分子之间是有相互作用并使之凝聚的, 这分子间的弱作用也是范德华力吗?

C 在晶体中实验测定的平均范德华半径, 文献从 1.7 至 2.0 的数据都有, 即在二体苯中二苯相对应的二 C 相距在 3.4 至 4.0 这样的范畴, 这也即是平行二体苯的间距。

用没有考虑电子相关 HF/6-311++g\*\*优化计算, 完全拉开了二苯, 不靠谱;

用 wb97xd/aug-cc-pvtz 作优化计算, 二体苯的间距 3.71018, 合理、可用。

再用 CCSD/6-311++G\*\*作单点计算, 二体苯取上面 wb97xd 优化数据, wb97xd 与 CCSD 算的电子密度差基本是一样的, 下面取 CCSD 计算结果作图。

作二体苯与二苯分子密度差, 它反映了二苯分子  $\pi$ - $\pi$  相互作用引起的电子密度净变化, 见图 4。

“图 4 上”是等值面图(等值面 $\pm 0.000002$ )。紫色代表电子密度增加处, 其电荷量为 $+0.001906$ , 青色代

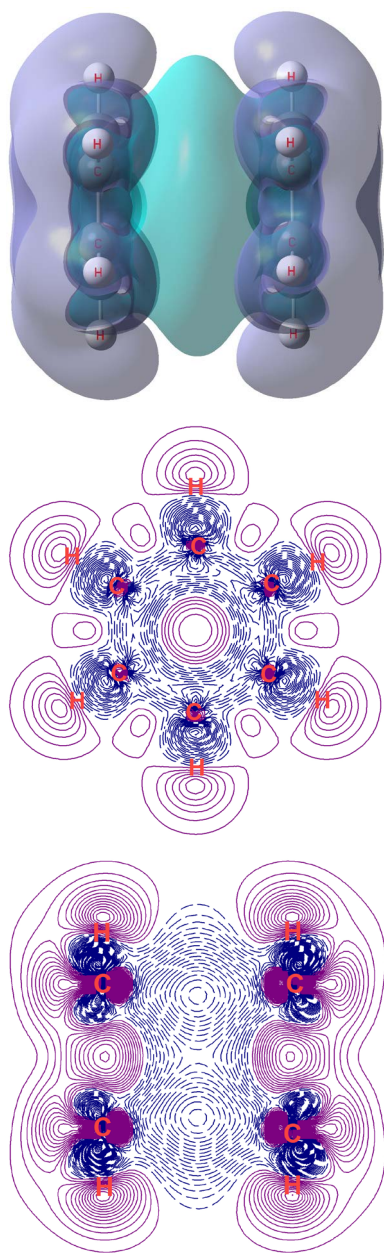


Figure 4.  $(C_6H_6)_2$  electron density differences  
图 4.  $(C_6H_6)_2$  的电子密度差

表电子密度减少处,其电荷量为 $-0.001915$ 。它整体展现了平行重叠的两个二苯中间电子因相互排斥大大减少了,电子被排挤到二苯的背面了。如果只看其中一个苯,即对这个苯作截面等值线图(等值线起始值 $\pm 0.00004$ ),即“图 4 中”,进一步可以看到,电子还被排挤到苯的周边了。

“图 4 下”,在一个苯的对位二 C 处作截面切开二体苯,作此截面的等值线图(等值线的起始值 $\pm 0.00002$ ),可以看到二体苯相对的二 C,除了因排斥

电子转移到背面外,二 C 相向之处形成了电子共享的凝聚增值。特别是对于端 H,它们原在苯中本是缺了电子的,这时却有电子回流了,在相应的二 H 之间形成电子共享。为了使图像清晰选择了现在的等值线起始值,如果继续降低等值线起始数值,二 H 之间形成的电子共享会完全连成一气。从优化的过程看,一方面是二苯的全部配对电子的斥力使二苯拉开,另一方面是双方对应的 H 之间、C 之间电子共享引力要拉住二苯,结果在达到排斥和吸引达到平衡时,二苯相对应的二 H 之间竟拉近了距离,达到 3.69490,而此时二 C 之间的距离却是 3.71018。这充分证实了共享电子所产生的引力,也即范德华力。

在“图 4 下”,我们还在同一个苯的截面上,看到同一个苯对位 C 之间也有明显的电子增加。这要从“图 4 中”来分析。对单个苯来说,电子一方面被排挤到苯的周边,另一方面会因苯中部电子减少,6C 核的电子屏蔽会减弱、对中心电子的引力会增强,剩余电子会收缩,形成了电子密度增加的中心部分,在“图 4 下”被截取到了。

实际上“图 4 中”,正是在二体苯分子  $\pi$ - $\pi$  堆砌所形成的范德华作用对一个苯产生的影响,通过电子密度差图像展示出来了。

这些事实表明了分子间  $\pi$ - $\pi$  堆砌也是一种范德华作用,并非是与范德华作用相提并论的另一种静电作用。

### 3. 关于诱导力、取向力

一直以来,将范德华作用细分为三种:诱导力、取向力、色散力。

本组文章在此之前,一直在探讨色散力,因为它是范德华力的基础、主体。

现在来讨论范德华作用的诱导力、取向力。

范德华作用的诱导力的经典描述是:在极性分子和非极性分子之间,由于极性分子偶极所产生的电场对非极性分子发生影响,使非极性分子电子云变形(即电子云被吸向极性分子偶极的正电的一极),结果使非极性分子的电子云与原子核发生相对位移,非极性分子中的正、负电荷重心不再重合,使非极性分子产生了偶极。这种电荷重心的相对位移产生的偶极,叫做诱导偶极,以区别于极性分子中原有的固有偶极。诱

导偶极和固有偶极就相互吸引,这种由于诱导偶极而产生的作用力,叫做诱导力。

既然说是极性分子对非极性分子引起诱导偶极,我们不是可以用量子化学来实际计算一下吗?看看量子化学怎么说。

这自然会想到,如果让强极性的 HF 去诱导无极性的  $H_2$ ,不是可以成为一个典型的例子吗?看看强极性的 HF 会怎样对  $H_2$  产生诱导偶极从而构成范德华作用?

这里,必须先看一看 HF 的电子分布状况,还是作它的电子密度差看得更清楚一些,见“图 5 上”。这里, HF 的电子密度发生了两种电子变化:

其一,产生了极性共价键,电子往键中间聚集了,Multiwfn 的盆分析键中间电荷增加量为 0.1857;

其二,由于 F、H 电负性不同,H 上电荷转移到 F 上了,实现了电负性均衡<sup>[13]</sup>。

这两种电荷转移,使 H 裸露失去了电荷 0.2801, F 外端上电荷增加了 0.2210。这种 F 外端电荷增多,使得此处吸引电子的能力减弱, H 外端电荷减少, H 核裸露,此处吸引电子的能力增强,这些决定了它们遇到其它分子时的性质。

如果以 H-H---H-F 作优化计算,尽管对称性是允许的,但双方接近的核过分裸露,核之间的排斥突出, H-H 与 H-F 会被拉开至无限远,二者各自还是独立的分子,并没有发生因极性分子对非极性分子引起诱导偶极产生范德华作用。

对此种情形,除了进行全优化外,也选择了一些

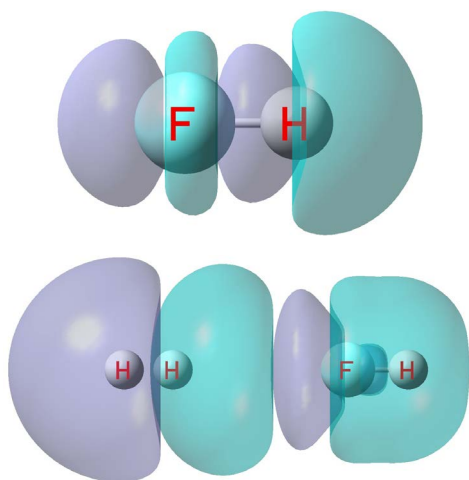


Figure 5. HF and  $H_2FH$  electron density differences  
图 5. HF 和  $H_2FH$  的电子密度差

考察点作电子密度差图,也观察到了共享电子的增加,但它一直都不能抗衡双方核过度裸露产生的斥力,一直是斥力占上风,没有发生范德华作用,即没有出现共享电子引力与双方核裸露斥力的抗衡情况。当然更没有发生诱导偶极的范德华作用。

如果以 H-H---F-H 作优化计算<sup>[14]</sup>,对称性也是允许的,分子间距离在 2.66154 处达到平衡、出现能量低谷。作电子密度差见“图 5 下”。用 Multiwfn 作盆分析,这里的 4 个盆的电荷从左到右是: +0.00952, -0.00894, +0.00231, -0.00291。

这里,有过多电荷的 F 端与过于缺少电子的  $H_2$  的 H 端相靠近, F 外端前沿电子更进一步在原来过多电荷的基数上还增加了电荷 0.00231,这电荷加上原来的基数(双方为自由分子时的电子叠加值),成为共享电子。而对于  $H_2$ ,由于双方毕竟是配对电子靠近,电子排斥较大,  $H_2$  电子受冲击向后退避,发生变形, H 端前沿在原来过少电荷的基数上进一步减少了电荷 0.00894,但这减少了电子的电荷基数仍构成共享电子。在 H-H---F-H 里, F-H 还向 H-H 转移了电荷 0.0006,才达到电负性均衡。

这里,在双方配对电子互斥下,形成了电子共享吸引,抗衡了排斥,产生了范德华作用。

同样,没有纯粹的取向力形成范德华作用。

当分子偶极很小时,不过是小偶极分子之间的双方配对电子互斥与共享电子吸引达到平衡而已,并没有因极性分子取向而产生范德华作用。

当分子偶极都很大时,比如下面谈到的  $(HF)_2$  例,它们并没有形成“取向力”形式的范德华作用,而是已经进入到氢键体系范畴了。

#### 4. 范德华作用与氢键

氢键被划归到分子之间的弱相互作用中,与弱相互作用的范德华作用相提并论,或者归纳到范德华作用中。现在讨论氢键与范德华作用有何异同?即从范德华作用的特征看,氢键有什么特征让它可以单列?

最简明典型的氢键可以用  $(HF)_2$  为例<sup>[14,15]</sup>。相关图形展示于图 6。本节涉及到 HF 问题都是用 RHF/6-311++G\*\*进行优化计算的,实践表明这种计算对氢键还是能够胜任的,计算的 MO、 $\Delta\rho$  是可信、合用的。优化后  $HF\cdots HF$  的距离为 1.88667。

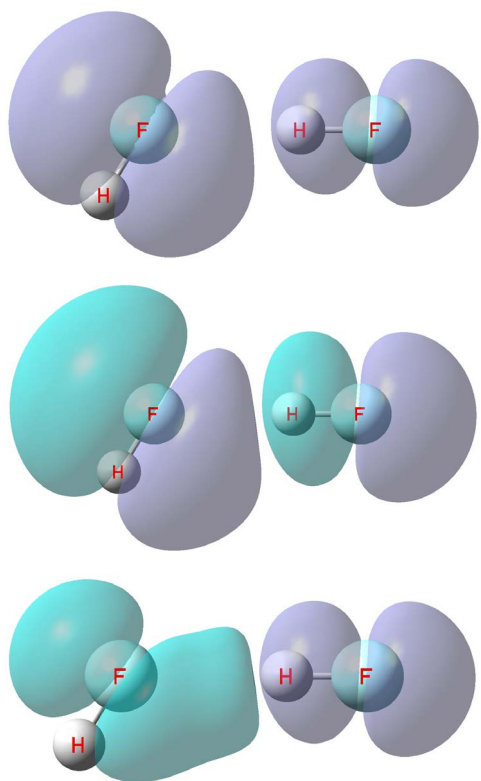


Figure 6.  $\rho$ , MO and  $\Delta\rho$  of  $(\text{HF})_2$  hydrogenbond  
图 6.  $(\text{HF})_2$  氢键的  $\rho$ , MO 和  $\Delta\rho$

以 $(\text{HF})_2$ 为例,体系简单,它每一种性质的电子,恰好只有一个MO与之对应,而各MO之间对称性不同、正交,不会相互混合使MO变复杂。

在HF中,有两个孤对电子,MO5、6。其中一个(比如MO5)可以延伸到另一个HF形成氢键。这个氢键在 $(\text{HF})_2$ 中是MO8。其他MO都不直接构成氢键,只是受氢键形成的影响会发生些微的应变。

如果用整个 $(\text{HF})_2$ 对二HF作全电子密度差 $\Delta\rho$ ,主体虽然是MO8形成的氢键,但氢键引起的其它电子些微应变也会自然包含其中,使图形复杂化。所以在图6,只拿MO8这个氢键轨道说事,看氢键形成的特征。

“图6上”,这是MO8形成的氢键轨道形象电子密度表示。左边HF的孤对电子(原MO5)受右边HF低的能垒势阱的吸引,转移过去了部分电荷,能级降低,形成了电子共享的增加,因电子共享而产生引力、成为氢键。但是这共享电子在二HF之间却是断开的,中间有一个节面,体现了孤对电子本身形成的两部分之间存在电子排斥。

“图6中”,这就是MO8的波函数形象。本来左边HF的孤对电子是一种P型轨道,它从左边转移到右边时需要保持这种P型轨道的基本形象不变,大致上是平移了部分P型电子过去,这样自然就产生了二HF之间的节面。考察MO8的轨道构成系数,或者直接看图像,可以看见右边HF的H的S型轨道基函数与F的P型轨道基函数组合,仍形成一个P型轨道,以符合转移过来的P型电子的对称性,这本来就是右边HF的LUMO形象。

MO8的形象表明,平移了部分电子过去,恰好二者之间形成了反相位相邻形成节面,这反映了这个孤对电子内部是排斥的,部分电子是排斥过去的。

“图6下”,是作 $(\text{HF})_2$ 的MO8与左边HF的原MO5的电子密度差,因为正是那个原MO5变成了后来这个MO8。它表明,左边电荷是 $-0.2844$ ,少了,左边是 $+0.2844$ ,多了,这就是电荷转移。通过电荷转移实现了电子共享。并且通过转移电荷改变了双方的电负性差别,实现了电负性均衡。

在F中,孤对电子能级为 $-0.67927$ ;在HF中,由于F吸引过来较多的电子,核屏蔽加强、电子排斥加大,孤对电子能级升至 $-0.65041$ 。在 $(\text{HF})_2$ 中,孤对电子演化成氢键能级下降至 $-0.68824$ ,与之同在一个F的另一孤对电子能级下降至 $-0.69335$ ,因为氢键转移走了电子,电子排斥减小。而右边HF上的两个孤对电子能级上升为 $-0.62707$ 、 $-0.62693$ ,因为这边接受了电子,电子排斥增大了。

如果用二聚水 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 来算氢键,过程同 $(\text{HF})_2$ 如出一辙。二水分子之间的电子分布也会出现节面。

这种含N、O、F等孤对电子形成的氢键在实际化学中是最常见的。这种由孤对电子形成的氢键,发生电荷转移,而在氢键中间出现节面,是氢键的一个重要特征,而通常的共价键在键中间的共享电子是没有节面的。它表明高能级的孤对电子,当受到低能垒势阱吸引时,这个低能垒势阱还不够强,还需要借助孤对电子自身的电子排斥,才构成氢键。

当然在更为复杂分子的氢键中,孤对电子(以及配电子)形成氢键时,可能与附近的共价键因对称性允许混合在一个或多个MO中,体现形成氢键、共享电子的引力,同时还会在另外的MO中体现孤对电子这种反相位所形成的节面,体现孤对电子自身的电子排斥。



氢键也是静电作用的一种具体表现和结果。

## 5. 配位键、氢键、范德华作用

从孤对电子形成的氢键，不禁会联想到同样是孤对电子给出的配位键。而且需要把配位键、氢键、范德华作用放在一起比较，来看范德华作用。

配位键最典型的例子是  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ <sup>[16]</sup>。

用 CCSD/6-311++G\*\* 进行优化计算，优化后 N—B 的距离为 1.66747，符合 N、B 共价半径之和。

进一步计算  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$  与组成它的  $\text{H}_3\text{N}$  和  $\text{BF}_3$  的电子密度差  $\Delta\rho$ ，见图 7。

图 7 展示了  $\text{H}_3\text{N}$  的孤对电子向  $\text{BF}_3$  的配位，产生了一个共价键。在  $\text{H}_3\text{N}$  中，三 H 向 N 提供了电子，孤对电子能级被抬高了，使它可以给出电子。在  $\text{BF}_3$ ，三个高电负性的 F 从 B 拉走了过多电子，使得  $\text{BF}_3$  有一个很低的空轨道接受电子，使  $\text{H}_3\text{N}$  的孤对电子可以偏移配位过来，共享电子形成共价键。

配位键，产生了通常的共价键，二者之间没有节面。键长约是成键双方原子共价半径之和。这时候， $\text{BF}_3$  有一个虚位以待的空轨道 LUMO，这配位键在 MO 中有专门的 MO 来描述它，因为孤对电子原本就有专门的 HOMO，现在只是它的倾向、变形。

氢键，在  $\text{H}-\text{A} \cdots \text{H}-\text{B}$  体系中，H-B 只能形成一个稍低能的势阱，只是使外面的孤对电子稍微趋向于它，让外面的孤对电子断开，只有一小部分电子落于低能的势阱之中。 $\text{A} \cdots \text{H}$  之间的距离约为 2.0 这样的数量级，远大于共价半径之和。氢键结合能约在 10~40 kJ/mol。这时，描述氢键的 MO 可以认为是原来一个孤对电子 MO 的延伸、断开、转移，也有专门的 MO 来描述。

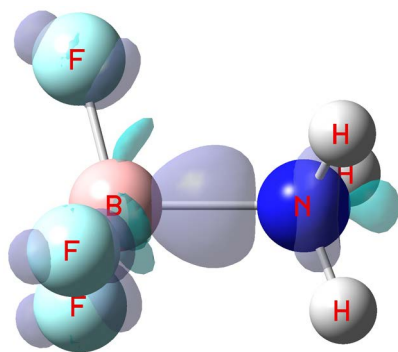


Figure 7.  $\text{H}_3\text{NBF}_3$  electron density differences  
图 7.  $\text{H}_3\text{NBF}_3$  的电子密度差

范德华作用，体系最基本特征是双方各自都已是配对电子。当它们相遇、相碰时，体系是在配对电子互斥、制约之下形成的些微的电子共享。由于配对电子互斥，范德华作用的距离要大得多，作用距离约在 3.0 这样的数量级，或者更长。单个范德华作用点的结合能小于 28 kJ/mol，但双方有多个范德华作用点时，结合能则是这多个作用的加和。

范德华作用是所有分子间都存在的，而配位键、氢键却需要双方有特定的条件。

配位键、氢键，都是在双方电性质差别很大、较大作为前提的，然而范德华作用二者之间电性质差别甚微，甚至对等，它的共享电子是双方配对电子的强大互斥引起电子互让，使二者之间形成的低能势阱保留住、还增加了电子形成的。然而这种作用毕竟太弱，没有专门的 MO 来描述它，它只是伴随在双方对称性相同的轨道相互作用时作一点些微调整来实现的。

在化学微观世界，核之间、电子之间都是排斥的，只有核之间共享电子才是产生引力的，范德华作用作为分子间的引力，当然只能是产生了共享电子。其实把范德华作用考虑成分子相互之间纯粹的静电摄动，其本质也是在说电子共享。

当然，作为数学物理的量子化学，对上面三种情况，无非都是在一定的原子核空间排布中安排电子使能量最低，都只是一种量的变化，只有化学实践和理论，在这量变的过程中发现了新的质变。Na 和 Cl 生成 NaCl，在数学物理量子化学那里只不过是电子重新排布了一下而已，而在化学实践和理论上却是绝然不同性质的物质。

所以，在化学上，上面配位键、氢键和范德华作用是具有不同质的分类。

各种化学键构成了分子，分子之间的弱作用为范德华作用，而氢键是这二者之间的一种中间状态。

## 6. 结论

范德华作用的主要机理、特征可以归纳为：

1) 分子(含稀有气体原子)相遇、相碰，电子云球会产生变形，双方配对电子相互之间排斥退让，形成了范德华作用的前提格局。

2) 在这种格局下，分子间形成了电子共享吸引，共享电子又主要布居在二核之间，直接减小了核与核

之间的排斥,从而抗衡了双方的配对电子的排斥和核排斥,达到平衡,形成了范德华作用。这时电子分布会发生变化,之间发生电子转移符合电负性均衡原理,即双方对共享电子的吸引力来说,电负性是相等的。

3) 范德华作用是静电作用的一种具体形式。分子之间的范德华作用是双方电子轨道作用的结果,范德华作用是有方向性和饱和性的。范德华作用可以由超分子与构成超分子中各分子的电子密度差,观察到范德华作用形成过程中的电子排斥、互让,电子共享、吸引达到平衡时的情景。

范德华作用与共价键、氢键,有着统一的本质:在一定的格局下共享电子产生引力,来抗衡这种格局下核与核、电子与电子的排斥,并达到平衡。

## 致谢

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

## 参考文献 (References)

- [1] Casimir, H.B.G. and Polder, D. (1948) The influence of retardation on the London-van der Waals forces. *Physical Review*, **73**, 360-372.
- [2] Mehran, K. (1999) The "friction" of vacuum, and other fluctuation-induced forces. *Reviews of Modern Physics*, **71**, 1233-1245.
- [3] 周光耀 (2013) 范德华作用的量子化学研究(三). *物理化学进展*, **2**, 47-53.
- [4] The Gordon Research Group (2007) The general atomic and molecular electronic structure system (GAMESS) is a general ab initio quantum chemistry package. *MSG-65 Symposium*, Maui, 15-18 January 2007. <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>
- [5] Lu, T. and Chen, F.W. (2012) Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592.
- [6] Theoretical and Computational Biophysics Group (2006) VMD visual molecular dynamics. University of Illinois at Urbana-Champaign, Champaign. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- [7] Tapia, O. and Bessis, G. (1972) Intermolecular interactions-dependence on inter- and intra-molecular distances. A configuration interaction study of the  $H_2 \cdots H_2$  system. *Theoretical Chemistry Accounts*, **25**, 130-137.
- [8] Lu, T. and Chen, F.W. (2013) Revealing the nature of intermolecular interaction and configurational preference of the nonpolar molecular dimers ( $H_2$ )<sub>2</sub>, ( $N_2$ )<sub>2</sub>, and ( $H_2$ )( $N_2$ ). *Journal of Molecular Modeling*, **19**, 5387-5395.
- [9] van Kranendonk, J. and Gush, H.P. (1962) The crystal structure of solid hydrogen. *Physics Letters A*, **1**, 22.
- [10] Matthew, C., Kimberly, C. and Clifford, E.D. (1962) Hydrogen molecule clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 3143-3152.
- [11] 王宇宙, 吴安心 (2008) 芳环超分子体系中的  $\pi$ - $\pi$  作用. *有机化学*, **6**, 997-1011.
- [12] 孙迎辉, 张慧东, 叶开其等 (2005) 基于分子间  $\pi$ - $\pi$  相互作用形成的吡啶荧光化合物超分子结构及其性能研究. *高等学校化学学报*, **26**, 1865-1868.
- [13] 周光耀 (1985) 关于电负性均衡原理. *化学学报*, **1**, 1-3.
- [14] 王海燕, 曾艳丽, 孟令鹏, 郑世钧 (2005) 有关氢键理论研究的现状及前景. *河北师范大学学报(自然科学版)*, **29**, 177-181.
- [15] Sapse, A.M. (1983) Ab initio studies of weakly bound complexes between some nonpolar molecules and hydrogen fluoride. *The Journal of Chemical Physics*, **78**, 5733.
- [16] Hoard, J.L., Geller, S. and Cashin, W.M. (1951) Structures of molecular addition compounds. III. Ammonium-boron trifluoride,  $H_3N \cdots BF_3$ . *Acta Crystallographica*, **4**, 396-398.