

# Quantum Chemical Study of the Role of the van der Waals Interaction (2)

Guangyao Zhou

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

Received: Apr. 5<sup>th</sup>, 2013; revised: May 20<sup>th</sup>, 2013; accepted: Jul. 24<sup>th</sup>, 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 perform He-He bond length scan for helium dimer and to obtain the electron density differences and figures for all of the points in the variation process of the bond length; the nature and formation mechanism of van der Waals interaction are interpreted by contiguously changing graphics. When the distance between helium atoms becomes short, paired electron cloud collide. Due to Pauli repulsion, electron cloud balls deform, forming a certain degree of electron avoidance as well as electron sharing, and then the van der Waals force is formed due to the equilibrium between the attraction and repulsion. The whole process is vividly presented by the animation.

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

## 范德华作用的量子化学研究(二)

周光耀

中国中山市雅居乐塞纳湖, 中山  
Email: 13923756124@163.COM

收稿日期: 2013年4月5日; 修回日期: 2013年5月20日; 录用日期: 2013年7月24日

**摘要:** 本文通过用量子化学耦合簇 CCSD/aug-cc-pVTz 方法, 对稀有气体二聚体 He-He 的键长进行了扫描, 对键长变化过程中的每个点作了电子密度差及图形, 通过这连贯变化的图形, 解读了范德华作用的本质和形成机理。当 He-He 逐渐缩短距离时, 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。整个过程用动画生动地展示出来了。

**关键词:** 量子化学; 范德华作用; 电子密度差; 稀有气体

### 1. 引言

范德华作用的量子化学研究(一)<sup>[1]</sup>, 以 He<sub>2</sub>、Ne<sub>2</sub>、He-Ne、He-Ar、Ne-Ar 和 Ar<sub>2</sub> 为例, 进行了 CCSD/aug-cc-pVTz 的计算, 从电子密度差  $\Delta\rho$  图形讨论了范德华力形成的过程及本质。当时各分子都是取自文献精确优化的平衡键长<sup>[2]</sup>。

实际上, 计算一个稀有气体二聚体的势能曲线, 对势能曲线上每一个键长点作  $\Delta\rho$ , 就展示了一个范德华作用的形成全过程。

本文以 He-He 为例来说明这个过程。并用动画来展示这个过程。然后对历来范德华力本质的解说进行讨论。

本文用 GAMESS-US<sup>[3]</sup>在 CCSD/aug-cc-pVTz 级别下计算,用 Multiwfn<sup>[4]</sup>2.1 进行数据处理,用 Gaussview、Sigmaplot 作图。当距离数值不标出单位时是 Å,电荷和能量数值不标出单位时是原子单位 a.u.。

## 2. 范德华力和稀有气体二聚体的势能曲线

### 2.1. 教材上对范德华作用的经典叙述

物质间的作用有共价键,离子键,金属键,还有氢键,另一种分子间普遍存在的作用力是范德华作用力。

凡是与  $1/r^6$  成正比的三种作用力(静电力,诱导力,色散力)通称为范德华力。这种作用能一般在  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  以下,比通常的共价键小 1~2 个数量级,作用范围在 0.3~0.5 nm。

对于大多数物质,原子之间的作用能服从来自经验的 Lennard-Jones 6~12 关系式:

$$E = A/r^{12} - B/r^6$$

$A, B$  为常数,可通过实验测定。原子间相距较远时,吸引力较明显,相距较近时,排斥力起主要作用。根据公式作  $E-r$  曲线,曲线最低点所对应的距离即为两原子范德华半径和。图 1 即是  $E-r$  曲线。

这些,都是符合客观存在的长期实践经验总结。

### 2.2. 稀有气体分子 He-He 的势能曲线

作 He-He 的势能曲线见图 2。

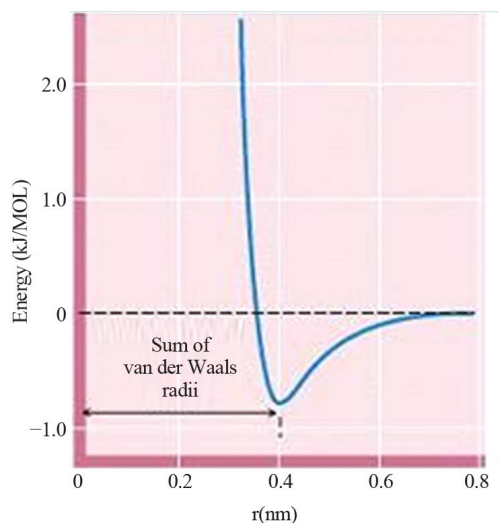


Figure 1. van der Waals interaction energy  
图 1. 范德华作用能

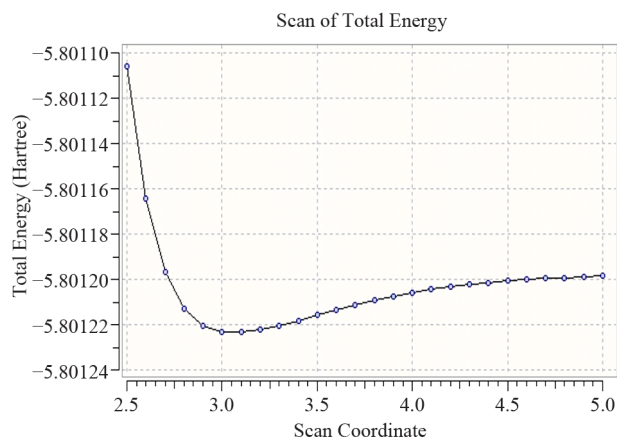


Figure 2.  $E-r$  curve of He-He  
图 2. He-He 的  $E-r$  曲线

比照图 2 和图 1,量子化学计算的原子间距由大到小的能量变化曲线,与范德华作用力  $E-r$  曲线是吻合的,这说明它也符合来自实践经验的 6~12 关系式,这里得到的正是范德华作用的过程。

## 3. 势能曲线所展示的范德华作用的图景

在前文(一),对稀有气体二聚体,取基态平衡键长,以耦合簇量子化学方法计算得到电子密度差  $\Delta\rho$ ,从而推测了范德华作用的机制、图景。

现在计算稀有气体分子 He-He 的势能曲线,对势能曲线上每一个键长点作  $\Delta\rho$ ,它就展示了一个范德华作用的形成全过程。见图 3。

从这些  $\Delta\rho$  图横向比较大致看来,一个稀有气体分子的势能曲线,可以大致分为三段,当然并没有绝对的界线。右段(间距 > 4.8)是原子逐渐靠近时,从自由原子到相互间有微弱作用;中段(4.7~3.0)是原子间距缩小到发生范德华作用并逐渐加强;左段(间距 < 3.0)是原子间距进一步缩小,排斥占上风体系能量迅速上升。

$\Delta\rho$  的等值面统一取  $\pm 2e^{-7}$ ,以便前后有一个统一的标准来作比较。

紫色为正值区(电子密度增加区域),青绿色为负值区(电子密度减少区域)。

在整个图形点的初始阶段,二 He 靠近时电子密度差图形只会看见正值,负值等值面包裹在正值等值面中未能显示出来。其实,任何一个这样的  $\Delta\rho$ ,它的密度减少的量,与密度增加的量总是相等的,因为正是减少的量跑到增加的那里了。

## 范德华作用的量子化学研究(二)

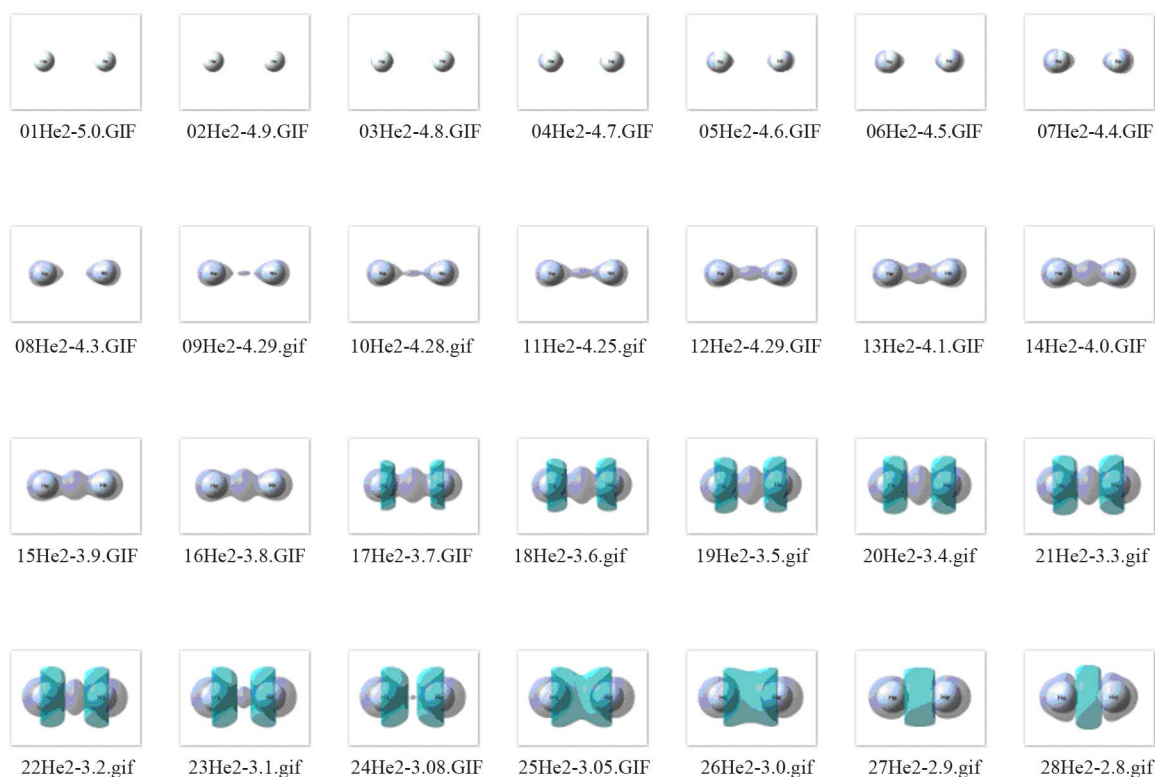


Figure 3.  $\Delta\rho$  of He-He for all the points in the changing process of bond length

图 3. He-He 各键长的  $\Delta\rho$

好在作此图的目的，只在乎二 He 之间的电子聚集是怎样从无到有，逐渐发展，最后又是怎样消退到无的，从而发现范德华作用，确实是在构成一个特殊的共享电子图景，并把它用动画展示出来。 $\Delta\rho$  的动画可以作为一种视角来研究横向图景所展示的性质。而单幅的等值面图、等值线图可以深入研究细节、定量的细部，二者都是不可或缺的。

当有的点所在之处变化幅度比较大时，比如过了能量最低点这个拐点，能量急剧上升，图形变化也相应较大时，还额外插入了几个点，来表现连续性变化的细部。全部各点都列入图 3 了。

注意为了易于观察，图中幅面自动作了适应调整，好像由远至近在观察图形一样。

### 4. 势能曲线各点电子密度差的动画展示

将这些图按键长的递减顺序读入制作动画的程序 ATani，就可以作成动画。

将制作的动画文件存在第三方的图片空间如 Skydrive，就可以在论坛帖子中引用这个动画了，见下面的链接。

[img]http://czprza.bay.livefilestore.com/y1pV9Q-gTDsF-SSRW5ICtXqsVxNYV4oM6F7EX-nsAHFueHfhvG5PtTJf4QCPalZqG2fFTpHpnh-w6P8vMxbLOQerRe6img8xwS0/He2-scan-DD.GIF[/img]

上列动画链接，作为网页时会自动形成动画展示在文中。

如果不能自动形成动画，但保留超链接(如 doc、pdf 文本)，可按住 Ctrl，同时单击链接，会自动在浏览器中打开动画。

如果超链接已经失去(如纸本)，可以将上列链接 [img]……[/img] 之中的内容复制在浏览器的地址栏中，也可以看到动画。

即使不看动画，图 3 一样能见到变化全过程。

### 5. 图形解析和范德华力的讨论

1) 从图 2 所展示的势能曲线看，尽管在进入范德华作用的键长范畴能量下降较快，或者过了能量最低这个拐点能量急剧上升，但整个曲线还是平滑演变的，是符合来自经验的 Lennard-Jones 6~12 关系式的，计算的平衡键长、结合能，也与实验值符合<sup>[2]</sup>，表明

耦合簇量子化学方法计算结果是可信、可用的。

势能曲线这种演变,实际上正是电子密度演变的结果。势能曲线能量,正是从这样的变化着的电子密度计算出来的。从图3看,电子密度差只不过是电子的净变化而已,电子密度差之中的共享电子有无、多少,正决定着势能曲线能量。

整个电子密度差的变化过程,表达了二核之间电子密度的变化:由渐增、到激增、到骤减、至消失,贯穿了范德华作用的始终,反映了范德华作用的本质图景。

2) 有趣的是,在分子间无处不在的弱相互作用范德华力,竟是起源于双方配对电子的排斥。

在图3可以清晰地看到:

在右段,当两个 He 原子距离足够远时,二者基本上自由原子。

从单个原子看,原子向前后两端极化了,产生了偶极,但它仍然是相互独立的。在 He-He, 总体形象虽然二 He 是相互独立的,然而二 He 之间电子已经微有增加、微有联系了,只是在某一个等值面下没有显示而已。

在中段,当二者继续靠近时,两个电子云球相遇、相撞,如距离在 4.8 以下,二者发生摄动,主要是双方配对电子的强大的 Pauli 互斥,二核正面相对之处电子减少了,回避、转移到二核的背面了。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,吸引电子能力有所增强,这里二核吸引的共同电子增加了、浓缩了。

随着二 He 继续靠近,二 He 之间电子密度迅速增加,且连成一体,至二 He 间距为范德华距离, He 之间电子密度达到最大,形成共享电子,能量达到最低。

在左段,当二 He 继续缩短核间距,二 He 之间本就存在着的强大的配对电子斥力会增强,共享电子进一步受到挤压,共享的电子终于也被排斥走了。

本来,共享电子除了受二核共同吸引产生范德华力外,共享电子收缩、绵延在二核之间也减小了二核之间的核排斥,现在共享电子荡然无存了,核排斥裸现出来,能量急剧上升,范德华力也荡然无存了!

值得注意的是,这时原子所形成的偶极依然存在,而且在进一步在增大。

3) 也许我们总还会想:如果能将电子密度差对相互作用能的定量影响计算出来,才能对目前对范德华作用的机制、图景论断作证明。

其实耦合簇量子化学方法计算已经这样作了,它正是计算二核的整个空间的电子密度分布与二核的作用、二核之间的排斥来计算体系能量的,正是包含在其中的共享电子提供了能量降低、形成了结合能,产生了范德华作用。

但如何定义、划分共享电子并把它定量计算出来?以至可以用共享电子的量与范德华作用能关联起来、甚至计算出来,还需要进一步研究。

4) 在这个系列图片或者动画中,当然还可以看见相应的负值等值面的变化,它是与正值等值面在电荷数值上是相等的,某区域电荷的减少多少,意味着在另外区域的电荷会相应增加多少。

在图3可以看到,等值面为负值的区域,在两个 He 原子距离靠近至第 16 幅图,负值区还没有能出现,它包裹在正值等值面之内了。以二核间距为 4.4 为例,即第 7 幅图,作截面图见图 4,等值线初始值为 $\pm 2e^{-7}$ 。此图表明,He 上电子云既然要向前后极化(紫红色),近核中间区域自然相应会减少了(暗蓝色虚线),这里空间狭小,减少值密集。

直到第 17 幅,负值区终于露头了。这时 He 上电子云继续向前后极化,基轨道更要由原来的 S 型即球形要向葫芦型演化,葫芦的细腰处自然需要减少电子,便腰缠绿丝带了。

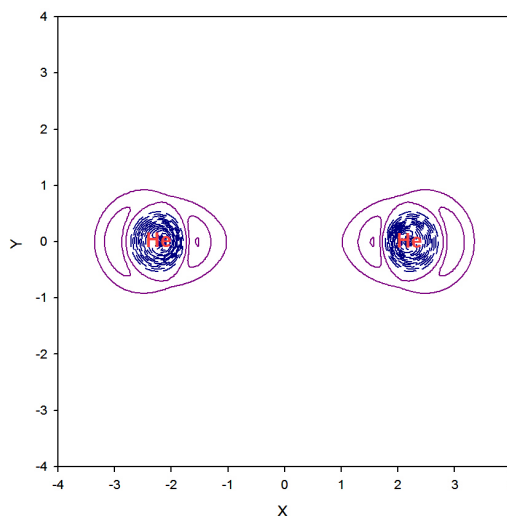


Figure 4.  $\Delta\rho$  of He-He in the bond length 4.4  
图 4. He-He 键长为 4.4 时的  $\Delta\rho$

从二 He 不断靠近,二 He 之间电子密度迅速增加,且连成一体,至二 He 间距为范德华距离,二 He 中间的舞台逐渐被正值区占据了,负值区都只是正值区的配角。

直到过了范德华距离再缩短,负值区逐渐在二 He 中间的舞台唱主角,负值区合拢,二核之间只是电子减少区,共享电子荡然无存了,范德华作用也消失了。图 5 是第 27 幅,核间距在 2.9 时的  $\Delta\rho$  图,充分展示了这种特色。图 5 中,暗蓝色虚线为电子减少区域,紫红色为电子增加区域。

由于二电子云球相撞、挤压,二核之间电子被大量挤走了,转移到二核背面了,只剩下二核的强烈排斥,要将二核弹开,恢复至范德华距离。

如果说势能曲线从右段到中段,在展示怎样形成共享电子、生成范德华力的话,那么图形的左段也是一个佐证(如图 5):没有了共享电子,也就没有了范德华力!然而,此时原子所形成的偶极还存在,而且还在继续加大!

## 6. 对历来关于范德华力本质解说的讨论

### 6.1. 范德华力本质的经典“瞬间偶极诱导说”

1873 年范德华(van der Waals)在研究气体状态方程中,考察了气体分子间或晶体中质点间的作用力,认为气体能液化并进一步凝结为固体的主要原因,是由于分子间还存在很好的作用力,从而发现了范德华力<sup>[5]</sup>。

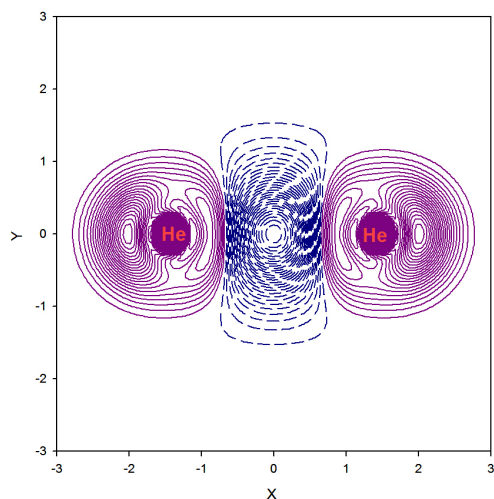


Figure 5.  $\Delta\rho$  of He-He in the bond length 3.9  
图 5. He-He 键长为 3.9 时的  $\Delta\rho$

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根本。

在上世纪 20 年代,量子化学从萌芽发展到大致有了雏型。电子在核外运动已经成为科学界的共识。

1930 年,伦敦(London)用量子力学近似算法和量子电子动力学,证明了分子间存在着一种作用力: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<sup>[6]</sup>,并证明了两个氢原子的色散能量随着  $1/r^6$  速度衰减。此后便称为 London 色散力,这种瞬间偶极矩诱导说一直延续到现在。

量子化学发展到如今,我们不妨追溯一下历史,也以氢原子为例,看看瞬间偶极会怎样实现。作为粒子的电子,这时速度应该具有  $2.2 \times 10^6$  米/秒,而电子被束缚在原子的尺寸内:  $10^{-10}$  m,这意味着在任一瞬间,电子就已经无处不在了,现今的电子密度就是电子在各处出现的数值。根本不会有一个瞬间电子停留在某种偶极,这瞬间偶极还要去诱导别的原子产生瞬间偶极,根本来不及响应。事实上,即使是核发生了震动,电子也会瞬间调整,在核周围无时无处不在。作为波的电子,更不会瞬间产生某种偶极。至今,也没有一种量子化学波函数会描述这种自由氢原子的单边偶极状态。

其实,瞬间偶极矩间作用的模型猜想,看起来简单,但潮动着的这种瞬间偶极如何维持一个准确固定的键长、准确固定的结合能?并不能进一步具体作计算、处理。

再具体设想一下偶极作用。参照图 4,假定左边的原子向中间方向增加电子产生瞬间偶极,作为诱导,右边的原子也在同一方向即背面增加电子,也形成偶极,构成了所谓偶极-偶极作用。但这种瞬间偶极是不稳定的体系,会随时回复到原位。对稀有气体双原子来说更是随合随分,不可能定格停留在单边倾侧的瞬间偶极。这种一边倒的瞬间偶极,虽然会增加一点静电相互作用,但是这种一边倒的电子离心、电子分布重心不与核重合,必然会使能量升高,二核会立即把它们拉回来、回归基态。

而且这种单边的偶极,如左边原子在一个方向电子比正常自由原子的量还要多,电子完全屏蔽该核对

这个方向电子的引力，此处电子不是浓缩而是膨胀，从而不能达到共享。共享的实现，是因为双方电子云球相撞、挤压，相对之处电子减少、剩余电子发生浓集才形成的。

现在从整个势能曲线的  $\Delta\rho$  看，这种偶极不是单向的，而是双向的：从左边的原子看过去，或从右边的原子看过来，都存在这种偶极 - 偶极作用。只有这种双向的偶极才可以是稳定存在的。稳定的原因是二核之间形成了电子浓集、电子共享，引起了体系能量下降。尽管有这种双向的偶极的存在，但它也不是简单的静电作用，二核中间是波函数叠加的增量，形成了共享电子的增加。而二核背面电子的增加，是电子相互排斥的结果，是要拉开二核的，继续保持着配对电子的排斥。

在稀有气体组成二聚体的情况下，可以设想双方配对电子在核外形成惰性的电子云球，当双方原子接近时，并没有双方都是单电子时的配对动力，它们仍然是自由原子。由于核外都有足够的电子的屏蔽，核对核的排斥因为电子屏蔽是可忽略的，核对电子云球之外的电子引力也是可忽略的，只有配对电子的 Pauli 互斥。如果二者只是刚性的电子云球，它们会即碰即离。

但电子云球却不是刚性的，当它们碰到一起，电子云球密度分布会产生变形，中间电子移到二原子背面，二核面对之处形成一定程度的裸露，造成此处吸引电子的能力增强，剩余电子浓缩，才开始形成不可忽视的电子共享，即范德华力。

我们说通过体系的电子密度可得到体系一切性质。那么在范德华作用势能曲线所展示的全过程，是否也可以看到历来所谓的偶极呢？事实上，范德华作用势能曲线的全过程，还真的伴生着电子密度分布变形所形成偶极的情况。

偶极确实是存在的，但它不是自由的原子或分子的电子运动自发在那里产生的，而是原子或分子的配对的电子云球相遇、相碰、挤压，电子云发生变形产生的。

从上面耦合簇方法反映的密度差各个图景来看，偶极是发生了。从每一个原子来细看，它在前面、后面都增加了电子，核中间电子却减少了，两极化了。从分子来看，是一种双向的偶极。偶极一方面重叠形

成了共享电子，另一方面偶极又使电子转向背面减小排斥。

传统、经典的“瞬间偶极 - 偶极作用”的模型猜想，认为范德华作用纯粹是静电的偶极 - 偶极起作用，然而耦合簇等方法全面、精确地计算，证明了范德华作用还是一种双方波函数在起作用，范德华色散力来源于一定量的电子共享，随着核间距的缩短共享电子愈来愈多。其实这里的电子偶极 - 偶极作用，已经包含在电子相关计算之中了。

到底是因为自然产生的瞬时偶极产生了范德华力，还是电子云球相遇、相撞、挤压，使电子云球发生形变，产生了范德华力，伴生了偶极，是问题的关键。在稀有气体分子势能曲线中，我们对每一个观察点考察它的  $\Delta\rho$ ，并没有发现需要什么单纯的瞬间偶极相互作用形成静电作用，只看见逐步的形成共享电子和这种电子被破坏，失去范德华力之后，原子的偶极还在继续加大，并且愈演愈烈了，这充分表明偶极不是范德华力产生的原因。

范德华力应只是色散力，取向力、诱导力应是在色散力之上叠加的静电作用。静电作用在量子化学计算中都已经充分考虑到了。

耦合簇等方法精确计算得到的电子密度形变图景有定向的确定性，它不支持说范德华力无方向性、无饱和性这样的推测。其实稀有气体可以形成固定的结晶就表明了范德华力不是无方向性、无饱和性的。

## 6.2. 关于范德华力本质是“卡西米尔效应说”

从卡西米尔效应诞生之初，范德华力就被纳入卡西米尔效应体系，因为“瞬间偶极 - 偶极作用”静电吸引这样的思路，与卡西米尔效应有相通之处。荷兰物理学家 Casimir 正是在进行范德华力有关的研究时，在 1948 年发表了一篇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<sup>[7]</sup>，这种吸引力后来被称为卡西米尔(Casimir)力。

文献[8]的第三节通过卡西米尔效应专门解释了范德华作用，还导出了相应的公式。

在正常情况下，真空中充满着几乎各种波长的粒子，如果使两个不带电的金属片紧紧靠在一起，较长的波长就会被排除出去，金属片外的其他波就会产生一种往往使金属片相互聚拢的力，金属片越靠近，两

者之间的吸引力就越强,这种现象就是所谓的卡西米尔效应。

时至今日,范德华力与卡西米尔力都是实验证实客观存在的,它们也会有相互作用,但它们却不是同一个层次和范畴的。

首先、从作用的形式和距离看,卡西米尔力是两块互相平行的中性导体板之间的吸引力,其间的距离数量级在微米,而范德华力是原子(分子)之间的,距离数量级在几埃,两者之间相差上千倍!在卡西米尔力作用的距离,根本不会形成范德华力。而在范德华力作用距离,也已经谈不上卡西米尔力,因为这时形成卡西米尔力的平行板早崩塌了。

其次、从作用能和作用力看,范德华作用能数量级在  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而卡西米尔作用能数量级在  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,卡西米尔力数量级在  $10^{-7}$  牛顿。

第三、从基本表达式看,范德华力  $F \propto 1/r^7$ ,  $r$  是原子间距。卡西米尔力  $F \propto 1/a^4$ ,  $a$  为平行板间距。

第四、从势能随间距变化曲线看,范德华作用有一个能量的最低点的平衡距离,如果距离再加大,能量会缓慢上升;如果从这平衡距离再缩小,能量会急剧升高。而卡西米尔作用,只有随间距缩小体系合拢受力永远增大这样一种趋势。

其实这二者在构成和性质上是完全不同的,是没有可比性的。卡西米尔作用使体系受力合拢,只是数量上的变化,受外力合拢的体系本身材质不会有任何

质的变化,这纯粹是个量子物理过程。而范德华作用所形成的结合由原子形成了分子、分子之间形成超分子,原子、分子发生了化学性质的变化,这种性质上的变化产生了范德华作用,这是个量子化学过程!

## 7. 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!

彭雄义博士对本文拟稿提供了帮助,特此致谢!

## 参考文献 (References)

- [1] 周光耀. 范德华作用的量子化学研究(一)[J]. 物理化学进展, 2013, 2(2): 21-26.
- [2] S. M. Cybulski, R. R. Toczyłowski, S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski. Groundstate potential energy curves for He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub>, He-Ne, He-Ar and Ne-Ar: A coupled-cluster study. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(23): 10520-10528.
- [3] The Gordon Research Group. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) is a general *ab initio* quantum chemistry package.
- [4] T. Lu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [5] 夏泽吉. 关于范德华力本质的定量探索[J]. 川东学刊(自然科学版), 1997, 7(2): 81-84.
- [6] Y. P. Zhao. Morphological stability of epitaxial thin elastic films by van der waals force. *Archive of Applied Mechanics*, 2002, 72(1): 77-84.
- [7] H. B. G. Casimir, D. Polder. The influence of retardation on the London-van der Waals forces. *Physical Review*, 1948, 73(4): 360-372.
- [8] M. Kardar, R. Golestanian. The "friction" of vacuum, and other fluctuation-induced forces. *Reviews of Modern Physics*, 1999, 71(4): 1233-1245.