

分子间弱相互作用的计算——构建氢键、卤键势能面

张 恒 马 莹 刘 刚 宋其圣 苑世领*

(山东大学化学与化工学院, 济南 250199)

摘要: 介绍一个面向大三下学期本科生的计算化学实验。通过量子化学计算对比研究两种分子间弱相互作用——氢键和卤键的势能面, 使学生对势能面的概念及两种弱相互作用的区别有一定的直观认识。通过实际上机操作, 初步了解 Gaussian、Gaussview 及 Origin 等计算化学相关软件的使用, 并深入理解结构化学及计算化学课程中所学的理论知识。

关键词: 氢键; 卤键; 势能面; 计算化学

中图分类号: G64; O641

Calculating the Intermolecular Weak Interactions: Constructing the Potential Energy Surface of Hydrogen and Halogen Bond

ZHANG Heng MA Ying LIU Gang SONG Qi-Sheng YUAN Shi-Ling*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250199, P. R. China)

Abstract: A computational chemistry experiment for the second semester junior was introduced. Two typical molecular weak interactions, i.e. hydrogen bond and halogen bond were investigated by constructing their potential energy surfaces using computational quantum mechanics method. The using of Gaussian, Gaussview and Origin software will be introduced. Students can get an intuitive understanding of the difference between these two intermolecular interactions, and the concept of potential energy surface. An in-depth understanding of structural chemistry and computational chemistry theoretical knowledge can be acquired.

Key Words: Hydrogen bond; Halogen bond; Potential energy surface; Computational chemistry

分子间的弱相互作用一直是化学领域特别关注的问题, 几乎所有的化学过程都有分子间弱相互作用的参与, 特别是在超分子自组装、酶催化等领域, 分子间弱相互作用均发挥着不可替代的作用。氢键和卤键是两种常见的分子间弱相互作用, 与化学键(共价键)相似, 均具有方向性和饱和性, 但其键能比通常的化学键小得多, 成键机理也与通常的化学键不同^[1]。氢键和卤键的形成都涉及到电子供体和电子受体, 其中氢键的电子受体是带有正电荷的氢原子, 而卤键中的电子受体是一个电负性的卤原子。共价卤原子周围静电势的各向异性分布是卤键形成的根本原因。量化计算能分别得到氢键和卤键体系的势能面, 通过实际上机操作学生能够对势能面有一个直观、形象和深入的理解, 并掌握势能面的构造方法, 这对于理解物理化学的其他概念也大有帮助。同时, 通过系统地比较两种势能面的区别, 能够加深对弱相互作用的认识。

*通讯作者, Email: shilingyuan@sdu.edu.cn

基金资助: 山东省自然科学基金(ZR2016BP08); 山东大学实验室软件项目(sy2016203)

本实验的主要教学内容包括基本原理讲解, Gaussian、Origin 软件的操作, 上机实验, 数据处理与分析, 问题思考等。

1 原理介绍

在结构化学中, 我们知道通过求解 Schrödinger 方程可以得到体系的波函数和能量, 而体系所有可能的核构型下的能量则组成了一个势能面。简单地说, 势能面就是把体系的能量表示为几何坐标的函数。对 N 个原子的非线性分子体系, 这是一个 $3N - 5$ 维空间中的一个超曲面, 即能量是 $3N - 6$ 个坐标变量的函数(对线性分子体系, 能量是 $3N - 5$ 个坐标的函数, 势能面是 $3N - 4$ 维空间中的超曲面)。

通过势能面的概念我们可以总结出一般的构造势能面的方法: 通常是先求解 Schrödinger 方程, 得到不同核构型下的电子态能量, 它们相当于势能面上的一个个单点, 通常要计算成百乃至上千个单点, 然后设计适当的解析函数, 其中含有若干个参量, 用该解析函数拟合计算得到的单点, 再用最小二乘法确定其中的参量, 从而得到势能面的解析表达式。势能面的质量则取决于单点的计算精度、单点的布局、解析函数的形式是否合适等因素。当然, 对于自由度比较大的体系, 要获得完整的势能面, 就目前的计算资源而言, 还是不可能的任务。

本实验中, 为了得到三维空间内的曲面, 我们只选取两个自由度, 即核间距 R 及其夹角 θ 作为变量, 此时体系的能量可以写成 R 和 θ 的函数: $E = f(R, \theta)$, 改变 R 和 θ 并做单点能量计算(single point energy calculation, SPE)就可得到体系的势能面, 这种方法通常称为扫描。当然, 在改变 R 和 θ 时通常会导致分子其余部分的结构变化。在这种情况下, 扫描计算分为两类: 一是刚性扫描, 即只扫描待研究的自由度, 其余部分的结构保持不变; 二是优化扫描, 即固定待研究的自由度, 优化其余部分的结构参数。当然, 后者的计算量比较大, 但可以获得更加平滑和合理的扫描曲线。为了节约计算资源, 这里我们用到的都是刚性扫描^[2]。

2 实验软件

Gaussian 09, Gaussview 5.0, Origin 8.0。

3 实验方法

1) 我们分别以 $\text{NH}_3\text{-HCl}$ 和 $\text{NH}_3\text{-Cl}_2$ 代表氢键和卤键模型。为了简化计算, 忽略 NH_3 的氢原子对势能面的影响, 卤键模型如图 1 所示。核间距 R 从 0.2 nm 到 0.4 nm, 每隔 0.02 nm 扫描一个点, 夹角 θ 从 90° 到 270° , 每隔 2° 扫描一个点(为了节省计算量, 考虑到势能面的对称性, θ 的扫描范围可从 90° 到 180°), 共计 $20 \times 90 = 1800$ 个点。所有计算都在 MP2/6-311++G(3d,2p) 水平下在 Gaussian 09 程序中完成。输入文件 `xbond.gjf` 及注释见表 1。

2) 为了估算卤键的键能, 需要采用公式 $\Delta E = E(\text{NH}_3\text{-Cl}_2) - E(\text{NH}_3) - E(\text{Cl}_2)$ 计算相对能量。因

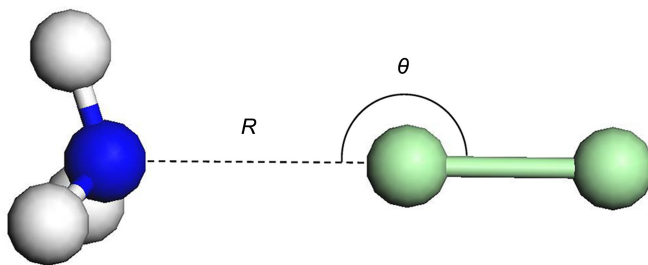


图1 卤键模型示意图

表1 输入文件xbond.gjf及注释

输入文件各行参数	注释
%nproc=16	//命令部分, 并行CPU核数
%mem=30GB	//命令部分, 计算所需内存
%chk=xbond.chk	//命令部分, checkpoint文件
#MP2/6-311++G(3d,2p) scan	//关键词部分, 指定计算水平、任务类型等
	//空行
xbond PES scan	//标题部分, 简要说明计算任务
	//空行
0 1	//电荷及自旋多重度
X	//分子构型描述部分, 体系内坐标
N 1 0.39	
H 1 1.01 2 90.0	
H 1 1.01 2 90.0 3 120.0	
H 1 1.01 2 90.0 3 -120.0	
CL 2 R 1 180.0 3 0.0	
CL 6 1.98 2 THETA 3 90.0	
	//空行
R 2.0 10 0.2	//键参数 初始键长 扫描步数 扫描步长
THETA 90.0 90 2.0	//键参数 初始键角 扫描步数 扫描步长

此, 需要在同样的理论水平和基组上分别计算NH₃分子和Cl₂分子的能量。这里我们直接给出在MP2/6-311++G(3d,2p)理论水平下计算得到的NH₃、Cl₂和HCl的能量分别为-56.424129 a.u.、-919.2905698 a.u.、-460.2703567 a.u.。

3) 采用同样的方法计算氢键体系的势能面。为了节省时间, 建议将实验分为左右两组, 分别对卤键和氢键进行研究。

4 数据处理

程序运行结束后, 在结果文件xbond.out中会给出势能面的扫描结果, 部分数据如图2所示。将数据导入Origin处理, 转换成矩阵后即可做出三维的势能面, 如图3、图4所示。有时我们为了节省计算量, 可能扫描的数据点数不足, 或者想要做出更加平滑的势能面, 可用Origin中的插值功能, 将矩阵的维数扩大。

从势能面中可以看出氢键和卤键均具有很强的方向性, 我们将角度固定在180°, 研究键能随核

Summary of the potential surface scan:				
N	R	THETA	SCF	MP2
1	2.0000	90.0000	-975.03377	-975.59628
2	2.2000	90.0000	-975.09623	-975.65026
3	2.4000	90.0000	-975.13288	-975.68158
4	2.6000	90.0000	-975.15349	-975.69868
.				
...				
999	3.6000	270.0000	-975.17708	-975.71560
1000	3.8000	270.0000	-975.17754	-975.71561
1001	4.0000	270.0000	-975.17776	-975.71551

图2 势能面扫描结果

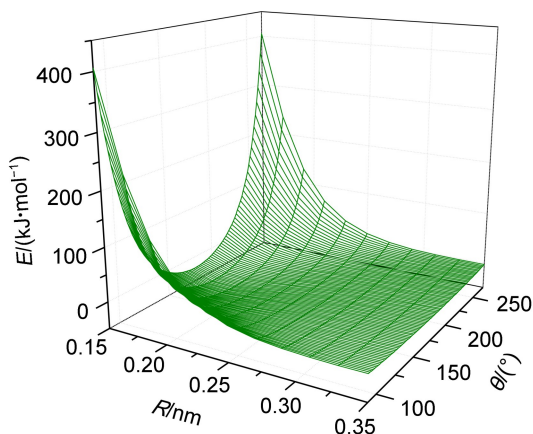


图3 氢键势能面

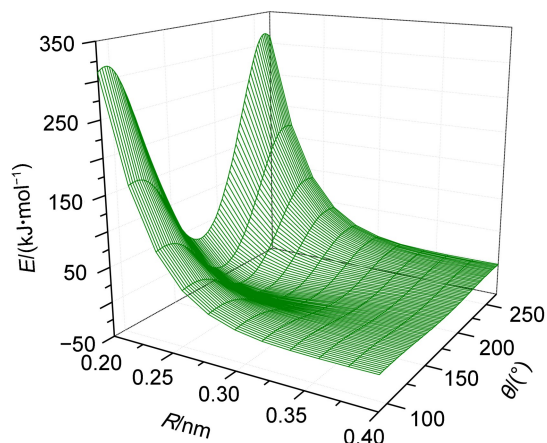


图4 卤键势能面

间距 R 的变化, 此时三维的势能面变成了二维的势能曲线。它给出核间距 R 取不同值时相应的能量, 即一个个单点值。为了便于应用, 我们希望用一个解析函数拟合这些单点, 从而得到一条光滑的势能曲线, 这样的解析函数称为势函数。对于弱相互作用通常用 Lenard-Jones(LJ) 势来描述:

$$V_{\text{LJ}}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{2n} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right], \text{ 式中 } r \text{ 为原子对间的距离, } \varepsilon \text{ 和 } r_0 \text{ 为势能参数, } n \text{ 与键的弹簧系数有关。}$$

r_0 反映原子间的平衡距离, ε 反映势阱的深度。LJ 势能中, 第一项为排斥能, 第二项为吸引能, 当 r 很大时, LJ 势能趋于零。在研究两个分子之间的相互作用时, 有时为了简化模型, 可以将每一个分子整体看作一个超原子, 这时也可以用 LJ 势来描述两个分子之间的相互作用。在 Origin 中采用自定义函数拟合的方法对数据进行非线性拟合可以得到图5、图6(这里我们采用 LJ 6-3 式拟合, 即 $n=3$)。

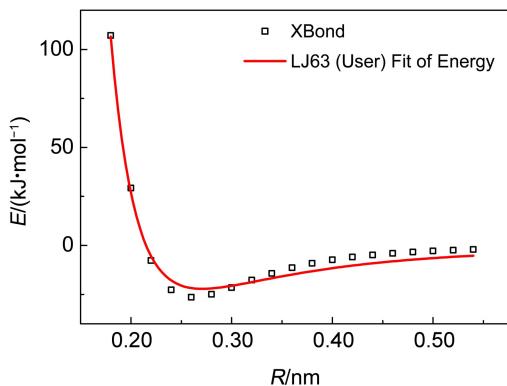


图5 卤键势能曲线

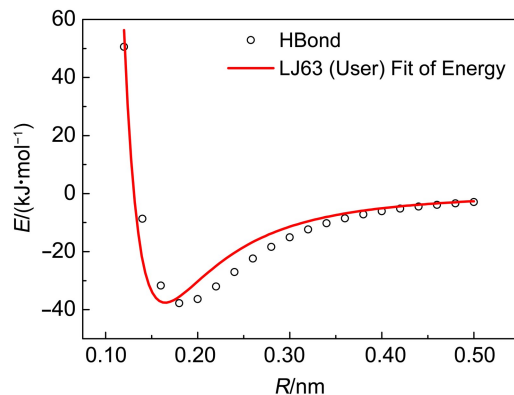


图6 氢键势能曲线

5 问题思考

(1) 通过观察氢键和卤键的势能面, 试总结出两者的异同。(提示: 首先, 氢键和卤键的势能面都具有角度畸变性, 表明卤键和氢键都具有方向性。其次, 卤键的势阱比氢键的狭窄, 表明卤键比氢键的方向性更强。第三, 随着键长的伸长, 势能面变得更加平坦, 表明卤键和氢键的角度畸变随着键长的增加而减弱。同时, 当键长较长时, 氢键和卤键的势能面趋于相同。)

(2) 采用 MP2 方法计算时, 程序同时输出了 HF(即 SCF)方法的能量。试比较两种不同理论水平下计算出来的势能面的绝对能量和相对能量的差异。(提示: 对于两种理论水平来说, 尽管绝对能量相

差较大,但是相对能量非常接近。其实在计算化学中,绝对能量并没有太大的意义,通常应用的都是相对能量。即使绝对能量差别很大,但相对能量却可以满足一定的精度要求。绝大部分的化学问题都是和相对能量相关,而非依赖于绝对能量。)

(3) 通过拟合图5、图6中的曲线,分别给出氢键和卤键的势井深度和平衡键长。

(4) 如果让你设计一个函数对两种弱相互作用的势能面进行拟合,你会怎么考虑?(提示:通过对势能面的观察,可将角度项和键长项分开考虑,势能面随角度的畸变可考虑幂函数拟合, $E = m |\theta - 180|^p$, 其中 m 、 p 为拟合参数; 角度畸变随键长增大而衰减可考虑指数函数, $E = K e^{-R/B}$, 其中 K 和 B 为拟合参数。)

6 教学安排

该实验项目是分子模拟基础实验中的一个扩展实验^[1], 主要面向大三年级下学期的本科生。课程开设的主要目的是为了解决结构化学和计算化学课程中理论灌输过多、实践较少的教学局面。同时帮助学生从分子水平上形象地理解化学物质的结构-性能关系、动力学性质和反应特性等。教学过程中对具体的计算方法细节不作过多讲解, 注重培养学生采用分子模拟技术解决化学问题的能力, 并激发学生的科研兴趣。

本实验分两次课完成, 共4个学时, 其中基本原理讲解和编写输入文件2个学时, 数据处理及分析2个学时。

参 考 文 献

- [1] Bi, F. Z.; Gao, J.; Wang, L. L.; Du, L. K.; Song, B.; Liu, C. B. *Chem. Phys.* **2013**, 426 (1), 16.
- [2] 王宝山, 侯 华. 分子模拟实验. 北京: 高等教育出版社, 2010: 75-86.
- [3] 苑世领, 张 恒, 张冬菊. 分子模拟——理论与实验. 北京: 化学工业出版社, 2016: 202-215.