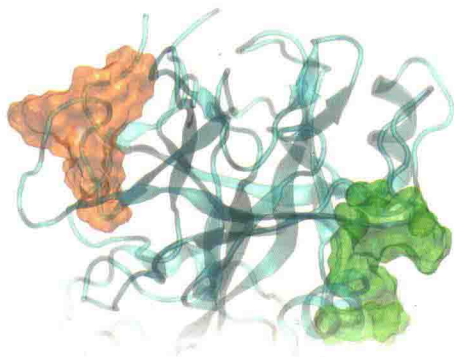


高等学校教材

高等物理化学实习讲义

浙江大学 刘迎春 王琦 王林军 洪鑫 编



高等教育出版社

高等学校教材

高等物理化学实习讲义

浙江大学 刘迎春 王琦 王林军 洪鑫 编



高等教育出版社·北京

内容提要

本书收录了目前化学领域广泛涉及的 12 个教学实例,其中包括 7 个量子化学范畴的实例和 5 个统计热力学范畴的实例,涵盖从电子尺度、分子及分子聚集体层次到生物大分子体系跨尺度的计算模拟实习。采用的方法既有密度泛函理论的量子力学方法,也有分子动力学(MD)方法、拉伸分子动力学(SMD)方法及粗粒度(CG)模拟方法。

本书的特色是理论知识的具体应用与实际计算操作,书中比较全面地介绍了不同尺度下物质的结构、性质与行为等应用广泛的计算化学实例,每个实例既包括应用背景、主流软件介绍,又有使用方法和具体实践练习步骤,具有很强的可操作性。

本书可作为化学、化工、高分子、材料、生物、医药和环境等专业的高年级本科生或研究生修读相关课程的教材,供学生上机实习使用,也可供从事相关专业研究的人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等物理化学实习讲义 / 刘迎春等编. -- 北京 :

高等教育出版社, 2018. 8

ISBN 978 - 7 - 04 - 050238 - 1

I. ①高… II. ①刘… III. ①物理化学-高等学校-
教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 170286 号

GAODENGWULIHUAXUE SHIXIJIANGYI

策划编辑 鲍浩波
责任编辑 鲍浩波
责任校对 高歌

责任编辑 鲍浩波
责任印制 耿轩

封面设计 张志

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京市密东印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 8.5
字 数 200 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2018 年 8 月第 1 版
印 次 2018 年 8 月第 1 次印刷
定 价 17.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 50238-00

前 言

2015年,浙江大学化学系对高等物理化学课程体系进行了重大改革,调整为量子化学和统计热力学两部分。为帮助学生对本课程内容有深入理解和掌握,提高学生应用理论知识的能力,改革后的课程增设了实习(上机操作)环节,并使其与理论教学并重,二者交替展开,穿插进行。本课程力图让学生在原子、分子层面上更深刻地理解物质的物理、化学性质与行为的本质,从而领略其中的精妙,并且能够应用于其后续学习、科研工作中解决相关实际问题。本书是与高等物理化学课程的理论教学部分相配套的实习教学部分,是任课教师与相关领域教学、科研人员基于多年的教学经验和科研成果,经过精心挑选与组织整理,并吸取了国内外相关教材的优点编写而成的。

作为量子化学和统计热力学的实际应用部分,计算化学(主要涵指计算量子化学和分子模拟)已经成为实验和理论研究强有力的方法与手段,通过计算机能力的持续提升和不断创新的新计算方法,计算化学已成为科学研究中成长最快的领域之一,它在分子、原子和亚原子尺度及大量分子聚集体层面的解读与预测能力使众多的学科受益,当然也包括化学学科本身。计算量子化学和分子模拟经过几十年的长足发展,不论在基础理论还是在应用方面,都取得了巨大的成就。目前,计算化学在化学、化工、材料、生命科学等领域引起了理论和实验工作者的广泛关注。

计算量子化学和分子模拟正在快速地成为理论化学的一个重要分支,其重点是通过计算来解决与化学相关的问题。但是对于初学者来说,主要有三个方面必须给予重视:(1)基础理论。必须清楚地知道所做计算基于的基本理论架构、基本假设、基本方法和主要近似是什么。(2)技术问题。如何选择计算方法和计算程序,实际运用程序,以及如何从输出结果中寻找所需要的信息和数据。(3)计算结果质量评价。计算出的数据到底有多可信,计算误差有多大,计算结果的置信度如何,等等。

随着计算机程序的发展,计算化学程序变得更加容易使用。现代的程序往往是在一个图形界面上与用户进行交互,许多方法已成为“黑盒子”程序:似乎只要画出分子,就可以进行计算,这实际上意味着已经不再需要在理论方面训练有素就有可能进行相对复杂的计算。计算的容易实现意味着计算结果质量评价已经成为计算化学的关键问题。进行一系列的计算很容易,但所得结果却可能毫无意义。计算程序不会告诉你所选择的方法对所研究的问题是否有效。因此,计算结果的质量评估是一项必需的任务。然而,这比仅仅运行程序需要更多的经验和洞察力,需要对方法背后的理论有一个基本的了解,并且了解其他系统的方法的性能。如果你正在开拓新的领域,在没有以前的经验的时候,就需要一种检验结果的方法。缺乏合理的质量评价往往是人们对计算化学结果存疑的一个重要原因。特别是如果你希望做预测,而不仅仅是重复已知的结果,则更需要能够判断结果的质量,但这是迄今为止计算化学中最困难的工作。编者希望读者能对不同方法的前提条件和局限性有所了解。

物质系统的计算大致可分成三个层次:(1)电子结构层次,这主要涉及电子、原子和分子;

(2) 分子聚集体层次,这主要涉及分子及其聚集体;(3) 耦合结构元素的有限元层次,这可以认为是宏观状态。在这本书中,我们将主要处理物质系统的前两个层次,分别涉及第一性原理方法和分子动力学方法。虽然一些关于量子化学理论基础和统计热力学的非常详细的书籍和文章都是可供利用的,但对于这些新方法的新手来说,要快速学习并掌握这些方法和工具,让他们真正地完成任务中的常规计算仍然十分困难。因此,我们的目标是在理论和实用之间寻求一个平衡点,使学生或读者能够有计划地学习并运用量子化学和统计热力学,这种平衡不可避免地意味着某些基础理论将以有限的方式进行呈现。

本书包含目前化学领域广泛涉及的 12 个教学实例,其中包括 7 个量子化学范畴的实例和 5 个统计热力学范畴的实例,涵盖从电子尺度、分子及分子聚集体层次到生物大分子体系跨尺度的计算模拟实例,不但涉及模型的构建、分子光谱、化学反应机理探索、液体微观结构、动力学性质和热力学参数的计算,而且包括蛋白质分子识别、药物靶向输送及分子自组装等涉及物质科学的结构和性质多方面的热点问题。采用的方法既有密度泛函理论的量子力学方法,也有分子动力学(MD)方法、拉伸分子动力学(SMD)方法及粗粒度(CG)模拟方法。

本书的特色是理论知识的具体应用与实际计算操作,书中比较全面地介绍了不同尺度下物质的结构、性质与行为等应用广泛的计算化学实例,每个实例既包括应用背景、主流软件介绍,又有使用方法和具体实践练习步骤,具有很强的可操作性。

在本书编写过程中我们得到了许多特别的支持,在此特别感谢课程的合作教授:美国北卡罗来纳州立大学的 Keith E Gubbins 教授和法国里昂高等师范学院的董玮教授,他们参与了本书的内容设计;特别感谢所有的合作者,杭州电子科技大学的梁立军副教授和杭州师范大学的沈嘉炜副教授,他们提供了动力学实例;感谢承担校对和视频录制工作的实验室研究生,他们是陈彬彬、何广宇、嵇陆怡、康正中、刘江悦、李涵、李嘉辰、邵灿灿、谭璐、王亚敏、薛正扬、姚采、张博、张海兵。

限于编者的知识水平和能力,本书难免存在纰漏,恳请读者批评指正。

编 者

2018 年 5 月于浙江大学

目 录

绪论	1
第一部分 计算量子化学	3
1.1 苯甲酸、苯甲醛和苯甲醇红外光谱的计算	5
1.2 阿司匹林(乙酰水杨酸)的紫外-可见光谱计算	13
1.3 噻菌灵分子的拉曼光谱计算	20
1.4 苯、苯胺、苯甲醛等分子的核磁共振谱计算	27
1.5 环加成反应热力学计算	39
1.6 环加成反应动力学计算	51
1.7 石墨烯负载 Pt 催化分解水反应的密度泛函理论研究	70
第二部分 分子动力学模拟	81
2.1 水的密度、汽化热、径向分布函数和自扩散系数计算	83
2.2 甲醇-水溶液(7:3)的微观结构(纳米簇)	94
2.3 乙醇-水-盐溶液的分层(双水相)	105
2.4 DNA 在纳米碳管中的拉伸动力学模拟(SMD)	111
2.5 粗粒度与全原子力场结合模型模拟 β -淀粉样多肽的自组装过程	120

绪 论

现代化学的发展与物理、数学和计算机学科的发展紧密相关,通过吸纳不同领域的研究成果,构建自身的理论体系,用于化学及与之相关的生命、材料等领域研究,逐步形成了理论与计算化学学科。

量子化学是理论与计算化学的基础和重要组成部分,其主体是电子结构理论和计算方法。1925年海森堡矩阵力学和1926年薛定谔波动力学创立后,1927年海特勒-伦敦用量子力学成功研究了氢分子,阐明了化学键的微观本质,表明化学变化原则上不通过实验也可以精确地进行预测,从此传统化学的发展进入了一个新的阶段。在随后的半个世纪里,化学家基于化学模型,提出了很多重要的化学理论,例如,1929年贝特和范弗雷克提出的晶体场理论,1931年鲍林提出的杂化轨道价键理论,1932年慕利肯提出的分子轨道理论,1952年福井谦一提出的前线轨道理论,以及1965年霍夫曼提出的分子轨道对称守恒理论等。很多重要的化学问题因此可以定性地进行解释,这标志着量子化学的形成。

量子化学的核心是求解薛定谔方程,传统方法基于波函数进行,比如组态相互作用、耦合簇、多体微扰等。化学问题对计算精度的要求通常很高,计算量随体系增大迅速增加。量子化学的发展一直严重受制于计算能力,只能比较严格地处理很简单的体系,而复杂化学问题需要近似研究。从20世纪60年代开始,计算机科学高速发展,提供了强大的计算能力。同时,量子化学方法不断完善,特别是密度泛函理论的出现使得电子相关作用可以高效地进行处理,使处理较大体系的电子结构成为可能。计算能力的提高和理论化学方法的发展,使得量子化学突飞猛进,实际化学问题的第一性原理研究得到了广泛重视。

电子结构计算也为其他理论计算研究提供了基础信息和关键参数,实现与实验观测进行直接定量比较。密度泛函理论和含时密度泛函理论是当前使用最广的处理基态和激发态电子结构的量子化学方法,在过去二十多年里得到了广泛应用,是理论与计算化学的重要研究手段。本书的第一部分将涉及一些典型的计算量子化学,通过电子结构计算得到各种谱学性质,如红外光谱、紫外-可见光谱、拉曼光谱和核磁共振谱等,并与实验数据进行直接比较。另外,电子结构也是理解动力学的基础,本节以环加成反应和水分解反应为例来说明相关问题。通过典型例子的电子结构计算,为提高对量子化学的认识,以及处理其他更复杂的化学问题研究打下基础。

体系宏观性质的获得是化学热力学的根本任务,而物质的宏观性质,本质上是组成物质的微观粒子性质和行为的客观反映,而且这些微观粒子是在不停地运动着的。连接宏观性质与微观性质之间的桥梁是统计热力学,其理论基础是统计力学,或称统计物理学。

统计物理学认为,物质是由大量粒子组成的,体系的宏观性质取决于它的微观组成、结构及微观粒子的运动状态。微观粒子的运动千差万别,但每个粒子都必须遵守力学规律(经典力学或量子力学),虽然个别粒子的运动有其偶然性,但是由于组成物质的微观粒子数目非常巨大(在 $10^{20} \sim 10^{26}$ 数量级),大量微观粒子表现出来的总体规律必然具有稳定性,服从统计规律,而

且实际上也无法通过求解所有粒子的微分运动方程来描述整个体系的运动状态,所以必须借助于统计的方法。应用力学原理和统计方法,对组成体系的微观粒子(分子、原子、离子)的微观物理量求统计平均,从而求取体系的宏观热力学性质,就是统计热力学的基本思想。所以说,统计热力学能更深刻地反映宏观世界的客观规律。

研究表明,气体、液体及其混合物的宏观行为,包括其热力学性质(如压力-体积-温度关系、相平衡关系、吸附平衡等)、动力学性质(如扩散系数、黏度系数、导热系数等),及其对理想模型的偏离(逸度系数、活度系数)等,从根本上讲,源于分子间的相互作用。物质的宏观性质,特别是物理性质,主要取决于分子间的这种相互作用。构成物质体系的分子是在不断地运动着的,这些分子之间相互作用、相互影响,任何一个分子(或原子)都是在其他分子(或原子)所共同形成的作用力场中存在和运动着的。

统计热力学是研究物质性质及其规律的基础,是了解物质行为本质的钥匙。实质上,统计的方法就是求概率分布的方法。根据对物质结构的基本假定,结合计算量子化学和从实验得到的各种光谱数据,求得物质结构的一些基本参数,如键长、键角、振动频率等,通过体系粒子的微观结构参数(如分子质量、分子几何构型、分子内及分子间相互作用等),求得分子或体系的配分函数,再根据配分函数求算物质的宏观热力学性质。这是统计热力学的基本方法。

为了更深入地了解宏观行为的微观本质,可以借助以统计热力学为基础的分子模拟。就是利用计算机获得分子体系的大量微观状态(位置和动量),再根据统计力学原理,在这些大量的微观状态上求取体系微观性质的统计平均值,从而得到体系的宏观性质。根据获取微观状态的计算方法不同,可以分成蒙特卡罗方法和分子动力学方法。蒙特卡罗方法随机地改变分子的位置和取向,以获取分子体系的不同构型,不涉及时间和动量。分子动力学方法求解分子的动力学方程,从而获得体系不同时刻的位置和动量。



本课程使用软件介绍

第一部分

计算量子化学



演示视频

1.1 苯甲酸、苯甲醛和苯甲醇红外光谱的计算

实验导读

分子光谱(molecular spectroscopy)是化学研究的重要组成部分之一。它是联系物质的微观结构和宏观性质的桥梁,各种光谱技术已经成为表征化合物结构的必要手段。

分子的红外光谱是分子振动的反映,振动频率对应于红外光谱中的一个谱峰,振子强度(由振动而引起的分子偶极矩的变化)相应于光谱峰的高度。至于谱峰宽度,则是由诸如热效应等引起的展宽,与分子本身的振动性质关系不大。依据红外光谱谱带的位置、强度、形状、个数,可以推测分子中某种官能团的存在与否,推测官能团的邻近基团,确定化合物结构。红外吸收峰的振动模式一般分为对称伸缩振动、反对称伸缩振动、剪式弯曲振动、面内摇摆振动、面外摇摆振动和扭曲振动六种。因而,振动分析给出了分子的全部振动模式。计算分子的红外光谱,首先需要分子进行振动频率分析。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)适用于大量不同类型的应用:(1) 电子基态能量与原子(核)位置之间的关系可以用来确定分子或晶体的结构;(2) 当原子处在它的平衡位置时,DFT可以给出作用在原子(核)位置上的力。因此,DFT可以解决原子分子物理中的许多问题,如:(1) 电离能的计算;(2) 振动谱研;(3) 化学反应问题;(4) 生物分子的结构;(5) 催化活性位置的特性等。它的一个重点优点是降低维数。

虽然计算量子化学方法无法得到实际的光谱,但可以模拟更本质的东西,也可以与实验光谱的某些特征(如谱峰的位置)相比较;同时还有助于实验光谱峰的指认。

实验目的

1. 掌握红外光谱和热力学性质的计算量子化学方法。
2. 掌握红外光谱分析的技巧。
3. 了解理论光谱图的价值和意义。

实验原理

密度泛函理论(density functional theory, DFT)是一种研究物质结构统计性的理论,既可以用

于研究微观性质,也可以用于研究宏观性质。前者为量子力学的密度泛函理论,后者是统计力学的密度泛函理论。量子力学的密度泛函理论应用霍恩伯格(Hohenberg)-科恩(Kohn)的第二定理。Hohenberg 和 Kohn 曾证明,体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函,并以基态密度为变量,将体系能量最小化之后就得到了基态能量。从此,人们致力于寻找电子密度和能量之间的数学关系。在 Kohn-Sham DFT 框架中,复杂的多体问题被简化成一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。由 Becke、Lee、Yang、Parr 共同提出 Becke 三参数交换函数和 LYP 相关函数相结合的 B3LYP 方法是密度泛函理论中的佼佼者,并大量应用于各种多电子体系的电子结构、能量和物性计算中,取得了巨大的成功。多电子体系中的分子轨道可表示为原子轨道基函数的线性组合,这种组合称为基组。密度泛函理论方法需和基组配合使用,如 STO-3G,3-21G,6-31G,6-31+G** 等。大多数情况下使用较大的基组能得到相对较好的计算结果,但这样的计算比较费时,而且对计算机硬件要求较高。

现在,量子力学的密度泛函理论已经从计算化学的边缘走向了中心位置,适应于大量不同类型的应用:(1) 电子基态能量与原子(核)位置之间的关系可以用来确定分子或晶体的结构;(2) 当原子处在它的平衡位置时,DFT 可以给出作用在原子(核)位置上的力。因此,DFT 可以解决原子分子物理中的许多问题,如电离势的计算、振动光谱、化学反应问题、生物分子的结构、催化活性位置的特性等。它的一个重要优点是降低维数。

本实验将计算苯甲酸、苯甲醛和苯甲醇的红外光谱,它是红外光与分子振动的量子化能级共振产生吸收而产生的特征吸收光谱曲线。红外光谱分析可用于研究分子的化学键和结构,也是一种表征和鉴别化学物种的方法。Gaussian 软件不但可以预测出红外光谱图,还可以根据计算结果判断出红外振动的振动模式的跃迁类型。该软件的做法是,分子中各个原子被放在一个被称为标准取向的笛卡儿直角坐标中,各个原子的振动则在该点的一个平行于坐标系中给出其在各轴上的分量。GaussView 软件则直接转换成矢量形式,并动态模拟各个模式的振动。因而,振动分析给出了分子的全部振动模式。

本实验还将用 GaussView 软件显示苯甲酸的各个分子轨道。分子轨道是由原子轨道线性组合而成的,在组合产生的分子轨道中,能量低于原子轨道的称为成键轨道,高于原子轨道的称为反键轨道,其中最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)统称为前线轨道。

仪器装置

硬件:普通配置计算机 1 台。

软件:Gaussian, GaussView。

实验步骤

1. 构建分子结构。

(1) 双击桌面上 GaussView 图标,顺序单击 File→New→Create Molecule Group,弹出一个新的结构创建窗口(图 1-1)。

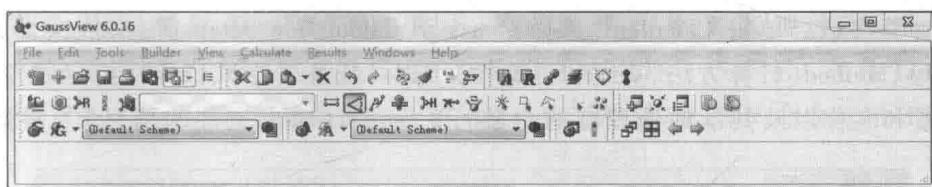





图 1-1 GaussView 主界面

(2) 单击  按钮,弹出 Ring Fragments 窗口,单击  图标,在结构创建窗口中单击,画出苯环;同样通过单击  按钮,画出其他官能团(图 1-2)。

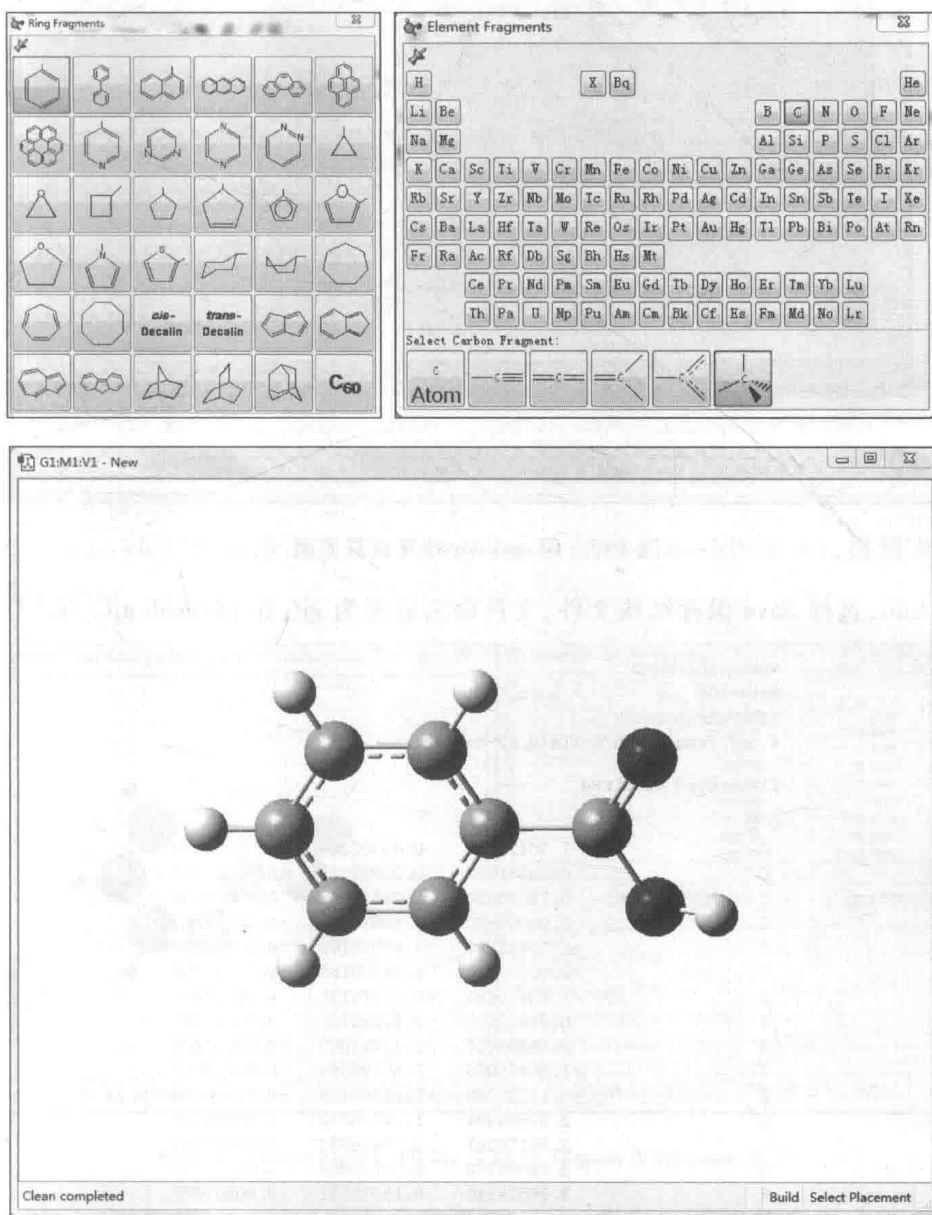


图 1-2 GaussView 官能团界面及苯甲酸结构示意图

2. 设置计算参数。单击 Calculate, 选择 Gaussian Calculation Setup 窗口, 依次设置 Job Type (任务的内容)、Method (计算方法、基组和自旋性)、Title (任务名称)、Link 0 (指定硬件的内存、文件存储的位置和名称以及共享的处理器个数) 和 General (输出文件的信息) 等参数。窗口见图 1-3。

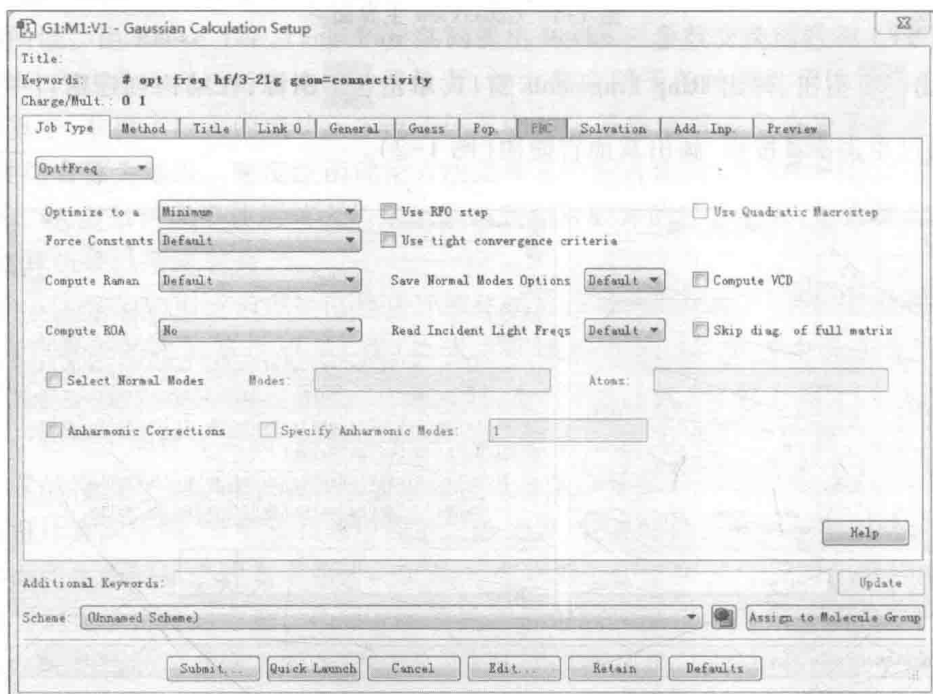


图 1-3 GaussView 计算设置界面

3. 单击 Edit, 选择 Save 保存结构文件, 文件命名后缀为 gif, 如 phecooh.gif。实例见图 1-4。

```

%nprocshared=8
%mem=1GB
%chk=phecooh.chk
# opt freq b3lyp/6-31g(d,p) nosymm

Title Card Required

0 1
C      -1.30434780    0.03952569    0.00000000
C      0.09081220    0.03952569    0.00000000
C      0.78835020    1.24727669    0.00000000
C      0.09069620    2.45578569   -0.00119900
C     -1.30412880    2.45570769   -0.00167800
C     -2.00172980    1.24750169   -0.00068200
H     -1.85410680   -0.91279131    0.00045000
H      0.64032020   -0.91298731    0.00131500
H      0.64089620    3.40792869   -0.00125800
H     -1.85425080    3.40798869   -0.00263100
H     -3.10133380    1.24768469   -0.00086200
C      2.32834994    1.24738872    0.00088786
O      2.96178267    2.33474034    0.00089099
O      3.04098572    0.00761069    0.00171157
H      3.98524240    0.18075567    0.00207087

```

图 1-4 gif 文件格式示意图

4. 提交作业。双击 Gaussian 图标,单击 File→open,找到输入的文件,观察 Existing File Job Edit 窗口的内容,确定无误,点击 Run,然后选择输出文件的位置,如图 1-5 所示。若在 Linux 的字符界面,将脚本文件 PBS_script 拷贝到输入文件所在的文件夹,提交作业,输入命令 qsub PBS_script。

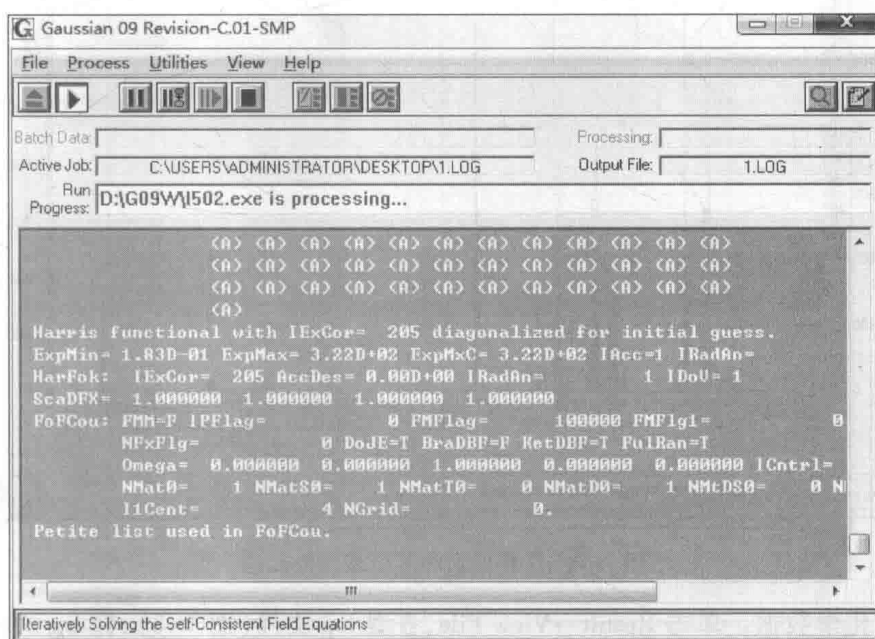


图 1-5 Windows 版 Gaussian 计算界面

5. 查看红外光谱图。

(1) 双击 GaussView,打开输出文件 phecooh.log,单击 Result→Vibrations,得到 Display Vibrations 窗口(图 1-6)。

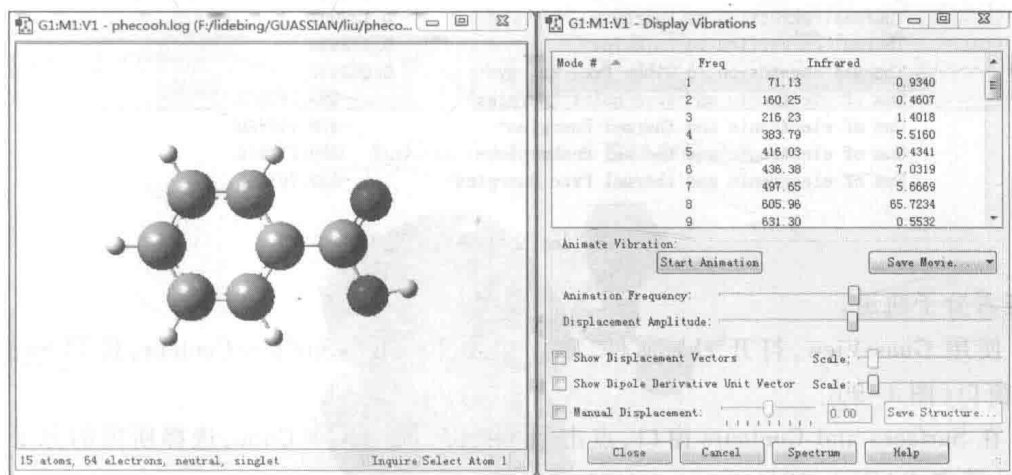


图 1-6 GaussView 中的 log 文件及 Display Vibrations 窗口

(2) 在 Display Vibrations 窗口,单击 Start Animation,观察分子各个振动模式;单击 Spectrum,得到 IR Spectrum,点击某个峰,查看该峰对应的振动形式、波数及强度(图 1-7)。

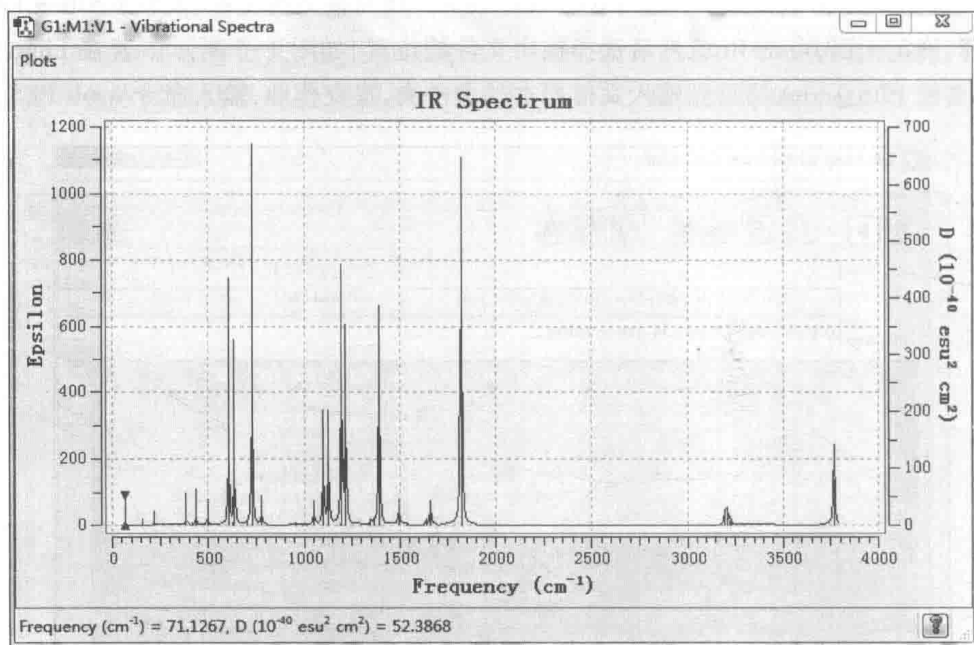


图 1-7 计算得到的苯甲酸红外光谱

6. 查看热化学数据。单击 Result→View File, 查看 log 文件(图 1-8), 在 log 文件中找到以下数据: Zero-point correction(零点校正能)、Sum of electronic and zero-point Energies(零点能与电子能之和)、Sum of electronic and thermal Energies(零点能与热力学能量之和)、Sum of electronic and thermal Enthalpies(零点能与热力学焓之和)、Sum of electronic and thermal Free Energies(电子能与热力学自由能之和)。

Zero-point correction=	0.115892 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.122991
Thermal correction to Enthalpy=	0.123935
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.083897
Sum of electronic and zero-point Energies=	-420.719558
Sum of electronic and thermal Energies=	-420.712460
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-420.711515
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-420.751553

图 1-8 log 文件中的能量项

7. 查看分子轨道。

(1) 使用 GuassView, 打开 chk 文件, 顺序单击 Result→Surface/Contour, 得到 Surfaces and Contours 窗口(图 1-9)。

(2) 在 Surfaces and Contours 窗口, 点击 Cube Actions→New Cube, 选择所需的分子轨道, 等待 Cube 计算完成(图 1-10)。

(3) 点击 Surface Actions→New Surface, 即可看到所选的分子轨道。若 chk 文件不能打开, 则双击 Gaussian09W, 单击 Utilities→Formchk, 将 chk 文件转化为 fch 文件(图 1-11)。

8. 参照以上步骤计算苯甲醛和苯甲醇的红外光谱图与热化学数据。

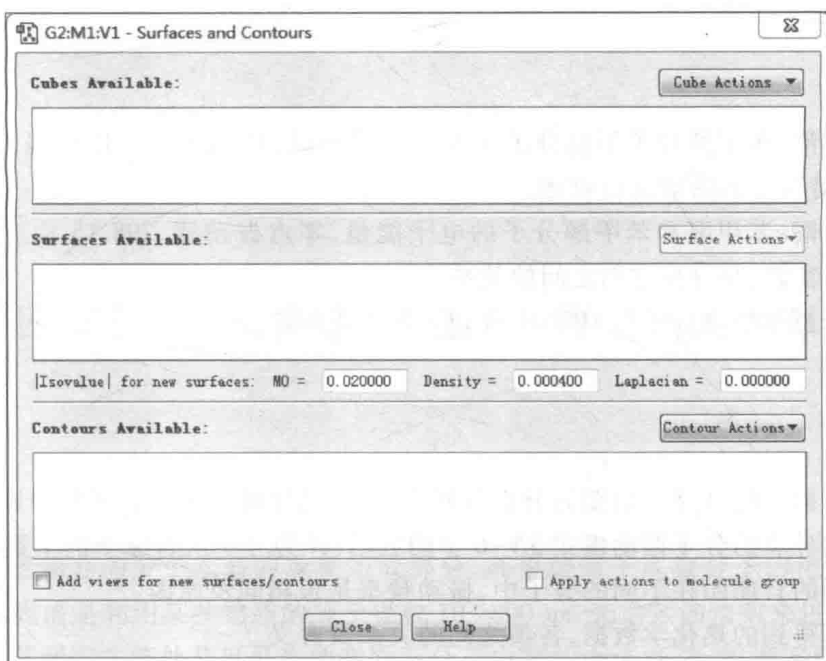


图 1-9 Surfaces and Contours 窗口

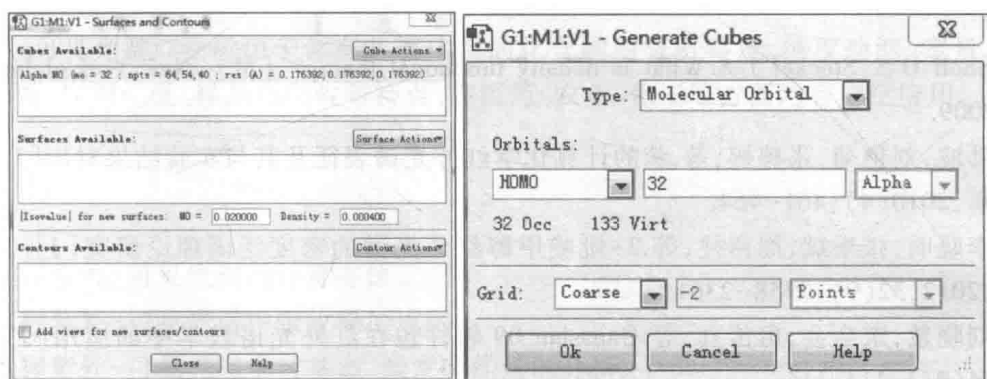


图 1-10 Surfaces and Contours 窗口中的设置

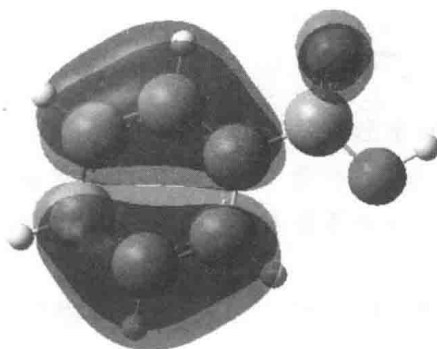


图 1-11 苯甲酸分子轨道示意图