

分子内旋转和聚合链

构象理论

陈世元

沈良骏

编著

吉林大学出版社



分子内旋转和聚合链 的构象理论

陈世元 沈良骏 编著

吉林大学出版社

分子内旋转和聚合链的构象理论

陈世元 沈良骏 编著

责任编辑：杨继奎

封面设计：宇 新

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路85号)

吉林省新华书店发行
吉林大学印刷厂印刷

开本：850×1168毫米 1/32

1989年12月第1版

印张：17.625

1989年12月第1次印刷

字数：438千字

印数：1-450册

ISBN 7-5601-0411-8/O·57

定价：4.30元

序

分子内旋转和聚合链的构象理论是现代化学的两个重要研究领域。由于研究领域之间相互渗透和交叉,以及新的实验手段(如微波技术、核磁共振、中子非相干非弹性散射技术等)和电子计算机(包括所开发的各种新程序)的广泛应用,推动这两个领域日趋从静态向动态、从宏观向微观、从定性向定量、从简单体系向复杂体系发展。因此,从30年代开始的分子内旋转的研究,50年代初着手研究的聚合链构象理论,由于嗣后三十余年彼此之间研究成果的相互促进,到目前为止,它们已积累丰硕成果,并在继续发展之中。

这本专著是以作者过去在分子内旋转问题方面的研究成果为引发点,着手搜集资料,意在扩及其它方面。在此过程中,作者深感国内一直缺少这类书籍,很多有关重要进展多散见于各种刊物,由此加更激发起作者的写作愿望。于是经过多年的文献总结和问题分析才撰写成此书。它从介绍小分子内旋转的量子理论与实验研究开始,内容涉及量子马丢(Mathieu)方程、微波和远红外等实验处理、势垒的量化计算等。继而讨论聚合链分子的构象理论,包括链分子的空间结构、构象性质的实验观测、Ising模型的矩阵方法、构象能的经验计算与量化计算以及生物高分子的构象转变理论等内容。近年来发展十分迅速的标度理论和重整化群对于柔性链的应用,也作了相应的介绍。

本书在提出重要理论方法的同时,也注意到实验手段和实验结果的介绍。书中列出重要的原始数据供有关研究者参考并在每章的末尾附有参考文献。因此本书既适合物理学、化学和

生物学的师生及科研人员阅读参考，又可作为准备在分子内旋转与聚合链构象理论方面从事研究的一本入门读物。

唐教庆

1987.11.于北京

前 言

分子内旋转和聚合链的构象理论是密切相关的两个课题。链分子的每一重复单元，相当于一个小分子，正是这些链段的内旋转运动，产生了聚合链分子大量的不同构象。并引起链分子各种与构象有关的性质；这些性质的研究对于了解高分子材料的性能、功能高分子的一些特殊性质、生物高分子的生物活性等等关系密切，从而与人类的衣、食、住、行乃至人类自身直接有关。小分子内旋转的实验研究和理论研究，可以较严格地处理。至今已发展了一系列重要的实验手段，诸如微波波谱法，远红外光谱和拉曼光谱法，中子非相干非弹性散射法，电子衍射，核磁共振和电子自旋共振等，均能对各类小分子的内旋转运动进行详尽的研究；同时随着高速电子计算机和计算程序的迅速发展，应用从头算方法能精确地得到分子内旋转势垒的数值，其精确度有时竟超过实验的精度，并能从计算的中间结果获得有关势垒起源的重要信息。聚合链分子的构象理论是统计理论，可以使用一维协同体系的 Ising 矩阵方法来处理。但是作为这一理论的重要基础的构象能研究，却与分子内旋转息息相关。目前为止，关于链分子构象能的计算仍以经验方法为主，除少数分子外一般还能得到满意的结果；但其中关于能量的划分，参数的选用仍带有一定的任意性或以经验为依据。模型分子的选择对于计算结果影响明显。近年来，利用半经验方法，如 EHMO, CNDO/2, PCILO 等曾对一些链分子的构象能作过计算，也出现使用从头算方法，这些计算虽取得一定的成功但仍未令人满意。上述这些状况还有待于进一步改善。显

然，对于小分子研究的每一成果，都将提供确定更为复杂分子的结构和构象性质的借鉴；反之，链分子构象性质的研究，必将促进小分子内旋转进一步的研究。本书从小分子内旋转运动研究开始，继而讨论聚合链构象，全书力求在沟通小分子内旋转与聚合链分子的构象研究中起点“桥梁”作用。

本书从介绍小分子内旋转的量子理论与实验研究开始，内容涉及量子马丢(Mathieu)方程，微波和远红外等实验处理、势垒的量化计算等，继而讨论聚合链分子的构象理论，包括链分子的空间结构，构象性质的实验观测，Ising模型的矩阵方法，构象能的经验计算与量化计算以及生物高分子的构象转变理论等内容，对近年来发展十分迅速的标度理论和重整化群的概念，也作了介绍。全书分两篇十一章，第一篇分子内旋转，共五章，第二篇聚合链的构象理论，计六章，虽然这两篇在概念上密切相关，但如果读者的兴趣不同，这两篇完全可作为独立的部分来阅读。对于高分子构象性质有兴趣的读者，可以直接从第二篇开始而不会遇到困难。同样，只对小分子内旋转有兴趣的读者，第一篇也是完整的。

从30年代开始的分子内旋转的研究，50年代初开始的聚合链构象理论的研究，到目前为止，已取得十分巨大的发展，并愈来愈受到重视。在国外，许多高水平的研究人员投身于这一领域，使用愈来愈先进的实验手段和计算技术。这是一个与人类自身直接有关的具有远大前景的重要领域；鉴于国内至今尚缺少这类书籍，很多重要进展散见于各种刊物。作者自觉水平有限，唯抱“抛砖引玉”的心理编写此书，介绍这一领域的有关工作，希望引起更多人的关注。

本书主要供从事教学和研究工作的物理学、化学和生物学的教师和科学工作者阅读，也可作为物质结构、高分子科学、分子生物学等专业的研究生或高年级大学生的辅助教材，所需预备知识，相当于大学高年级学生的水平。其中第一篇的阅读

需要基础量子化学知识。第二篇涉及一些线性代数和统计力学知识，有些特殊的数理知识，将在书中或书末附录中作介绍。

本书在给出重要理论方法的同时，也注意到实验手段和实验结果的介绍，并在书中列出重要的原始数据，供有关研究参考。本书附有较完整的参考文献，列入每章的末尾，以满足读者进一步了解的需要。书中注意到介绍我国学者的工作。

吉林大学唐敖庆教授，沈家骢教授在本书编写过程中所给予的指导、鼓励和关怀，吉大出版社对本书的出版、大力支持和帮助，作者谨致谢忱。

由于时间仓促，加之水平有限，本书的缺点、错误在所难免，祈请读者批评指正。

编 者

1987年7月

目 录

序 前言

上篇 分子内旋转

第一章 分子内旋转的量子理论.....	(2)
§1 引言.....	(2)
§2 分子的内部运动.....	(4)
§3 半刚性分子的动能表示式.....	(6)
§4 内旋转势函数.....	(12)
§5 内旋转运动的分离.....	(19)
§6 马丢(Mathieu)方程及其解.....	(25)
§7 一般情况的处理.....	(32)
参考文献	(38)
第二章 微波法与分子内旋转.....	(42)
§1 引言.....	(42)
§2 Stark 调制微波波谱仪.....	(44)
§3 主轴法与内轴法.....	(47)
§4 微扰处理 对称分子的高势垒近似.....	(56)
§5 不对称分子的高势垒近似.....	(70)
§6 几个例子.....	(86)
§7 低势垒近似.....	(93)
§8 复杂情况的处理.....	(99)
§9 微波强度法.....	(106)
参考文献	(108)

第三章 扭转频率与内旋转势垒的测定	(111)
§1 引言	(111)
§2 远红外光谱技术	(112)
§3 主轴内轴法与谐振子近似	(118)
§4 单个对称内旋转陀螺的分子	(124)
§5 多个对称内旋转陀螺的分子	(127)
§6 不对称的内旋转陀螺分子	(137)
§7 扭转与其它振动方式间的耦合	(146)
§8 谱带强度法	(148)
§9 相关理论	(152)
参考文献	(156)
第四章 高分辨核磁共振谱与分子的旋转异构	(159)
§1 引言	(159)
§2 Bloch 方程	(160)
§3 构象运动的核磁共振谱 Mc Connell 方程	(167)
§4 核磁共振的量子力学描述	(172)
§5 交换的量子理论 密度矩阵	(175)
§6 完全平均谱	(180)
参考文献	(183)
第五章 势垒的理论计算与势垒起源	(184)
§1 引言	(184)
§2 势垒从头算的有关问题	(189)
§3 乙烷内旋转势垒的从头算	(201)
§4 H_2O_2 内旋转势垒的从头算	(208)
§5 影响势垒计算精确度的各种因素	(213)
§6 从头算研究分子的内旋转势垒	(216)
§7 内旋转势垒起源的讨论	(221)
参考文献	(234)

下篇 聚合链的构象理论

第六章 链分子的空间结构	(239)
--------------	-------

§ 1 引言	(239)
§ 2 线性链分子的异构现象	(241)
§ 3 链分子构象的形成 线性链模型和残基模型	(253)
§ 4 分级结构	(262)
参考文献	(277)
第七章 柔性链的构象理论	(278)
§ 1 引言	(278)
§ 2 自由连接链	(282)
§ 3 固定键角的自由旋转链	(290)
§ 4 无关的阻碍内旋转链	(293)
§ 5 良溶剂中真实链的构象统计	(301)
§ 6 聚合链构象统计和临界现象间的关系	(305)
§ 7 重整化群在链分子构象统计中的应用	(315)
参考文献	(321)
第八章 一维协同体系的 Ising 矩阵方法	(322)
§ 1 引言	(322)
§ 2 统计权重矩阵	(326)
§ 3 配分函数	(330)
§ 4 键的构象几率	(336)
§ 5 变换矩阵	(349)
§ 6 均方矩	(352)
§ 7 均方回转半径	(360)
§ 8 ASR 方案	(364)
参考文献	(369)
第九章 链分子的构象能与构象性质	(370)
§ 1 引言	(370)
§ 2 聚合链内相互作用的分类	(371)
§ 3 经典处理方法 能量的划分	(374)
§ 4 构象能的经典计算方法	(381)
§ 5 构象能的量子化学计算	(393)
§ 6 聚乙烯链	(404)

§ 7 多氧化物链	(414)
§ 8 聚异丁烯链	(423)
§ 9 聚丙烯链	(431)
§ 10 多肽链	(441)
参考文献	(451)
第十章 链分子构象与构象性质的实验观测	(454)
§ 1 引言	(454)
§ 2 溶液链分子	(455)
§ 3 晶态链分子构象的实验观测	(466)
§ 4 小角度中子散射和非晶固态链分子	(472)
§ 5 NMR 谱与链分子的构象	(477)
1. 邻域耦合与链构象	(478)
2. ^{13}C -NMR 谱的 γ 效应与链构象	(484)
3. 固态核磁共振谱与链构象	(488)
参考文献	(490)
第十一章 聚合链构象转变理论	(492)
§ 1 引言	(492)
§ 2 多肽链和 DNA 分子的结构模式	(493)
§ 3 螺旋结构的测定 ORD 谱与 CD 谱	(497)
§ 4 多肽链的螺旋线团转变理论	(501)
§ 5 DNA 分子的螺旋-线团转变理论	(509)
§ 6 一般化的处理方法	(515)
参考文献	(519)
附录	(521)
附录 A 转动惯量张量	(521)
附录 B Van Vleck 变换	(523)
附录 C 刚性多原子分子	(527)
附录 D Löwdin 正交化变换	(548)

上篇 分子内旋转

小分子绕单键内旋转的研究，不仅构成了聚合链分子构象理论的基础，而且其自身也是一个具有浓厚理论兴趣和实践意义的课题^{〔1〕}、^{〔2〕}。原则上说，分子内旋转运动，与分子内的其它运动形式一样，可以在量子力学的框架内进行处理。但是为了能够写出相应的薛定谔方程，首先必须十分清楚分子内相互作用的具体形式，因此分子内旋转运动的理论和实验研究，必将提供分子内相互作用的直接信息，从而使人们对于分子结构的了解更加深入^{〔3〕}。

本篇将从分子内旋转运动的一般量子力学处理开始，介绍内旋转运动的量子理论及其在各种近似下的处理方法，继而讨论与分子内旋转运动有关的一些重要实验测试手段（如微波谱法、远红外光谱法、中子非相干非弹性散射法、核磁共振法等）的理论基础及处理方法。此外，由于分子内旋转势垒的自洽场计算不仅能得到可与实验相比拟的精确数据，而且对于势垒起源的研究提供了重要的信息，因此本篇也将对这一方面的工作给予较为详细的介绍。

第一章 分子内旋转的量子理论

§1 引言

处于自由空间的一个稳定分子体系，如果忽略其内部的磁相互作用，它的状态可由定态 Schrödinger 方程

$$\left\{ - \sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{p, i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}} \right\} \psi = E \psi \quad (1-1)$$

在(1-1)式中， p 标记原子核， i 标记电子，其它字母有通常的意义。考虑到分子体系中原子核的质量比电子大 $10^3 - 10^5$ 倍，因而在分子中电子运动的速度将比原子核快得多，因此可以引入 Born-Oppenheimer 近似，将原子核的运动与电子的运动分离开来。采用原子单位，Born-Oppenheimer 近似在数学上相当于将(1-1)式约化为二个方程〔5〕

$$- \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 u + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) u = E(\mathbf{R}) u \quad (1-2)$$

及

$$- \sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 v + E(\mathbf{R}) v = \epsilon v \quad (1-3)$$

其中(1-2)式描述原子核在某一固定位置时电子的运动方程，(1-3)式为核的运动方程。从物理意义考虑，上述近似意味

着，由于电子的迅速运动，对于核位置的任意变化，它们都能作出迅速的反应，并重新调整其运动状态，以致在考虑电子的运动时，可以认为核是静止的。而在考虑核的运动时，可以将电子运动的相应能量作为核运动的势能。这一点可以从方程(1-2)和(1-3)式明显看出。在(1-2)式中电子相应于某一固定核位置的能量 $E(\mathbf{R})$ 成为(1-3)式中核运动的势能。明确这一点对于以后的讨论十分重要。

对于固定结构的分子体系，可以认为原子核是处于静止状态的，因此对这样分子体系的研究可归结为方程(1-2)的求解，这一方面的介绍在一般量子化学教程中已十分详细。但对于象分子内旋转，分子振动、化学反应等这样一些涉及到原子核的位置变化并由此引起分子内部能量变化的过程，就必须考虑方程(1-3)的求解问题。

分析方程(1-3)可以发现，求解这一方程的最大困难首先在于写出这一方程的势能部分，即写出 $E(\mathbf{R})$ 的具体形式。为此我们必须对核的每一可能位置求解方程(1-2)，即使在高速电子计算机相当发达的今天，要做到这一点仍是十分困难的。 $E(\mathbf{R})$ 随 $\mathbf{R}$ 变化的关系称为势能面，本书将介绍使用经典的和量子化学的方法计算势能面的一些工作^{[6]-[8]}。另一方面，也可引入符合一定对称性条件、包含某些待定参数的经验势函数，以求解方程(1-3)，将所得结果与实验测定比较来确定有关参数，从而了解分子内部相互作用的有用信息。由于经验势函数具有解析形式，因此对于研究复杂的分子体系比较方便。本章将主要处理具有解析形式势函数的内旋转量子理论。我国科学家曾在寻找解析形式的内旋转势函数方面做过一些有意义的工作^{[9]-[11]}，并得到国际上的承认。

§2 分子的内部运动

一个由多核组成的分子体系，体系内部的核运动是十分复杂的。同时对应于体系内部不同的核运动形式，如振动、转动、内旋转运动，其能量相差十分巨大，常可达两个数量级左右。因此需要进一步分解，以简化问题的处理。

考虑一个由 N 个原子组成的分子，由于我们完全不考虑原子中电子的运动状态，这样一个分子具有 $3N$ 个自由度。在这 $3N$ 个自由度中，包括 3 个整体平动自由度，3 个整体转动自由度和 $3N-6$ 个振动自由度。对于线性分子，由于绕原子连线的整体转动无意义，因此整体转动自由度缩简为 2，从而振动自由度增加为 $3N-5$ 。例如乙烷由 8 个原子组成，所以乙烷具有 $3 \times 8 - 6 = 18$ 个振动自由度。线性分子如 CO_2 具有 $3 \times 3 - 5 = 4$ 个振动自由度。

分子绕单键的内旋转运动可以用旋转角度这样一个自由度来定义。目前的考虑，内旋转运动包含在分子的振动之中。这样乙烷分子具有绕 C—C 键的一个内旋转运动和 17 个其它振动方式。分子内旋转运动虽然作为分子的振动自由度之一，但是由于在各种不同的分子中阻碍内旋转运动的势垒高低不同，内旋转运动的能级高低也不相同。当内旋转阻碍势垒很高时，分子内旋转运动变成在平衡位置附近的扭转运动，此时内旋转运动的能级接近于分子的振动能级，与分子的整体转动能级相差甚远。反之，当内旋转阻碍势垒较低时，分子内旋转运动的能级接近于分子的整体转动能级，与分子的其它振动能级相差甚远。这样，由于内旋转运动在分子内部运动形式中所处的特殊地位，根据阻碍内旋转势垒的高低，我们可以引入一些近似模型来简化分子内旋转运动的处理。

1. 半刚性分子模型