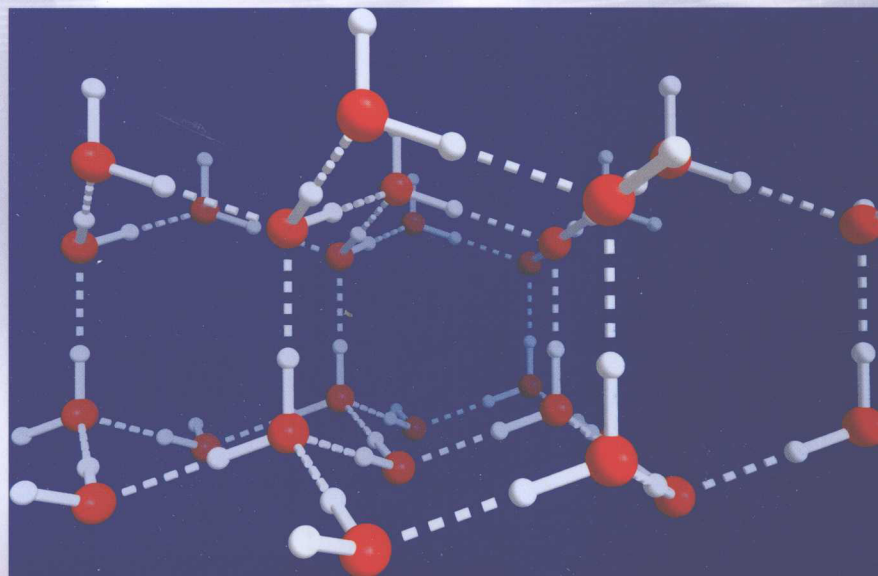


分子模拟实验

● 武汉大学 主编 ● 王宝山 侯 华 编



高等学校化学实验教材

分子模拟实验

Fenzi Moni Shiyān

武汉大学 主编
王宝山 侯 华 编

内容提要

本书共分三部分。第一部分简要总结了量子化学及经典分子力学的基础理论知识;第二部分详细介绍了 Chem3D 的使用方法与技巧,以供学生随时查阅;第三部分设计了六个具有代表性的典型实验与一个综合实验,每个实验后均有相应的练习题,以巩固所学知识。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类专业结构化学课程的配套实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

分子模拟实验/王宝山,侯华编.—北京:高等教育出版社,2010.9

ISBN 978-7-04-030347-6

I. ①分… II. ①王…②侯… III. ①分子物理学-实验-高等学校-教材 IV. ①O561-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 149483 号

策划编辑 鲍浩波

版式设计 王莹

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

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司

印 刷 北京中科印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16

印 张 9.25

字 数 220 000

购书热线 010-58581118

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 9 月第 1 版

印 次 2010 年 9 月第 1 次印刷

定 价 15.50 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 30347-00

前 言

计算化学早已成为一套有效、有用、有利的化学研究手段。然而,作为化学专业本科生必修课的结构化学,仍然停留在公式与理论的课堂灌输层面。本实验教材就是为了解决这种不协调的教学局面而编写的。采用 Chem3D 应用软件,结合 GAMESS、Mopac 等量子化学计算程序与 MM2 分子动力学模拟程序,对化学热点科学问题进行计算模拟,培养学生的理论思维,激发学生的科研兴趣。

本实验教材内容丰富,不但包含了当前应用广泛的电子相关理论及密度泛函理论,而且涵盖了从小分子到生物大分子的化学体系;不但涉及分子几何结构的创建、电子结构分析、热力学参数计算、光谱模拟(红外、紫外、拉曼、核磁)等常规计算,而且包括分子-分子之间的相互作用、化学反应动力学(中间体、过渡态、活化能)、分子动力学模拟等热点问题。

本教材共分三个部分。第一部分简要总结了量子化学及经典分子力学的基础理论知识;第二部分详细介绍了 Chem3D 的使用方法与技巧,以供学生随时查阅;第三部分设计了六个具有代表性的典型实验与一个综合实验,每个实验后均有相应的练习题,以巩固所学知识。

本书由武汉大学化学与分子科学学院王宝山和侯华共同编写。程功臻教授对分子模拟实验的开设以及本书的编写给予了大力支持与帮助,在此表示衷心的感谢!

本书承蒙中国科学院化学研究所研究员孔繁敖教授,山东大学刘成卜教授以及华东师范大学、纽约大学张增辉教授审阅。三位教授提出许多宝贵的建设性修改意见,在此致以诚挚的谢意!

高等教育出版社鲍浩波编辑对书稿提出了许多建设性的修改意见,对本书的出版给予了自始至终的关心与支持,在此致以诚挚的谢意!

限于编者的水平,本书难免存在不少纰漏,恳请读者批评指正!

王宝山 侯华
2010年5月于武汉珞珈山

目 录

绪论	1
----	---

第一部分 基本理论及计算方法简介

第一章 量子力学方法	6
1.1 Hartree-Fock 与 Hartree-Fock-Roothaan 方程	6
Schrödinger 方程	6
Born-Oppenheimer 近似	7
Hartree 近似及自洽场方法	7
原子轨道的线性组合 (linear combination of atomic orbitals, LCAO) 近似	8
Hartree-Fock 近似及 Roothaan-Hall 方程	9
1.2 电子相关模型 (post Hartree-Fock 理论)	10
组态相互作用 (configuration interaction, CI) 模型	10
微扰理论	11
1.3 密度泛函理论	13
1.4 基组	15
原子轨道的线性组合 (LCAO)	15
Slater 类型轨道 (Slater-type orbitals, STO) 基组	16
Gaussian 类型轨道 (Gaussian-type orbitals, GTO) 基组	16
收缩基组 (STO- n G 基组)	17
分裂价基组	17
1.5 半经验方法	17
全略微分重叠 (CNDO, complete neglect of differential overlap)	18
间略微分重叠 (INDO, intermediate neglect of differential overlap)	18
忽略双电子微分重叠 (NDDO, neglect of diatomic differential overlap)	18
EHMO (扩展的 Hückel 分子轨道方法) 和 PPP (Pariser-Parr-People) 方法	18
1.6 分子等值面图及性质图	19
等值面图	19
分子轨道 (molecular orbitals) 图	19
电子密度 (electron density) 图	19
电子自旋密度 (electron spin density) 图	20
静电势 (electrostatic potential) 图	20
电子密度映射图	20
静电势映射图	20
分子轨道映射图	20
第二章 分子力学方法	22
2.1 势能函数形式	22
伸缩势 (E_A^{stretch}), 弯曲势 (E_A^{bend})	22
扭转势 (E_A^{torsion})	22
非键相互作用势 ($E^{\text{non-bonded}}$)	23
2.2 力场参数	23
2.3 原子类型、化学键类型	23
2.4 常见力场类型	23
第三章 分子动力学模拟	25
3.1 分子动力学模拟的基本流程	25
3.2 分子动力学模拟运动方程的求解	25
运动方程	25
势能函数 $V(r^N)$	26
运动方程的积分算法	26
初始化条件	26
3.3 统计系综	26
NVE 系综 (微正则系综)	27
NVT 系综 (正则系综)	27
NPT 系综 (恒温恒压系综)	27
NPH 系综 (恒焓恒压系综)	27
3.4 结果分析	27

3.5 周期性边界条件	27	4.2 溶剂化效应	30
第四章 分子构型优化及溶剂化模型	29	显式溶剂化模型	31
4.1 分子构型优化	29	隐式溶剂化模型	31
势能面	29	参考文献	32
构型优化	29		

第二部分 Chem3D 软件简介

第五章 Chem3D 软件设置	33	2. 文件菜单部分	39
1. 打开菜单“File→Preferences...”, 进行设置	33	3. 编辑	40
2. 打开菜单“File→Model Settings” 进行设置	35	4. 视窗	40
3. 视窗(view)菜单的设置	35	5. 结构	41
4. 工具栏(toolbars)的设置	36	6. 计算模块	41
5. 关闭 Chem3D	37	7. 分子面模块	42
第六章 Chem3D 软件详解	39	8. 工具栏	42
1. 菜单和工具栏区	39	9. Chem3D 支持的文件格式	42
		10. 振动模式	42

第三部分 实验内容

第七章 分子结构模型创建和优化计算	53	第九章 势能面计算	75
7.1 建模的三种方式	53	9.1 分子的解离能量曲线	75
1. 分子式输入直接建模法	53	9.2 复杂分子之间的弱相互作用模拟	80
2. 化学键建模法	54	9.3 分子构象搜索	83
3. 利用 ChemDraw 二维平面图建模	55	9.4 H ₃ 体系共线势能面的模拟	84
4. 其他建模方式	57	第十章 化学反应模拟	87
7.2 结构处理	57	10.1 热力学参数的计算	87
1. 加氢饱和和价键	57	10.2 优化搜索过渡态	91
2. 加电荷	57	1. 过渡态猜测和优化	92
7.3 结构调整和优化	58	2. 过渡态的确认	93
7.4 分子结构的确定	62	3. 氢抽提反应	93
1. 原子类型的确认	62	10.3 溶剂化效应	95
2. 分子结构的合理显示	63	第十一章 分子光谱模拟	99
第八章 分子轨道计算和分析	65	11.1 红外光谱模拟	99
8.1 分子轨道等值面图	65	11.2 拉曼光谱模拟	101
8.2 总电子密度图	69	11.3 紫外可见光谱模拟	104
8.3 静电势图	69	11.4 核磁共振(NMR)谱模拟	107
8.4 静电势、分子轨道对总电子密度的 映射图	70	第十二章 生物大分子模拟	112
8.5 电子自旋密度图	71	12.1 蛋白质和 DNA 的立体结构	112
8.6 溶剂面	73	12.2 分子对接	113

12.3 分子动力学模拟	116	3. 反应途径计算	126
第十三章 综合实验	124	4. 光谱模拟	127
1. 反应物和产物分子的电子结构	124	5. 分子动力学模拟	127
2. 构象搜索与分子间长程相互作用	125		

附 录

附录 I 绘制三维图形	129	附录 III 红外光谱图模拟	136
附录 II 非线性拟合	132		

书评一	137
书评二	138
书评三	139

结 论

计算机技术的迅速发展使量子力学原理得以广泛应用到以实验研究为主的化学领域。将量子力学中的公式、定义、算法,编制成计算机程序,用来解决、解释化学中的科学问题,就形成了量子化学(quantum chemistry)。同时,也可以将原子、分子看成经典粒子,采用 Newton 力学处理,即基于力场模型的分子力学(molecular mechanics)。通过计算结果和实验结果比较,可以修正或改进计算方法,提高计算效率和准确性,同时也促进了理论与计算化学(theoretical and computational chemistry)的发展。

实践证明,理论与计算化学对化学学科的发展发挥了巨大推动作用。美国化学会(<http://www.acs.org>)旗下的杂志和期刊所发表的学术论文中,包含理论与计算研究的论文数量占有越来越高的比例;一些专门报道理论与计算研究的期刊被推出,比如:*Journal of Chemical Information and Modelling*、*Journal of Chemical Theory and Computation*,其中许多工作对整个化学领域产生了重要影响。

事实已经证明,化学不再是一门纯粹的实验学科,理论与计算化学和实验研究的相互配合,可以加快、加深对化学问题的认识。理论计算结果可以用来支持或解释相关的实验现象,实验测量结果反过来又可以验证或激发理论方法和计算技术的发展。正因如此,理论与计算化学已经逐渐成为一个前沿交叉的化学分支,作为一个有效、有用、有利的研究工具,逐渐成为化学工作者必备的基本技能之一。

大学阶段的化学专业学生,并没有受到理论与计算化学的专业教育,也没有利用计算化学工具解决化学问题的机会,更不用说用理论或计算的思维来考察化学科学问题了。但是,他们的确学习了相关的知识,这就是结构化学专业基础课程。传统的结构化学课程内容与理论化学有关系,其中讲授了量子力学的基本原理以及针对原子和分子的应用问题。学习结构化学,可以引导学生从一个完全不同的角度观察平常化学实验中所碰到的现象,虽然不能解决实际问题,但这种对“化学直觉”的培养和训练还是具有重要意义。

可惜的是,结构化学始终是一门理论性较强的基础课程。在多年的教学实践中,我们发现实际教学效果并不太理想。一提到结构化学,大多数学生的第一感觉就是“难学”。一是因为其中充满了大量的数学公式,太抽象,没有直观结果;二是其中的“理论语言”与实际接触到的“实验语言”有相当远的距离。比如,化学实验中观察到的是烧杯中溶液颜色的变化,而结构化学所给出的却是看不到、摸不着的分子轨道!如果两者之间不能通过“桥梁”联系起来,而要让初学结构化学的本科生完全理解其中的含义,无疑是非常困难的。正因为如此,许多本来喜欢结构化学这个新鲜事物的学生,在困难面前也慢慢丧失了学习兴趣。

本实验教材就是针对这个现实问题而设计的。目的就是在繁琐的理论数据和形象的实验结果之间,架起一座“桥梁”,让每一位学生都能亲自“过桥”,实现“计算机实验”与“实验台测量”同步进行,培养理论化学的思维方式。

首先要让学生意识到结构化学课程的内容是可以“看得见”的,而不再是像以前那么抽象和

神秘。在让学生体会“可视化”结构化学的同时,向他们展示结构化学的应用,从而让他们认识到学习结构化学的价值与重要性。通过计算机模拟,让学生看得见结构化学中所讲的内容,比如分子轨道、分子的运动、光谱等,给学生感性认识,让理论和实验教学更加生动、形象。

其次要让学生对微观世界有一个“量”的概念。在教学中我们发现,学生对于四大基础学科已建立起很好的量的概念。但是对于结构化学所涉及的微观世界,并没有一个具体的“量”的认识。比如说常见的化学键,氧-氢键和碳-氢键的键长一般是在什么范围内?许多学生对此并不了解。通过该实验的开设,让学生接触到微观世界中的“量”,这是很有必要的,因为这是从不同的角度、用另外一种思维方式看问题,其广度和深度自然就不同了。

同时,学生在该实验过程中可以感受到结构化学中的核心问题,即 Schrödinger 方程。虽然很复杂,但是它可以程序化,用不着自己来求解,也就是让他们体会到“程序化”的结构化学。另外,在实验过程中学生可体会到数学的重要性,帮助他们建立“化学是一门严密的科学”的认识。

本实验教材需要学生学习两门先导基础课程,即结构化学和物理化学。另外,还要熟悉计算机的基本操作,具备一定的化学专业英文基础,了解化学各学科的基本知识。同时,为了数据处理方便,还需要掌握常用数据处理和绘图软件,比如 Excel、Origin 等。

本教材所选择的计算软件是美国剑桥公司(<http://www.cambridgesoft.com>)开发的 Chem3D Ultra。该软件在微软 Windows 系统下运行,提供了三维的分子结构图和轨道分析,图形界面友好,学生容易入门。更重要的是,它包括了两种功能强大的量子化学计算模块:GAMESS 和 Mopac,以及分子动力学模拟软件 MM2。这些模块的功能足以涵盖迄今为止大部分量子化学计算方法和技术。该软件操作方便,稳定性好,适合于在普通微型计算机(PC)上运行,也比较适合课堂教学。

本实验教材的设计思想是围绕结构化学课堂教学,对学生进行同步的“结构-性质”关系的指导训练,实现课堂理论教学和上机实习教学的有机结合。“结构”包括分子的几何结构(即各原子之间是如何相连的,键长、键角等)和电子结构(轨道、能级等);“性质”包括光谱、热力学、反应活性等。

本实验教材内容的安排遵循从简单到复杂的原则。首先从单个分子入手,内容涉及具体怎样来模拟其几何和电子结构,从得到的结构信息中如何来预测其热力学性质、光谱性质等。这是实验内容的第一个层次。在此基础上,扩展到基元化学反应,涉及简单的分子-分子之间的相互作用,以及化学反应途径的模拟(即从反应物开始,经由哪些中间步骤最终生成产物),这里涉及中间体、过渡态、活化能等化学动力学概念,这是实验内容的第二个层次。最后,涉及宏观体系,包括生物体系、晶体材料等的模拟,让学生了解如何从微观角度描述宏观现象。具体的实验教学内容包括:

- (1) 分子几何结构的优化计算
- (2) 分子轨道的计算和分析
- (3) 势能面的计算和模拟
- (4) 化学反应的模拟
- (5) 分子光谱的研究
- (6) 生物大分子的模拟
- (7) 综合实验

实验教学中所涉及的基础理论知识,例如理论方法的概念、原理、思想、算法、结果评价等,详细地归纳成本教材的第一部分内容,学生可以随时查阅参考。在具体的实验操作过程中,教师可酌情对学生的困惑之处进行解释,加以辅导。

我院从2007年开始,首先对化学基地班的学生开设该门课程,到目前为止已开设三个学期,涉及三届学生。在教学过程中我们发现学生对这门新开设的实验课程很感兴趣,他们普遍认为此实验课程开阔了他们的视野,把他们带入一个新的“可视化”及“程序化”的微观世界,让他们对结构化学确实有了一个新的认识。很多学生说没想到结构化学及理论计算化学可以这样生动形象地展示在他们面前,可以给出这么多有用的信息。部分学生在学习这门实验教学课程后,甚至尝试着用学过的知识来模拟他们业余科研中的一些实验问题,这充分说明了本实验课程的价值,即扩展了学生的视野,提高了一种新的创新思维能力。这种能力的提高和培养,是很难在课堂教学中实现的。

通过探索及尝试,我们发现本课程的开设是行得通的,而且效果很好,带动了结构化学及计算化学教学的发展。在今后的教学过程中,我们准备将此课程与四大基础化学实验教学内容相结合,形成更系统、更完整的实验教学课程。

第一部分

基本理论及计算方法简介

量子化学是一门以量子力学原理为基础的科学。虽然量子力学理论框架早在 19 世纪初就已经建立起来,但直到近百年后,量子力学才被大量应用于处理实际问题。这主要是归功于计算机技术的发展,将复杂的数学公式编制成计算机程序和软件,进行数值计算,从而获得可以与实验结果直接或间接相比较的结果。特别是近年来,随着计算机硬件计算速度的提高和量子化学计算软件的不断改进和完善,已经可以在普通微型计算机上完成小规模量子化学模拟计算了。因此,计算化学正逐渐变成交叉学科,成为一种强有力的工具,在化学、生命科学、材料科学等方面发挥着重要的辅助作用。

针对化学问题的计算化学,因为其研究对象是化学意义上的分子或原子,所以通常被称为“分子模拟”。一般来说,分子模拟包括两大类,一类是量子力学(quantum mechanics)模型,简称 QM 模型;另一类是分子力学(molecular mechanics)模型,简称 MM 模型。两者的主要区别在于解决问题的出发点不同。

QM 模型是指电子结构计算,其任务是求解分子体系的 Schrödinger 方程。它将分子看作是原子核以及所有电子的集合体,用“波函数”(wavefunction)来描述核和电子的运动状态,通过数值方法获得分子体系的能量和波函数,进而求得分子的各种物理化学性质。基于 QM 模型的计算化学通常被称做“从头算”(ab initio)或第一性原理计算(first-principle),意思是说 QM 模型计算只需要一些基本物理常数(例如电子质量 m 、电荷量 e 、光速 c 、Planck 常量 h 、真空介电常数 ϵ),而不需要其他任何经验性的数据或信息,可预测性高。但是,由于计算量随分子体系的尺寸增大而迅速增加,目前只能用来处理比较小的分子体系(比如 1~20 个原子组成的小分子)。

MM 模型是一种经典力学模型,其出发点不是电子,而是原子或原子团,它把分子看成由不同类型的“原子”通过不同类型的“化学键”而组成的集合体。原子间的相互作用采用经典的价键模型,用一些经验性的、带参数的数学函数表达式来描述,其中的待定参数则通过调节原子的位置拟合实验上观测到的分子性质获得。同时,原子或原子团的运动采用 Newton 运动方程来描述。MM 模型方法计算量小,可以用来处理非常大的分子体系,甚至生物大分子,而且可以进行长时间尺度的分子动力学模拟(molecular dynamics simulation)。当然,分子力学的计算结果可预测性比较差,计算精度和适用范围主要受经验参数控制,而且不能明确处理与电子相关的物理和化学性质。

下面将简要介绍几种常用的 QM 和 MM 理论模型。

第一章 量子力学方法

量子力学是近代科学最伟大的成就之一。应用量子力学的基本原理和方法研究化学所感兴趣的原子、分子,用“量子化”的概念和“波函数”描述电子及核的运动状态,探索化学变化的规律性和微观本质,便形成了近代化学的一个分支——量子化学(quantum chemistry)。因此,量子化学是一门理论科学,试图通过理论模拟或数值计算,定量或定性地解释或预测化学变化中的可观测量。相对于传统意义上的实验化学研究,量子化学也被称为“计算机实验”。特别值得一提的是,1998年诺贝尔化学奖颁发给两位著名的量子化学家,John A. Pople 和 Walter Kohn。无论是前者的电子结构计算(electronic structure calculations)还是后者的密度泛函理论(density functional theory),都已经被广泛地应用到化学研究的各个领域,这也标志着化学不再是一门单纯的实验学科,实验和理论互相交叉正逐渐成为化学研究的趋势。

1.1 Hartree-Fock 与 Hartree-Fock-Roothaan 方程

Schrödinger 方程

以描述电子运动状态为目标的量子化学计算,其主要任务是求解电子运动的 Schrödinger 方程,从而求得电子运动的波函数和量子化的能量(或能级)。当不考虑相对论效应时(注:对于前三周期的元素,相对论效应并不明显,忽略相对论效应是个比较合理的近似,一般不会引起明显的误差。但是,对于第四周期及以后的元素,特别是重金属元素,则必须考虑相对论效应,要么明确求解包含相对论效应的 Dirac 方程,要么通过经验方法修正。由于相对论效应计算复杂,我们所关心的大部分研究对象都是含 C, H, N, O 等有机分子体系,因此,本教材暂不考虑相对论效应问题),若想确定分子结构,只需要求解所谓的定态 Schrödinger 方程:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

式中 Ψ 为体系的波函数, E 为体系的总能量。 \hat{H} 为体系的哈密顿量(Hamiltonian),是能量 E 的算符(operator)数学表示,包括核动能、电子动能、核与核之间的排斥能、电子与电子之间的排斥能、核与电子之间的吸引能。利用原子单位(atomic units, a. u.),可将 \hat{H} 写成如下形式:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{\text{核动能}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{电子动能}} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{核排斥能}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{电子排斥能}} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\text{核与电子吸引能}} \quad (1.2)$$

式中 M_A 和 Z_A 分别为原子核 A 的质量与核电荷数, R_{AB} 为核 A 与核 B 的间距, r_{ij} 、 r_{iA} 分别为电子 i 与 j 的间距、电子 i 与核 A 的间距。 ∇^2 为拉普拉斯算符(Laplacian):

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.3)$$

正如结构化学中提到的,单电子类氢原子或离子的 Schrödinger 方程才有解析解(analytical solution)。对于绝大多数分子体系而言, Schrödinger 方程至今不能严格求解。即使如此,氢原子严格

解的结果为解决更复杂的 Schrödinger 方程提供了基础理论支持。正是在氢原子严格解的基础上,人们通过各种近似,为解决复杂的多原子分子体系的 Schrödinger 方程,发展了许多数值计算方法。

Born-Oppenheimer 近似

简化 Schrödinger 方程的最常用的方法是将原子核的运动和电子的运动分开处理。原子核的质量是电子质量的千倍,虽然核和电子的运动是相关在一起的,但是原子核的运动相对于电子而言非常缓慢,通常电子运动的速率比原子核高出至少三个数量级,因此,将电子看成独立于核而运动,应该是个不错的近似,从而可以将体系的 Schrödinger 方程一分为二,即在特定的核构型 (geometry) 下,所有电子的运动方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \psi = E(R) \psi \quad (1.4)$$

其中 R_{AB} 表示核与核之间的距离,为常数; ψ 是描述特定核构型下电子运动的波函数; $E(R)$ 则表示分子处于该构型时电子的总能量。另一个为核运动方程,即

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + E(R) \right] \Phi = E \Phi \quad (1.5)$$

其中 Φ 为核运动的波函数, E 为分子体系的总能量。从而,体系的完整波函数 Ψ 可写为

$$\Psi = \psi \Phi \quad (1.6)$$

这就是 Born-Oppenheimer 近似,简称 BO 近似,或称绝热 (adiabatic) 近似。通常情况下,化学中所感兴趣的是特定分子结构下的性质,因此,量子化学计算的中心任务就简化成了求解电子运动方程(1.4)。

量子化学计算有时也称为“电子结构计算”(electronic structure calculation)。通过改变分子的几何结构,即调整 R_{AB} 的数值,就可以获得不同分子构型下的电子能量,这种由 $E(R)$ 随 R_{AB} 的改变所描绘出来的曲面通常称为“势能面”(potential energy surface,简称 PES)。如果分子体系中包含 N 个原子,势能面将是 $3N-6$ 维的“超曲面”(hypersurface)。由于分子结构决定其物理、化学性质,所以可以说,获得了分子体系的势能面,也就获得了分子体系的所有化学性质。

Hartree 近似及自洽场方法

对于多电子分子体系,即使求解固定核构型下的电子运动方程也相当困难。为了计算方便,需要进一步引入近似处理,最常用的方法就是所谓的“单电子近似”。

在多电子体系中,所有的电子之间存在相互排斥作用,任何一个电子的运动都依赖、影响其余所有电子的运动状态。这种“电子相关”(electron correlations)作用使得 Born-Oppenheimer 近似下的电子运动方程很难求解,即使是数值求解也非常困难。Hartree 近似的含义是指:用某种“有效场”(effective field)来描述电子相关效应,认为每个电子只是在原子核及所有其他电子产生的“平均势场”(mean field)中运动。因此,该电子的波函数就可以看作是“类氢离子”的单电子运动波函数,这样,该电子的波函数就只依赖于该单个电子的坐标。换句话说,就是将每一个电子的运动分离开来,采用“单电子波函数 ψ_i ”,常称为“分子轨道”(molecular orbital,当然不是经典力学中所说的运动轨迹或轨道),将电子的总波函数 ψ 表达为所有电子波函数 ψ_i 的乘积,即

$$\psi = \prod_i \psi_i \quad (1.7)$$

其中 ψ_i 为单电子轨道波函数,它通过求解单电子体系的 Schrödinger 方程获得,即

$$h(i)\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.8)$$

其中 $h(i)$ 为电子 i 的“有效”哈密顿算符:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v^{\text{eff}}(i) \quad (1.9)$$

其中 $v^{\text{eff}}(i)$ 为第 i 个单电子所感受到的“有效势”。显然,每一个单电子的“有效势”都与其他电子的轨道波函数相关,要求解任何一个单电子的 Schrödinger 方程以得到该电子所对应的轨道 ψ_i ,都必须知道其他电子的轨道 ψ_i 的信息,也就是说所有单电子的 ψ_i 的求解也是耦合在一起的。

具有最低能量的轨道 ψ_i 可以通过迭代方法求得“自洽解”,即所谓的自洽场 (self consistent field, SCF) 方法,其基本步骤是

- ① 初始猜测所有的单电子轨道 ψ_i (通常用半经验的方法产生,后面将会详细阐述半经验计算方法);
- ② 构造出每个电子的 $h(i)$ 算符;
- ③ 求解所有电子的 Schrödinger 方程,得到一组新的单电子轨道 ψ_i^1 ;
- ④ 以新的单电子轨道 ψ_i^1 为初始轨道,依次重复第②、③步骤,直到连续两次的结果收敛 (converged) 为止。

这里所谓的“收敛”,是指该目标分子的某些指标(如能量、波函数、波函数的平方即电子密度)达到或小于事先设定的某个阈值(thresholds),即告求解成功。当然,如果初始猜测的波函数不够好,与待求的实际波函数差别太大,就不容易得到收敛的计算结果。值得注意的是,没有收敛的波函数是没有任何意义的,在此基础上的进一步计算也是没有意义的。

单电子轨道近似,虽然大大简化了计算,可以采用 SCF 技术获得电子的波函数,但除此以外,还应该考虑电子的特殊性。一则,电子是费米(Fermi)子,要求电子的总波函数满足反对称性,即 Pauli 不相容原理。二则,电子具有“自旋”(spin),电子波函数还应该包括自旋部分,形成所谓的自旋-轨道 (spin-orbital) 波函数,称为一个电子组态 (electron configuration)。理论上常采用归一化的 (normalized) 的 Slater 行列式来表示电子的总波函数,即电子组态波函数:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \cdots & \psi_n(N)\alpha(N) & \psi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

式中 N 为体系的总电子数目, α 和 β 为电子的自旋函数。这种单电子近似结合 SCF 方法求解电子组态波函数,称为 Hartree-Fock (HF) 计算。

原子轨道的线性组合 (linear combination of atomic orbitals, LCAO) 近似

在 Hartree-Fock 近似下, Schrödinger 方程变成一组耦合的微分方程 (differential equations), 其中涉及每个电子的坐标 (x_i, y_i, z_i) , 只能用数值方法来求解。如果可以将其转化为一组代数方程组,则可以大大简化计算过程。Roothaan 提出将分子轨道按某种设定的“基组”(basis sets) 展开,也就是说用一系列函数的线性组合近似“实际”的分子轨道:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.11)$$

这里, ψ_i 是分子轨道, ϕ_{μ} 是广义上的基组展开函数, $c_{\mu i}$ 是展开系数。

分子是由原子组成的, 分子中的电子结构可以用原子中电子波函数的某种组合得到。如果把“分子轨道”(多原子、多电子体系中单个电子的波函数)看成“原子轨道”(多电子原子中电子的波函数)的线性组合, 通常说的“基组” ϕ_{μ} 取作原子轨道, 这也就是原子轨道的线性组合组成分子轨道(LCAO-MO)近似的基本思路。

Hartree-Fock 近似及 Roothaan-Hall 方程

将 Hartree-Fock 方程与 LCAO-MO 近似相结合, 可以把分子中电子的 Schrödinger 方程转化为所谓的 Roothaan-Hall 方程:

$$FC = \varepsilon SC \quad (1.12)$$

式中 S 为轨道重叠积分矩阵, C 为轨道组合系数矩阵, ε 为能量本征值, F 为 Fock 矩阵, 其矩阵元素为

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (1.13)$$

这里, $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ 称为核哈密顿算符, 其表达式为

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int \phi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\Lambda} \frac{Z_{\Lambda}}{r} \right] \phi_{\nu}(r) dr \quad (1.14)$$

$J_{\mu\nu}$ 和 $K_{\mu\nu}$ 分别为库仑积分和交换积分, 其表达式为

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (1.15)$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (1.16)$$

这里, P 称为密度矩阵, 其矩阵元素 $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i c_{\lambda i} c_{\sigma i}$ 。 $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ 称为双电子积分, 其数目与基函数的个数成四次方的关系, 其表达式为

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(r_1) \phi_{\nu}(r_1) \left[\frac{1}{r_{12}} \right] \phi_{\lambda}(r_2) \phi_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.17)$$

很明显, Roothaan-Hall 方程是一线性方程组, 可以采用矩阵形式描述。该方法将复杂的微分方程组的求解问题, 转化成计算不同的矩阵元素, 然后将矩阵对角化的问题。就算法而言, 已经发展了高效的矩阵计算程序, 方便用于程序开发。因此, Roothaan-Hall 方程已经成为现代量子化学计算的基础, 其他更高级的理论方法大都是基于 Roothaan-Hall 方程的修正或改进。

利用 SCF 方法求解 Roothaan-Hall 方程的大致流程为

- ① 选择原子轨道(基函数) $\{\phi_{\mu}\}$;
- ② 计算各种积分(只与基函数有关): 重叠积分 $S_{\mu\nu}$, 单电子积分 $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, 双电子积分 $(\mu\nu | \lambda\sigma)$;
- ③ 对展开系数 $\{c_{\mu i}\}$ 进行初始猜测, 以构造初始的密度矩阵 $\{P_{\mu\nu}^{(0)}\}$ (通常采用半经验方法);
- ④ 计算 Fock 矩阵;
- ⑤ 求解本征值方程, 得到能量 ε 和展开系数 $\{c_{\mu i}\}$;
- ⑥ 利用⑤中求得的 $\{c_{\mu i}\}$, 构造新的密度矩阵;
- ⑦ 重复④、⑤、⑥直至收敛。

从以上讨论可知:Hartree-Fock 模型中,电子的运动彼此之间是相对独立的,其他所有电子的影响看做是一个“平均势场”。这样做的结果势必过多地考虑了电子与电子之间的相互排斥作用,导致 Hartree-Fock 方法计算的电子能量总是偏高(注意:Hartree-Fock 能量并不是各占有分子轨道上电子能量的简单加和,更不是所有分子轨道能量的加和)。为了修正这一缺点,以获得更加可靠的电子能量数据,人们提出了电子相关(electron correlation)的概念,即考虑电子与电子之间的耦合作用,以降低 Hartree-Fock 模型中被过高估计的电子间的排斥能。

1.2 电子相关模型(post Hartree-Fock 理论)

电子相关能一般定义为体系的真实能量与 Hartree-Fock 能量之间的差值,而计算电子相关能的方法通常是在 Hartree-Fock 能量的基础上进行的改进或校正,因此,电子相关能计算方法通常称为 post Hartree-Fock 理论。电子相关能总是负值,使计算的电子能量降低。到目前为止,已经提出了许多种理论模型计算电子相关能,本教材主要介绍两种常用的模型,即组态相互作用理论(configuration interaction theory)以及微扰理论(perturbation theory)。

组态相互作用(configuration interaction, CI)模型

既然 Hartree-Fock 模型中过多地考虑了电子之间的相互排斥作用,改进方法之一就是电子分散到更多的分子轨道上去,从而降低体系的总能量(即电子的势能+动能+核排斥能)。按照 Pauli 不相容原理从低到高能级排列的电子组态,称为电子基态(electronic ground state)。如果将基态中某些轨道上的电子拿到其他未占据的轨道上去,这一过程称为“电子激发”(electron excitation),所形成的电子组态称为“电子激发态”(electronic excited state)。考虑电子激发态对电子基态能量的贡献,可以消除原有基态中部分电子与电子之间的排斥能,从而有效地降低电子能量。如果考虑所有电子激发的情况,则可以得到精确的电子相关能和电子总能量。

组态相互作用模型的基本思想就是在基态波函数的基础上又考虑了激发态的贡献。在前面提到,Hartree-Fock 波函数对应于体系的基态波函数,可以用一个 Slater 行列式(determinant)来表示,这样一个 Slater 行列式被称为基组态行列式。

电子激发态对应于将 Hartree-Fock 波函数中占有轨道上的电子激发到未占有的轨道中去。现假设一模型体系共有 6 个电子,7 个分子轨道。图 1-2-1 中的第一个组态即对应于 Hartree-Fock

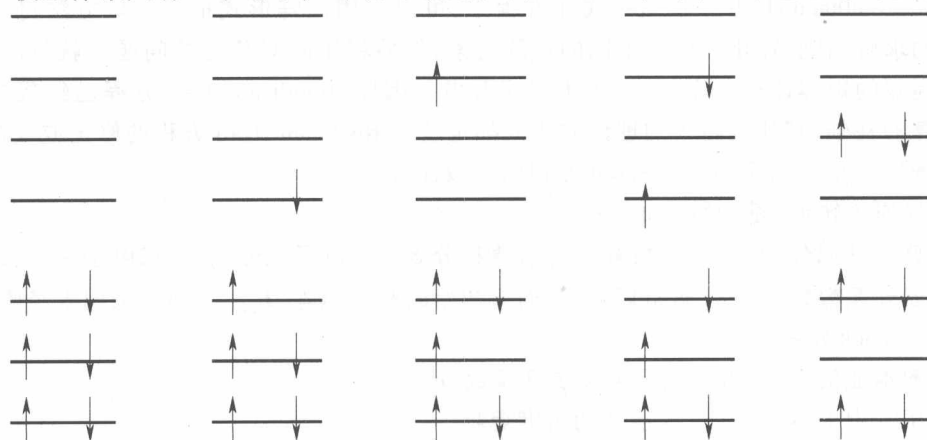


图 1-2-1 6 个电子分布在 7 个轨道中所形成的组态结构示意图