

丙酮分子 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁光谱的平均溶剂 静电势/分子动力学方法研究

杜涛¹, 朱权², 单敏华¹, 李象远²

(1. 四川大学物理学院, 成都 610064; 2. 四川大学化工学院, 成都 610065)

摘要 采用量子力学/分子动力学方法研究了具体溶剂分子结构对溶质光谱行为的静电影响. 通过拟合溶质所处外电场和引入溶剂分子极化率, 考虑了溶质溶剂分子之间的相互极化效应, 得到合理的溶质和溶剂分子的电荷分布. 经过严格推导发现, 在传统的显溶剂模型中, 平衡和非平衡溶剂化能表达式均未考虑溶剂分子永久偶极弹簧能的贡献. 因此, 在正确计算永久偶极弹簧能的基础上, 重新建立了溶剂化能的表达式和新的吸收/发射光谱移动公式. 采用修改后的 ASEP/MD 程序, 计算得到了与实验值比较吻合的丙酮在水溶液中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的光谱移动值, 验证了新公式的合理性.

关键词 溶剂化能; 永久偶极弹簧能; 光谱移动; 分子动力学; 径向分布函数

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0369-05

溶剂化过程中溶质溶剂分子之间静电相互作用的处理方法主要分为隐溶剂模型 (Implicit solvent model) 和显溶剂模型 (Explicit solvent model) 两类. 隐溶剂模型将溶剂视为连续介质, 采用介电常数描述, 具有计算量小和能够正确计算溶质溶剂之间静电相互作用的特点, 目前已经发展了一系列的解析模型和数值解方法^[1~4]. 显溶剂模型采用分子力学、分子动力学和量子力学等方法, 考虑具体溶剂环境的分子结构和空间排布, 对溶剂分子电荷分布采用原子中心点电荷和分子诱导偶极/原子诱导偶极描述, 采用量子力学方法精确计算溶质分子的电荷集居数, 通过统计平均计算得到溶质溶剂分子之间的静电相互作用能^[5~10]. 由于合理考虑了溶剂微观构象对溶质分子的影响, 因此近年来显溶剂模型发展迅速.

目前, 显溶剂模型主要用来处理平衡溶剂化效应, 一般将溶剂分子电荷分布分为永久偶极和诱导偶极两部分, 计算其与溶质分子之间的静电相互作用. 但当溶质分子的电荷分布瞬间发生变化, 如溶液中的电子转移反应和吸收/发射光谱等, 溶剂分子仅诱导偶极迅速调整达到与溶质新电荷分布的平衡, 而永久偶极将保持前一个平衡态的值不变, 称之为非平衡溶剂化. 我们的前期工作根据连续介质理论, 得到非平衡溶剂化能的表达式与平衡溶剂化能表达式在形式上一致^[11,12]. 而在显溶剂模型中, 对于平衡态和非平衡态, 溶质溶剂体系静电自由能的组成部分相同, 因此平衡态和非平衡态时体系的静电自由能在形式上也应相同^[8,13].

1996年, Thompson等^[5,6]在溶剂被极化的量子力学/分子力学方法中, 将溶剂分子电荷分布采用原子中心点电荷和诱导偶极描述, 给出了溶质溶剂体系的静电自由能表达式:

$$G = G_{QM} + G_{QM/MM}^s + G_{QM/MM}^p + G_{MM}^s + G_{MM}^p \quad (1)$$

式中, 下标“QM”和“MM”分别表示采用量子力学和分子力学方法计算溶质和溶剂分子, 等号右边第一项为溶质分子自由能, 第二项和第三项分别表示溶质分子与溶剂永久偶极和诱导偶极之间的相互作用能, 永久偶极采用原子中心点电荷表示, 上标“s”和“p”分别表示永久偶极和诱导偶极, 第四项为溶剂分子永久偶极的自由能, 第五项表示与溶剂分子诱导偶极相关的能量部分, 包含诱导偶极的自由

收稿日期: 2007-01-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20533070)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050610039)资助.

联系人简介: 单敏华, 女, 副教授, 主要从事理论物理研究. E-mail: shanmh7310@163.com

李象远, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学研究. E-mail: xyli@scu.edu.cn

能、诱导偶极和溶剂永久偶极的相互作用能和诱导偶极弹簧能. Gao^[7]在杂化量子力学/可极化分子力学方法中,采用类似的能量分解方法,得到与Thompson一致的静电自由能表达式.为了处理溶液中溶质分子在Franck-Condon跃迁后所产生的非平衡溶剂化现象,Martín和Aguilar^[8]推导得到了体系非平衡溶剂化能的表达式,在平衡条件下与Thompson表达形式一致.根据非平衡溶剂化能表达式,Martín和Aguilar^[8]编写了平均溶剂静电势/分子动力学(ASEP/MD)程序计算溶液中的光谱移动.

但通过仔细推导发现,在现有的显溶剂模型^[5~8]中,均未考虑溶剂分子的永久偶极弹簧能,而这部分能量对体系总的静电自由能有重要影响.因此,通过引入永久偶极弹簧能,本文改进了平衡和非平衡溶剂化能的表达式和溶液中光谱移动的公式.因为ASEP/MD程序通过引入分子极化率计算诱导偶极,收敛速度快,故本文采用基于新能量公式修改后的ASEP/MD程序,计算水中丙酮分子 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的光谱移动值.

1 理论和程序

根据前期在显溶剂方面的工作^[13],我们认为传统显溶剂模型^[5~8]对体系能量的划分缺少溶剂永久偶极弹簧能部分.因为在溶质电场影响下,溶剂分子有序排列,所有溶剂分子永久偶极矢量和不为零,且作用在溶剂分子上的平均电场不再为零,因此外场下有序排列的永久偶极应具有弹簧能,与隐溶剂模型下取向极化具有的弹簧能类似^[11,14].因此,如果考虑溶剂永久偶极的弹簧能,非平衡态溶质溶剂体系的静电自由能为^[13]:

$$G_2^{\text{non}} = G_{2,\text{QM}} + \frac{1}{2}G_{2,\text{QM/MM}}^s + \frac{1}{2}G_{2,\text{QM/MM}}^p \quad (2)$$

式中,下标“2”表示非平衡态,等号右边依次为溶质分子自由能,溶质与溶剂永久偶极相互作用能的一半,溶质与溶剂诱导偶极相互作用能的一半.溶剂化能 ΔF_2^{non} 定义为体系的静电自由能与孤立溶质分子能量之差:

$$\Delta F_2^{\text{non}} = \frac{1}{2}G_{2,\text{QM/MM}}^s + \frac{1}{2}G_{2,\text{QM/MM}}^p + G_{2,\text{QM}}^{\text{dist}} \quad (3)$$

式中, $G_{2,\text{QM}}^{\text{dist}}$ 表示溶质真空Hamiltonian在溶剂化和真空条件下的平均值之差,即 $G_{2,\text{QM}}^{\text{dist}} = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle$,其中 Ψ 和 Ψ_0 分别为溶剂条件和真空条件下的溶质电子波函数.

平衡态为非平衡态的特例,溶剂化能的表达在形式上一致,将式(3)中的下标“2”变为平衡态“1”即可得到平衡溶剂化能的表达式.根据定义^[11,12],溶质光谱移动为非平衡和平衡溶剂化能之差:

$$\Delta h\nu = \Delta F_2^{\text{non}} - \Delta F_1^{\text{eq}} = \frac{1}{2}\delta_{\text{QM/MM}}^s + \frac{1}{2}\delta_{\text{QM/MM}}^p + \delta_{\text{QM}}^{\text{dist}} \quad (4)$$

式中, $\delta_{\text{QM/MM}}^s = G_{2,\text{QM/MM}}^s - G_{1,\text{QM/MM}}^s$, $\delta_{\text{QM/MM}}^p = G_{2,\text{QM/MM}}^p - G_{1,\text{QM/MM}}^p$, $\delta_{\text{QM}}^{\text{dist}} = G_{2,\text{QM}}^{\text{dist}} - G_{1,\text{QM}}^{\text{dist}}$.而Martín和Aguilar等^[8]推导得到传统显溶剂模型下的光谱移动公式如下:

$$\Delta h\nu(\text{A}) = \delta_{\text{QM/MM}}^s + \frac{1}{2}\delta_{\text{QM/MM}}^p + \frac{1}{2}\delta_{\text{MM}}^{\text{sp}} + \delta_{\text{QM}}^{\text{dist}} \quad (5)$$

式中, $\delta_{\text{MM}}^{\text{sp}} = G_{2,\text{MM}}^{\text{sp}} - G_{1,\text{MM}}^{\text{sp}}$, $G_{1,\text{MM}}^{\text{sp}}$ 和 $G_{2,\text{MM}}^{\text{sp}}$ 分别为平衡和非平衡态溶剂永久偶极和诱导偶极的相互作用能.由于没有考虑永久偶极的弹簧能,Martín和Aguilar^[8]对体系静电自由能的推导存在缺陷,当应用到溶液中光谱校正时,相应的光谱移动公式(5)也出现问题.

Fdez和Aguilar等^[9]编写的ASEP/MD程序实现了溶质分子的量子力学计算和溶剂分子的分子动力学计算的联用,采用Gaussian 98或Hondo 99程序计算溶质分子能量和电荷分布,采用分子动力学Moldy程序计算溶剂分子构象和电荷分布.本文在ASEP/MD程序中,引入了静电自由能表达式(2)并程序化,用以处理溶液中发生的超快过程.

ASEP/MD程序分多步进行计算,第一步进行溶质分子的量子力学计算,得到孤立溶质分子的电荷分布,输入Lennard-Jones势能参数以及溶剂分子的原子永久电荷的初始值,进行分子动力学计算得到溶剂分子的 N 个稳定构象及其在溶质空间产生的平均电势,计算溶质溶剂体系的静电自由能并存储

溶质电荷分布; 构建同心双球面上 60 个点电荷^[10,15]拟合截断半径外溶剂在溶质空间产生的电势, 将截断半径内的溶剂平均构象的原子电荷和双球面上拟合电荷产生的外电场, 重新代入溶质分子的量子力学计算, 得到溶质分子新的构型和电荷分布, 进行再一次的分子动力学计算, 同样计算此时体系能量并存储溶质电荷分布. 以上步骤循环直至能量和溶质电荷分布不再变化, 此时将最后一次循环的溶质分子构型、电荷分布和溶剂分子的构象存储.

第一步过程主要用来得到溶剂分子的结构, 而对极性分子, 需要引入分子极化率考虑溶剂分子的诱导偶极. 第二步, 首先根据存储的溶剂分子构象和永久电荷以及溶质分子的电荷分布, 计算对于每种溶剂构象位于溶剂分子质心处的诱导偶极, 根据溶剂分子的永久电荷和诱导偶极计算在溶质空间产生的平均电势, 并计算体系的静电能; 构建同心双球面上 60 个点电荷拟合截断半径外永久电荷和溶剂诱导偶极在溶质空间产生的平均电势, 将截断半径内的溶剂分子平均永久电荷和双球面上拟合电荷产生的电场代入溶质分子的量子力学计算, 得到溶质分子新的电荷分布, 计算新的溶剂诱导偶极和体系静电能量. 以上步骤循环至能量和溶质电荷分布不再变化. 通过以上两步可以计算平衡基态的静电自由能.

对于吸收光谱移动, 则需要进行第三步计算. 由于 Franck-Condon 跃迁前后溶质分子的构型不发生变化, 此步仍使用第一步存储的溶剂构象, 仅溶质需采用激发态的电荷分布, 采用与第二步相同的方法计算式(3)表示的非平衡体系的静电自由能.

2 结果与讨论

根据新的溶剂化能表达式和修改后的 ASEP/MD 程序, 本文计算了丙酮分子 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的光谱移动. 首先, 采用 Gaussian 98 程序完全活化空间自洽场(CASSCF)方法, 选取 6 个电子, 5 个活化轨道, 在 6-31 + + G 基组水平上对基态丙酮分子进行构型优化, 得到丙酮分子基态的稳定构型和电荷集居数(见图 1); 然后采用相同的方法和基组计算第一激发态, 得到孤立丙酮分子 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能为 4.32 eV, 与实验值 4.38 eV^[16]吻合得较好. 计算得到基态偶极矩为 $1.0 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$, 略大于实验值 $9.77 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ^[16], 而激发态偶极矩的计算值为 $6.24 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 偶极矩方向均由羰基碳原子指向氧原子; 说明从基态到激发态, 溶质分子的电荷分布发生了较大变化, 这将导致在溶剂条件下出现较大的光谱移动.

根据孤立丙酮分子的量子力学计算结果进行基态分子动力学计算, 选取 214 个溶剂水分子, 截断半径 1.0 nm, 水分子的氧和氢原子的永久电荷分别取为 -0.808 和 0.404, 并输入原子间相互作用 Lennard-Jones 势参数. 仅经过 4 次分子动力学计算, 溶质分子的电荷分布和体系能量就不再变化. 每一次分子动力学计算均给出了原子径向分布函数结果(图 2 是第 1 和第 4 次的结果)和溶质分子的偶极

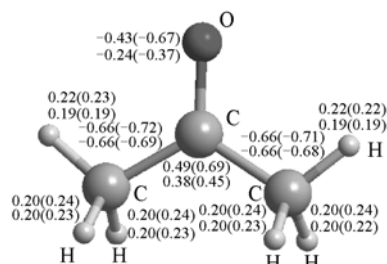


Fig. 1 Net atomic charges of acetone

The upper for the ground state and the lower for the excited state. Data in parentheses are in solution.

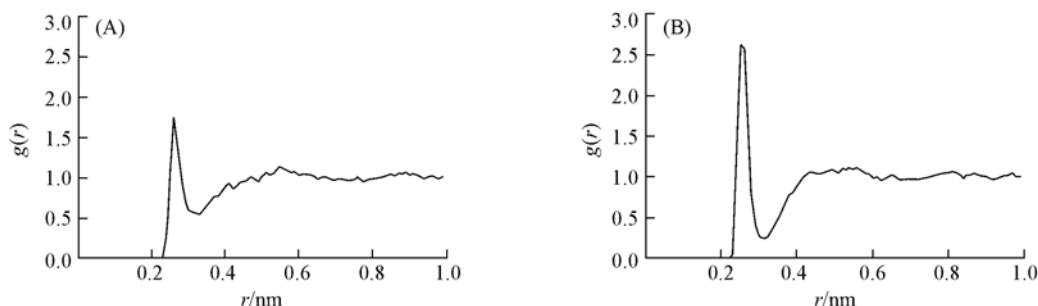


Fig. 2 Oxygen (acetone)-oxygen(water) radial distribution function of the first(A) and the fourth(B) molecular dynamics calculations

矩. 由于极性水溶剂的影响, 导致基态溶质分子的电荷分布发生了明显变化, 偶极矩在第一次分子动力学计算后, 由孤立分子的 $1.10 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ 增大到 $1.49 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$, 第 4 次动力学计算后进一步增大到 $1.71 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$, 这导致了原子径向分布函数产生明显变化(图 2), 溶质周围的溶剂分子更加靠近溶质分子. 在图 2 中, 第一次分子动力学计算给出溶质氧原子与溶剂氧原子之间径向分布函数的第一个峰值在两者距离为 0.26 nm 处, 而在第 4 次计算后减小为 0.25 nm, 且峰值大小发生了较大变化. 因此, 溶质溶剂分子的相互极化对溶剂分子的结构产生了重要影响.

对于吸收光谱, 丙酮分子从基态跃迁到激发态的过程中, 溶质和溶剂分子的结构将保持不变, 仅诱导偶极部分发生变化. 采用 Moldy 程序计算得到的溶剂构象, 对基态, 我们引入水的分子极化率张量, 并将水分子的氧和氢原子的永久电荷分别赋值为 -0.716 和 0.358 , 进行溶剂诱导偶极和溶质电荷集居的迭代计算, 最终得到基态体系的溶剂化能为 -52.29 kJ/mol (见表 1). 对于激发态, 则采用相同处理, 仅溶质电荷分布初始赋值为孤立分子激发态的电荷集居数, 最终可得到激发态体系的溶剂化能为 -29.53 kJ/mol (见表 1). 在表 1 中, 考虑诱导偶极时, 溶质分子基态偶极矩为 $1.65 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$, 比孤立分子增大了 $5.47 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 与 Martín 和 Aguilar 等计算得到的增大值 $5.40 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ^[16] 比较吻合; 而激发态溶液中和孤立分子偶极矩增大量为 $4.07 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 与 Martín 和 Aguilar 等的计算值 $4.04 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ^[16] 接近, 偶极矩的方向均由羰基碳原子指向氧原子.

Table 1 Values of the solvation energy(kJ/mol) and components of the solvation energy in the ground state and excited state of acetone in solution

State	$10^{-30} \mu^a / (\text{C} \cdot \text{m})$	$G_{\text{QM/MM}}^{\text{p}}$	$G_{\text{QM/MM}}^{\text{s}}$	$G_{\text{QM}}^{\text{dist}}$	ΔF^b
Ground state	16.48	-24.86	-131.28	25.78	-52.29
Excited state	10.31	-9.77	-80.12	15.42	-29.53
δ^c	6.17	15.09	51.16	-10.36	22.8(33.1) ^d

a. The direction of the dipole moments is from carbon atom of carbonyl to oxygen atom; *b.* the value of the electrostatic solvation energy; *c.* the difference of the above two terms; *d.* the spectral shift obtained by Martín and Aguilar^[16].

因为从基态到激发态, 溶质分子的孔穴大小不发生变化; 同时, 由于溶质和溶剂分子结构与原子间 Lennard-Jones 势参数均保持不变, 故孔穴化能和 van der Waals 相互作用能对光谱移动无影响, 静电相互作用是导致丙酮分子光谱移动的主要因素.

根据平衡基态和非平衡激发态溶剂化能的结果, 利用式(4)得到丙酮分子在水溶液中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的光谱移动值为 22.8 kJ/mol , 略高于实验值 20.5 kJ/mol ^[16], 其原因可能来自于两个方面: 完全活化空间自洽场方法计算得到的基态偶极矩偏大; 我们在计算中保持孤立丙酮分子的构型不变, 但当其溶解于水时, $\text{C}=\text{O}$ 键的增长会使跃迁光谱发生微小红移^[17]. 因此, 考虑到以上两个因素, 本文光谱移动的计算值还将略小一点. 而采用原始的 ASEP/MD 程序, Martín 和 Aguilar^[16] 得到的光谱移动值为 33.1 kJ/mol . 可见, 传统的理论和程序在水溶液中丙酮分子光谱跃迁研究中, 由于没有考虑永久偶极弹簧能的贡献, 光谱移动的计算值远高于实验值.

3 结 论

基于前期采用隐溶剂模型研究非平衡溶剂化方面的工作, 本文在显溶剂模型理论框架下, 合理地考虑了溶剂永久偶极的弹簧能, 重新得到非平衡溶剂化能和光谱移动的表达式. 因为不论对于平衡态还是非平衡态, 溶剂分子永久偶极的矢量和不再为零, 而且作用在永久偶极上的电场也不为零, 因此永久偶极弹簧能对体系总静电自由能具有重要贡献. 我们修改了 ASEP/MD 与能量相关的模块, 实现了对小分子的光谱移动的计算.

本文根据新溶剂化能的表达式和修改后的 ASEP/MD 程序, 研究了丙酮分子在水溶剂中的 $n \rightarrow \pi^*$ 光谱跃迁. 由于溶剂的影响, 溶质分子的电荷分布发生了明显改变, 基态偶极矩溶液中比孤立分子增大 $5.47 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 进一步导致溶剂分子更加靠近溶质分子, 最后一次动力学计算的丙酮氧原子和水的氧原子之间的径向分布函数第一峰值出现位置比第一次计算结果减少了 0.01 nm . 我们计算得到光谱移动值 22.8 kJ/mol 与实验结果很接近, 而采用传统非平衡溶剂化能公式及程序的计算结果却过

高地估计了光谱跃迁值, 说明要合理考虑永久偶极弹簧能, 才能正确计算溶质分子跃迁的光谱移动.

参 考 文 献

- [1] Miertus S. , Scrocco E. , Tomasi J. . J. Chem. Phys. [J], 1981, **55**: 117—129
- [2] Barone V. , Cossi M. . J. Phys. Chem. A [J], 1998, **102**: 1995—2001
- [3] Cancès E. , Mennucci B. , Tomasi J. . J. Chem. Phys. [J], 1997, **107**: 3032—3041
- [4] Andzelm J. , Kölmel C. , Klamt A. . J. Chem. Phys. [J], 1995, **103**: 9312—9320
- [5] Thompson M. A. . J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 14492—14507
- [6] Thompson M. A. , Schenter G. K. . J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 6374—6386
- [7] Gao J. . J. Comput. Chem. [J], 1997, **18**: 1061—1071
- [8] Martín M. E. , Muñoz Losa A. , Fdez Galván I. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2004, **121**: 3710—3716
- [9] Fdez Galván I. , Sánchez M. L. , Martín M. E. , *et al.* . Comput. Phys. Commun. [J], 2003, **155**: 244—259
- [10] Sánchez M. L. , Martín M. E. , Aguilar M. A. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 1999, **310**: 195—200
- [11] Li X. Y. , Fu K. X. . J. Theor. Comput. Chem. [J], 2005, **4**: 907—983
- [12] Zhu Q. , Fu K. X. , Li X. Y. , *et al.* . J. Comput. Chem. [J], 2005, **26**: 399—409
- [13] ZHU Quan(朱权), LIU Ji-Feng(刘继凤), Fu Ke-Xiang(傅克祥), *et al.* . Chin. Sci. Bull. (科学通报) [J], 2006, **17**: 29—34
- [14] ZHU Quan(朱权), FU Ke-Xiang(傅克祥), LI Xiang-Yuan(李象远). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(2): 274—286
- [15] Sánchez M. L. , Aguilar M. A. , Olivares del Valle F. J. . J. Comput. Chem. [J], 1997, **18**: 313—322
- [16] Martín M. E. , Sánchez M. L. , Olivares del Valle F. J. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2000, **113**: 6308—6315
- [17] Coutinho K. , Saavedra N. , Canuto S. . J. Mol. Struct. Theochem. [J], 1999, **446**: 69—75

Investigation of Spectrum Shift of $n \rightarrow \pi^*$ Transition for Acetone Molecule by Averaged Solvent Electrostatic Potential/Molecular Dynamics Method

DU Tao¹, ZHU Quan², SHAN Min-Hua^{1*}, LI Xiang-Yuan^{2*}

(1. College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract Instead of continuous medium theory, quantum mechanics/molecular dynamics method was adopted to deal with the electrostatic effect on the spectrum of the solute molecule by considering the concrete structure of solvent molecules. By constructing the external electric field felt with solute molecule and introducing the molecular polarizability of the solvent molecule, the mutual polarization between the solute and the solvent was taken into account and reasonable charge distributions of the solute and the solvent molecule were obtained. With a detailed deduction, we found that the spring energy of the permanent dipole of the solvent molecule was ignored unreasonably in the expressions of the solvation energy for equilibrium and nonequilibrium states. Including the energy contribution of this part, the new expression for the solvation energy and formulas for the spectral shifts of light absorption and emission were established. With the modified averaged solvent electrostatic potential/molecular dynamics program, the calculated spectral shift of the $n \rightarrow \pi^*$ transition of acetone molecule in water is very close to the experimental value and the rationality of our new formula is testified.

Keywords Solvation energy; Spring energy of the permanent dipole; Spectral shift; Molecular dynamics; Radial distribution function

(Ed. : Y, I)