

有机分子的结构与排列方式对原子电荷分布及静电作用的影响*

张兆慧^{1)†} 李海鹏²⁾ 毛仕春¹⁾

1)(宿迁学院基础部, 宿迁 223800)

2)(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2014年4月1日收到; 2014年5月29日收到修改稿)

对由两个相同的长直链分子($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-R$ ($R=\text{COOH}$, CH_3 , OH), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$)呈镜面对称分布组成的四种模型, 及由两个 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 分子平行分布组成的模型进行了量化计算, 研究了分子间距、功能团、链长及排列方式对原子电荷分布及分子静电相互作用的影响. 结果表明: 1) 分子中不同位置的亚甲基团($-\text{CH}_2-$)的C原子电荷各不相同. 2) 原子电荷不仅受到分子链长及功能团的影响, 同时, 当分子间距及排列方式发生改变时, 原子电荷也发生改变; 双分子模型较单分子模型的原子电荷变化较大. 3) 分子间静电作用由尾基功能团的极性决定, 由强到弱为 $-\text{COOH}>-\text{OH}>-\text{CH}_3$, 分子中其他原子对静电作用的贡献较小; 分子链长的增加导致尾基功能团中电荷减少, 从而使得分子间静电作用减弱.

关键词: 量化计算, 电荷分布, 功能团, 静电相互作用**PACS:** 87.15.ag, 75.25.DK**DOI:** 10.7498/aps.63.198701

1 引言

笔者对纳米级有机分子超薄膜的结构及摩擦性质进行了研究, 结果表明: 极性长链有机分子的尾基基团的排列及分子链长差对摩擦性质有重要的影响, 摩擦力主要来自膜间的静电相互作用^[1]. 分子间静电相互作用的强弱主要由分子中原子的电荷决定, 但笔者发现, 在分子动力学模拟所使用的力场中, 长直链有机分子中不同部位的亚甲基($-\text{CH}_2-$)团中的C原子均采用相同的电荷. 文献^[2—4]采用量化计算方法对分子中电荷分布的进行了研究, 结果表明, 分子中的原子电荷分布由分子的构型所决定, 分子构型不同, 原子电荷也会发生变化.

文献^[5—7]的作者利用量化计算方法, 对气态

和液态环境下分子的原子电荷分布进行了计算, 分析了分子周围环境对原子电荷产生的影响, 并将得到的结果与分子模拟的力场中使用的电荷进行比较, 以获得更好的电荷参数. 其中, 文献^[7]的作者对水和酒精分子的电荷进行了计算, 得到其ESP电荷, 并将其代入分子动力学力场中进行了计算比较, 解释了气态单分子电荷不能在力场中使用的原因. 文献^[8]的作者也利用密度泛函研究了 Si_mN_8 的几何结构和电荷结构及其相关性质.

在纳米级润滑或表面修饰中, 常用的材料大多为长直链有机分子, 为了深入探究长直链有机分子中的功能团、分子间距、周围环境及分子链长对原子电荷分布及分子间的静电作用的影响, 笔者对由不同尾基功能团的长直链有机分子组成的五种模型进行了量化计算.

* 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2013QNA34)和国家自然科学基金理论物理专项项目(批准号: 11347123)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zzhwise@163.com

2 计算方法及模型

本文研究采用的软件是 Gaussian03^[9]. 由于高斯软件计算体系的原子数一般局限在 100 个原子左右, 基于计算效率方面的考虑, 我们仅对由两个长直链有机分子组成的模型进行研究. 文献^[10]对量化计算中采用的不同计算方法进行了对比研究, 得出计算原子电荷最好的方法是 RESP 方法. 由于我们仅是为了探究分子间距、链长及功能团对原子

电荷的影响的规律, 所以我们采用了更普遍的 MK 计算方法, 并采用 B-3YLP 密度泛函方法^[3,11,12], 基组为 6-31(d, p).

文章主要对由两个相同的长直链分子 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-R$ ($R = -\text{COOH}, -\text{CH}_3, -\text{OH}$) 及 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) 以呈镜面对称分布组成的四种模型进行计算, 长链分子分布如图 1, d ($d = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$ nm) 为分子间距, 同时研究了 2 个 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 分子平行分布时的原子电荷分布情况.

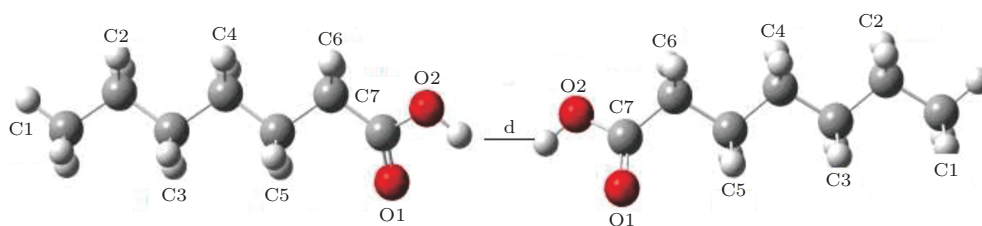


图1 2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 计算模型

3 计算结果及分析

3.1 分子间距的影响

宏观上, 当带电体间距离发生变化时, 它们之间的静电作用及电荷分布也会发生改变, 那么, 在原子尺度上, 分子间距的改变是否会影响原子的电荷分布.

表 1 是 2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 分子模型(后面简称为模型 A)中分子主链上的原子电荷随间距变化的计算结果. 从表中可以看出, 间距从 0.15 nm 增加至 0.40 nm 时, $-\text{COOH}$ 基团中的 C7 原子的电荷变化较明显, 从 0.7189e 减小至 0.6569e, 减小了 0.0620e; 与之相连的 C6 原子电荷则从 $-0.2859e$ 增加至 $-0.2191e$, 增加 0.0668e; 头基 $-\text{CH}_3$ 中的 C1

原子的电荷变化也达到了 0.0439e; 其他原子的电荷, 随着间距的增加, 变化并不明显; 在 $-\text{COOH}$ 中形成双氧键的 O1 原子电荷变化为 0.008e 左右, 单键 O2 原子的电荷变化为 0.001e. 这表明, 与极性 $-\text{COOH}$ 相连的 C6 原子及头基的 C1 原子受其影响最大, 其他原子的电荷变化并不大. 整个模型中原子电荷与分子单独存在时(见表 1 single 列)相比, 变化比较明显.

以上分析表明: 在长直链烷酸有机分子相互接近时, 尾基中的 C 原子及与其相连的 C 原子间有电荷移动, 分子中大部分原子的电荷变化并不随间距改变而改变, 这表明: 分子动力学模拟过程中给原子固定的电荷在一定程度上是合理的, 但是其电荷的大小并不合理.

表 1 不同间距下模型 A 中分子主链上原子的电荷 (e)

atom	0.15 nm	0.20 nm	0.25 nm	0.30 nm	0.35 nm	0.40 nm	single	parallel
C1	-0.3332	-0.2959	-0.2991	-0.2999	-0.3132	-0.2893	0.6503	-0.3601
C2	0.2176	0.1859	0.1957	0.1990	0.2148	0.1704	-0.2030	0.2675
C3	-0.0518	-0.0407	-0.0766	-0.0692	-0.0669	-0.0267	0.0971	-0.1977
C4	0.0009	-0.0859	-0.0701	-0.0865	-0.0785	-0.0834	-0.0709	-0.0322
C5	0.1089	0.1199	0.1046	0.1076	0.0953	0.0918	-0.0083	0.1002
C6	-0.2859	-0.2774	-0.2734	-0.2540	-0.2453	-0.2191	0.1659	-0.2464
C7	0.7189	0.7109	0.7132	0.6977	0.6925	0.6569	-0.3063	0.6797
O1	-0.5849	-0.6048	-0.6084	-0.6117	-0.6145	-0.5903	-0.5925	-0.5836
O2	-0.5322	-0.5366	-0.5411	-0.5391	-0.5386	-0.5330	-0.5318	-0.5437

3.2 功能团及分子链长对电荷分布的影响

在纳米摩擦中, 分子的尾基功能团的极性决定了分子间的库仑作用, 进而影响着摩擦效果, 不同

极性功能团的有机单层膜的摩擦性质也不同^[13,14]. 功能团的极性对有机分子中的原子电荷分布有着很大的影响, 这种影响通过分子间静电相互作用体现出来.

表2 不同间距下模型B中分子主链上原子的电荷(e)

atom	0.15 nm	0.20 nm	0.25 nm	0.30 nm	0.35 nm	0.40 nm	single
C1	0.2182	0.2221	0.2239	0.2212	0.2256	0.2212	0.1997
C2	-0.3348	-0.3335	-0.3329	-0.3318	-0.3314	-0.3310	-0.3055
C3	0.0195	0.0177	0.0141	0.0140	0.0096	0.0134	0.0228
C4	-0.2677	-0.2665	-0.2662	-0.2639	-0.2635	-0.2624	-0.2332
C5	0.1429	0.1425	0.1481	0.1513	0.1545	0.1518	0.1301
C6	0.1859	0.1821	0.1775	0.1695	0.1671	0.1676	0.1955
O1	-0.6383	-0.6396	-0.6379	-0.6373	-0.6373	-0.6358	-0.6381

表3 不同间距下模型C中分子主链上原子的电荷(e)

atom	0.15 nm	0.20 nm	0.25 nm	0.30 nm	0.35 nm	0.40 nm	single
C1	-0.3032	-0.3199	-0.3070	-0.2475	-0.2461	-0.2704	-0.2903
C2	0.1717	0.1751	0.1590	0.1374	0.1374	0.1620	0.1385
C3	0.1379	0.1515	0.1583	0.1543	0.1517	0.1253	0.0525
C4	-0.1761	-0.1509	-0.1545	-0.2557	-0.2549	-0.1855	-0.1770
C5	0.0890	0.0925	0.0616	-0.0230	-0.0166	-0.0227	0.0479
C6	0.1910	0.2039	0.2149	0.2582	0.2509	0.2565	0.1374
C7	-0.3470	-0.3105	-0.2807	-0.3130	-0.3203	-0.3310	-0.2869

表2和表3分别是 $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 和 $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 的模型(后面分别简称为模型B和模型C)中分子主链上原子电荷随间距变化的计算结果.

从表2中可以看出: 随着分子间距的增加, 与功能团 $-\text{OH}$ 次相连的C5原子电荷从0.1429 e 增加到0.1517 e , 变化为0.0088 e ; C6原子电荷从0.1859 e 减小至0.1676 e , 变化为0.0183 e ; 而O原子的电荷变化仅为0.0024 e ; 其他原子的变化也不明显. 模型中的原子电荷分布与分子单独存在(见表2 single列)时的计算结果变化不大, 整个分子的电荷分布较稳定.

从表3中可以看出, 原子电荷随着分子间距的增加而出现较大变化, 其中C5原子的电荷改变最大, 减小了0.1 e , 与功能团中C7原子相连的C6原子的电荷增加了0.06 e , 为C7原子电荷变化的6倍, 其他原子均在0.01 e 左右. 模型C的原子电荷

与分子单独存在(见表3 single列)时的计算结果相比, 有较大变化.

综合表1、表2和表3的分析结果, 我们发现尾基极性对原子电荷分布影响为 $-\text{COOH} > -\text{CH}_3 > -\text{OH}$, 与文献[14]的计算结果 $-\text{COOH} > -\text{OH} > -\text{CH}_3$ 不同, 我们分析这主要是由于功能基团 $-\text{CH}_3$ 比 $-\text{OH}$ 中多一个的C原子的缘故. 如果考虑了功能团中的C原子的影响, 则其原子电荷分布变化是符合 $\text{COOH} > \text{OH} > \text{CH}_3$ 规律的.

表4是 $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 分子组成模型(简称模型D)的主链上原子电荷随间距变化的计算结果. 对比表1, 可知, 在尾基功能团相同的情况下, 分子链长增加导致原子电荷分布发生改变: 在相同间距下, 模型A中的C7原子电荷比模型D中的C6原子电荷少了0.01 e 左右; 模型A中的C6与C5原子电荷分别比模型D中的C5与C4原子电荷增加

了0.06 e 和0.12 e 左右;同时,头基 CH_3 中的C1原子电荷也随链长增加而减少,与头基相邻的C2原子电荷随链长增加而增加.以上变化表明:分子链

长的增加使得分子头基、尾基对与其相邻及次近邻的原子的影响减弱,从而导致头基和尾基中主要原子的电荷的减少.

表4 不同间距下模型D中分子主链上原子电荷(e)

atom	0.15 nm	0.20 nm	0.25 nm	0.30 nm	0.35 nm	0.40 nm	single
C1	-0.3274	-0.3246	-0.3243	-0.3193	-0.3189	-0.3207	-0.3338
C2	0.1843	0.1768	0.1515	0.1529	0.1572	0.1591	0.2074
C3	0.0351	-0.0123	0.0013	-0.0020	-0.0268	-0.0332	-0.0493
C4	-0.0261	-0.0415	-0.0732	-0.0589	-0.0605	-0.0597	0.0006
C5	-0.2236	-0.2237	-0.1923	-0.1939	-0.1787	-0.1662	-0.1711
C6	0.7280	0.7265	0.7187	0.7107	0.7011	0.6939	0.6778
O1	-0.5922	-0.6136	-0.6193	-0.6206	-0.6226	-0.6227	-0.6202
O2	-0.5319	-0.5373	-0.5393	-0.5394	-0.5388	-0.5382	-0.5345

上述的分析结果表明:分子的尾基功能团及分子链长不同对分子的原子电荷分布有着主要的影响,即分子的构型对原子的电荷分布有着重要的决定作用;但同时,分子的间距对原子电荷也有一定的影响.

3.3 分子排列及其周围环境对电荷分布的影响

由3.2中的分子间距变化导致原子电荷发生改变的结果,结合有机单层膜中分子周围还并行存在其他分子,即膜中长链分子不仅与其他的分子膜间有相互作用,也会受到同层膜中周围分子的影响.为此,我们对由2个 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 分子平行分布的模型(如图2)进行了量化计算和分析.

分子平行分布时的计算结果见表1中parallel列.对比平行排列及镜面对称排列时的原子电荷分布,可知:在两种排列中,尾基中主要原子电荷的变化接近;不同的是,分子平行分布时,分子的C1至C4部分的原子参与的作用比例增加了,出现了C1, C2, C3, C4的电荷变化较大的情况.同时,综合表1和表3分析得出的模型中原子电荷较分子单独存在时发生较大变化的结论,我们得出:原子电荷分布受周围环境的影响很大,即分子周围有无分子、分子的排列方式均会对原子电荷产生很大影响.

根据上述分析结果,我们认为,在分子动力学模拟中,力场中将分子中不同位置处的 $-\text{CH}_2-$ 功能团中的C原子赋以相同的电荷的做法,在一定程

度上影响了计算结果.

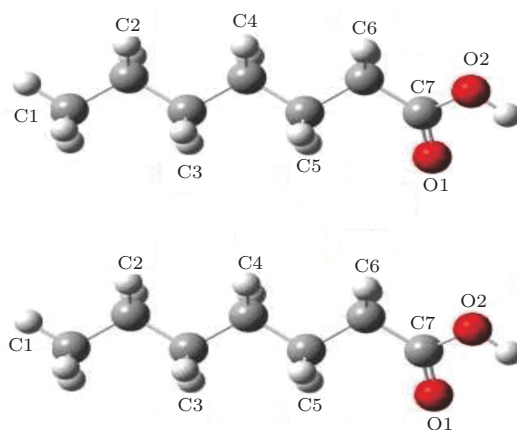


图2 平行分布的 $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 分子模型

3.4 功能团、分子间距与静电作用

分子之间的静电作用力是纳米摩擦中摩擦力的主要来源,为此,我们对分子尾基功能团及分子间静电作用进行了分析探讨.

表5是模型A, B, C, D四种模型在不同间距下分子间的静电相互作用势能.从表中可以看出,4种体系的分子间静电相互作用均随着分子间距增加而逐渐减小.在相同分子间距下,不同尾基功能团的分子间静电相互作用由强到弱依次为: $-\text{COOH} > -\text{OH} > \text{CH}_3$.同时,我们发现:当直链中含有相同数目的C原子时,模型D中分子间静电相互作用比模型B大得多,这表明功能团的极性越强,分子间的静电相互作用越强.本文中计算的

模型为2分子模型,但在实际体系中,分子会受到其周围其他的分子作用,因此实际静电作用势能要比我们计算的要大.此处的计算结果与膜间的摩擦力随着极性基团的极性减弱而减小^[14]的结论,及摩擦力主要来自膜间库仑作用的研究结论^[1]是一致的.

对比相同分子间距下模型A和模型D的分子间的静电相互作用势,我们发现,虽然两种分子仅相差1个C原子,但模型D比模型A的分子间库仑作用要强,这表明分子链长越长,静电作用越弱,则膜的摩擦系数越低.此处计算结果与文献^[15]的摩擦系数随着分子链长的增加而减小的

实验结论是一致的.

对比表1与表4我们发现:随着分子链长的增加,尾基功能团中的C原子电荷在减小,与功能团相连的C原子的电荷却在增加,由此我们得出:分子中参与膜间静电作用的主要是分子尾基中的原子.另从表2和表3中可知,与尾基功能团—OH与—CH₃相连的C6原子电荷随间距增加变化很小,但极性分子功能团—OH中的O原子电荷是功能团—CH₃中的C原子电荷的2倍左右,这也是—OH分子间的静电作用比—CH₃分子间的静电作用来的要强的主要原因.同时,也进一步说明,分子间的静电作用由尾基极性决定.

表5 四种模型在不同间距下的静电作用势能(kJ/mol)

model	0.15 nm	0.20 nm	0.25 nm	0.30 nm	0.35 nm	0.40 nm
A	907.554	689.846	603.287	550.827	521.975	41.968
B	781.651	692.469	645.255	605.910	579.681	561.320
C	267.545	301.644	320.005	333.120	335.743	340.989
D	831.488	747.552	660.993	608.533	579.681	556.074

4 结 论

对两个相同的长直链分子((CH₃(CH₂)₅—R(R=COOH, CH₃, OH))及C₃(CH₂)₄—COOH))呈镜面对称分布组成的四种模型,及2个CH₃(CH₂)₅COOH分子平行排列分布组成的模型进行了量化计算.结果表明:1)分子中的原子电荷分布主要与分子自身构型有关,构型不同,相同基团的原子电荷也不同.2)分子的分布排列方式对原子电荷分布的影响也较大;当分子间距改变时,除尾基功能团外,其他原子电荷随间距增加而基本保持不变.3)分子间静电作用由分子尾基功能团的极性强弱决定了,其次序为—COOH>—OH>—CH₃,其他部分原子对静电作用贡献较小,分子间静电作用随着间距的增加而减小.4)尾基相同的长直链分子,随着分子链长的增加,尾基功能团的电荷也在减少,分子间的静电作用在随之减弱.

基于以上结论,我们提出,在分子动力学模拟计算之前,赋予单个分子以相似的环境(如同种分子不同排布或周围为水的情况)进行量化计算,得到分子中各原子的电荷,以此电荷为参数进行分子动力学模拟,以期能在一定程度上减小库仑作用

能计算的误差.

参考文献

- [1] Zhang Zh H, Li H P, Han K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158701 (in Chinese) [张兆慧, 李海鹏, 韩奎 2013 物理学报 **62** 158701]
- [2] Michelle M F, Christina C, LISA E C, David M G 1996 *J. Comp. Chem.* **17** 367
- [3] Tajkhorshid E, Sandor S 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 5581
- [4] Lee J G, Jeong H Y, Lee H 2003 *Bull. Korean. Chem. Soc.* **24** 369
- [5] Brian R W, Carston R W, Donald G T, Elizabeth A A 2008 *J. Chem. Theory Comput.* **4** 1718
- [6] Oleg B, Grant D S, Thomas D S, Dmitry B 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 7340742
- [7] Tu Y Q, Laaksonenes A 2001 *Phys. Rev. E* **64** 026703
- [8] Zhang C R, Chen Y H, Wang D B, Wu Y Z, Chen H S 2008, *Chin. Phys. B* **17** 2938
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A., Vreven Jr T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi

R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, and Pople J A 2003 *Gaussian 03*, Revision B 03, Gaussian, Inc, Pittsburgh PA,

- [10] Lu T, Chen F W 2012 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **28** 1 (in Chinese) [卢天, 陈飞武 2012 物理化学学报 **28** 1]
 [11] Martin F, Zipse H 2005 *J. Comp. Chem.* **26** 97
 [12] Tang C M, Chen X, Deng K M, Hu F L, Huang D C, Xia H Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2675 (in Chinese) [唐春梅, 陈宣, 邓开明, 胡凤兰, 黄德财, 夏海燕 2009 物理学报 **58** 2675]
 [13] Zhang L Z, Jiang S Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 765
 [14] Byeongwon P, Michael C, Mark J S, Gary S G 2003 *Langmuir* **19** 9239
 [15] Zhang L Z, Leng Y S, Jiang S Y 2003 *Langmuir* **19** 9742

Effect of the structure and the arrangement of organic molecules on the atomic charge and electrostatic interaction*

Zhang Zhao-Hui^{1)†} Li Hai-Peng²⁾ Mao Shi-Chun¹⁾

1) (*The basic education department of SuQian College, SuQian 223800, P.R.China*)

2) (*College of Science, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, P.R.China*)

(Received 1 April 2014; revised manuscript received 29 May 2014)

Abstract

The quantum computation method has been used to investigate the atomic charge and electrostatic interaction of five models: four of which are composed of two mirror-symmetrical long-chain organic molecules ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-R$ ($R = \text{COOH}, \text{CH}_3, \text{OH}$) and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$); and one is composed of two parallel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ molecules. Results show that: (1) The charge of the C atoms of the methylenes ($-\text{CH}_2-$) in the molecules is different from each other; (2) the atomic charge is mainly determined by the chain-length and the functional group; meanwhile, it may change when the distance between molecules changes or the arrangement of the molecules changes. The atomic charge in the bimolecular models changes more than in the single molecule models; (3) the electrostatic interaction is mainly determined by the tail function groups: the interaction strength is $-\text{COOH} > -\text{OH} > -\text{CH}_3$; while the other atoms have little contribution. Electrostatic interaction will decrease when the atomic charge of the tail functional groups decreases, which is caused by the increased chain-length.

Keywords: quantum computation, charge distribution, functional group, electrostatic interaction

PACS: 87.15.ag, 75.25.DK

DOI: 10.7498/aps.63.198701

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No:2013QNA34), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11347123).

† Corresponding author. E-mail: zzhwise@163.com