关于分子特征形状的理论*
——Ⅱ. 几个典型有机分子的内禀特征轮廓

宫利东 赵东霞 杨忠志**

(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

摘要 借助于分子中电子运动的经典转折点, 定义了分子的内禀特征轮廓. 文中以甲烷、甲醇和甲酸为例, 详细介绍了分子内禀特征轮廓理论方法. 对分子轮廓的特征截面的具体分析, 可以给出形成分子过程中原子的空间变化信息. 首次计算和绘出了上述分子轮廓上的电子密度分布图, 它与分子的化学性质密切相关, 给出了对分子边界的新认识.

关键词 分子内禀特征轮廓 分子中一个电子所受到的作用势 电子密度 有机分子

1 引言

分子的形状和大小在现代化学中是最重要的基本概念之一, 对它的应用, 尤其是分子的表面积和体积, 遍及化学的许多领域[1~10]. 分子的绝大多数性质, 包括生命和生理过程都强烈地依赖于分子的形状和大小[1~4]. 当考虑溶液中溶质与溶剂的相互作用时, 有关分子界面的计算就显得尤为重要[5~7]: 分子界面的定义是描述与溶液相关的能量学的关键, 例如生物分子的溶剂化疏水自由能和焓变; 蛋白质分子的稳定性和溶解性是由其界面如何与溶剂及溶液中其他的小溶质分子相互作用决定的; 在确定配分系数、蛋白质-蛋白质识别与对接、计算机辅助药物设计以及药物与受体的相互作用等重要过程中, 分子界面的研究都起着至关重要的作用. 此外, 运用现代计算机图形技术来进行分子模拟[8,9], 以及在分形学领域中[10]都涉及到对分子的形状和大小的研究. 分子的形状和大小的广泛应用, 不仅极大地激发了化学家们的研究兴趣, 也表明分子确实内在地具有一个明确、惟一的边界, 尽管量子力学没有给出分子边界或轮廓一个明确的定义.

最简单和常用的描述分子形状的方法是硬球模型, 它的基本思想是: 将分子中的各原子考虑为具有van der Waals (vdW)半径的圆球. 基于硬球模型, 主要有三种分子界面: vdW界面(van der Waals surface, 简写为vdWS)、溶剂可接近界面[11](solvent accessible surface, 简写为SAS)和溶剂被排斥界面[12] (solvent-exclusion或solvent-excluded surface, 简写为SES). 当研究分子间的非共价相互作用时, 通常采用vdWS,

2004-07-01 收稿, 2004-08-03 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20073018)
** 联系人, E-mail: zzyang@lnnu.edu.cn

它可简单地由除去各原子的vdW硬球间的相互重叠部分而获得，对应着通常的Corey-Pauling-Koltun (CPK)硬球模型或空间充满(space-filling)模型．但是对于球形蛋白质等生物大分子的研究常涉及到水溶液环境，它们的vdWS有一部分是溶剂分子所触及不到的．为此，又有两种借助于代表溶剂分子的探针球(通常以半径为 1.4~1.8Å的圆球代表水分子)而定义的分子界面．Lee和Richards最早定义了SAS，当探针球沿分子的vdWS滚动时，球心的轨迹就形成了分子的SAS[12]．实际上，SAS就是在vdWS的基础上，将各原子的半径增大了探针球的半径而得到的．而后，为了更好的研究溶质与溶剂间的静电相互作用，Richards又提出了改进的SAS[12]，即后来被Greer等人称作SES[13]的界面，该界面为溶剂分子界面与溶质分子最靠近的部分，并且探针球与溶质的vdWS之间没有交叉．有关上述三种界面对应的表面积和体积的计算已经有大量的工作见诸报道[2~9,11~17]．然而，所有的硬球模型界面都要考虑如何选取合适的参数，即一套合适的vdW半径以及探针球半径．vdW半径不是原子的惟一、固定的内禀特征，它一般由原子所处的分子或晶体等不同环境而具体确定，常用的vdW半径有以下几种：Pauling半径[18]、Bondi半径[19]和Gavezzotti半径[20]．由于不同的计算方法所选用的vdW半径不同，没有一个统一的标准，因而也就无法依据硬球模型内禀地准确给出分子的表面积和体积．另一方面，硬球模型也不是严格的理论方法，依此而得到的分子形状和大小只能是一种近似．

分子形状和大小的本质也不应像硬球模型所考虑的那样简单，Mezey在他的专著中指出分子的形状应该反映出分子的量子力学本质[1]．随着计算机技术的飞速发展，使用量子化学方法来研究分子的形状和大小日益受到重视，其中使用等电子密度方法来描述原子或分子的形状和大小是常用的理论方法．Boyd曾用等电子密度线来比较原子的相对大小[21]．Bader等人运用电子密度为 0.002 原子单位的等电子密度轮廓来描述分子的形状和大小，并且烃类分子的上述界面与CPK模型在尺寸上很相近[22]．Mezey将量子化学方法和拓扑学相结合，定义了分子的等电子密度轮廓(molecular isodensity contour)[1]，他还利用小分子片段的从头计算电荷分布来近似构建生物大分子的等电子密度轮廓．最近，Rellick等用半经验方法计算了烃类分子和一些生物分子的等电子密度面，以此界面对应的体积来逼近实验测定的分子体积，该界面包含大约 98%~99%的分子的总电子数目[23]．Politzer和Murray等人多年来通过计算分子的等电子密度面上的静电势，讨论一些化学反应机理、分子间的相互作用，以及分子的酸性、沸点、黏度等性质[24,25]．然而，应用等电子密度方法来研究分子的形状存在两个缺点：第一，分子的等电子密度轮廓依赖于所选取的电子密度值，分子的形状随着电子密度值的不同而变化，而且电子密度值的选取并没有严格的内在依据，具有一定的人为任意性．第二，同一电子密度值并不适合于研究所有体系，而且计算所采用的基组和理论方法也影响等电子密度值的选取．例如，在利用等电子密度面研究中性体系和离子体系的溶剂化能时，Smith和Hall指出，与中性体系相比，阴离子的电子分布更弥散，因而需要比中性体系更大的电子密度值来逼近实验值；而阳离子的电子分布更集中，也需要与中性体系不同的电子密度值来逼近实验值[26]．Stefanovich等人也做了类似的研究，他们用同一等电子密度值来研究中性体系和离子体系，计算结果与实验值相比，阴离子的能量过低，而阳离子的能量过高，因此就无法选取合适的等电子密度值以用于两性离子体系[27]．

综上所述，无论是硬球模型还是等电子密度方法，都未能内禀惟一地给出分子的界面．从本质上说，形状和大小是一个经典的概念，而不是“量子”的概念．为此，借助于原子(离子)中电子运动的经典转折点，我们曾定义了原子(离子)的特征边界半径(atomic or ionic characteristic boundary radius)，用经验方法和精密从头计算方法进行了计算[28~32]．结果显示原子边界半径与通常的vdW半径，离子边界半径与Pauling离子半径、Shannon和Prewitt离子半径都有很好的关联；该边界半径是原子和离子中电子运动的内在特性，依此得到的边界轮廓被称作精确的经典转折点界面，并作为一种要模仿的标准[33]．将这种思想应用于分子体系，我们定义了分子内禀特征轮廓(molecular intrinsic characteristic contour，简写为

MICC)[34~39]. 首先对一些双原子分子(如H_2, HF等)和无机小分子(如H_2O, NH_3等)进行了研究, 结果表明, 该界面是内禀惟一的和合理的[34,35]; 进一步应用该模型讨论H_2和HF分子中化学键形成和断裂的过程, 给出了鲜明、有趣的图像[36,37]. 最近, 我们将该模型应用于对有机分子的研究[38,39], 包括烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃同列系以及醇、醛、酸、酮类分子. 本文将详细介绍对几个典型有机分子的研究, 包括甲烷、甲醇和甲酸分子, 并首次计算和绘出了上述分子轮廓上的电子密度分布图.

2 理论模型

为了定义一个分子的内禀特征轮廓, 我们首先提出了分子中一个电子所受到的作用势(potential acting on an electron in a molecule, 简写为PAEM)[40,41].

2.1 分子中一个电子所受到的作用势(PAEM)

设一个分子处在它的电子基态, 它的一个电子在空间$\boldsymbol{r}_1$处所受到的作用势$V(\boldsymbol{r}_1)$可以表示为

$$V(\boldsymbol{r}_1)=-\sum_{\mathrm{A}}\frac{Z_{\mathrm{A}}}{r_{1\mathrm{A}}}+\frac{1}{\rho(\boldsymbol{r}_1)}\int\frac{\rho_2(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \tag{1}$$

其中, 右端第一项为分子中原子核对这个电子的作用势, 第二项为分子内其余电子对该电子的作用势. 式中求和对所有原子核进行, Z_{A}为A原子的核电荷数, $r_{1\mathrm{A}}$为该电子与A原子核的距离, $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$分别为电子的坐标, $\rho(\boldsymbol{r}_1)$表示在$\boldsymbol{r}_1$处的单电子密度函数, $\rho_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$表示有一个电子出现在$\boldsymbol{r}_1$处同时另一个电子出现在$\boldsymbol{r}_2$处的双电子密度函数. 在自旋等价限制的Hartree-Fock分子轨道理论中, 对于一个闭壳层分子, $\rho_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$可表达为

$$\rho_2(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)-\rho_1(\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_1)\rho_1(\boldsymbol{r}_1;\boldsymbol{r}_2), \tag{2}$$

其中$\rho_1(\boldsymbol{r}_1;\ \boldsymbol{r}_2)$和$\rho_1(\boldsymbol{r}_2;\ \boldsymbol{r}_1)$是一阶约化密度矩阵, 进而方程(1)可以表示为

$$\begin{aligned}V(\boldsymbol{r}_1)&=-\sum_{\mathrm{A}}\frac{Z_{\mathrm{A}}}{r_{1\mathrm{A}}}+\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\\&\quad-\frac{1}{\rho(\boldsymbol{r}_1)}\int\frac{\rho_1(\boldsymbol{r}_2;\boldsymbol{r}_1)\rho_1(\boldsymbol{r}_1;\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\\&=V_n+V_{\mathrm{es}}+V_{\mathrm{ex}}\end{aligned} \tag{3}$$

其中,

$$V_n=-\sum_{\mathrm{A}}\frac{Z_{\mathrm{A}}}{r_{1\mathrm{A}}}, \tag{4}$$

$$V_{\mathrm{es}}=(n_{i\alpha}+n_{i\beta})\sum_i\int\frac{\phi_i^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_i(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \tag{5}$$

$$V_{\mathrm{ex}}=-\frac{\sum_i\sum_j n_{i\alpha}n_{j\alpha}\phi_i(\boldsymbol{r}_1)\phi_j^*(\boldsymbol{r}_1)}{\sum_i n_{i\alpha}\phi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\phi_i(\boldsymbol{r}_1)}\int\frac{\phi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\phi_i(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \tag{6}$$

在上述方程中, ϕ_i为正则分子轨道, $n_{i\alpha}$和$n_{i\beta}$为ϕ_i上α电子和β电子的占据数, 对i的积分取遍所有分子轨道. V_n为分子中所有的原子核提供的吸引作用势, V_{es}是其余电子对该电子的Coloumb排斥作用势, 而V_{ex}是分子中其余的与该电子具有相同自旋的电子提供的交换作用势, 这里假设我们考虑的电子具有α自旋. 由于本文所研究的分子均为闭壳层分子, 其中的α电子和β电子的数目相等, 因此对于一个具有β自旋的电子亦有类似的表达. 需要强调的是, 我们定义的分子中一个电子所受到的作用势(PAEM)与通常的分子静电势(molecular electrostatic potential, MEP)[24,25]有着本质的区别: PAEM是分子中的一个电子在空间$\boldsymbol{r}_1$处感受到的分子中其余粒子对它的总作用势, 而静电势是分子外的一个单位正电荷受到的该分子对它的作用势.

2.2 分子内禀特征轮廓(MICC)的定义

分子内禀特征轮廓[34~39]理论模型基本考虑如下: 分子中的一个电子在运动过程中, 其动能随所处位置不断地变化. 在量子力学中, 电子的位置和动能都是由波函数所决定的某种几率分布函数[42~44]. 当电子运动到离核较远的某处时, 若其能量等于该电子的势能, 即在该点电子的平均动能为零, 此处为电子运动的经典转折点, 用$\boldsymbol{R}$表示. 假设此时电子的总能量等于该分子的第一电离能I的负值, 则点$\boldsymbol{R}$被定义为分子的内禀特征轮廓点. 所有此类内禀特征轮廓点的集合即构成分子的内禀特征轮廓G, 表示为

$$G(-I)=\{\boldsymbol{R}:V(\boldsymbol{R})=-I\}, \tag{7}$$

其中 $V(\boldsymbol{R})$即为方程(1)定义的分子中一个电子所受到的作用势, $V(\boldsymbol{R})=-I$ 为分子中电子运动的经典转折点

方程. 我们所定义的分子内禀特征轮廓具有清晰的物理意义: 它是分子中电子运动的经典转折点的集合, 是一个等势面, 这个势为分子中一个电子所受到的作用势, 而且该作用势等于分子的第一电离能的负值. 换句话说, 处于分子内禀特征轮廓上的一个电子如果获得了相当于第一电离能大小的能量, 它将成为自由电子.

2.3　计算方法

首先, 应用Davidson等人发展多年的MELD[45]精密从头计算程序, 计算公式(5)和(6)中的分子积分, 结合我们自编的程序, 计算出公式(1)~(6)表达的分子中一个电子所受到的作用势以及相关的物理量. 然后根据方程(7), 通过大量的计算, 得到一定数目的分子内禀特征轮廓点, 绘出分子的内禀特征轮廓. 最近, 我们又计算和绘出了分子内禀特征轮廓上的电子密度分布图. 本文中的分子均处于平衡几何构型[46], 电离能取自实验数值[46], 计算选用 6-311++G**基组, 全部工作在SGI Octane2 工作站和O300 服务器上完成.

3　结果与讨论

3.1　甲烷

甲烷是一个简单的有机分子, 其中只存在C-H一种化学键. 下面以C-H化学键方向为例, 详细说明如何获得分子的内禀特征轮廓点. 首先在C-H化学键轴上, 将C原子核选为原点, H原子核取做d = 2.059 a.u., 然后以 0.1 a.u.为间距, 沿键轴等间距地计算出从d = –6.000 a.u.到d = 6.000 a.u.之间约 120 个点的PAEM值, 以及电子密度等物理量. 根据甲烷分子的电离能I = –12.51 eV[46], 由经典转折点方程, $V(\boldsymbol{R}) = -I$, 可以求得沿键轴上的两个内禀特征轮廓点, 示于图 1 中. 图中的曲线为沿C-H键轴方向上PAEM的变化曲线, 在纵轴上用横线标记的是甲烷分子的电离能的负值. 计算得到的两个内禀特征轮廓点为R_1 = –2.597 和R_2 = 3.827 a.u., 用方块标记在横轴上.

同理, 可以通过C-H键轴上不同的位置, 做一系列垂直于C-H键轴的直线, 共计算出 40 多个内禀特征轮廓点, 由此绘出图 2(a)中的截面, 该截面同时通过甲烷分子中的碳原子和两个氢原子. 图中用H(a)和H(b)标记两个氢原子, 以示区别. 图 2(a)中展示的轮廓为一条圆滑的闭合曲线, 以夹角H(a)-C-H(b)的角分线为对称轴, 可以看出, 沿该对称轴轮廓有轻微的凹陷和凸起, 沿两个C-H键轴轮廓方向上存在凸起, 轮廓的底部和左边接近于平直. 为了方便讨论, 这里定义两个物理量来表示从分子轮廓到原子核的距离: $R_{\rm out}^{\rm A}$和$R_{\rm v}^{\rm A}$. $R_{\rm out}^{\rm A}$为沿化学键键轴方向上, 从内禀特征轮廓到A原子核的距离, $R_{\rm v}^{\rm A}$为沿垂直于化学键键轴方向上, 从内禀特征轮廓到A原子核的距离. 同时, 将孤立原子A的特征边界半径表示为$R_0^{\rm A}$, 其中$R_0^{\rm C}$ = 3.099, $R_0^{\rm H}$ = 2.000, $R_0^{\rm O}$ = 2.400 a.u.[30]. 对于C-H键, $R_{\rm out}^{\rm H}$ = 1.768, $R_{\rm out}^{\rm C}$ = 2.597 a.u., 与孤立原子相比, $R_{\rm out}^{\rm H}-R_0^{\rm H}$ = –0.232, $R_{\rm out}^{\rm C}-R_0^{\rm C}$ = –0.502 a.u., 在形成分子之后, 碳原子和氢原子都发生了收缩. 在垂直于C-H键轴方向上, 情况稍复杂一些: 在C-H(a)键轴的左边, $R_{\rm v}^{\rm H}$ = 2.072, $R_{\rm v}^{\rm H}-R_0^{\rm H}$ = 0.072 a.u.; $R_{\rm v}^{\rm C}$ = 2.693, $R_{\rm v}^{\rm C}-R_0^{\rm C}$ = –0.406 a.u.. 在C-H(a)键轴的右边, $R_{\rm v}^{\rm H}$ = 2.110, $R_{\rm v}^{\rm H}-R_0^{\rm H}$ = 0.110 a.u.; $R_{\rm v}^{\rm C}$ = 3.164, $R_{\rm v}^{\rm C}-R_0^{\rm C}$ = 0.065 a.u.. 与孤立原子相比, 在形成分子之后, 氢原子在C-H(a)键轴的两边都发生了膨胀, 右边膨胀得要大一些; 碳原子在左边发生了收缩, 在右边发生了膨胀. 在C-H(a)键轴两边的差异可理解为C-H(b)化学键的电子对轮廓上的电子的排斥作用. 在图中不同方向上, 从分子轮廓到原子核的距离也各不相同; 即在形成分子之后, 氢原子和碳原子在分子中不同方向上的尺寸变化也各不相同, 其中, 沿C-H键轴方向上收缩得最大.

同样地, 经过计算获得了 30 多个内禀特征轮廓点, 绘出了图 2(b)中的甲烷分子的内禀特征轮廓在三个氢原子所在平面的截面. 图中所示的曲线也是一条圆滑闭合曲线, 由于三个氢原子在该平面内的对称性分布, 轮廓也相应地表现出对称形状. 在图中横轴上, 分子轮廓距离横轴上氢原子 1.776 a.u., 与孤立原子相比, 在形成分子后, 氢原子在该方向上收缩了 0.224 a.u.; 在平行纵轴方向上, 轮廓到横轴上氢原子核的距离为 2.081 a.u., 与孤立原子相比, 在形成分子后, 氢原子在该方向上膨胀了 0.081 a.u.. 在不同方向上, 从轮廓到原子核的距离也都各不相同.

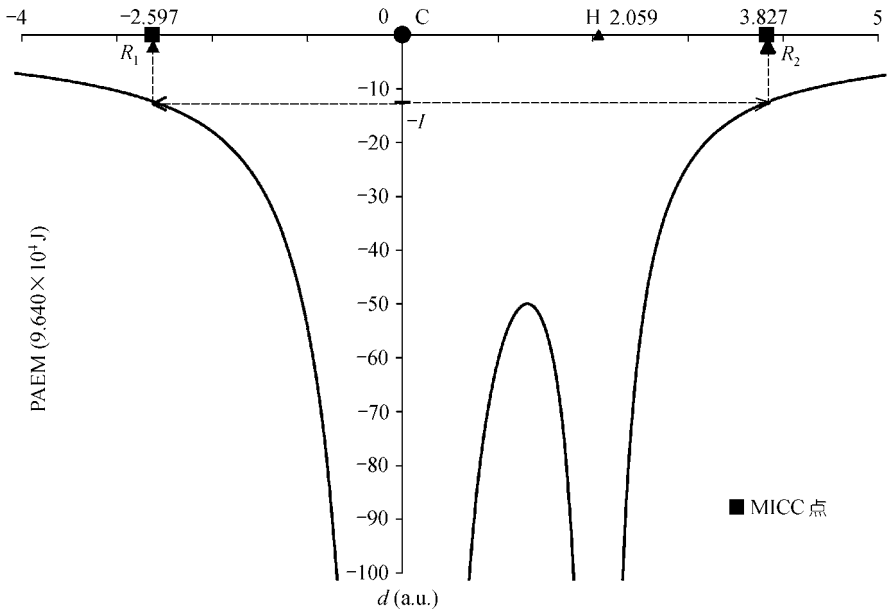

图 1 甲烷分子中 C-H 键轴上的内禀特征轮廓点计算与确定示意图

类似地，我们计算并描绘出了甲烷分子内禀特征轮廓的其他两个截面，示于图 2(c)和(d)中. 图 2(c)为分子轮廓在垂直于C-H键轴方向上，过碳原子的一个截面，该轮廓的形状与图 2(b)中的轮廓形状有些相似. 在图中横轴右侧，轮廓距碳原子核 3.614 a.u.，横轴左侧的轮廓距碳原子核 2.693 a.u.；在纵轴方向上，轮廓距碳原子核 3.090 a.u.. 由此可见，在该截面内，碳原子在形成分子之后发生了不同程度的膨胀或收缩. 图 2(c)中所示的平面与图 2(b)中所示的平面是互相平行的，由甲烷分子的T_d对称性，不难理解在它们形状上的相似. 图 2(d)为分子轮廓在垂直于C-H键轴方向上，过氢原子的一个截面，它的形状非常接近圆形. 在图中横轴右侧，轮廓距离碳原子核 2.110 a.u.，左侧轮廓距离碳原子核 2.072 a.u.；在纵轴方向上，轮廓距离碳原子核 2.063 a.u.. 与孤立原子相比，在形成分子后，氢原子在该平面的各个方向上都发生了膨胀.

通过大量的计算，获得了 26 个类似的截面，共计约 500 个内禀特征轮廓点，然后利用我们自编的程序，可以绘出甲烷分子的内禀特征轮廓的三维立体图形，示于图 2(e)中，图中的球棍表示分子中原子的位置和化学键. 与硬球模型明显地不同，甲烷分子的内禀特征轮廓是一个圆滑的、流线型闭合曲面，有些像传说中的 UFO(不明飞行物)；而且在不同方向上，轮廓到原子核的距离也各不相同，与孤立原子相比，在形成分子之后，各原子在尺寸上都有一定的膨胀或收缩. 从甲烷的内禀特征轮廓，可以看出前面介绍的截面的形状特征：沿分子中四个 C-H 键的键轴方向上有凸起，而在相邻的 C-H 键之间由圆滑的凹陷曲面所连接.

图 2(f)为甲烷分子的内禀特征轮廓上的电子密度分布图. 图中坐标系的三个维度表示分子轮廓的空间坐标，轮廓上各处的电子密度的相对大小用不同灰度的颜色表示出来. 颜色越暗的地方对应的电子密度值越大，颜色越亮的地方对应的电子密度值越小，图中右侧的颜色标尺指示着电荷密度(电子密度的负值)与颜色灰度的对应关系. 从图中可以看出，甲烷分子的轮廓上各处的明暗差别很大，即轮廓上各处的电子密度不同，电子密度值的范围为 5.8 ~ 8.0 × 10^{-3} a.u.. 在轮廓的四个顶端(沿C-H键轴氢原子一端的延长线方向)，轮廓的颜色最亮，这些区域对应的电子密度值最小，为 5.8~6.4 × 10^{-3} a.u.. 从这些区

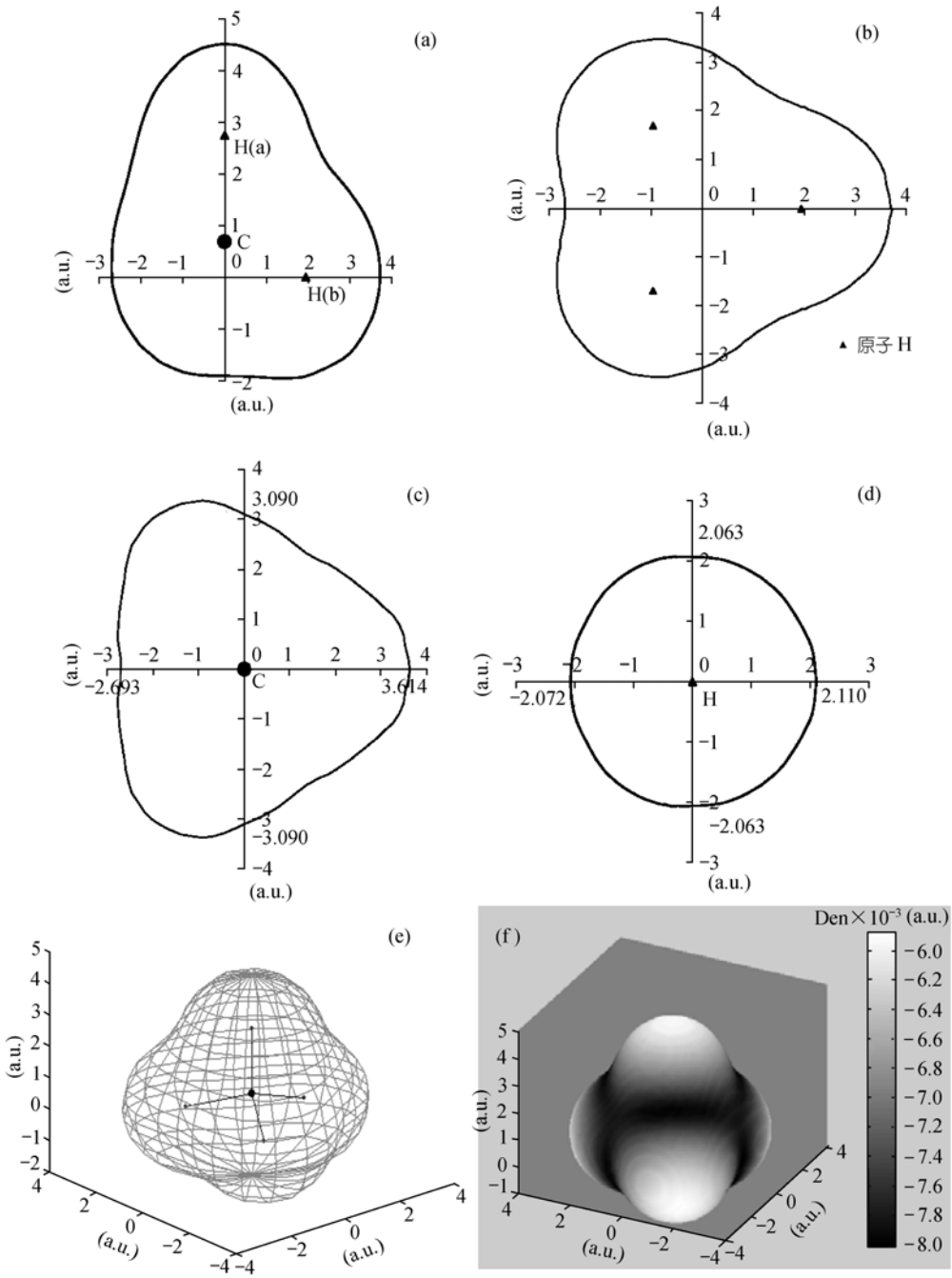

图 2

(a) 甲烷分子的内禀特征轮廓过碳原子和两个氢原子的截面图; (b) 甲烷分子的内禀特征轮廓过三个氢原子的截面图; (c) 甲烷分子的内禀特征轮廓在垂直于 C-H 键轴方向过一个碳原子的截面图; (d) 甲烷分子的内禀特征轮廓在垂直于 C-H 键轴方向上, 过一氢原子的截面图; (e) 甲烷分子的内禀特征轮廓; (f) 甲烷分子的内禀特征轮廓上电子密度分布图

域到相邻C-H键间的区域，轮廓的颜色逐渐变深，对应的电子密度值也逐渐增大，直到达到最暗处，电子密度值为 7.8~8.0×10^{-3} a.u.. 这种电子密度分布图给出了对分子边界的新认识，与分子的等电子密度轮廓有着本质的区别.

3.2 甲醇

经大量的计算绘出了甲醇分子的内禀特征轮廓的三维立体图，示于图 3(a)中. 它也是一个光滑的流线型闭合曲面，沿各个化学键方向有凸起，在相邻化学键之间有凹陷. 图 3(b)是甲醇分子的内禀特征轮廓同时过 C-O 键、C-H 键及 O-H 键的截面. 可以看出，该截面轮廓沿 O-H 化学键和 C-H 化学键有明显凸起，在 C-O 化学键轴左右两侧有凹陷. 轮廓的下方比较平缓，这是由于和 C 原子相连的三个 H 原子呈对称性分布.

图 3(c)是甲醇分子的内禀特征轮廓过O-H键且垂直于图 3(b)所示截面的特征截面，它是一个典型的椭圆形曲线. 图中R_{out}^{H} = 2.185, R_{out}^{O} = 2.756, R_{v}^{H} = 2.494, R_{v}^{O} = 2.734 a.u.. 与孤立原子(R_0^{O} = 2.400, R_0^{H} = 2.000 a.u.[30])相比较, $R_{out}^{H}-R_0^{H}$ = 0.185, $R_{out}^{O}-R_0^{O}$ = 0.356, $R_{v}^{H}-R_0^{H}$ = 0.494, $R_{v}^{O}-R_0^{O}$ = 0.334 a.u., 沿O-H键轴方向氢原子膨胀了 0.185 a.u., 氧原子膨胀了 0.356 a.u.; 垂直于O-H键轴方向氢原子膨胀了 0.494 a.u., 氧原子膨胀了 0.334 a.u..

图 3(d)是甲醇分子的内禀特征轮廓过C-O键且垂直于图 3(b)所示截面的特征截面，它像一个横放的葫芦. 在两原子之间的区域有明显的收缩，在氧原子一侧有明显的凸起，这与氧原子的孤对电子有关；而在碳原子一侧轮廓左端几乎垂直于C-O键轴，这也是由于与碳原子相连的三个H原子的对称性分布. 由计算可知, R_{out}^{O} = 2.676, R_{out}^{C} = 3.038, R_{v}^{C} = 3.552 a.u.. 与孤立原子相比, $R_{out}^{O}-R_0^{O}$ = 0.276, $R_{out}^{C}-R_0^{C}$ = –0.061, $R_{v}^{C}-R_0^{C}$ = 0.453 a.u., 在沿C-O化学键方向上氧原子发生了膨胀，而碳原子发生了收缩；在垂直于化学键方向上，碳原子发生了膨胀.

图 3(e)为甲醇分子内禀特征轮廓上的电子密度分布图. 从图中可以看出，分子轮廓上各处的颜色明暗差别很大，表明各处的电子密度不尽相同. 甲醇的分子轮廓上电子密度值的范围为 1.2 ~ 9.4 × 10^{-3} a.u.; 其中O-H键中氢原子区域最亮，对应的电子密度值最小(1.2 × 10^{-3} a.u.); 从氢原子区域到氧原子区域，轮廓的颜色逐渐变深(电子密度值逐渐升高)，在氧原子区域达到最暗，对应的电子密度也就最大(9.4 × 10^{-3} a.u.). 根据甲醇分子轮廓上的电子密度分布特点，可以定性解释甲酸分子的间的氢键作用：在轮廓上，羟基中的氧原子区域的电子密度最大；而羟基中的氢原子区域的电子密度值最小，因此羰基中的氧原子与另一个甲醇分子的羟基氢原子之间容易发生氢键缔合.

3.3 甲酸

类似地，通过大量的计算，得到近 600 个分子内禀特征轮廓点，可以绘出甲酸分子的内禀特征轮廓的三维立体图像，示于图 4(a)中. 关于甲酸分子内禀特征轮廓和一些特征截面的详细介绍，可参见文献[41]. 这里只介绍另外两个特征截面，以及甲酸分子轮廓上的电子密度分布.

图 4(b)是甲酸分子的内禀特征轮廓垂直于分子平面且分别经过O-H化学键的截面，是椭圆形的圆滑闭合曲线. R_{out}^{H} = 2.082, R_{out}^{O} = 2.927 a.u., 与孤立原子比较, $R_{out}^{H}-R_0^{H}$ = 0.082, $R_{out}^{O}-R_0^{O}$ = 0.527 a.u., 在形成分子之后，沿化学键方向上氢原子和氧原子都发生了膨胀; R_{v}^{O} = 2.829, R_{v}^{H} = 2.493, $R_{v}^{H}-R_0^{H}$ = 0.493, $R_{v}^{O}-R_0^{O}$ = 0.429 a.u., 在垂直于键轴方向上，在形成分子之后，氢原子和氧原子也都发生了膨胀.

图 4(c)是甲酸分子的内禀特征轮廓垂直于分子平面且经过C-H化学键的截面，也是一个椭圆形的圆滑闭合曲线. 在图 3(c)中, R_{out}^{H} = 2.070, R_{out}^{C} = 3.648 a.u., 与孤立原子比较，在形成分子之后, $R_{out}^{H}-R_0^{H}$ = 0.070; R_{v}^{H} = 2.559, R_{v}^{C} = 2.823, $R_{v}^{H}-R_0^{H}$ = 0.559, $R_{v}^{C}-R_0^{C}$ = –0.276 a.u., 在垂直于键轴方向上，在形成分子之后，氢原子膨胀了 0.559 a.u., 碳原子收缩了 0.276 a.u..

图 4(d)为甲酸分子的内禀特征轮廓上的电子密度分布图，轮廓上电子密度的取值范围为 1.2 ~ 8.6 × 10^{-3} a.u.. 在甲酸分子中，羟基中氢原子的正电性最大，因此图中右上部分，该区域的颜色最亮，对应的

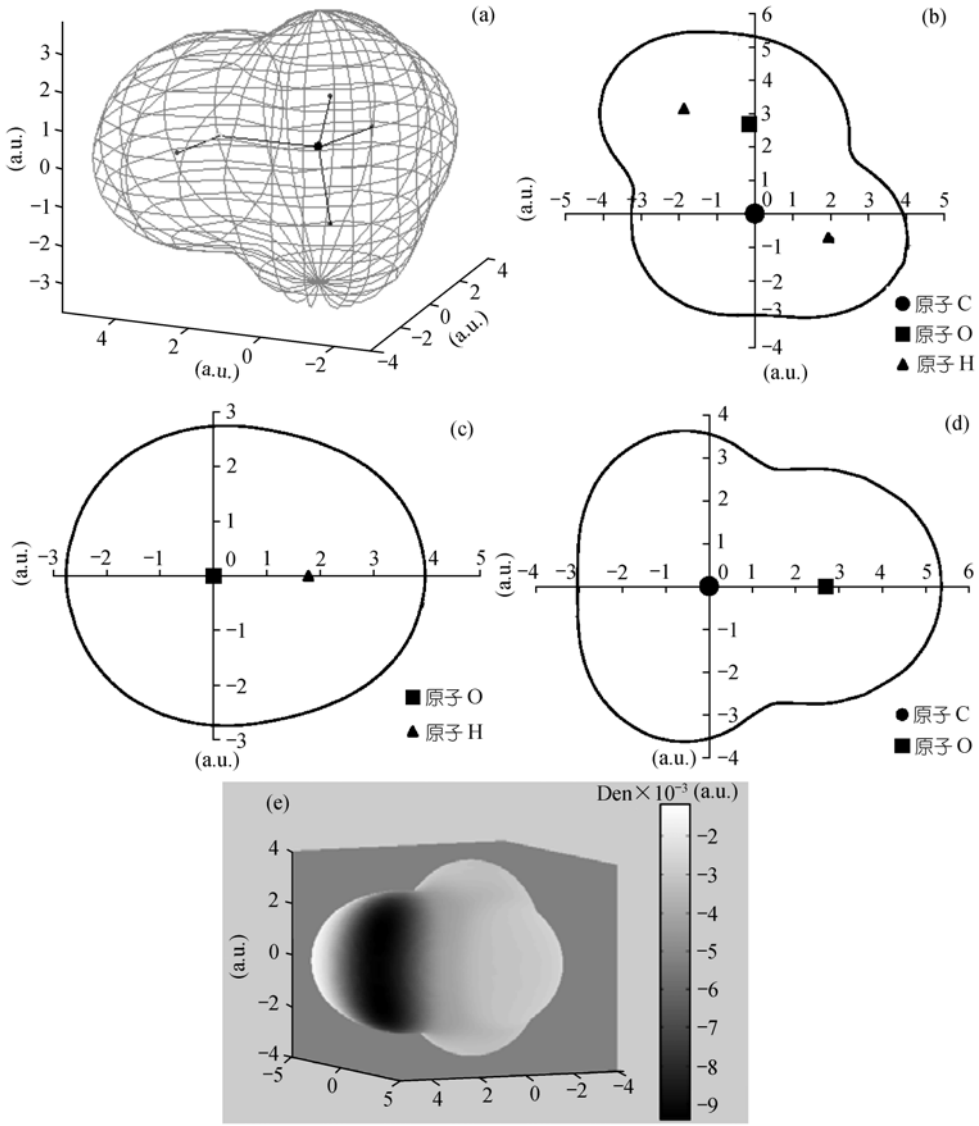

图 3

(a) 甲醇分子的内禀特征轮廓; (b) 甲醇分子的内禀特征轮廓过碳氧键和氧氢键键轴的特征截面; (c) 甲醇分子的内禀特征轮廓过氧氢键键轴且垂直于(b)所示截面的特征截面; (d) 甲醇分子的内禀特征轮廓过碳氧键轴且垂直于(b)所示截面的特征截面; (e) 甲醇分子内禀特征轮廓上的电子密度分布图

电子密度值最小(1.2×10^{-3} a.u.). 图中右侧颜色最暗处为羰基区域, 此处对应的电子密度最大(8.6×10^{-3} a.u.). 由此可以定性解释气态甲酸分子间的氢键作用: 在轮廓上, 羰基中的氧原子的电子密度较大, 而且存在一对孤对电子, 可以接近质子; 同时羟基的氢原子区域的电子密度值最小, 正电性最强, 这样羰基中的氧原子与另一个甲酸分子中羟基的氢原子之间就容易形成氢键, 缔合成二聚体.

4　结论与展望

分子的形状和大小在当代化学中得到了广泛的重视与应用, 然而以往的方法, 包括通常的硬球模型

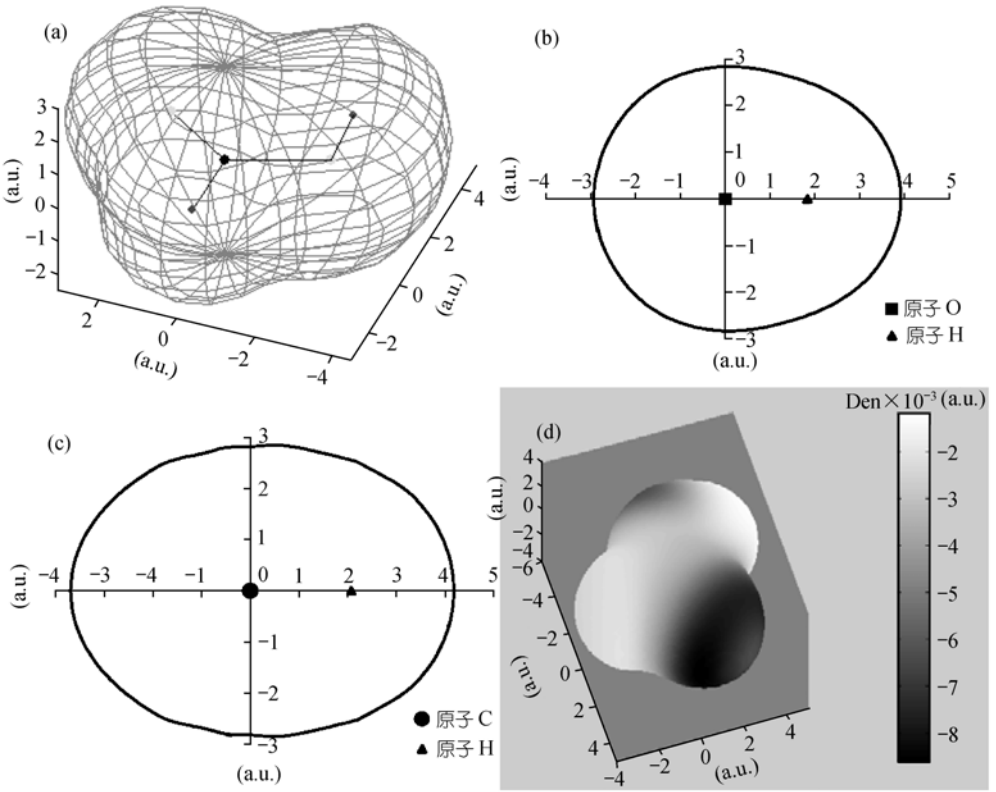

图 4

(a) 甲酸分子的内禀特征轮廓的三维立体图像; (b) 甲酸分子的内禀特征轮廓过 O-H 键轴且垂直于分子平面的截面; (c) 甲酸分子的内禀特征轮廓过 C-H 键轴且垂直于分子平面的截面; (d) 甲酸分子内禀特征轮廓上的电子密度分布图

和等电子密度方法，都未能内禀地明确给出分子的惟一界面. 借助于分子中电子运动的经典转折点，我们定义了一种分子的特征形状——分子内禀特征轮廓，它具有清晰的物理意义，而且是内禀、惟一的，由精确的量子化学计算获得，是对分子形状的一种精密描述. 本文以甲烷、甲醇和甲酸等几个典型有机分子为例，详细介绍了分子内禀特征轮廓理论模型和计算方法. 结果表明，有机分子的内禀特征轮廓是一个圆滑的、流线型闭合曲面，具有如下形状特征: 沿化学键方向上的轮廓为鼓起形状，而在相邻的化学键之间由圆滑的凹陷曲面所连接. 这种形状特征可以由分子内部的电子运动特征给出解释. 对于一个在分子中运动的电子，它在化学键区域运动受到的排斥力大于在它分子中其他区域所受到的排斥力. 我们所定义的分子内禀特征轮廓，考虑的正是在分子内部运动的一个电子，由它所受到的作用势(PAEM)而确定的分子的一种特征形状. 因此，在化学键区域附近电子受到的排斥力大，从而引起分子轮廓沿化学键轴方向上的凸起; 在相邻化学键间的区域电子受到的排斥力较小，对应着轮廓出现凹陷. 但是，这种凹陷和凸起是由分子内的电子运动特征所决定的，而且整个轮廓是一个圆滑曲面，与通常的硬球模型的凹凸有着本质区别. 对分子轮廓的特征截面的细致分析，并与孤立原子的特征边界半径相比较，发现在形成分子之后，在分子中的不同方向上，各原子都发生了不同程度的膨胀或收缩，由此可以给出在一些形成分子的过程中原子的空间变化信息.

利用我们自编的程序，绘出了分子内禀特征轮廓上的电子密度分布图. 结果表明，分子轮廓上各处的电子密度值不尽相同，给出了与以往的分子的等

电子密度轮廓不同的化学图像. 我们所定义的分子内禀特征轮廓是一个等PAEM面, 在该界面上各处的电子密度是不同的, 这是对分子边界的一种新认识; 而且界面上的电子密度分布与分子的结构和性质密切相关, 例如甲醇和甲酸分子轮廓上的电子密度分布, 与分子间的氢键缔合作用有紧密联系.

下一步的研究工作将涉及对分子内禀特征轮廓的表面积和体积的计算, 对有机和生物大分子及水溶液体系的研究. 我们可以期望, 随着分子内禀特征轮廓理论的发展和研究的深入, 将为分子模拟、分子间相互作用和化学反应机理等重要相关领域提供新的理论工具.

参　考　文　献

1 Mezey P G. Shape in Chemistry: An Introduction to Molecular Shape and Topology. New York: VCH, 1993

2 Meyer A Y. The size of molecules. Chem Soc Rev, 1986, 15: 449~474[DOI]

3 Connolly M L. Solvent-accessible surface of proteins and nucleic acids. Science, 1983, 221: 709~713

4 Mebane R C, Schanley S A, Rybolt T R, et al. The correlation of physical properties of organic molecules with computed molecular surface areas. J Chem Educ, 1999, 76: 688~693

5 Jackson R M, Sternberg M J E. Protein surface area defined. Nature, 1993, 366: 638[DOI]

6 Chothia C. Structural invariants in protein folding. Nature, 1975, 254: 305~308

7 Chothia C, Janin J. Principles of protein-protein recognition. Nature, 1975, 256: 705~708

8 Leach A R. Molecular Modelling: Principles and Applications. 2nd ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2001

9 Bash P A, Pattabiraman N, Huang C, et al. van der Waals surface in molecular modeling: Implementation with real-time computer graphics. Science, 1983, 222: 1325~1327

10 Avnir D, Farin D, Pfeifer P. Molecular fractal surfaces. Nature, 1984, 308: 261~263

11 Lee B, Richards F M. The interpretation of protein structures: Estimation of static accessibility. J Mol Biol, 1971, 55: 379~400

12 Richards F M. Areas, volumes, packing and protein structure. Annu Rev Biophys Bioeng, 1977, 6:151~176

13 Greer J, Bush B L. Macromolecular shape and surface maps by solvent exclusion. Proc Natl Acad Sci USA, 1978, 75: 303~307

14 Paci E, Velikson B. On the volume of macromolecules. Biopoly, 1997, 41: 785~797[DOI]

15 Randic M, Krilov G. On characterization of molecular surfaces. Int J Quantum Chem, 1997, 65: 1065~1076[DOI]

16 Laug F, Borouchaki H. Generation of finite element meshes on molecular surfaces. Int J Quantum Chem, 2003, 93: 131~138[DOI]

17 Lee M S, Feig M, Salsbury F R JR, et al. New analytic approximation to the standard molecular volume definition and its application to generalized Born calculations. J Comput Chem, 2003, 24: 1348~1356[DOI]

18 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960

19 Bondi A. van der Waals volumes and radii. J Phys Chem, 1964, 68: 441~451

20 Gavezzotti A. The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media and of solid-state organic reactivity. J Am Chem Soc, 1983, 105: 5220~5225

21 Boyd R J. The relative sizes of atoms. J Phys, 1977, B10: 2283~2291

22 Bader R F W. Atoms in molecules——A Quantum Theory. New York: Oxford University Press, 1990

23 Rellick L M, Becktel W J. Comparison of van der Waals and semiempirical calculations of the molecular volumes of small molecules and proteins. Biopoly, 1997, 42: 191~202[DOI]

24 Politzer P, Murray J S, Concha M C. The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. Int J Quantum Chem, 2002, 88: 19~27[DOI]

25 Murray J S, Sen K. eds. Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications. Amsterdam: Elesevier, 1996

26 Smith B J, Hall N E. Atomic radii: Incorporation of solvation effects. J Comput Chem, 1998, 19: 1482~1493[DOI]

27 Stefanovich E V, Truong T N. Optimized atomic radii for quantum dielectric continuum solvation models. Chem Phys Lett, 1995, 244: 65~74[DOI]

28 杨忠志, 牛淑云. 一种描绘原子大小尺寸的半径. 科学通报, 1991, 2: 159

29 牛淑云, 杨忠志. 原子的边界半径. 化学学报, 1994, 52: 551~555

30 Yang Z Z, Davidson E R. Evaluation of a characteristic atomic radius by an ab intio method. Int J Quantum Chem, 1997, 62: 47~53[DOI]

31 杨忠志, 唐思清, 牛淑云. 正离子的边界半径. 化学学报, 1996, 54: 846~852

32 杨忠志, 李国辉, 赵东霞, 等. 离子边界半径的理论研究. 科学通报, 1998, 43: 1163~1165

33 Ayers P W. Strategies for computing chemical reactivity indices. Theor Chem Acc, 2001, 106: 271~279

34 Yang Z Z, Zhao D X. A characteristic molecular contour evaluated by a theoretical method. Chem Phys Lett, 1998, 292: 387~393[DOI]

35 杨忠志, 赵东霞. 关于分子特征形状的理论——Ⅰ. 一种定义分子特征形状的新方法. 中国科学, B 辑, 1999, 29: 289~296

36 Zhao D X, Yang Z Z. The changing features of the molecular intrinsic characteristic contours of H_2 molecule in the ground and first excited states calculated by an *ab initio* method. J Mol Struct, 2002, 579: 73~84

37 Yang Z Z, Zhao D X, Wu Y. Polarization and bonding of the intrinisic characteristic contours of hydrogen and fluorine atoms of forming a hydrogen fluoride molecule based on an *ab initio* study. J Chem Phys, 2004, 121: 3452~3462[DOI]

38 Gong L D, Zhao D X, Yang Z Z. The molecular intrinsic characteristic contours (MICCs) of some small organic molecules. J Mol Struct, 2003, 636: 57~70

39 宫利东，赵东霞，杨忠志. 含氧有机小分子的内禀特征轮廓. 科学通报, 2003, 48: 1148~1151[摘要] [PDF]

40 赵东霞，宫利东，杨忠志. 在分子中单电子受到的作用势的理论研究. 高等学校化学学报, 2001, 22: 1893~1895

41 赵东霞，宫利东，杨忠志. 双原子分子中一个电子所受到的作用势的探讨. 科学通报, 2001, 46: 2038~2043[摘要] [PDF]

42 Yang Z Z, Liu S B, Wang Y A. Uniqueness and asymptotic behavior of the local kinetic energy. Chem Phys Lett, 1996, 258: 30~36[DOI]

43 Ghosh S K, Berkowitz M, Parr R G. Transcription of ground-state density functional theory into a local thermodynamics. 5. Proc Natl Acad Sci USA, 1984, 81: 8028~8031

44 Ayers P W, Parr R G, Nagy A. Local kinetic energy and local temperature in the density-functional theory of electronic structure. Int J Quantum Chem, 2002, 90: 309~326[DOI]

45 Davidson E R. MELD Program Description in MOTECC. New York: ESCOM, 1990. 553~592

46 Lide D R, Frederikse H P R. eds. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th ed. Boca Raton: CRC Press, 1995~1996