

理论与计算化学研究进展

苏培峰*, 谭 凯, 吴安安, 吕 鑫, 赵 仪, 曹泽星, 吴 玮

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 化学是一门有坚实理论体系的基础学科, 作为其中一个分支, 理论与计算化学的飞速发展使得化学成为实验与理论并重的科学. 结合价键理论方法、生物体系理论模拟和激发态光化学、固体表面与纳米结构体系、复杂体系分子量子动力学和密度泛函理论方法发展和核磁共振理论研究等, 简要回顾了近期本研究团队和国内外本学科的发展情况, 重点介绍了厦门大学在量子化学理论计算方法发展、计算程序研发、复杂体系的动力学以及酶催化反应的计算模拟等方面的研究.

关键词: 价键; 密度泛函; 分子动力学; 纳米团簇; 生物酶催化

中图分类号: O 64

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)02-0311-08

理论与计算化学是一门应用量子力学和统计力学研究化学问题的化学分支学科. 以 1998 年沃尔特·库恩(Walter Kohn)和约翰·波普尔(John Pople)获得诺贝尔化学奖为标志, 化学这一传统实验科学进一步走向严密科学的趋势越加明朗. 理论与计算化学在其中的重要作用, 也愈加为人们所重视. 作为一门独立的学科, 它和物理化学、化学物理、分子物理、生物物理、计算科学等相关学科有很强的交叉和渗透. 理论化学的重要性在于, 它研究的是化学学科最核心和普遍的规律, 其研究的结果对化学二级学科: 有机化学、无机化学和分析化学以及分子生物学、生物化学、材料化学等学科有重要的指导意义. 理论与计算化学初始的研究对象仅限于小分子和简单理想体系的反应过程和相互作用, 但是, 随着密度泛函理论的普及, 线性标度技术的引入, 多参考态方法和量子动力学理论方法的发展, 理论与计算化学的应用已扩展到与其他化学和物理研究领域相关的化学体系, 例如生物化学、凝聚态物理学、纳米技术或分子生物学, 从而逐步实现对复杂化学体系的理论模拟.

我国在理论化学方面一直有良好扎实的基础, 老一辈的理论化学家在配位场理论、分子轨道图形理论、价键理论等方面做了很多创新性的工作. 厦门大学是国内最早开展理论与计算化学研究的学校之一, 早在 20 世纪 60 年代, 张乾二院士就参加了由唐敖庆院士领导的配位场理论研究小组, 并获得重要的研究成果.

经过几十年的发展, 厦门大学已成为国内重要的理论化学研究基地之一. 厦门大学理论与计算化学研究团队以复杂体系的计算化学作为主要研究方向. 研究领域涉及复杂体系的计算化学理论与方法的发展、计算程序的研发, 及其在生命科学和材料科学等相关领域的理论计算, 在量子化学理论计算方法发展、计算程序研发、复杂体系的动力学以及酶催化反应的计算模拟等研究上有自己独特的优势. 其具体的研究方向包括: 价键理论方法(张乾二院士和吴玮教授课题组), 生物体系理论模拟和激发态光化学(曹泽星教授课题组), 固体表面与纳米结构体系(吕鑫教授课题组), 复杂体系分子量子动力学(赵仪教授课题组)和密度泛函理论方法发展和核磁共振理论研究(吴安安副教授课题组).

1 价键理论计算方法与程序发展

价键理论是两大现代化学键理论之一, 广泛应用于化学键本质和化学反应机理的研究. 由于计算上的困难, 当前的价键理论应用局限于定性的讨论而无法有效地开展从头计算研究, 国际上缺乏成熟的价键计算方法和程序. 自 1986 年以来, 团队成员坚持系统的开展价键理论中的计算方法研究和程序研发. 虽然当前量子化学的绝大部分计算是基于分子轨道理论, 然而离域的分子轨道对化学键本质的理解存在一定的困难. 相比之下, 基于定域原子轨道的价键理论能直观地描述化学键, 因而能够对化学反应机理研究提供清晰的图像. 在开展理论方法研究的同时, 团队成员应用自己发展的计算方法和程序, 开展价键理论的应用研究,

收稿日期: 2010-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20873106, 21003101)

* 通信作者: supi@xmu.edu.cn

获得了一系列分子轨道理论研究难于得到的重要研究成果^[1-2]。

1.1 价键理论计算方法的发展

这方面的工作包括从头算溶剂效应价键方法(VBPCM)和价键溶剂化模型方法(VBSM),以及新的高等级价键计算方法——价键组态相互作用方法(VBCI)和价键二级微扰理论(VBPT2)等^[3]。价键可极化连续介质模型(VBPCM)方法将可极化连续介质模型(PCM)方法和从头算价键理论方法结合起来,不仅可以研究溶剂对整个分子体系的影响,还可以研究溶剂对分子的某个特定价键结构和共振能的影响。进一步的,我们提出了利用价键轨道权重修正孔穴半径参数的方法,使得VBPCM方法可以自洽计算得到整个势能面。在从头算价键理论框架内,我们结合溶剂化模型(SM)方法发展了VBSM方法^[4]。VBSM方法将从头算价键理论方法与SM方法相结合,应用价键密度矩阵计算原子净电荷,而通过SM方法的Generalized Born方程求出极化自由能,进而将溶剂化自由能代入价键自洽场迭代,优化体系波函数和能量。VBSM方法的特点在于该方法能够较好的考虑第一溶剂化层对能量和波函数的影响。基于VBSM方法发展的VB-SM(ne)方法则实现了在从头算价键的理论框架内处理非平衡溶剂化效应。

吴玮和宋凌春等应用分子轨道理论的组态相互作用方法,提出了VBCI方法。首先基于价键自洽场方法(VBSCF)波函数构造空轨道,在此基础上构造激发价键结构,扩大本征方程的维数来引入动态电子相关,从而极大地提高了计算精度。在实际VBCI计算中,由于空轨道与被取代的占据轨道定域在相同的原子上,激发价键函数所描述的价键结构与基础价键结构相同。因此,虽然VBCI包括了所有允许的激发价键函数,但它对应的价键结构与VBSCF相同,仍然保持价键波函数形式紧凑物理意义明确的优点。

我们发展的VBPT2方法^[5],力图在保证高等级计算精度下降低计算量。其基本思想是在VBSCF计算的基础上利用微扰方法。以VBSCF波函数为零级波函数,一级波函数可表述为单重和双重激发的价键结构的线性组合。在激发的价键结构中,占据轨道和虚轨道是正交的。VBPT2方法不仅保持了价键方法描述波函数的简洁性,计算精度和VBCI方法相当且计算效率大为提高。

1.2 从头算价键理论算法研究与程序研发

厦门大学价键研究小组基于发展的价键理论群论

方法和计算方法,研发了价键计算程序XMVB^[6-8]。XMVB是国际上为数不多的从头算价键程序之一,具有计算速度快和应用能力强等优点。程序已提供给国外研究小组使用。目前该程序具有3个不同的版本,不仅可以方便地与Gaussian和GAMESS软件包联用,而且具有独立的XMVB版本。为了提高XMVB程序的计算效率,我们开展了从头算价键轨道优化的算法研究。

我们提出了价键矩阵元导数计算新方法,给出了体系能量的导数解析表达式。通过定义价键Fock矩阵,价键行列式矩阵元的计算相似于正交分子轨道的矩阵计算。新方法的计算标度为 m^4 ,其中 m 为基函数的个数。应用新方法非正交轨道的行列式矩阵元的计算量与分子轨道理论的UHF方法相当,极大地提高了价键计算的效率。

进一步的,通过引进一组正交的辅助非活性轨道和与它正交的辅助活性轨道,我们将价键理论方法中的冻核近似推广到轨道非正交的情形。非活性轨道按基函数展开,双电子积分变换只对活性轨道进行,从而得到了体系能量及其对非活性轨道的梯度解析表达式。与现有的其他VBSCF优化算法相比,新方法简化了VBSCF方法中非正交轨道能量梯度的计算,标度更低。

1.3 从头算价键方法的应用研究

利用我们开发的XMVB程序和发展的一系列从头算价键方法,我们开展了从头算价键方法的应用研究,其中包括氢提取反应,乙烷旋转能垒,溶液中的 S_N2 亲核反应和化学键本质的价键方法研究等。

电子密度在研究化学键和化学反应方面起着十分重要的作用,因此引起了理论化学家们的广泛关注。我们对18个具有代表性的分子进行了研究,利用VBSCF和BOVB等多种不同的价键方法对各个分子进行了电子密度和它的拉普拉斯值的计算,并将总的电子密度和它的拉普拉斯值分解为共价、离子和共振三部分,计算了每一部分的贡献。通过研究,我们从价键理论的角度十分清晰地解释了共价键和离子键的成键特点。

C_5H_6 分子具有 D_{3h} 对称性,呈反转的四面体结构。对该分子中桥键的化学键本质讨论成为近年来理论化学研究领域的一个十分热门的话题。我们对 C_5H_6 开展了从头算价键研究,计算了共价结构和离子结构对整个体系的贡献以及桥键的共振能,并对桥键进行了拓扑分析。研究结果表明, C_5H_6 分子的桥键具有较大的共振能,并且在成键区域,电子密度值很小,因此,

C₅H₆ 分子的桥键并不是普通的共价键或者离子键, 而属于第 3 类化学键, 即 CS 键.

2 生物体系理论模拟

随着计算机技术和科学计算方法的发展, 理论化学计算与分子模拟的研究范围不断扩展, 不仅能对一些重要的生物化学过程提供系统的微观解释, 建立正确的微观机制, 而且可以对生物分子的优化设计、自组装过程、小分子调控生物分子功能、生物分子的构效关系等研究提供非常重要的信息. 近年来国际上兴起的量子力学(QM)与分子力学(MM)组合方法(QM/MM), 既保留了 QM 的精确性又利用了 MM 的高效性, 在复杂体系的计算模拟研究中获得了广泛应用. 虽然 QM/MM 方法研究已取得重要进展, 但仍然面临许多挑战: 如何更好地解决 QM 与 MM 的边界问题; 可极化分子力场; 合理描述 QM 和 MM 区域间的电荷转移及介质分子的输运等仍然是目前 QM/MM 方法研究的重点.

近年来, 我们应用 QM/MM 计算方法, 深入地研究了生物氨通道转运 NH₃/NH₄⁺ 的机理和动力学性质、甲基转移酶催化氨基酸甲基化和酶活性抑制机理、固氮酶活性位的结构特征、磷酸葡萄糖异构酶(*Pf* PGI)和鼠李糖异构酶(*L*-Rhl)催化醛糖/酮糖异构化机理、组蛋白去乙酰化酶和嗜热菌蛋白酶锌配位结构特征及其催化机理等^[9-15]. 计算模拟证实, 生物氨通道蛋白为一气体通道, NH₃ 为转运的化学实体, 残基 Asp160 为 NH₄⁺ 质子转移的受体, 质子从 NH₄⁺ 转移到 Asp160(—CO₂⁻ 基团)是通过两个水分子的氢键链分步实现的, 对应的能垒约 41.868 kJ/mol. 水合 NH₄⁺ 进入通道入口被周围芳环残基离子- π 相互作用稳定在第一结合位, 该过程的活化能为 12.979 kJ/mol. 随着 NH₄⁺ 质子转移, 通道入口打开(残基 Phe107 和 Phe215), NH₃ 随即通过疏水的通道.

Pf PGI 和 *L*-Rhl 酶催化醛糖/酮糖互变异构都是通过两性离子中间体机制来实现的, 亦即经由质子转移和氢负(hydride)转移来实现醛糖/酮糖的可逆互变异构. 位于 *Pf* PGI 酶活性口袋底端的保守残基 Tyr99, Tyr52, Tyr160, Thr71, Thr85 和 Gly87, 通过与底物间形成复杂的氢键网络, 限制底物处在一个利于反应进攻的构象. 金属 Zn 主要起着结构上的作用, 将底物和重要残基关联起来, 通过构建一条稳定的氢键水链, 使得底物与溶剂间可以进行氢交换. 对于 *L*-Rhl 酶催化反应, Zn 1 位配位结构上的细微差别和

底物 4、5、6 位周围氢键网络的差异与不同底物相对活性密切相关.

通过 *ab initio* QM/MM MD 模拟比较, 我们预测了 TLN 和 HDAC8 两种水解酶在 Zn 配位结构上的差异性及其配体的快速交换的动态配位结构特征^[16]. 针对 HDAC8 催化 C—N 水解反应, 我们提出了一个质子穿梭机理. 结果表明, 在反应态时, His142 和 His143 残基都应该是单质子化的(中性), 在反应决速步最初的亲核进攻中, His143 残基作为一个广义碱接受与 Zn 配位水提供的质子, 接下来的质子转移和 C—O 键的耦合导致 C—N 键的解离. 突变计算分析显示, 靠近活性区域离 Zn 大约 0.7 nm 的 K⁺, 可以影响 Zn²⁺ 与底物间的配位作用, 它通过调节 His143 残基以及 Zn²⁺ 的酸碱性, 稳定过渡态, 在酶催化过程中起着十分重要的催化作用. 相关的研究为认识生物体系的特性、揭示生物功能的结构和动力学本质等提供了理论依据, 对发展计算生物学新方法, 开展复杂生物体系的理论研究具有积极意义.

3 固体表面及相关纳米结构体系的理论化学

3.1 半导体表面反应与化学修饰机制的理论探讨

第 4 主族半导体特别是硅在微/纳电子技术方面有极为广泛的应用, 对这些传统半导体进行化学修饰可能在多方面(如光学、电学、化学和生物学等)赋予其全新的性能, 最终可能获得新的纳米级甚至是分子级的电子装置. 在原子或分子级别下了解半导体表面化学的微观过程和内在规律, 将有助于实现对上述重要表面化学过程的可控利用.

自 2000 年以来, 我们针对硅(碳、锗等)半导体固体的共价特性^[17-20], 利用氢封闭簇模型模拟半导体固体表面活性位, 运用现代量子化学手段探索了大量的含不同官能团的有机和无机化合物(包括醇、醛、羧酸、环氧化物、单烯、炔、共轭双烯、苯、杂环芳香化合物、1,3-偶极子等有机化合物和 NH₃、HN₃、NO 等无机含氮化合物)与半导体硅(碳、锗等)表面的化学反应微观过程, 明确了一系列有重要工业意义的、在实验研究中无法确定的半导体表面反应的微观机理, 包括不饱和烃类在半导体表面加成反应的双自由基机理以及强极性化合物与表面反应时的两性离子中间体机理, 并预测了一系列可用于上述固体表面化学修饰的新型表面反应(如金刚石表面的 1,3-偶极环加成反应和硼氢化反

应). 该项理论研究为新型微纳电子器件材料的设计和研制提供了丰富的理论信息和理论依据.

3.2 碳纳米管管壁共价化学的理论预测

新型一维结构碳素材料——碳纳米管因其非常独特的光、电、磁及力学性质而具有多方面(如催化和吸附分离、储氢、传感器和纳电子等)的应用前景. 但是, 碳纳米管的溶解性极差, 其类石墨的网状管壁结构具有相当高的化学稳定性, 这极大地限制了碳纳米管的有效分离和各种化学操作. 因而, 碳纳米管研究和实际应用中的一个亟待解决的难题就是碳纳米管的化学修饰, 化学修饰不仅可能从化学上消除上述障碍, 还将赋予碳纳米管许多新的物理和化学性质(如更高的溶解性、化学活性、生物活性和生物相容性等), 进而赋予其更加广阔的应用前景. 但是, 在 2001 年以前, 文献上鲜见有关碳纳米管化学修饰的实验和理论研究. 为此, 我们开展了碳纳米管管壁共价化学修饰的理论探索工作, 运用量子化学方法预测了一系列可用于碳纳米管管壁化学修饰的有机反应, 包括臭氧化反应、1, 3 偶极环加成反应、[4+ 2] 环加成反应、OsO₄ 的 [3+ 2] 环加成反应、亚硅烷基的 [2+ 1] 环加成反应和环氧化反应等, 揭示了管壁化学活性与管径以及管壁弧度间的内在联系和规律, 并发现了管壁拓扑缺陷如 Stone-Wales 缺陷位的异常反应性^[21].

上述理论预测引起了相关实验科学家的关注, 绝大部分理论预测得到国际同行的实验证实, 这一颇具系统性的理论工作不仅丰富了正在形成的碳纳米管化学, 也为碳纳米管这一极具应用前景的纳电子材料的化学加工以及新型碳纳米管基复合材料的设计和合成提供了丰富的理论信息.

3.3 奇异富勒烯衍生物结构化学的理论研究

内嵌金属富勒烯是一类具有超原子特征的新型笼状分子. 我们基于原子化合价的八隅律, 总结和归纳了内嵌金属富勒烯电子结构规则, 包括: 1) 内嵌原子(簇)向碳笼转移电子, 使内嵌富勒烯具有 superatomic 特性; 2) 内嵌原子(簇)表现化合价应满足八隅律, 据此可确定表观电荷转移量; 3) 带负电的碳笼也应具有稳定的闭壳层电子结构, 据此从理论可判定碳笼结构; 4) 整个内嵌金属富勒烯一般应具有稳定的闭壳层电子结构; 5) 有些价电子总数为奇数的体系也应尽可能地满足上述条件.

运用上述电子结构规则, 结合量子化学手段, 我们对文献上所报道的若干内嵌金属富勒烯 Ti₂@C₈₀、Sc₃@C₈₂、Sc₄@C₈₂ 等^[22-23] 的结构进行了重新确定, 发现

这些内嵌金属富勒烯的最优结构应是 Ti₂C₂@C₇₈、Sc₃C₂@C₈₀ 和 Sc₄C₂@C₈₀, 分别具有内嵌的 C₂^{q-} (q=2, 3, 6) 阴离子, 以使得金属离子及碳球能具有稳定的闭壳层电子态. 上述理论研究纠正了文献上对上述富勒烯结构的错误认识, 显示了电子结构规则的理论指导意义. 在此基础上, 和相关实验科学家合作, 合成并确定了一系列具有新型内嵌原子(簇)的内嵌富勒烯, 包括 Sc₂C₂@C₆₈、Sc₃CN@C₈₀、CN@Sc₄H@C₈₀ 等, 显示了理论和实验研究之间的紧密和良性互动对相关科学研究的促进作用.

3.4 无机离子及原子簇中的跨空间电子

离域效应及同芳香性

有机化合物中的同芳香性源于化合物中不饱和官能团之间的跨空间共轭效应. 我们注意到若干的无机离子化合物如 Se₂I₄²⁺、S₂O₄²⁻ 中的具有与同芳香性有机物相似的结构特征, 通过理论分析, 揭示了这类无机离子中的结构单元间存在跨空间共轭作用而产生电子离域效应, 因而具有同芳香性. 与有机物中的同芳香性类型相似, 这些无机离子和原子簇中的同芳香性也可分类为: 1) Se₂I₄²⁺、S₂O₄²⁻ 中的类过渡态同芳香性; 2) S₂I₄²⁺ 和高压 ε 相 O₂ 固体 (O₂)₄ 结构基元中的双重和四重类过渡态同芳香性; 3) 环状 X₈²⁺ (X= S, Se) 和 1, 5-diphosphadithiatetrazocine 化合物中的双叶同芳香性; 4) Te₆⁴⁺ 中的球状同芳香性等^[24].

4 复杂体系化学反应量子动力学的理论研究和应用

分子量子动力学的基础是含时薛定谔方程, 通过求解该方程, 人们可以在原子运动的时间尺度(飞秒)上观察原子运动、化学反应等过程. 随着计算机的发展, 使得严格数值求解含时薛定谔方程变为可能, 目前也已发展了一些成熟的方法, 如采用空格点或者基组的方法. 但在这些方法中, 格点和基组的数目随着研究体系自由度的增加而呈指数的急剧增加, 目前还无法直接用于研究复杂分子体系的动力学过程. 因此, 在研究生物体系、溶液、固体等体系中的化学反应动力学过程时, 我们更多的是采用较成熟的经典分子动力学方法. 随着实验技术的不断提高, 人们不仅可以在飞秒时间尺度上观测动力学过程, 而且可以在单分子尺度、低温极限等条件下检测量子动力学过程. 但是在揭示这些实验观测现象的动力学机制方面, 经典分子动力学往往会遇到许多无法克服的困难, 如零点能、量子相干、隧穿效应等. 因此, 人们不得不寻求一些近似的理

论方法和数值计算技术来描述复杂分子体系的动力学过程. 我们将发展相应的理论方法和数值计算技术来推动这方面的研究工作, 具体而言, 我们的研究方向及建议的理论方法有以下几个方面^[25-31]:

4.1 化学反应速率的量子瞬子理论

我们从严格的量子速率理论出发, 提出了一种基于半经典过渡态理论发展起来的计算速率常数的量子近似方法^[25]. 通过与瞬子理论比较, 我们发现该方法包括了所有瞬子理论的优点, 并且将瞬子理论中的半经典 Boltzmann 算符用严格的量子形式代替, 我们称该方法为“量子瞬子理论”. 该理论统一地考虑了量子隧穿、多反应路径、振转耦合、非谐振等效应, 通过对全维 $\text{H} + \text{H}_2$ 反应的计算, 我们发现该理论能够非常准确地描述低温隧道到高温反应(全温度范围内误差小于 20%), 目前还没有一种其他近似方法能够给出如此好的结果. 由于量子瞬子理论仅涉及到描述热平衡的 Boltzmann 算符的计算, 所以原则上可以研究任意复杂体系中的化学反应. 结合费曼路径积分和 Monte Carlo 方法, 我们也发展了利用量子瞬子理论计算复杂体系反应速率的并行计算技术, 该理论和数值计算技术已从气相推广到凝聚相中的化学反应研究. 利用量子瞬子理论, 结合路径积分蒙特卡罗技术和自适应伞形取样技术, 我们研究了气相化学反应 $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ 和凝聚相 H/Ni 体系的一系列扩散过程.

4.2 普适的非绝热过渡态理论

目前研究复杂体系中的非绝热化学反应的动力学过程具有重要应用前景的方法是经典轨道 Surface hopping (SH) 技术, 又称混合量子经典动力学 (MQDT) 理论^[31]. 其核心是利用 QM 处理势能面之间的跃迁, 而核的动力学过程通过经典力学处理. 由于 SH 技术在描述动力学过程中忽略核运动的隧道效应和零点能, 而这些量子效应在低温电子跃迁动力学过程中具有非常重要的作用, 所以人们需要对 MQDT 理论进行改进. 通过引进散射矩阵方法来处理非绝热跃迁几率, 这样既考虑了电子跃迁几率又考虑了核隧穿几率, 结合量子速率理论我们发展了一个半经典普适的非绝热过渡态理论, 回弹效应通过常用的 SH 技术考虑在内. 该理论的应用范围很广, 不仅可以处理非绝热化学反应, 而且可以计算任意电子耦合强度的电子转移速率. 对凝聚相中质子转移体系的数值计算证明该方法与严格 QM 计算在宽范围的耦合强度下都能得到非常好的结果.

4.3 复杂体系中的电子转移理论^[29-30]

Marcus 利用半经典近似发展了著名的 Marcus

理论来描述电子转移速率常数, 并成功地解释了大量的实验结果. 但随着实验技术的提高和研究领域的扩展, 人们发现了很多利用 Marcus 理论无法解释的实验结果. 为了克服 Marcus 理论的缺陷, 人们利用 QM 微扰理论得到了严格的研究电子转移的量子力学公式 Bixon-Jortner 理论. 平行于 Marcus 半经典近似方法, 各种 QM 和混合的量子-经典力学方法也得到了很大的发展, 如用于研究 Spin-boson 模型的费曼路径技术和约化密度矩阵方法, 低温量子 Zusman 方程, 各种变形的 Redfield 理论, 多组态自洽 Hartree 理论, 冻结的高斯波包方法等; 这些方法大都集中于研究谐振子近似体系的动力学过程, 在解释非谐振子体系中的电子转移速率时, 数值计算上还面临很大的挑战. 电子转移实际上可以认为是多维体系非绝热化学反应的特殊情况, 即未涉及化学键断裂的非绝热化学反应. 基于此原因, 我们提出了两个新的理论: “量子 Kramers-like 理论”和改进的“Sumi-Marcus 理论”. 为了考虑分子核运动的隧道效应, 我们利用发展的非绝热跃迁几率的 R-matrix 技术和已有的 Zhir-Nakamura 公式得到了一个简单且准确的覆盖各种条件下的电子转移速率公式, 我们称它为量子 Kramers-like 理论. Sumi-Marcus 公式仅适用于弱电子耦合强度的情况, 结合发展的非绝热过渡态理论到扩散方程中, 我们得到了适用于任意电子耦合强度下的 Sumi-Marcus 理论.

4.4 考虑 non-Condon 效应的电子转移理论

随着 Condon 近似下各种电子转移理论的不断发展与完善, 以及人们对 non-Condon 效应在电子转移过程中重要作用认识的逐步深入, 已建立了几个理论模型来研究这种效应对电子转移速率的影响. 但是大部分理论模型是从能量本征态基系出发而建立的, 我们从时间域出发建立了与本征态无关的量子表达式^[26,28], 因此该方法可以应用于任意多模体系. 同时该方法可以处理具有指数型、高斯型以及直线型 non-Condon 效应的电子转移速率. 我们运用该理论模型以及分子动力学模拟计算了二噻吩四硫富瓦烯 (DT-TTF) 有机半导体的迁移率.

同时, 通过与实验工作者合作, 如 Nelsen 教授, 结合量子化学计算和发展的电子转移速率理论, 我们研究了一些具体分子的电子转移机理和动力学过程.

5 密度泛函及其在核磁共振中的应用研究

新型密度泛函的研究目前通用的 B3LYP 方法存

在着一些严重的缺陷. 如: 1) 计算误差随体系的增大而增长, 这制约了 DFT 在较大体系中的应用; 2) 不能准确地计算反应能垒, 这制约了 DFT 在化学反应动力学中的应用, 也使得反应机理的阐明, 可能出现严重偏差; 3) 不能准确地计算非键作用, 如严重低估范德华力及 π - π 堆栈, 这制约了 DFT 在生物体系中的运用, 等等. 我们分别从泛函发展和模型校正两方面入手, 同时发展了 XYG3 和 X1 方法, 两者均极大地改善了 B3LYP 在生成焓、键能、反应能垒等方面的缺陷^[32-34]. 尤其新泛函对弱键的计算精度已经达到甚至超过了高精度从头算的水平^[35]. 在此基础上, 我们进一步研究了 XYG3 的基组效应, 发现随着基组从 6-311+ G(d, p) 开始, 持续增加极化与弥散函数, 直至达到最大的 6-311+ G(3df, 3pd), 泛函的精度不断改善并快速收敛. 其中, XYG3 对于生成焓的计算几乎没有基组效应, 而计算键裂解能、反应能垒和非键相互作用的基组依赖性也较小. 为此, 我们针对一个稍小的基组 6-311+ G(2d, p) 优化了 XYG3o 泛函, 结果表明 XYG3o/6-311+ G(2d, p) 对于 G3/99 集的生成焓误差仅为 10.718 kJ/mol, BDE92/07 集的键能测试误差仅为 4.898 kJ/mol, NHTBH38/04 集和 HTBH38/04 集的反应能垒测试误差为 4.647 kJ/mol, NCIE31/05 集的非键相互作用测试误差为 1.675 kJ/mol, 接近了 XYG3/6-311+ G(3df, 3pd) 的精度. 我们还检验了 FC 和 SAC 方法对于 XYG3 泛函中 PT2 项的加速情况, 最终选用 SAC 方法, 采用 1 个通用的参数对 PT2 项进行校正, 推出了 XYG3s 泛函. XYG3s 计算效率大大提高, 在确保没有尺寸效应的情况下, 对于由主族元素组成的分子体系的热化学性质、键裂解能、反应能垒以及非键相互作用等方面的计算精度, 均达到原有 XYG3 的水平. 此外我们在 X1 的基础上, 增加原子化过程的自旋变化量作为新的描述项, 开发了新的计算模型 X1s. 自旋变化量的引入, 使 X1s 对于分子体系的电子对内相关有更合理的描述, 有效地改善了自由基和开壳层分子的计算精度, 进一步改善了 B3LYP 描述键能的能力, 对于 92 个键裂解能的预测误差降低至 5.862 kJ/mol (B3LYP: 23.027 kJ/mol; X1: 10.048 kJ/mol).

核磁共振波谱计算的密度泛函理论方法研究主要是通过系统的研究, 提高密度泛函对核磁共振波谱的描述精度. 在此基础上, 进一步结合 QM/MM 方法, 通过进行具有足够精度的理论计算, 研究核磁共振与生物大分子构型构象的关联.

此外, 除了采用 Gaussian 程序中的 GIAO 方法,

我们也同时进行了基于 IGLO 方法的密度泛函方法的研究和程序化工作. 目前程序化工作已经完成, 初步的研究表明在 IGLO 方法中饱受批判的 Malkin 的能量校正因子仅适用于特定的基组. 系统的基组方面的研究表明 Malkin 能量校正并不能提高计算精度. 同样地, 在 GIAO 方法中表现优异的 OPTX 交换泛函在 IGLO 方法中同样具有优异的表现. IGLO 方法的程序化及 OPBE 和 OPW91 在核磁共振波谱计算的高精度为我们进一步地研究生物大分子的核磁共振波谱与其构型构象的相关提供了坚实的基础.

参考文献:

- [1] Wu W, Gu J, Song J, et al. The "inverted" bond in [1, 1] propellane is a charge shift bond [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 1407-1410.
- [2] Shaik S, Danovich D, Wu W, et al. New concepts in chemical bonding: charge shift bonding and its manifestation in chemistry [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1: 443-449.
- [3] Song L, Wu W, Zhang Q, et al. VBPCM: a valence bond method that incorporates a polarizable continuum model [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 6017-6024.
- [4] Su P, Wu W, Kelly C P, et al. VBSM: a solvation model based on valence bond theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112: 12761-12768.
- [5] Chen Z, Song J, Shaik S, et al. Valence bond perturbation theory. A valence bond method that incorporates perturbation theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113: 11560-11569.
- [6] Zhang L, Ying F, Wu W, et al. Topology of electron charge density for chemical bonds from valence bond theory: a probe of bonding types [J]. *Chem Euro J*, 2009, 15: 2979-2989.
- [7] Song L, Song J, Mo Y, et al. An efficient algorithm for energy gradients and orbital optimization in valence bond theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2008, 30: 399-406.
- [8] Song L, Mo Y, Zhang Q, et al. XMVB: a program for *ab initio* nonorthogonal valence bond computations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26: 514-521.
- [9] Wu R B, Xie H J, Mo Y R, et al. Broad substrate specificity and catalytic mechanism of pseudomonas stutzeri I-rhamnose isomerase: insights from QM/MM molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113: 11595-11603.
- [10] Lin Y C, Cao Z X, Mo Y R. Functional role of Asp160 and the deprotonation mechanism of ammonium in the

- Escherichia coli* ammonia channel protein AmtB [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113: 4922-4929.
- [11] Xie H J, Wu R B, Zhou Z H, et al. Exploring the interstitial atom in the FeMo cofactor of nitrogenase: insights from QM and QM/MM calculations [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 11435-11439.
- [12] Wu R B, Xie H J, Cao Z, et al. Combined quantum mechanics/molecular mechanics study on the reversible isomerization of glucose and fructose catalyzed by *Pyrococcus furiosus* phosphoglucose isomerase [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 7022-7031.
- [13] Wu R B, Cao Z. QM/MM Study of catalytic methyl transfer by the N^5 -glutamine SAM-dependent methyltransferase and its inhibition by the nitrogen analogue of coenzyme [J]. Journal of Computational Chemistry, 2008, 29: 350-357.
- [14] Cao Z, Mo Y, Thiel W. Deprotonation mechanism of NH_4^+ in the *Escherichia coli* ammonium transporter AmtB: insights from QM and QM/MM calculations [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46: 6811-6815.
- [15] Lin Y, Cao Z, Mo Y. Molecular dynamics simulations on the *Escherichia coli* ammonia channel protein AmtB: mechanism of ammonia/ammonium transport [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 10876-10884.
- [16] Wu R B, Hu P, Wang S L, et al. Flexibility of catalytic zinc coordination in thermolysin and HDAC8: a born-oppenheimer *ab initio* QM/MM molecular dynamics study [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2010, 6: 337-343.
- [17] Lu X, Lin M C. Reactions of some [C, N, O] containing molecules with silicon surfaces: experimental and theoretical studies [J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2002, 21: 137-184.
- [18] Lu X. Diradical mechanism for the [2+2] cycloaddition of ethylene on Si(100) surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 6384-6385.
- [19] Lu X, Wang X, Yuan Q, et al. Diradical mechanisms for the cycloaddition reactions of 1,3-butadiene, benzene, thiophene, ethylene and acetylene on Si(111)- 7×7 surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 7923-7929.
- [20] Lu X, Chen Z. Curved π conjugation and the related chemistry of small fullerenes ($< C_{60}$) and single wall carbon nanotubes [J]. Chemical Reviews, 2005, 105: 3643-3696.
- [21] Lu X, Chen Z F, Schleyer P v R. Are the Stone-Wales defects always more reactive than perfect sites in the sidewalls of single wall carbon nanotubes? [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 20-21.
- [22] Wu X, Lu X. Dimetallofullerene $U_2@C_{60}$ has a U—U multiple bond consisting of sixfold one-electron two-center bonds [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 2171-2177.
- [23] Wang T S, Feng L, Wu J Y, et al. Planar quinary cluster inside a fullerene cage: synthesis and structural characterizations of $Sc_3NC@C_{80}I_h$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 16362-16364.
- [24] Zhang Q, Yue S P, Lu X, et al. Homoconjugation/homoaromaticity in main group inorganic molecules [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131: 9789-9799.
- [25] Zhao Y, Liang W. Semiclassical treatments of electron transfer rate from weak to strong electronic coupling regime [J]. Front Chem China, 2010, 5: 423-434.
- [26] Zhang W, Zhao Y, Liang W. Non-Condon effect on charge transport in dithiophene tetrathiafulvalene crystal [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 133(2): 024501-11.
- [27] Wang W, Zhao Y. Quantum instanton evaluations of surface diffusion, interior migration, and surface subsurface transport for H/Ni [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 132(6): 064502-10.
- [28] Zhao Y, Liang W. Non-Condon nature of fluctuating bridges on nonadiabatic electron transfer: analytical interpretation [J]. Journal of Chemical Physics, 2009, 130(3): 034111-6.
- [29] Zhang W, Zhu W, Liang W, et al. *Ab initio* calculations on the intramolecular electron transfer rates of a bis(hydrazine) radical cation [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 11079-11086.
- [30] Zhao Y, Liang W. Quantum Kramers-like theory of electron transfer rate from weak to strong electronic coupling regions [J]. Physics Review A, 2006, 74(3): 032706-5.
- [31] Zhao Y, Milnikov G, Nakamura H. Evaluation of canonical and microcanonical nonadiabatic reaction rate constants by using the Zhir-Nakamura formulas [J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 121: 8854.
- [32] Zhang I Y, Luo Y, Xu X. Basis set dependence of the doubly hybrid XYG3 functional [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 133(10): 104105-12.
- [33] Zhang I Y, Luo Y, Xu X. XYG3s: speedup of the XYG3 fifth rung density functional with scaling and correlation method [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 132(19): 194105-12.

- 194105-111.
- [34] Wu J, Zhang I Y, Xu X. The X1s method for accurate bond dissociation energies[J]. Chem Phys Chem, 2010, 11: 2561-2567.
- [35] Zhang I Y, Wu J, Xu X. Extending the reliability and applicability of B3LYP[J]. Chemical Communications, 2010, 46: 3057-3070.

Advances of Theoretical and Computational Chemistry

SU Peifeng^{*}, TAN Kai, WU An'an, LÜ Xin, ZHAO Yi,
CAO Zexing, WU Wei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Chemistry is a basic subject of science with a solid and scientifically methodological theory system. With the rapid developments of theoretical and computational chemistry, many chemists pay more and more intentions on this area. The present article briefly reviews the recent progress of theoretical and computational chemistry at home and abroad, specially focused on the corresponding research team in Xiamen University, involving the valence bond theory and computational methods, theoretical simulation of biological systems and photochemistry of excited states, surface of solids and nanoscale systems, developments of quantum dynamics and density functional theory on molecules of complex systems combined with research on theory of nuclear magnetic resonance. Our research fields cover the developments of computational chemistry theories and methods on complex systems, engineering computational programs and the theoretical simulations for biological science and materials science, and then the strong points of the research team of Xiamen University are exhibited.

Key words: valence bond; density functional theory; molecular dynamics; nanocluster; bioenzyme catalysis