



# 应用理论化学方法预测有机分子的标准摩尔生成焓\*

袁汝明\*\* 傅钢 韩国彬  
(厦门大学化学化工学院 福建厦门 361005)

**摘要** 介绍一个针对高年级本科生开设的计算化学创新性实验,采用高斯理论计算一系列有机小分子的构型和热化学性质,并通过原子化反应法计算其标准摩尔生成焓。该实验可让学生初步掌握相关计算机软件的使用,了解不同计算方法的适用范围,认识理论与实验相结合的实践途径。

**关键词** 生成焓 有机分子 计算化学实验 Gaussian-3

标准摩尔生成焓是化合物的基本热力学性质之一,其定义为在温度  $T$  时,由标准态下最稳定的单质生成标准态下该物质的焓变(即恒压反应热)。对于大多数有机化合物,其生成焓难以直接测定,通常方法是先测定其相应的燃烧焓再进行估算。目前,测定有机物燃烧焓的实验已列入了很多高校的物理化学实验课教学大纲。需要指出的是,随着计算机技术的发展和计算软件的不断完善,应用量子化学方法来准确地预测小分子的生成焓已成为一种方便易行的方法。为了使学生尽早地接触计算化学,帮助他们将理论与实验方法有机地结合起来,我们针对化学专业三年级本科生开设了计算化学创新性实验,内容是应用理论化学方法预测有机分子的标准摩尔生成焓。

## 1 基本原理

常用的理论方法可分为经验方法、半经验方法和量子力学(从头算)方法。经验方法和半经验方法虽然计算速度很快,可以处理较大体系,但其可靠性依赖于参数的调变,普适性较差。而量子力学方法则不借助任何经验参数,可以较为准确地预测分子的几何构型及热化学性质。

Hartree-Fock(HF)方法是量子化学计算的基石,其中 Hartree 引进平均场近似,即将任一单电子的运动视为是在原子核和其他电子产生的平均场中运动;而 Fock 和 Slater 则是采用反对称化的单电子态乘积函数作为变分函数。从计算耗费的角度来看, HF 方法的计算标度为  $O(m^4)$ ,即计算耗时与体系大小的 4 次方成比例。HF 方法采用单 Slater 行列式的方法,只包含了自旋平行电子之间的 Fermi 相关而未能考虑自旋反平行电子之间的 Coulomb 相关,其计算结果与实验值存在着很大误差。后自洽场方法考虑了对于电子相关作用的修正,大致分为两种,一种是组态相互作用方法(CI)及耦合簇方法(CC);另一种是 Møller-Plesset 等提出的 MP 微扰理论,其中最常用的是所谓的 MP2 方法,即二级微扰方法。这两种方法都可以使计算精度得到相当程度的改进,但相应计算标度也比 HF 方法要大得多, QCISD(T)和 CCSD(T)方法的计算标度为  $O(m^7)$ , MP2 方法的计算标度为  $O(m^5)$ ,因而处理较大的体系就非常困难。从 20 世纪 80 年代开始,密度泛函方法(DFT)得到迅速发展,它用电子密度取代波函数作为研

\* 基金资助:国家基础科学人才培养基金(No. J1210014)

\*\* 通讯联系人, E-mail: yuanrm@163.com

究的基本量,可处理电子的交换相关作用,这种方法所能处理的体系与 HF 方法相当,但由于考虑了电子相关,其计算精度远比 HF 方法高,尤其是以 Becke 的 3 参数杂化泛函(B3LYP)为代表的杂化密度泛函,在预测很多物性信息方面取得了很大的成功。但应该指出的是,B3LYP 方法存在误差积累,在应用于较大体系时往往存在较大误差。

高斯理论方法(Gaussian theory)是迄今为止最为广泛使用的理论计算化合物能量的方法之一。自 1989 年 John Pople 等人发表 Gaussian-1(简称 G1)方法以来,已经有 G2、G3 和 G4 等 4 代方法。在缺少实验值的情况下,其计算结果有时也被当作标准数值使用。

下面以 G3 方法为例,简要介绍高斯理论的基本思想<sup>[1-2]</sup>:

1) 在 HF/6-31G(d) 水平下获得初步的优化构型,并进行振动频率的计算获得零点振动能  $E$  (ZPE)。

2) 用 MP2(full)/6-31G(d) 方法重新优化,优化结构用于后面一系列单点能量的计算。

3) 在 MP4/6-31G(d) 水平下获得更高级别单点能量  $E$  (MP4/6-31G(d)), 然后加入以下修正:

① 弥散函数的修正 ( $\Delta E(+)$ ):

$$\Delta E(+) = E(\text{MP4/6-31+G(d)}) - E(\text{MP4/6-31G(d)})$$

② 极化函数的修正 ( $\Delta E(2\text{df}_p)$ ):

$$\Delta E(2\text{df}_p) = E(\text{MP4/6-31G(2df}_p)) - E(\text{MP4/6-31G(d)})$$

③ 考虑二次组态相互作用,获得相关能的修正 ( $\Delta E(\text{QC1})$ ):

$$\Delta E(\text{QC1}) = E(\text{QCISD(T)/6-31G(d)}) - E(\text{MP4/6-31G(d)})$$

④ 大基组及其非加和性修正 ( $\Delta E(\text{G3Large})$ ):

$$\Delta E(\text{G3Large}) = E(\text{MP2(full)/G3Large}) - E(\text{MP2/6-31G(2df}_p)) - E(\text{MP2/6-31+G(d)}) + E(\text{MP2/6-31G(d)})$$

4) 对原子加上自旋-轨道修正 ( $\Delta E(\text{SO})$  (仅对原子)), 得到一个组合能量  $E_{\text{组合}}$ :

$$E_{\text{组合}} = E(\text{MP4/6-31G(d)}) + \Delta E(+) + \Delta E(2\text{df}_p) + \Delta E(\text{QC1}) + \Delta E(\text{G3Large}) + \Delta E(\text{SO})$$

5) 加入高级相关修正 ( $E(\text{HLC})$  (残余误差的经验校正)), 可得  $E_e(\text{G3})$ :

$$E_e(\text{G3}) = E_{\text{组合}} + E(\text{HLC})$$

6) 最后加上第一步频率计算时获得的零点能,即可获得 0K 时 G3 的总能量:

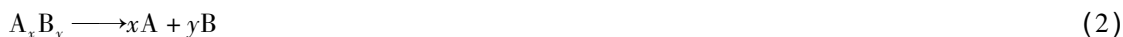
$$E_0(\text{G3}) = E_e(\text{G3}) + E(\text{ZPE}) = E(\text{MP4/6-31G(d)}) + \Delta E(+) + \Delta E(2\text{df}_p) + \Delta E(\text{QC1}) + \Delta E(\text{G3Large}) + \Delta E(\text{SO}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE})$$

需要指出的是,用上述方法所得到的仅为单个粒子的电子总能量和零点振动能之和,而相关热力学性质还需要通过统计热力学的方法进行计算。在玻恩-奥本海默近似下,核运动和电子运动可以分离,这时总的体系焓可以写为:

$$H = E_0(\text{G3}) + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + RT \quad (1)$$

其中  $E_{\text{trans}}$ 、 $E_{\text{rot}}$  和  $E_{\text{vib}}$  分别为平动、转动和振动的贡献,可分别用三维势箱中的粒子、刚性转子和谐振子模型加以描述,具体可查看物理化学教材中关于统计热力学部分的介绍<sup>[3]</sup>。值得一提的是,式(1)中的后 4 项均与温度有关,而第 2 项  $E_{\text{trans}}$  还与压力有关,这样就可以将温度和压力对焓的影响考虑进去。此外,生成焓的计算还往往借助辅助反应,包括原子化反应法、原子等价法、生成反应法以及等键反应法等;其中原子化反应法最为简便,下面简单介绍一下该方法<sup>[4-5]</sup>。

以分子 M(假设其化学式为  $A_xB_y$ ) 为例,说明利用原子化反应精确计算化合物在 298K 时标准摩尔生成焓的方法。首先,将  $A_xB_y$  分子分解为原子:



则分子 M 在 0K 下的标准摩尔生成焓是其组成原子在 0K 时的标准摩尔生成焓之和减去分子 M 在 0K 时的原子化能  $E_D(M, 0K)$  :

$$\Delta_f H_m^\ominus(M, 0K) = x\Delta_f H_m^\ominus(A, 0K) + y\Delta_f H_m^\ominus(B, 0K) - E_D(M, 0K) \quad (3)$$

其中原子化能  $E_D(M, 0K)$  为 0K 时断开分子 M 所有的化学键, 并使各组成原子稳定于基态所需吸收的能量, 其计算式如下:

$$E_D(M, 0K) = xE(A, 0K) + yE(B, 0K) - (E(M, 0K) + E(M, ZPE)) \quad (4)$$

式中  $E(A, 0K)$ 、 $E(B, 0K)$  分别为 0K 时 A、B 原子的总能量,  $E(M, 0K)$  为 0K 时分子 M 的总能量,  $E(M, ZPE)$  为分子 M 的零点能校正项。而且有:

$$(E(M, 0K) + E(M, ZPE)) = H_m^\ominus(M, 0K) \quad (5)$$

式中  $H_m^\ominus(M, 0K)$  为 0K 下分子 M 的标准摩尔焓。同时 298K 下 M 分子的标准摩尔生成焓等于其 0K 下的标准摩尔生成焓加上分子 M 从 0K 到 298K 的焓值校正, 再减去其所组成原子的焓值校正, 即:

$$\Delta_f H_m^\ominus(M, 298K) = \Delta_f H_m^\ominus(M, 0K) + (H_m^\ominus(M, 298K) - H_m^\ominus(M, 0K)) - (x(H_m^\ominus(A, 298K) - H_m^\ominus(A, 0K)) + y(H_m^\ominus(B, 298K) - H_m^\ominus(B, 0K))) \quad (6)$$

将式(3)、式(4)、式(5)代入式(6), 整理后得:

$$\Delta_f H_m^\ominus(M, 298K) = H_m^\ominus(M, 298K) + x\Delta_f H_m^\ominus(A, 0K) + y\Delta_f H_m^\ominus(B, 0K) - xE(A, 0K) - yE(B, 0K) - (x(H_m^\ominus(A, 298K) - H_m^\ominus(A, 0K)) + y(H_m^\ominus(B, 298K) - H_m^\ominus(B, 0K))) \quad (7)$$

上述所有计算均采用同样的方法和基组。需要指出的是, 原子在 0K 时的标准摩尔生成焓及其焓值的校正项均来自实验数据(表 1)。

表 1 气相原子基态的自旋多重度和 0K 时的标准摩尔生成焓以及 0K 至 298K 温度校正<sup>[6]</sup>

原子	自旋多重度	$\Delta_f H_m^\ominus(0K) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H_m^\ominus(298K) - H_m^\ominus(0K) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C	3	2970.00 ± 2.00	4.39
H	2	902.08 ± 0.02	17.64
O	3	1030.70 ± 0.33	18.18
N	4	1966.20 ± 0.33	18.18
P	4	1317.80 ± 3.3	22.36
S	3	1147.24 ± 1.04	18.35

## 2 软硬件设备

计算软件: Gaussian03W (并行版)<sup>[7]</sup> 厦门大学授权。

建模软件: Gaussview4.0<sup>[8]</sup> 厦门大学授权。

计算硬件: Dell XPS 8300 台式电脑。含 4 核 3.0G CPU, 8GB 内存, 1TB 硬盘。

## 3 上机操作

1) 采用 Gaussian 03W 程序包中的 G3 方法, 对 12 种具有不同官能团的有机化合物分子(图 1) 进行计算; 并采用同样的方法计算组成分子的相应原子(C、H、O、N) 在 0K 时的总能量  $E(0K)$ 。在计算过程中, 需注意不同原子自旋多重度的设置(表 1)。

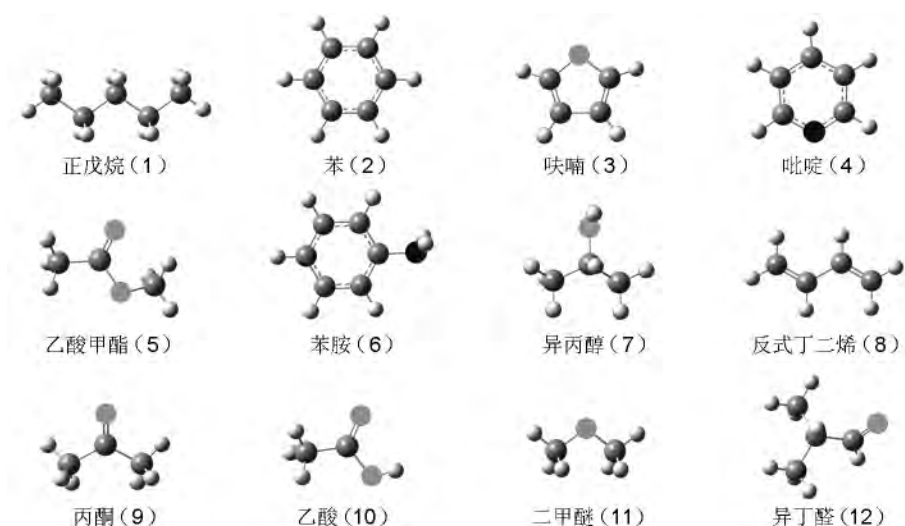


图1 12种有机物的优化结构

## 2) 输入文件示意(以 Furan 为例):

```

% nproc = 4           // 并行 CPU 数
% mem = 1 GB         // 内存设置
% chk = furan. chk   // checkpoint 文件,前缀最好和输入文件相同
# G3                 // 任务类型
                    // 空白行
Furan               // 标题说明
                    // 空白行
0 1                 // 电荷 自旋多重度
C                   0.00225760   0.65134586   0.17629153
C                   0.46783703   1.91390103   0.15178827
C                   -0.73917959   2.81553686   0.19317163
C                   -1.81623949   2.00975476   0.23863988
H                   0.61978124   -0.21630758   0.27993542
H                   1.49330411   2.21787284   0.12148282
H                   -0.73917696   3.88552585   0.19802489
H                   -2.81765042   2.35143794   0.39779000
O                   -1.44716411   0.61477394   0.04729557

```

分子结构

## 3) 输出文件分析:

下列数据为 Furan 的最终输出结果,其中“G3 Enthalpy”对应于 100kPa、298K 时的焓,即式(6)中的  $H_m^\ominus(M, 298K)$ ;而对于原子的  $E(0K)$  则读取相应原子输出结果中的“G3(0 K)”项。

Temperature =	298.150000	Pressure =	1.000000
E(ZPE) =	0.067618	E(Thermal) =	0.071369
E(QCISD(T)) =	-229.364771	E(Empiric) =	-0.083018
DE(Plus) =	-0.015133	DE(2DF) =	-0.172299
E(Delta - G3) =	-0.292334	E(G3 - Empiric) =	-0.083018
G3(0 K) =	-229.859936	G3 Energy =	-229.856185
G3 Enthalpy =	-229.855241	G3 Free Energy =	-229.886189

#### 4 数据处理及分析

计算生成焓需注意单位换算, Gaussian 计算得到的能量为原子单位 Hartree (1 Hartree/Particle = 2622.99 kJ/mol)。将相应的能量换算后代入式(6), 即可得物质 M 在 298K 下的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  (M, 298K), 见表 2。

表 2 G3 方法计算得到的 298K 下的标准摩尔生成焓

分子标号	$\Delta_f H_m^\ominus$ (M, 298K) /kJ · mol <sup>-1</sup>		分子标号	$\Delta_f H_m^\ominus$ (M, 298K) /kJ · mol <sup>-1</sup>	
	G3 法	实验值		G3 法	实验值
1	-148.0	-146.7	7	-277.1	-272.5
2	85.3	82.3	8	111.6	109.9
3	-32.6	-34.7	9	-217.4	-216.9
4	140.0	140.4	10	-431.8	-432.2
5	-414.2	-411.3	11	-185.6	-183.9
6	90.3	86.9	12	-213.2	-215.7

由表 2 可见, G3 方法的计算结果与实验值吻合得很好, 误差均在 -6.1% ~ +3.6% 范围内。但应当指出的是, G3 方法的计算标度仍较高, 若体系中的非氢原子超过 7 个, 计算耗时将大大增加。

#### 5 时间安排

本实验是为大三学生编写的创新性实验, 学时约为 6 小时。具体实验安排见表 3。

表 3 实验安排

单元	具体内容	学时
1	讲解实验原理与要求	1
2	熟悉各种计算相关的应用程序, 并应用 Gaussview 程序建模	1
3	从图 1 中选取 8 个化合物, 用 Gaussian03W 运行作业	3
4	数据处理与分析	1

#### 6 课后实践

- 1) 尝试用 HF, MP2 和 B3LYP 方法计算图 1 中有机分子的生成焓, 对比不同方法的计算精度。
- 2) 寻找自己感兴趣的有机小分子, 应用本文介绍的方法计算其标准摩尔生成焓, 并与实验值进行比较。
- 3) 查阅文献, 了解可准确预测有机物生成焓理论方法的最新进展, 撰写综述性小论文。

#### 参 考 文 献

- [1] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, *et al.* *J Chem Phys*, 1998, 109:7764
- [2] 梁雪, 王一波. 贵州大学学报(自然科学版), 2003, 20:36
- [3] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学(下册). 第 4 版. 北京:高等教育出版社, 2002
- [4] 邱丽美, 贡雪东, 郑剑, 等. 含能材料, 2008, 16:647
- [5] 吴剑鸣. 密度泛函和神经网络组合高效热化学方法. 厦门大学博士学位论文, 2008
- [6] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, *et al.* *J Chem Phys*, 1997, 106:1063
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian03W Rev E01. A. Wallingford CT:Gaussian Inc, 2004
- [8] Gaussview 4.0. Wallingford CT:Gaussian Inc, 2004