

[补充信息]

磷酸双乙酸胍分子中基团间作用的量子化学从头算研究

王磊[✉], 王党会, 肖美霞

西安石油大学材料科学与工程学院, 西安 710065

[Supplementary Information]

Ab initio Study on The Interaction Between Groups in Phosphate bis-Guanidinoacetate Molecule

WANG Lei[✉], WANG Danghui, XIAO Meixia

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065

计算模型

PBGA 分子由两个胍基乙酸与一个磷酸根阴离子组成, 其中两个胍基乙酸解离形式不同, 一个的羧基完全失去质子形成 COO⁻, 另一个羧基没有失去质子。因此我们构建了四个分子基团计算模型, 如图 S1 所示, 第一个是完整的 PBGA 分子 (PBGA), 第二个是去掉磷酸基团之后剩余的两个乙酸胍基团 (BGA), 第三个是 PBGA 去掉带电乙酸胍基团的结构 (PGA1), 第四个是去掉不带电的乙酸胍基团的结构 (PGA2)。

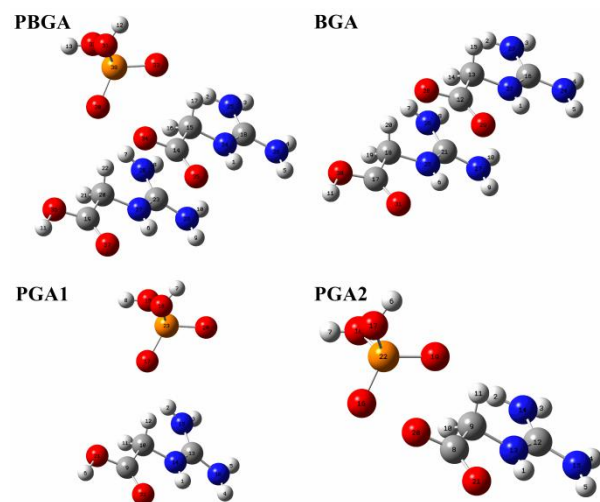


图 S1 PBGA 分子计算模型

Fig.S1 PBGA molecular computing models

计算软件与方法

本文计算工作采用 Gaussian 16 Rev: B.01.程序包, Hartree -Fock (HF) 方法 6-311++g(d,p)基组计算完成^[1], HF/6-311++g(d, p)基组被认为是计算能量、优化结构和分子电子结构与性质的一种经

济有效方法。前线分子轨道是研究分子结构和分子间作用的重要手段，分为最高占据分子轨道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）和最低未占分子轨道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO），在分子中，HOMO 上的电子能量最高，所受束缚最小，所以最活泼，容易变动；而 LUMO 在所有的未占轨道中能量最低，最容易接受电子，这两个轨道决定着分子的电子得失和转移能力，两者之间的能量差称为“能带隙”，这个能量差即称为 HOMO-LUMO 能级^[2]。本论文采用 HF/6-311++g(d,p) 基组分别计算了 PBGA、PGA1、PGA2 和 BGA 分子模型的 HOMO 和 LUMO 轨道信息，通过轨道能级变化，分析基团间电子转移情况，讨论其中的基团间作用。

当分子呈电中性时，但由于空间构型不同，正负电荷中心可能完全重合，也可能不完全重合，正负电荷中心完全重合的分子称为非极性分子，正负电荷中心不完全重合的分子称为极性分子，分子极性大小用偶极矩 μ 来度量。无论把极性分子还是非极性分子置于外加电场中，分子都将沿电场方向偏转，同时还会发生电子云相对于分子骨架的移动和分子骨架的变形，且会产生一个与电场方向反向的诱导偶极矩 μ_i ，这一效应称为分子的诱导极化。诱导极化的程度用极化强度 P 来度量，在线性光学的范畴内，极化强度 P 与光电场 E 的关系为：

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (1)$$

即极化强度与电场强度成简单的正比关系。而对于非线性光学过程，必须考虑光电场的高次幂对极化强度 P 的影响。极化强度 P 与入射光电场 E 的关系可采用下面的级数形式表示^[3]：

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2)$$

$$\text{或 } P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (3)$$

其中， α 和 $\chi^{(1)}$ 、 β 和 $\chi^{(2)}$ 、 γ 和 $\chi^{(3)}$ 分别是微观 (α 、 β 、 γ) 和宏观 ($\chi^{(n)}$) 的线性、二阶非线性和三阶非线性极化系数。在均匀的弱外电场中，分子的能量 E 对场强 F 进行泰勒级数展开：

$$E(F) = E_0 - \mu_i F_i - (1/2!) \alpha_{ij} F_i F_j + (1/3!) \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \dots \quad (4)$$

其中 μ_i 、 α_{ij} 和 β_{ijk} 分别是偶极矩，极化率和一阶超极化率张量的分量^[4-6]。其中偶极矩是一阶张量，含有三个分量。分子的总偶极矩定义为：

$$\mu_{tot} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (5)$$

极化率是二阶张量，含有六个分量。平均极化率定义为：

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3 \quad (6)$$

分子一阶超极化率是三阶张量，考虑克莱门对称后有十个独立的分量，平均一阶超极化率被定义为：

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (i, j = x, y, z) \quad (7)$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x + \beta_y + \beta_z} \quad (8)$$

β_{tot} 为二阶非线性光学极化率总的有效值，其反映介质对光场非线性响应的强弱，是光波场与介质相互作用结果的宏观表现，能够体现材料宏观二阶非线性光学性质的相对大小。基于分子构象，基团

振动, 电子云分布等对分子极化性质的重要影响, 因此通过对比分析分子基团不同组合模型的偶极矩, 极化率以及一阶超极化率, 能够对基团间作用有一定。Gaussian 软件计算出极化率与一阶超极化率单位是 a.u, 需将单位换算为 esu, α : 1 a.u=0.1482 $\times 10^{-24}$ esu, β : 1 a.u=8.6393 $\times 10^{-33}$ esu。

分子优化前后键长键角

表 S1 沥青样品的工业分析

Table S1 Proximate Analysis of pitch Samples

	键长/Å			键角/(°)	
	原结构	HF/6-311++g(d, p)		原结构	HF/6-311++g(d, p)
C14-C15	1.524 33	1.543 32	O30-P38-O33	116.080 73	121.475 67
C18-N25	1.332 15	1.315 44	O31-P38-O32	106.168 61	103.742 54
C18-N26	1.317 92	1.353 61	O36-C19-O37	125.297 43	123.733 64
C19-O36	1.271 18	1.316 86	O36-C19-C20	114.097 73	111.596 03
C19-O37	1.221 13	1.184 91	O37-C19-C20	120.604 80	124.669 30
P38-O30	1.498 27	1.479 03	O34-C14-O35	125.876 37	129.784 23
P38-O31	1.575 34	1.605 84	O35-C14-C15	120.176 82	116.819 66
P38-O32	1.570 74	1.603 73			
P38-O33	1.504 23	1.479 69			

参考文献

- 1 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16, Revision A. 03, Gaussian. Inc.: Wallingford CT, 2016.
- 2 Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(4), 722.
- 3 Du W F. Ab initio Study of the Organic Nonlinear Optical Material. Master's thesis, Wuhan University of Science and Technology, China, 2008 (in Chinese).
杜文凤. 有机非线性光学材料的从头算研究. 硕士学位论文, 武汉科技大学, 2008.
- 4 Shkir M, AlFaify S, Abbas H, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 2015, 147, 84.
- 5 Dammak H, Elleuch S, Feki H, et al. *Solid State Sciences*, 2016, 61, 1.
- 6 Kessentini Y, Ahmed A B, Al-Juaid S S, et al. *Optical Materials*, 2016, 53, 101.