

## 溶劑效應

我們之前談論過的計算都是針對單獨的化學分子或分子間形成之 **complex**，這適合用來模擬低濃度的氣態環境。然而，許多化學反應是在溶液中進行的，當溶質與溶劑間有明顯的作用力時，溶質分子的**能量**，**結構**，**激發態能階**，以及其他許多的性質都會受到明顯的影響。因此，為準確模擬分子在溶劑中的化學行為，我們需要以適合的方法將所謂的**溶劑效應 (solvent effects)** 考慮進去。巨觀 (**bulk**) 的溶劑效應並不容易以準確的理論來模擬，因為牽涉到的溶劑分子太多，分子動力學方法雖然可以模擬大量(約數千個)的溶劑分子，但所使用的 **force field** 並無法處理許多化學反應的過程以及光譜的性質。目前使用最廣的模擬巨觀溶劑效應的方法是所謂的 **Continuum Model**，也就是把溶劑分子看成是一種連續而沒有結構的介質，主要以介電係數 (**dielectric constant**) 來區別不同的溶劑。另一種常用的模擬溶劑效應的方法稱為 **microsolvation method**，也就是僅使用數個溶劑分子來探討主要的溶劑效應與趨勢，此種方法雖然並無法直接模擬巨觀的溶劑效應，但由於可以使用較高的量子理論方法，可以很精確的探討小的溶劑 **cluster** 對化學系統各種性質的影響，而所得到的結果可以讓我們對溶劑效應在分子層面的行為有更深入的了解。

### (a) Microsolvation

微水合(或微溶合) 是將幾個溶劑分子直接附著在溶質分子上，並直接以氣態的量化計算來探討分子性質的變化或對化學反應的影響。比如說以此方法計算  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  離子隨著  $n$  值增加的水合能以及結構的變化，氫鍵的排列等；或者可研究比較  $\text{CH}_3\text{F} + \text{F}^-(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})$  微水合與純粹氣態  $\text{S}_{\text{N}}2$  反應能量障礙的差異。無微水合 TS 結構可由下列 **input files** 計算得到：

```
%mem=100MW
%NProcShared=4
%chk=CH3F+F-_ts
#MP2/aug-cc-pVDZ SCF=InCore OPT(TS,CalcFC,Noeigentest) FREQ
TS of F- + CH3F
```

```

-1 1
F
C 1 R1
H 2 R2 1 A1
H 2 R2 1 A1 3 120.
H 2 R2 1 A1 3 -120.
X 2 1.0 1 90. 3 0.
F 2 R3 6 90. 1 180.

R1=2.1
R2=1.0916
R3=2.1
A1=90.

```

而微水合 TS 結構可由下列 input files 計算得到：

```

%mem=100MW
%NprocShared=4
%chk=CH3F+F-_h2o_ts
#MP2/aug-cc-pVDZ OPT(TS,CalcFC) FREQ

TS of F-(H2O) + CH3F

-1 1
F,0,1.7945766416,-0.7850686186,0.0160195641
C,0,0.0944192186,-1.1853948563,0.0065383498
H,0,-0.1157607456,-0.6536548289,0.9259753804
H,0,-0.0925006691,-0.7081901376,-0.9472088741
H,0,0.2730875112,-2.2519490524,0.0398018574
F,0,-1.7836720794,-1.6254666675,-0.0039945266
O,0,1.776734364,1.8578961728,-0.0620420218
H,0,1.8511262952,0.8673186283,-0.031947655
H,0,0.8213954635,1.9927513601,-0.0783140742

```

從微水合的計算可以研究出水合效應對反應能量障礙，TS 及溶劑分子結構及振動頻率最重要的影響，請特別注意 F-(H<sub>2</sub>O) 中水分子的結構與振動頻率的改變。

## (B) Continuum Model

連續介質模型是將溶劑看成一個無結構均相連續的介質，不同溶劑的差別在於介電常數  $\epsilon$  的不同。Continuum model 的重點在於溶質分子的電荷分布極化了溶劑分子，此極化作用產生了一個電場稱為 Reaction Field，此電場與溶質分

子的電荷分布作用進一步降低了溶質分子的能量，此稱為溶合效應的靜電貢獻 (electrostatic contribution) 通常也是最重要的貢獻。簡單的來講，此靜電貢獻就是 Reaction Field 與溶質分子的偶極距 (dipole moment) 的交互作用所產生：

$$\hat{V}_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_R \quad (1)$$

但嚴格來說此貢獻是溶質分子在一個符合分子形狀的 cavity 內的電荷分布與被極化的溶劑所產生的位能場的交互作用：

$$\hat{V}_{\text{int}} = -\int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

而位能場  $\phi$  與 電荷分布  $\rho$  要滿足 Poisson Equation:

$$\nabla \epsilon(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

但由於要產生 reaction field 需要花費能量，其大小幾乎剛好等於上述交互作用的一半但符號相反，所以在溶劑效應的計算中，靜電貢獻的 operator 為：

$$\hat{H}_{\text{sol,ES}} = \frac{1}{2} \hat{V}_{\text{int}} \quad (4)$$

因此，在量化計算中要解的薛丁格方程式變成:

$$\left( \hat{H} + \frac{1}{2} \hat{V}_{\text{int}} \right) \Psi = E\Psi \quad (5)$$

其中  $\hat{H}$  是溶質分子氣態的 Hamiltonian。類似於 Hartree Fock 理論， $V$  的定義 (電荷分布) 需要波函數的近似解，因此方程式 (5) 也需要同時在 SCF 的過程中反覆求解，我們通常稱 Continuum Solvation Model 中的 SCF 計算為 SCRF，其中 R 代表 Reaction Field，各種不同的 solvation model (Onsager, PCM, IPCM, SCIPCM, SMD) 的差異主要都在於 cavity 形狀與大小的定義以及 Poisson Equation 的簡化與求解。SCRF 目前在 Gaussian 09 中可搭配 DFT, HF, MP2, MP4, CCSD, QCISD 等理論方法使用，並解可以搭配 CIS, TD-DFT 方法做激發態的溶劑效應計算。除了上述的靜電貢獻外，溶劑效應還包括與溶劑系統有關的 cavitation, dispersion, repulsion 等貢獻，許多 solvation model 也會以經驗法則自動計算這些能量貢獻，但至於說考慮了這些貢獻是否一定增加了計算的準確度，這目前似乎還是個見仁見智的問題。以下列出使用 MP2 方法計算在水溶液下  $\text{CH}_3\text{F} + \text{F}^-(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{F}^-(\text{H}_2\text{O})$  反應之氣態 TS 結構的單點能量 input file:

```
%mem=100MW
%NprocShared=4
%chk=CH3F+F-_h2o_ts
#MP2/aug-cc-pVDZ Geom=Check SCRF(PCM,Solvent=Water)
```

TS of F- (H2O) + CH3F

-1 1

當然，使用 continuum model 配合 MP2, DFT 等理論時，我們也可以在溶液中直接做結構最佳化，但計算量會明顯的較氣態計算為高。在上例中，我們將微水合與連續介質模型結合，如此可以同時考慮到溶劑分子與溶質分子的直接作用力以及巨觀的溶劑效應。此外，continuum model 的計算也可配合電子激發態的計算去更準確的模擬溶液中所測得的 UV-VIS 光譜。

另外很重要的一點是關於標準狀態的指定，由於 continuum model 通常是直接計算 solvation free energy  $\Delta G_{sol}^{\circ}$ ，可以看成是下列反應在標準狀態下的自由能變化



假設上述反應的平衡常數是  $K$

$$K = \frac{[A]_{sol}}{[A]_g} = e^{-\Delta G_{sol}^{\circ} / RT} \quad (7)$$

或

$$\Delta G_{sol}^{\circ} = -RT \ln K \quad (8)$$

通常氣態時的標準狀態是 1 atm，所以 (6) 式中以及通常計算出之  $\Delta G_{sol}^{\circ}$  是指氣態及溶液中溶質分子的濃度都是 1 atm (298.15 K 下，0.041 M) 的狀態，而實驗上可由 (7), (8) 式得到 solvation free energy。如果要計算從氣態 1 atm 轉變成溶液中 1 M 濃度的自由能變化，則要加上額外一項濃度變化的貢獻  $\Delta G_{conc}$ ，在理想液體的假設下等於

$$\Delta G_{conc} = RT \ln \frac{1}{0.041} = 1.89 \text{ kcal/mol} \quad (9)$$

© 2014 胡維平

國立中正大學化學暨生物化學系