

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605264

www.whxb.pku.edu.cn

## BIC和HA体系的氢键驱动的HOPG表面手性自组装分子动力学模拟

王云赫<sup>1</sup> 秦圆<sup>1</sup> 姚曼<sup>1\*</sup> 王旭东<sup>1</sup> 李淑颖<sup>2</sup> 王栋<sup>2</sup> 陈婷<sup>2</sup>(<sup>1</sup>大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116024; <sup>2</sup>中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**摘要:** 5-(苄氧基)-间苯二甲酸衍生物(BIC)与庚醇(HA)分子在高定向热解石墨(HOPG)表面吸附, 通过氢键等弱相互作用会形成具有手性特征的二维网络结构。对该过程进行分子动力学模拟, 通过几何结构、能量、氢键数目、氢键键长、氢键键角等特征性参数的定量分析, 并与实验结果比照, 进行氢键与手性自组装结构的形成趋势和稳定性的相关性研究。

**关键词:** 手性; 自组装; 分子动力学; 氢键

中图分类号: O641.3

## Molecular Dynamics Simulation of a Chiral Self-Assembled Structure of a BIC and HA System on a HOPG Surface Driven by Hydrogen Bonds

WANG Yun-He<sup>1</sup> QIN Yuan<sup>1</sup> YAO Man<sup>1,\*</sup> WANG Xu-Dong<sup>1</sup>LI Shu-Ying<sup>2</sup> WANG Dong<sup>2</sup> CHEN Ting<sup>2</sup>(<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China;<sup>2</sup>Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

**Abstract:** 5-(Benzyloxy)-isophthalic acid (BIC) derivatives and heptanol (HA) molecules adsorb on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface. The surface forms a 2D network structure through weak hydrogen bond interactions. We used molecular dynamics to simulate this adsorption process and perform quantitative analysis of the characteristic parameters, such as the structure geometry, amount of energy, and the number, length and angle of the hydrogen bonds. We compared these results with the experimental result and performed correlational research on the forming tendency and stability between the hydrogen bonds and the chiral self-assembled structure.

**Key Words:** Chiral; Self-assembly; Molecular dynamics; Hydrogen bond

### 1 引言

所谓自组装, 是有两个或两个以上分子(或建筑模块)借助于非共价(或共价)相互作用, 体系不受外界干扰, 在热力学平衡下, 自发地聚集(或缔合)成高度有序结构的分子聚集体<sup>1</sup>。目前, 分子自组装, 尤其是表面分子手性自组装结构作为一种材料构筑技术, 可实现分子尺度上对分子排列的控制, 并广泛应用于物理、生物、催化化学以及纳米材料等领域, 其潜在的应用价值吸引了科学

家越来越多的关注<sup>2-5</sup>。

在自组装的过程中, 组装单元在一定作用力的引导下, 彼此间通过识别、结合、结构修复等, 最终形成稳定的、具有特定结构和功能的组装体系<sup>6</sup>。这些作用力多为分子间的弱相互作用, 是分子组装的起因或驱动力<sup>7</sup>。研究表明, 氢键等弱相互作用往往不是独立存在的, 而是在一定条件下通过彼此间的加和协同, 形成一种相对稳定的、具有一定方向性和选择性的作用力集合, 从

Received: April 18, 2016; Revised: May 25, 2016; Published online: May 26, 2016.

\*Corresponding author. Email: yaoman@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-84707347

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

而成为决定超分子形成、分子识别和超分子自组装的重要因素<sup>89</sup>。因此,研究分子表面手性自组装过程中的氢键等弱相互作用,对于揭示表面手性结构的形成、放大以及传递等机理具有重要价值。

表面分子手性自组装的研究方法通常分为实验方法和理论方法,实验方法包括显微学成像技术、电化学技术和谱学技术等;理论方法则包括第一性原理、分子力学和分子动力学等<sup>10-14</sup>。目前,在实验领域,通过扫描隧道显微镜(STM)观察组装结构,获取体系信息,进而进行研究的方法得到广泛应用,取得了一定成果。但是STM技术无法从分子、原子尺度给出自组装过程中分子间各官能团间的相互作用机制,无法深入解释手性结构的形成、放大以及传递等机理。采用理论计算的方法,不仅可以从分子、原子尺度上解释STM图像难以解释的问题,而且可以从构型、吸附等能量的角度理解各种表面手性结构的形成机理,从而部分弥补STM技术在表面分子自组装形成手性结构研究上的不足<sup>15-18</sup>,甚至可以科学地预测实验尚未得到的结论,指导实验的研究和验证。

中国科学院化学研究所王栋等使用STM技术(PicoSTM, Agilent, U.S.)研究发现,BIC分子与HA(99%, sigma-aldrich)的多种同分异构体在HOPG表面共沉积后形成具有顺时针(CW)或逆时针(CCW)特征的二维手性网格结构,如图1a中箭

头区域以及b、c两示意图表示的顺、逆时针指向的特征结构。实验观测到,不具有手性特征的正庚醇(HA)溶剂同BIC分子吸附于HOPG表面可以形成具有顺时针(HA/CW)或逆时针(HA/CCW)特征的二维手性网格自组装结构;*R*型手性庚醇(*R*-HA)溶剂同BIC分子吸附于HOPG表面只能形成顺时针(*R*-HA/CW)特征的二维手性网格结构,而不能形成逆时针(*R*-HA/CCW)特征的结构;相反的,*S*型手性庚醇(*S*-HA,为*R*-HA对映异构体)同BIC分子只能形成逆时针(*S*-HA/CCW)特征的二维手性网格结构,而不能形成顺时针(*S*-HA/CW)特征的结构。推测导致BIC与HA及其同分异构体出现CW与CCW网格结构的原因可能与分子间氢键的弱相互作用相关。因此,本文通过分子力学(MM)和分子动力学(MD)方法,对BIC分子与HA、*R*-HA、*S*-HA三种同分异构的庚醇溶剂在HOPG表面形成二维手性自组装过程进行优化和模拟,从分子、原子尺度定量理解氢键在形成和稳定自组装结构方面的作用机制,分析几何结构变形、氢键断裂、溶剂分子扭曲等细节问题。与STM实验结果相互印证的同时,也为定量判定氢键驱动的自组装结构的稳定性提供更深层的理论理解,对在HOPG表面以氢键驱动的自组装体系的相关研究具有一定的借鉴意义。

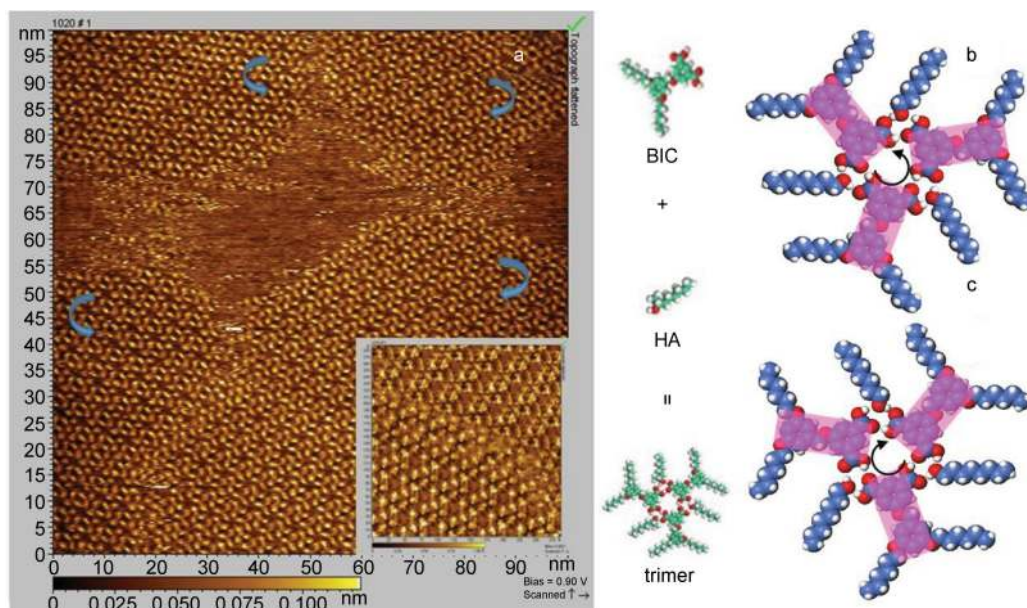


图1 BIC与HA分子吸附于HOPG表面的STM图像(a)和逆时针(b)、顺时针(a)特征三聚体的示意图

Fig.1 Scanning tunneling microscopy (STM) images of BIC trimers with HA co-absorbers (a) and the schematic diagram of CCW (b)/CW (c)/trimer

CW: clockwise; CCW: counterclockwise

## 2 模型与计算方法

为了模拟HOPG表面二维手性自组装的过程,根据实验所得STM图像(图1)推测组装体系的分子构成,主要由BIC分子与HA的三种同分异构体通过氢键等弱相互作用形成二维网格结构。图2(a-d)分别表示了BIC和三种庚醇分子的分子结构, BIC分子一端的羧基(-COOH)上的H原子和电负性强的O原子同临近的BIC分子上羧基的H、O原子,以及庚醇分子上羟基(-OH)的H、O原子形成氢键,理想情况下这些氢键会形成氢键环,紧密连接相邻的BIC和HA分子,形成一个三聚体(如图1所示)。这种三聚体即为二维手性网格结构的基本单元,可见氢键的形成对于结构形成和稳定的重要性。根据实验结果推测,氢键等弱相互作用在BIC分子与HA的多种同分异构体在HOPG

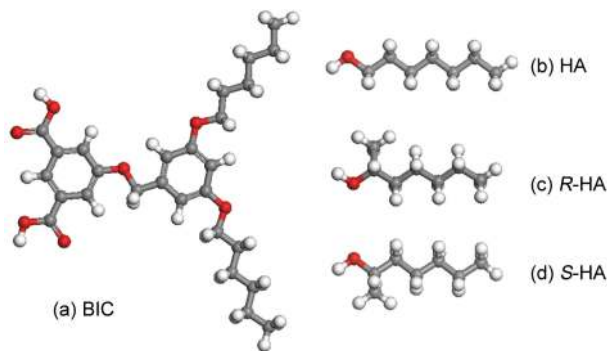


图2 BIC分子(a)与正庚醇(b)、R型手性庚醇(c)和S型手性庚醇分子(d)的结构示意图

Fig.2 Chemical structures of BIC (a) and HA (b) /R-HA (c)/S-HA (d) molecules

HA: heptanol; R-HA: chiral heptanol of type R;  
S-HA: chiral heptanol of type S

表面吸附形成具有顺时针或者逆时针特征的二维手性网格结构过程中起到关键作用<sup>19</sup>。

在保证模拟计算可行的前提下,为最大可能使模拟条件接近实验条件,计算模型的构建上选用六个三聚体形成的“六元环”吸附于双层HOPG表面的组装体系。分别建立BIC分子与HA、R-HA和S-HA构成的CW/CCW网格结构,记为HA/CW, HA/CCW, R-HA/CW, R-HA/CCW, 和S-HA/CW, S-HA/CCW。图3给出了R-HA/CW和R-HA/CCW的计算模型,为方便观察,图中略去双层HOPG衬底。模拟过程中,首先通过分子力学方法对以上体系进行结构优化,设置优化后的构型为初始结构,进而运用分子动力学方法模拟计算体系自组装结构演化过程,进而对体系达到能量稳定后的系列结果进行能量和氢键相关数据分析,并与实验结果比照,得出结论。

计算主要采用分子力学和分子动力学方法,对HA/CW, HA/CCW, R-HA/CW, R-HA/CCW, 和S-HA/CW, S-HA/CCW六个自组装体系进行优化和模拟。两种方法的计算分别采用6.21版本的Tinker<sup>20</sup>中的minimize和dynamic模块,力场选择第二代分子力场中能够准确描述固态或液态的小型有机分子系统相关势函数的MMFF94力场,收敛准则RMS为0.01,分子动力学模拟步数为100000步,时间步长为1.0 fs,采用正则系综(Canonical ensemble, NVT),温度设定为室温(298 K,实验温度)。模拟后通过Tinker软件中的analyze模块,以及Material Studio 4.3软件中的forcite模块对体系的能量参数,以及氢键的数目、键长、键角等参数进行提取和分析。

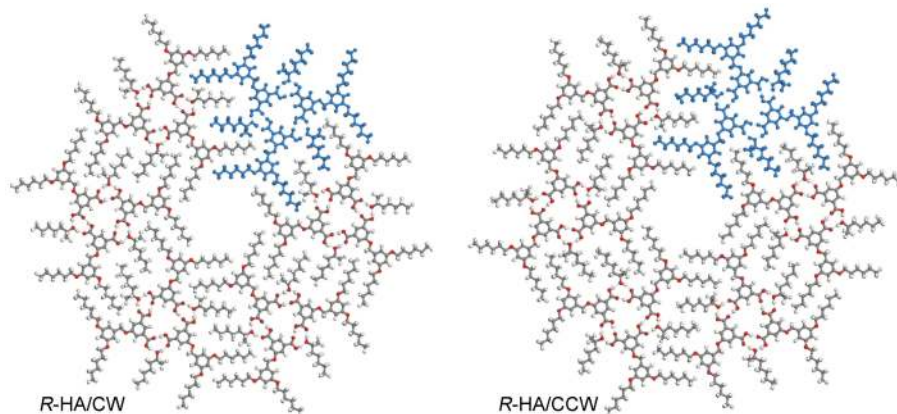


图3 R-HA/CW和R-HA/CCW的计算结构模型

Fig.3 Structural model of CW and CCW networks with R-HA  
Top right corner labeled trimer unit.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 三种同分异构的庚醇溶剂与 BIC 分子自组装体系的分子动力学模拟计算

实验中, 具有不同手性特征的三种庚醇同分异构溶剂 HA、*R*-HA、*S*-HA 与 BIC 分子可以通过在 HOPG 表面的自组装形成具有手性的顺时针或逆时针特征的二维网格结构, 为验证实验结果, 并进一步分析自组装过程中氢键同结构稳定性之间的相关性, 对建立的 BIC 分子与三种庚醇同分异构分子的六种组装体系 HA/CW, HA/CCW, *R*-HA/CW, *R*-HA/CCW 和 *S*-HA/CW, *S*-HA/CCW 进行了分子动力学模拟计算, 当运行至 40 ps 时, 体系的总能量趋于稳定, 继续运行至 100 ps, 观测体系能量趋于稳定后, 动力学过程中自组装结构的变化, 并通过能量推测结构的稳定性关系。表 1 给出了六种构型达到分子动力学稳态后的总能量值和对应的差值, 比较可知 HA/CW, HA/CCW 两种组装模型的总能量相近, *R*-HA/CW 组装模型的总

能量低于 *R*-HA/CCW 组装模型, *S*-HA/CCW 组装模型的总能量明显低于 *S*-HA/CW 模型, 六种构型中以 *R* 型手性庚醇为溶剂的顺时针组装模型, 即 *R*-HA/CW 模型的总能量最低。

图 4(a) 为 HA/CW 和 HA/CCW 两种体系分子动力学计算能量趋于稳定后几个瞬态的自组装结构图(60、70、80、90、100 ps), 为方便观察, 图中隐去了 HOPG 衬底。由图 4(a) 可见, 非手性的 HA 分子可以同 BIC 分子相互作用形成 CW 和 CCW 两种二维手性网格结构, 除外围 BIC 分子上的碳链因缺少分子间相互作用而产生小幅位移外, 结构得到了很好的保持, 具有良好的稳定性。图 4(b, c) 分别为 100 ps 时 HA/CW 和 HA/CCW 结构的侧视图, 这里需要说明的是为降低 HOPG 衬底变形对体系能量的影响而又保证接近实验条件的考虑, 计算中采取了仅固定底层石墨的方式, 由图可见 BIC/HA 分子体系和未固定的上层石墨存在小幅纵向位移, 测得位移不超过  $\pm 0.1823$  nm, 为合理范围。

对于 *R* 型手性溶剂两种组装模型 *R*-HA/CW 和 *R*-HA/CCW 的分子动力学计算, 当体系能量趋于稳定(40 ps)后, 动力学过程中 *R*-HA/CW 自组装结构宏观变化较小, 主体的手性结构得到了很好的保持, 能够形成稳定的二维手性网格结构。相反, 如图 5(a) 所示, *R*-HA/CCW 结构自 70 ps 以后开始, 三聚体单元相互背离, 局部变形明显, 逐

表 1 六种构型达到分子动力学稳态后的总能量值( $E$ )  
Table 1 Total energies ( $E$ ) from MD simulations of the BIC hexagonal units binding with different co-absorbers

Structure	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	HA	<i>R</i> -HA	<i>S</i> -HA
CW	$92333 \pm 180$	$92219 \pm 96$	$93349 \pm 192$
CCW	$92340 \pm 163$	$92420 \pm 79$	$92604 \pm 146$
$\Delta(\text{CW-CCW})$	$-8 \pm 17$	$-201 \pm 19$	$745 \pm 46$

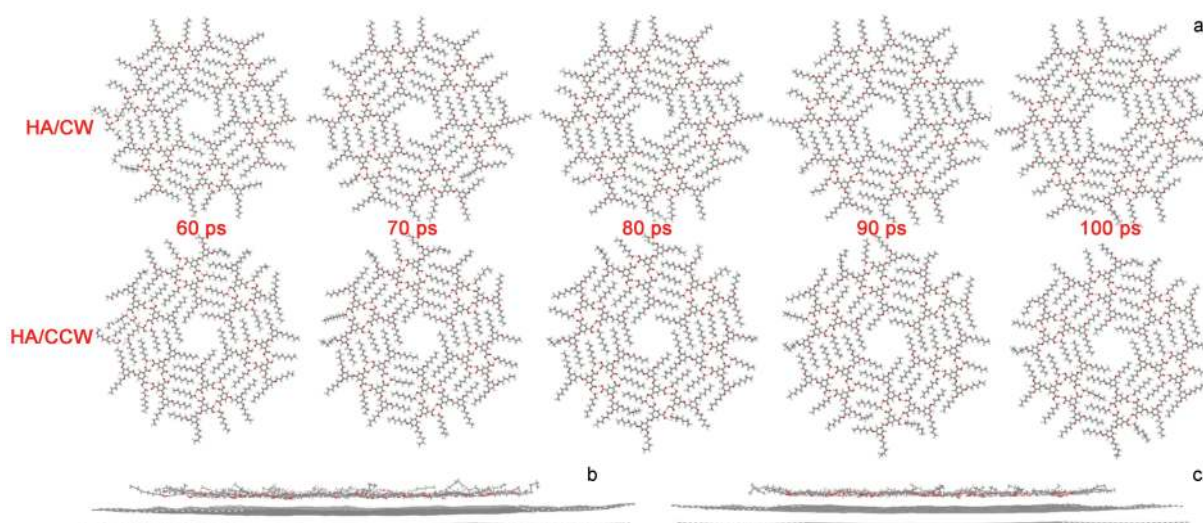


图 4 HA/CW 和 HA/CCW 体系 MD 能量稳定后几个时刻的结构图和 100 ps 时两种结构的侧视图  
Fig.4 Snapshots of morphologies of HA/CW and HA/CCW at different times with molecular dynamics energy equilibrium and a side view for two structures at 100 ps

(a) snapshots of morphologies of HA/CW and HA/CCW at different time with molecular dynamics energy equilibrium;  
(b) a side view for HA/CW at 100 ps; (c) a side view for HA/CCW at 100 ps.

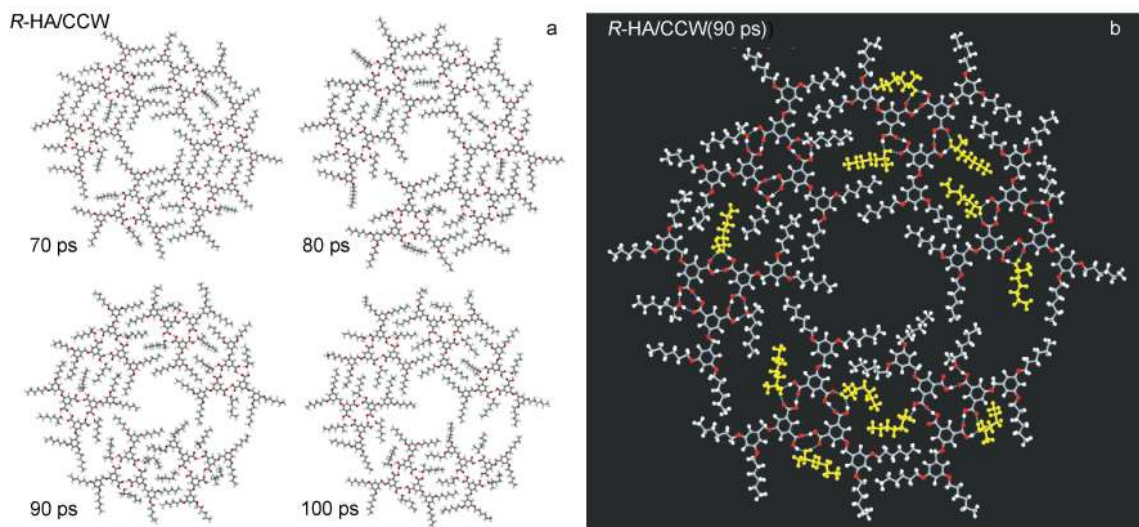


图5 *R*-HA/CCW体系MD计算能量稳定后几个时刻的结构图

Fig.5 Snapshots of morphologies of *R*-HA/CCW at different time with molecular dynamics energy equilibrium  
Highlight labeled deformed *R*-HA.

渐失去六元环的稳定结构,且体系内的*R*-HA溶剂出现了大面积的扭转变形,图5(b)中高亮标记的即为扭转变形后的*R*-HA溶剂分子。此外,两种构型BIC/*R*-HA分子体系和未固定的上层石墨同样存在合理范围内的小幅纵向位移。

对庚醇溶剂的另一种手性同分异构体——*S*-HA与BIC分子在HOPG表面形成的*S*-HA/CW和逆时针*S*-HA/CCW自组装体系进行了分子动力学模拟计算,相关参数设定与之前两种溶剂相同。同样的当计算至40 ps左右时,两种结构的总能量都逐渐趋于稳定。体系能量稳定后,动力学过程中*S*-HA/CW自组装结构宏观规则性变弱,且大部分*S*-HA溶剂发生扭转、弯曲等变形,并出现较为明

显的位移。图6为*S*-HA/CW和*S*-HA/CCW结构分子动力学计算能量稳定后(100 ps)构型的对比图,可见*S*-HA/CW结构中*S*-HA分子扭转,弯曲变性明显。相对的,*S*-HA/CCW结构除外围BIC分子部分碳链发生变形以外,体系主体保持了较好的稳定性,且*S*-HA溶剂未出现扭转等变形现象,六元环结构规则、稳定。

总结以上分子动力学计算结果,从构型变化和能量两方面分析,BIC分子同非手性的HA分子通过自组装可以在HOPG表面形成稳定的HA/CW和HA/CCW二维手性网格结构;同*R*-HA分子可以通过自组装形成稳定的*R*-HA/CW二维手性网格结构,却不能形成稳定的*R*-HA/CCW手性网格结

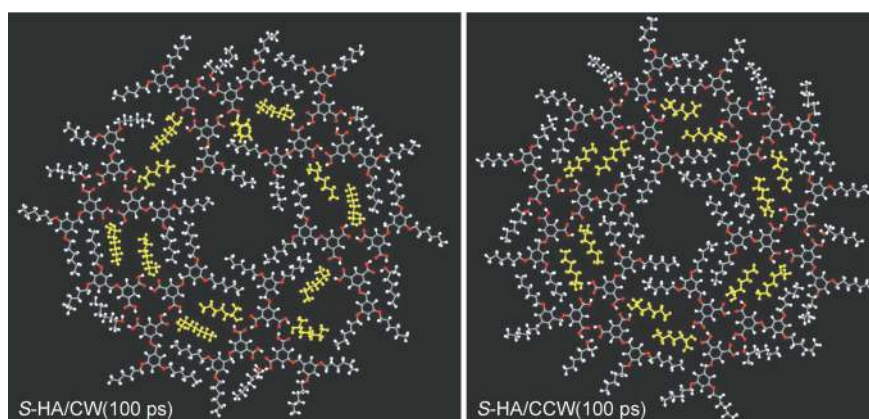


图6 *S*-HA/CW和*S*-HA/CCW结构MD计算能量稳定后(100 ps)构型的对比图

Fig.6 Snapshots of morphologies of *S*-HA/CW and *S*-HA/CCW at 100 ps with molecular dynamics energy equilibrium for comparison

Highlight labeled deformed or undeformed *S*-HA.

构；同 *S*-HA 分子可以通过自组装形成稳定的 *S*-HA/CCW 二维手性网格结构，却不能形成稳定的 *S*-HA/CW 手性网格结构。以上 MD 模拟计算结果与 STM 实验结果相符。

### 3.2 氢键数目及键长的分析

理想情况下，在稳定后的体系中，每一个“六元环”的顶点(即 BIC/HA 分子三聚体)都会有 3 个通过氢键链接构成的氢键环，每个氢键环上有 3 个氢键，整个体系有 54 个氢键，这些氢键对结构的形成和稳定起到了至关重要的作用<sup>21</sup>。图 7(a) 为 80 ps 时 HA/CW 体系的结构图，用红色圆圈标出了“六元环”顶点(三聚体)的氢键环分布位置，(b) 为其中一个三聚体的局部放大图，图中虚线即为氢键，由图 7 可见分子动力学计算过程中，当 HA/CW 体系能量趋于稳态后，BIC 和 HA 分子间形成的氢键得到了很好的保持。

为进一步对氢键进行定量分析，表 2、表 3 分别给出了 6 个时刻 6 种体系的氢键数目和平均氢键键长。然而，统计中发现氢键键长分布范围较大，小到 0.1358 nm，大到 0.2492 nm，简单的对每个体系在动力学稳态后 6 个时刻的所有氢键键长做

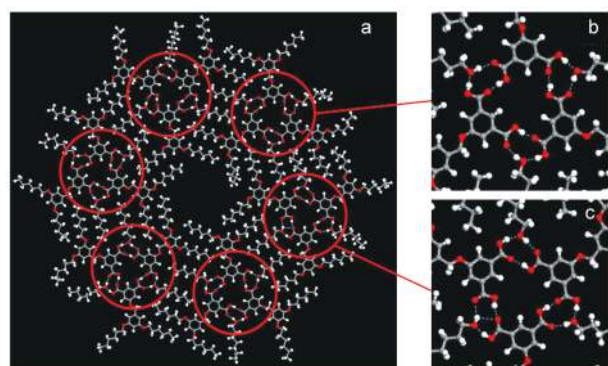


图 7 HA/CW 体系在 80 ps 的 MD 模拟的结构图

Fig.7 Snapshots of MD simulation of HA/CW at 80 ps  
Dotted line labeled hydrogen bonds. color online

表 2 六种体系不同时刻的氢键数目(*N*)

Table 2 Number of hydrogen bonds (*N*) at different MD simulation time

Structure	<i>N</i>					
	50 ps	60 ps	70 ps	80 ps	90 ps	100 ps
HA/CW	55	55	54	55	54	54
HA/CCW	54	54	54	54	56	55
<i>R</i> -HA/CW	54	54	54	54	54	54
<i>R</i> -HA/CCW	53	53	54	53	52	53
<i>S</i> -HA/CW	55	53	54	52	52	52
<i>S</i> -HA/CCW	54	54	55	54	54	53

表 3 六种体系不同时刻氢键的平均键长(*l*)

Table 3 Average bond length of hydrogen bonds (*l*) at different MD simulation time

Structure	<i>l</i> /nm					
	50 ps	60 ps	70 ps	80 ps	90 ps	100 ps
HA/CW	0.1730	0.1731	0.1694	0.1712	0.1731	0.1725
HA/CCW	0.1709	0.1704	0.1726	0.1726	0.1765	0.1742
<i>R</i> -HA/CW	0.1756	0.1732	0.1767	0.1726	0.1735	0.1673
<i>R</i> -HA/CCW	0.1780	0.1782	0.1756	0.1776	0.1731	0.1748
<i>S</i> -HA/CW	0.1742	0.1756	0.1773	0.1716	0.1753	0.1735
<i>S</i> -HA/CCW	0.1739	0.1739	0.1798	0.1717	0.1693	0.1713

平均计算难以科学反映问题。为提高键长统计的合理性，分别对 6 个体系在 50、60、70、80、90、100 ps 时氢键上的氢、氧原子进行了径向分布函数(RDF)分析。下面以 *R*-HA/CW, *R*-HA/CCW 两种构型在 100 ps 时氢键上氢、氧原子的 RDF 图为例，说明氢键键长的区间性分布。如图 8 所示，RDF 图中在 0.1000 nm 左右的第一个峰值最为突出，由 *r* 值推断该峰值应表示氢氧化合键(O—H)，不予考虑；自 0.1300 nm 以后连续出现峰值，并呈区间分布，结合氢键键长的计算结果，图中标注的 0.1300–0.2500 nm 之间的区域应为氢键所在区间。根据峰值的分布情况，大致可以进一步划分为 0.1300–0.1750 nm、0.1750–0.2200 nm、0.2200–0.2500 nm 三个区间，其中 0.1300–0.1750 nm 区间内峰值较高、密度最大，应为氢键分布最为集中的合理区间。

进而，结合 RDF 对氢键键长分布合理区间的分析结果，统计了 6 个时刻(50、60、70、80、90、100 ps)上 HA/CW、HA/CCW、*R*-HA/CW、*R*-HA/CCW 和 *S*-HA/CW, *S*-HA/CCW 六种构型的平

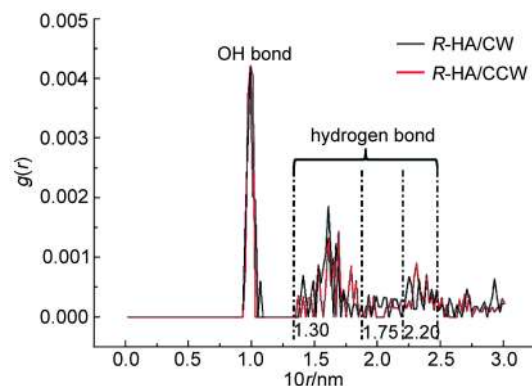


图 8 100 ps 时 *R*-HA/CW 和 *R*-HA/CCW 结构中氢键上氢、氧原子的径向分布函数

Fig.8 Radial distribution functions between O and H atoms in *R*-HA/CW and *R*-HA/CCW at 100 ps

表4 六种体系的平均氢键数目, 键长在0.1300–0.1750 nm区间上的氢键分布权重以及该区间上的氢键平均键长  
Table 4 Average number of hydrogen bonds, distribution ratio and average length of hydrogen bonds between 0.1300–0.1750 nm of six kinds of system

Structure	<i>N</i>	Distribution ratio of hydrogen bonds/%	<i>l</i> /nm	$\Delta$ / <i>nm</i> <sup>a</sup>
HA/CW	54.50	92.05	0.1682	-0.0001
HA/CCW	54.50	90.21	0.1683	
<i>R</i> -HA/CW	54.50	86.92	0.1670	-0.0009
<i>R</i> -HA/CCW	53.00	83.33	0.1679	
<i>S</i> -HA/CW	53.00	86.79	0.1687	0.0011
<i>S</i> -HA/CCW	54.00	87.96	0.1676	

<sup>a</sup>difference for the same solvent  $\Delta$ (CW-CCW)

均氢键数目, 键长在0.1300–0.1750 nm区间上的氢键分布权重以及该区间上的氢键平均键长, 如表4所示。由表4可知, 六种体系氢键键长在0.1300–0.1750 nm区间上的分布权重都在83.00%以上, 尤其是以HA为溶剂的两种体系权重达到90.00%以上, 氢键键长权重的统计结果印证了RDF分析结论, 可见0.1300–0.1750 nm即为氢键键长分布的合理区间。进一步对比分析同种溶剂, 不同顺、逆时针构型体系6个时刻的平均氢键数目和在0.1300–0.1750 nm区间上氢键的平均键长, 可知HA/CW和HA/CCW两种体系中氢键键长的平均值分别为0.1682和0.1683 nm, 数值相近; 两种体系平均氢键数目均大于54.00个, 说明部分时刻有新的氢键形成, 如图7(c)所示, 这些新形成的氢键也被视为有利于结构的稳定。对于*R*-HA/CW和*R*-HA/CCW体系, 在0.1300–0.1750 nm区间上氢键键长的平均值分别为0.1670和0.1679 nm, 顺时针体系氢键键长相对较短, 而且*R*-HA/CW体系平均氢键数目为54.50, 同样说明有新的利于结构稳定的氢键形成, 而*R*-HA/CCW体系平均氢键数目小于54.00个, 说明在分子动力学计算过程中存在个别氢键断裂的情况, 该现象不利于结构保持稳定。对于*S*-HA/CW和*S*-HA/CCW体系, *S*-HA/CCW体系在0.1300–0.1750 nm键长区间上, 平均氢键长要小于*S*-HA/CW体系, 平均氢键数目也大于*S*-HA/CW体系, 且*S*-HA/CW体系存在因部分氢键断裂而导致平均氢键数目减少的情况, 可见*S*-HA/CW体系结构的稳定性不如*S*-HA/CCW体系。

综合氢键数目和键长的分析, 能够得到稳定二维手性网格结构的体系具有氢键数目稳定或偏

多, 氢键键长较短的一致特征, 可见氢键数目和键长相关参数同结构的稳定性具有一定的相关性。也就是说, 在BIC分子与庚醇溶剂吸附于HOPG表面的自组装体系中, 氢键的数目和键长可以作为表征体系结构稳定性的重要参考, 氢键相关参数同体系结构的稳定性之间具有氢键数目越多, 氢键键长越短, 相应的体系稳定性就越好的相关性趋势。

### 3.3 氢键键角的角分布分析

为进一步分析氢键相关参数同结构稳定性之间的关系, 又对HA/CW, HA/CCW, *R*-HA/CW, *R*-HA/CCW, 和*S*-HA/CW, *S*-HA/CCW六种体系达到分子动力学稳态后的结构中的氢键键角进行了测量。理想情况下, 氢键的方向性要求其键角接近180°, 即直线型氢键。然而, 由于空间阻碍或其他作用力的竞争, 氢键往往柔软弯曲, 键角很难达到180°, 但是氢键键角越接近180°表明该氢键越稳定, 反之则不够稳定, 容易断裂<sup>22</sup>。

为对比HA/CW与HA/CCW, *R*-HA/CW与*R*-HA/CCW, 以及*S*-HA/CW与*S*-HA/CCW六种体系, 相对CW和CCW构型氢键键角的分布情况, 利用键角的测量数据, 进一步分析了100 ps时六种构型的氢键键角的角分布函数(angle distribution function, ADF)。ADF分析结果表明HA/CW与HA/CCW体系氢键键角主要集中分布于在160°至180°之间, 且该区间内键角分布峰值相似; *R*-HA/CW与*R*-HA/CCW体系在160°至180°之间, *R*-HA/CW的峰值密度明显高于*R*-HA/CCW, 且角度小于150°的范围内*R*-HA/CCW峰值分布较多; *S*-HA/CW与*S*-HA/CCW体系的氢键键角同样主要集中分布于160°至180°之间, 但*S*-HA/CCW峰值的分布明显高于*S*-HA/CW峰值, 且更为接近180°, 如图9所示。图10进一步给出了HA/CW与HA/CCW, *R*-HA/CW与*R*-HA/CCW, 以及*S*-HA/CW与*S*-HA/CCW六种体系在100 ps时氢键键角在160°至180°区间上的分布权重, 由图可以直观看出HA/CW与HA/CCW体系在该区间上氢键键角分布权重相等, 均为75.93%; *R*-HA/CW体系权重为87.04%, 高于*R*-HA/CCW体系, 也高于其他四种体系; *S*-HA/CW体系的氢键键角在该区间的权重仅为51.85%, 明显低于同种溶剂的*S*-HA/CCW体系, 也低于其他四种体系。

综合以上分析, 氢键键角的分布也同自组装

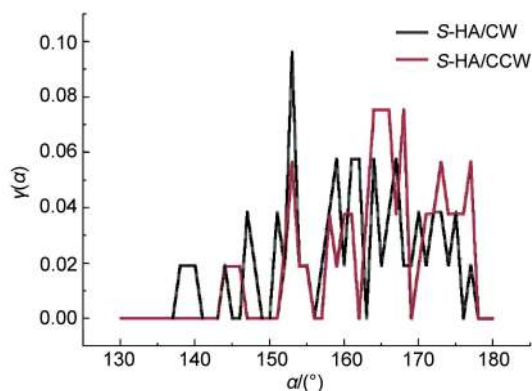


图9 100 ps时S-HA/CW和S-HA/CCW两种构型的氢键键角的角分布函数( $\gamma(\alpha)$ )

Fig.9 Bond angle distribution of hydrogen bonds ( $\gamma(\alpha)$ ) in S-HA/CW and S-HA/CCW at 100 ps

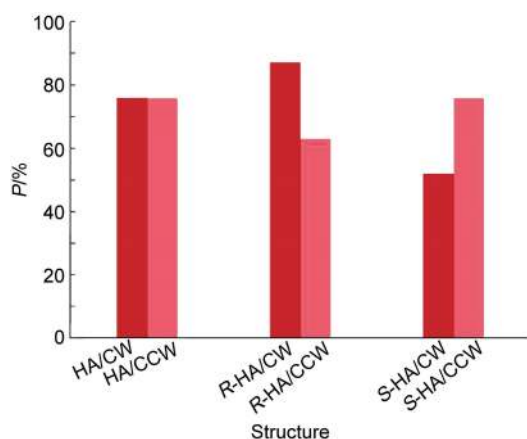


图10 六种体系在100 ps时氢键键角在160°至180°区间上的分布权重( $P$ )

Fig.10 Distribution of hydrogen bond angles ( $P$ ) at 100 ps in the range of 160° to 180°

结构的稳定性存在一定的相关性,也就是氢键键角的分布越接近180°,即结构中氢键越接近于直线型氢键,相应的自组装结构越稳定。有关氢键键角分布得到的结论,与对氢键数目和键长分析的结论具有一致性,都指向氢键的相关参数同BIC/HA自组装体系的稳定性具有一定相关性的结论。

#### 4 结论

利用分子动力学方法,从分子、原子尺度,定量理解氢键在形成和稳定自组装结构方面的作用机制。研究了以庚醇的三种同分异构体HA, R-HA, S-HA作为溶剂与BIC分子在HOPG表面的自组装体系HA/CW, HA/CCW, R-HA/CW, R-HA/CCW和S-HA/CW, S-HA/CCW,共计6种二维手性结构,根据计算数据分析的结构稳定性结果得

到STM实验结果印证。具体结论:

(1) 六种自组装体系中,只有HA/CW, HA/CCW, R-HA/CW和S-HA/CCW四种能够形成稳定的二维手性网格结构,该结果与STM实验观测结果吻合。从能量的角度,能够形成稳定的二维手性网格结构的体系中,总能量关系为R-HA/CW < HA/CW/HA/CCW < S-HA/CCW,相应的,结构的稳定性关系为R-HA/CW > HA/CW/HA/CCW > S-HA/CCW, R-HA作为溶剂参与BIC分子在HOPG表面的自组装结构最为稳定。

(2) 针对在HOPG表面,以氢键驱动的BIC/HA自组装体系,二维手性结构的形成趋势及稳定性与体系能量,氢键数目、键长及键角的定量参数存在一定的相关性,氢键的数目、键长和键等特征参数可以作为表征体系结构稳定性评价的依据,具有氢键数目越多,氢键键长越短,键角越角接近于180°,相应的表面手性自组装体系越可能形成、稳定性越好的相关性趋势。

#### References

- (1) Luo, Q. H. *Macrocyclic Chemistry—Host-Guest and Supramolecular Compound*; Science Press: Beijing, 2009; pp 294–296. [罗勤慧. 大环化学——主-客体化合物和超分子. 北京: 科学出版社, 2009: 294–296.]
- (2) Wan, L. J.; Liu, J. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences* **2011**, No. Z1, 52. [万立骏, 刘嘉. 中国科学院院刊, **2011**, No. Z1, 52.]
- (3) Elemans, J. A.; De, C. I.; Xu, H.; De, F. S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 722. doi: 10.1039/B800403J
- (4) Ernst, K. H. *Springer Berlin Heidelberg* **2006**, 209. doi: 10.1007/128\_036
- (5) Böhringer, M.; Morgenstern, K.; Schneider, W. D.; Berndt, R.; Mauri, F.; De Vita, A.; Car, R. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 324. doi: 10.1103/PhysRevLett.83.324
- (6) Pattanayak, S. K.; Chowdhuri, S. *J. Mol. Liq.* **2014**, 194, 141. doi: 10.1016/j.molliq.2014.01.012
- (7) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09*, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (8) Weng, L.; Chen, C.; Zuo, J.; Li, W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 4729. doi: 10.1021/jp111162w
- (9) Zhang, N.; Li, W.; Chen, C.; Zuo, J.; Weng, L. *Bulletin- Korean Chemical Society* **2013**, 34, 2711. doi: 10.5012/bkcs.2013.34.9.2711
- (10) Humblot, V.; Haq, S.; Muryn, C.; Hofer, W. A.; Raval, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 124, 503. doi: 10.1021/ja012021e
- (11) Zhao, Y.; Ng, H. T.; Hanson, E. J. *Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 10. doi: 10.1021/ct900333c



- (12) Ren, Z. Y.; Cheng, S. X.; Zhang, G. B.; Ma, D. Z.; Yang, X. Z. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1926. doi: 10.1021/jp075588b
- (13) Florio, G. M.; Werblowsky, T. L.; Ilan, B.; Müller, T.; Berne, B. J.; Flynn, G. W. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18067. doi: 10.1021/jp8064689
- (14) Shuai, Z. G.; Shao, J. S. *Theoretical Chemistry Principles and Applications*; Science Press: Beijing, 2008; pp 8–9. [帅志刚, 邵久书. 理论化学原理与应用. 北京: 科学出版社, 2008: 8–9.]
- (15) Wang, D.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 521. [王 栋, 万立骏, 白春礼. 科学通报, **2003**, *48*, 521.] doi: 10.3321/j.issn:0023-074X.2003.06.001
- (16) Feyter, S. D.; Gesquiere, A.; Abdel-Mottaleb, M. M.; Grim, P. C. M.; Schryver, F. C. D.; Meiners, C.; Sieffert, M.; Valiyaveetil, S.; Muellen, K. *Acta Mater.* **2000**, *54*, 2783. doi: 10.1021/ar970040g
- (17) Minoia, A.; Guo, Z.; Xu, H.; George, S. J.; Schenning, A. P.; De, F. S.; Lazzaroni, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10924. doi: 10.1039/c1cc13250
- (18) Guo, Z.; Cat, I. D.; Averbek, B. V.; Ghijssens, E.; Lin, J.; Xu, H.; Wang, G.; Hoeben, F. J. M.; Tomović, Ž.; Lazzaroni, R. *Comp. Stud. Soc. Hist.* **1963**, *5*, 121. doi: 10.1021/ja402914m
- (19) Chen, T.; Yang, W. H.; Wang, D.; Wan, L. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1389. doi: 10.1038/ncomms2403
- (20) Ponder, J. W.; Richards, F. M.; Kundrot, C. E.; Pappu, R. V.; Hart, R. K.; Ren, P.; Wu, C. *Tinker*, 6.2; Saint Louis, MO, 2013.
- (21) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6624. doi: 10.1021/jp052571p
- (22) Bernal, J. D.; Megaw, H. D. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **1935**, *151*, 384. doi: 10.1098/rspa.1935.0157