

國立臺灣大學工學院應用力學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

醯胺分子分子間作用力之取代效應與

多肽分子分子間作用力量子化學計算

Quantum Chemistry Calculation of Substituent Effect on
Intermolecular Interaction of Amide Molecules and
Intermolecular Interaction of Polypeptide

曾志湧

Zhi-Yong Zeng

指導教授：趙聖德 博士

Advisor: Sheng-Der Chao, Ph.D.

中華民國 103 年 11 月

November, 2014



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

醯胺分子分子間作用力之取代效應與多肽分子分子
間作用力量子化學計算

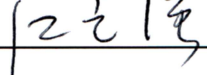
Quantum Chemistry Calculation of Substituent
Effect on Intermolecular Interaction of Amide
Molecules and Intermolecular Interaction of
Polypeptide

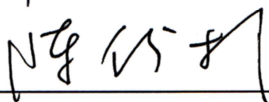
本論文係曾志湧君（學號：R01543039）在國立臺灣大
學應用力學研究所完成之碩士學位論文，於民國 103 年 11
月 5 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

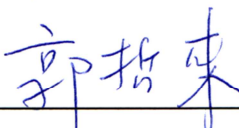
口試委員：


趙聖德 

(指導教授)

江志強 

陳俊杉 

郭哲來 

蔡政達 

所 長

張家歐 



致謝



本論文得以順利完成，首先要感謝恩師 趙聖德老師，承蒙恩師 趙聖德老師的教導，給予我研究上充實的想法與寶貴的建議，以紮實學術訓練，培養我獨立思考、報告與解決問題的能力，讓我在碩士生涯中收穫良多，老師也常教導我們為人處世且不吝於分享其豐富的人生歷程與經驗，在學生徬徨時給予誠心的意見。老師提供相當充分的研究資源與硬體設備，使我毫無後顧之憂可以致力於研究上，幫助我順利完成此論文，相當感謝可以做為老師您的學生，您的教誨我畢生受用。

另外，感謝口試委員台灣科技大學化工系副系主任 江志強老師、台灣大學土木系 陳俊杉老師、物理系 蔡政達老師與中研院原分所 郭哲來老師於百忙之中撥空參加學生的口試，並對於論文內容提供珍貴的建議，使得論文內容可以更加的充實與完整，在此由衷的感謝口試委員。

在碩士生涯期間，非常感謝奕翔學長、宜德學長在研究方面的教導，當我陷入研究瓶頸時，可以給予適時的幫助與意見。感謝耀弘學長、碩峰學長、廷臻學長在我課業與研究上的問題上提供我幫助與建議。感謝煜昕、維君、贊銘、智聲同學一起在學業上互相扶持。感謝凱綸、丞鈞、左昀、彥慶與睿盛學弟以及歷任助理的相互鼓勵。與你們的生活點滴，讓我此生難忘。

感謝我的一群好友，在我遇到挫折時總是陪伴著我；感謝我的家人給予我的鼓勵與包容，使我能心無旁騖的朝著夢想前進；感謝我摯愛的父母親，您們多年來的支持與無私奉獻，才能讓我順利完成我的碩士學位。最後，僅將此論文獻給所有幫助過我的人，謝謝你們。

摘要



我們透過以烷基取代醯胺分子以研究對於 N-H...O=C 型氫鍵的影響，使用軟體為 Gaussian09 軟體並且以 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算甲醯胺、乙醯胺、丙醯胺、N-甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺與 N-甲基丙醯胺單體、二聚體的最佳化構型與振動頻率並計算二聚體間的 N-H...O=C 氫鍵作用力，觀察烷基取代效應對於單體結構、官能基振動頻率與二聚體氫鍵作用力之影響，另外配合 PSI4 軟體透過 SAPT 方法分解出靜電能、誘導能、色散能與交換能，以更進一步的分析烷基取代對於 N-H...O=C 氫鍵的影響。

接著第二部分為多肽模擬 β -摺疊片層結構，我們改以 wB97XD/6-31+G* 進行計算，最佳化出八種單體結構與對應的反平行 β -摺疊片層結構。主要討論分子內 C₅ 氫鍵變化與反平行 β -摺疊片層結構的分子間作用力。

最後為甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺模擬光譜的計算，我們透過 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算簡諧與非簡諧振動頻率，從模擬光譜中可以看到醯胺分子主要官能基的振動型態，且在比較單體與二聚體光譜可用來觀察氫鍵造成振動頻率的紅移情形。接著與實驗比較後，可以驗證模擬結果的正確。

關鍵字：氫鍵、甲醯胺、乙醯胺、丙醯胺、N-甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、多肽、 β -摺疊片層、振動光譜、wB97XD、SAPT、Gaussian09。

Abstract

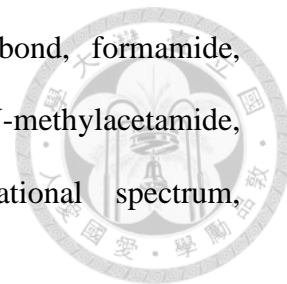


The first part of this research is studying the N-H...O=C type hydrogen bond by substitution alkyl groups on amide molecules. All the quantum chemistry calculations were performed at the *w*B97XD/aug-cc-pVDZ using the Gaussian 09 program to calculate the intermolecular interaction of formamide dimer, acetamide dimer, propionamide dimer, N-methylformamide dimer, N-methylacetamide dimer, N-methylpropionamide dimer. In addition, PSI4 software was utilized through SAPT method to decompose the intermolecular interaction into four parts, electrostatic energy; induction energy; dispersion energy; exchange energy, to discuss the alkyl groups how to influence N-H...O=C type hydrogen bond.

The second part is simulating the intermolecular interaction of β -sheet structure. The method *w*B97XD/6-31+G* was used to optimize the structure and calculate the intermolecular interaction of antiparallel β -sheet structure. In this part, we focus on the intramolecular hydrogen bond and intermolecular hydrogen bond of β -sheet structure.

We also have carried out the vibrational spectrum of formamide, acetamide and propionamide through harmonic and anharmonic model. IR spectrum calculated by monomers can obtain the functional group. When comparing the vibrational spectrum of the monomer and dimer, we can find the red shift of frequencies due to hydrogen bond. And compare with the experiment, we can confirm our simulation spectrum.

Key words : quantum chemistry calculation, hydrogen bond, formamide, acetamide, propionamide, N-methylformamide, N-methylacetamide, N-methylpropionamide, polypeptide, β -sheet structure, vibrational spectrum, wB97XD, SAPT, Gaussian09

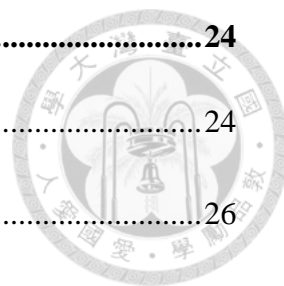


目錄

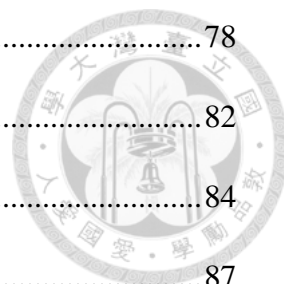


口試委員會審定書.....	#
致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
第 1 章 緒論	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 醯胺分子介紹.....	3
1.3 分子間作用力介紹.....	5
1.4 文獻回顧.....	6
第 2 章 基本理論介紹	9
2.1 波恩奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)	9
2.2 Ab initio 分子軌域理論	12
2.2.1 自洽理論 Hartee-Fock approximation(HF)	12
2.2.2 微擾理論 Møller-Plesset perturbation theory	15
2.2.3 密度泛函理論 Density functional theory (DFT)	19
2.2.4 耦合簇理論 Coupled Cluster Method(CC)	22

第 3 章 計算方法與分子命名介紹	24
3.1 取代效應之計算方法介紹.....	24
3.1.1 醯胺分子單體與命名介紹.....	26
3.1.2 醯胺分子二聚體介紹與命名介紹.....	27
3.2 多肽分子量子化學計算.....	27
3.1 甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺振動光譜計算方法介紹.....	32
第 4 章 計算結果與討論	34
4.1 取代效應-單體計算結果	34
4.1 取代效應-二聚體計算結果	40
4.1.1 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 系列二聚體分子間作用力結果與 討論.....	40
4.1.2 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM、NMPM-cis-cis 二聚體分子間作 用力結果與討論.....	43
4.1.3 對氮位置取代的分子間作用力討論.....	47
4.1.4 PM-trans-trans 與 NMPM-trans-trans 分子間作用力結果	50
第 5 章 多肽計算結果	54
5.1 單體計算結果.....	54
5.2 多肽 β -摺疊片層結構分子間作用力計算結果.....	62
第 6 章 FM、AM 與 PM-trans 光譜	70
6.1 FM(甲醯胺)振動光譜實驗文獻	70
6.2 FM(甲醯胺)模擬計算振動光譜	75



6.3 AM(乙醯胺)實驗光譜.....	78
6.4 AM(乙醯胺)模擬計算振動光譜.....	82
6.5 PM(丙醯胺)振動光譜實驗文獻.....	84
6.6 PM(丙醯胺)模擬計算振動光譜.....	87
第 7 章 結論與未來展望	91
7.1 醯胺分子取代效應結論.....	91
7.2 多肽模擬 β -摺疊片層結構結論.....	91
7.3 甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺光譜結論.....	92
7.4 未來展望.....	92
參考文獻.....	93
附錄 A.....	99
附錄 B.....	106
附錄 C.....	110



表目錄



表格 3-1 六種二聚體透過 wB97XD/aDZ 與 CCSD(T)/CBS 計算分子間作用力，與其對應誤差(%)。單位為 kcal/mol。.....	25
表格 3-2 計算水、甲酸、甲醯胺、尿嘧啶與腺嘌呤-胸腺嘧啶在 3 種方法與 6 種基底的與 CCSD/CBS 的 RMS。其中 CCSD/CBS 參考文獻[47].....	31
表格 3-3 醯胺主要官能基振動頻率範圍。.....	33
表格 4-1 醯胺分子 C=O 與 C-N 鍵長與實驗值。單位 Å。 ^a [52] ^b [53] ^c [54].....	37
表格 4-2 醯胺分子參與氫鍵的氧原子 O 與氫原子 H 的電荷。單位 e。.....	38
表格 4-3 醯胺分子 FM、AM、PM-cis 與 PM-trans 的 C=O 與 NH ₂ 的振動頻率。單位 cm ⁻¹ 。.....	39
表格 4-4 醯胺分子 NMFM、NMAM、NMPM-cis 與 NMPM-trans 的 C=O 與 NH ₂ 的振動頻率。單位 cm ⁻¹ 。.....	39
表格 4-5 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 結構對於單體的變化與分子間作用力。單位 Å 與 kcal/mol。.....	42
表格 4-6 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 分子間作用力經由 SAPT 理論得到靜電能、誘導能、倫敦色散能與其各佔吸引力的百分比與交換能與總 SAPT 計算的分子間作用力。單位 kcal/mol。.....	42
表格 4-7 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 結構對於單體的變化與分子間作用力。單位 Å 與 kcal/mol。.....	45
表格 4-8 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 經由 SAPT 理論得到	

靜電能、誘導能、倫敦色散能與其各佔吸引力的百分比與交換能。單位 kcal/mol。.....	46
表格 4-9 PM-cis-cis 與 PM-trans-trans 與 NMPM-cis-cis 與 NMPM-trans-trans 分子間作用力。kcal/mol。.....	52
表格 4-10 PM-cis-cis、PM-trans-trans 與 NMPM-cis-cis 與 NMPM-trans-trans 的氧原子電荷分布。單位 e。.....	52
表格 5-1 多肽鏈的分子內氫鍵(C ₅)距離。單位 Å。.....	59
表格 5-2 多肽鏈的 C-N 鍵長。單位 Å.....	60
表格 5-3 多肽鏈的 C=O 鍵長。單位 Å.....	61
表格 5-4β-摺疊片層分子間作用力。單位(kcal/mol).....	67
表格 5-5 β-摺疊片層分子間氫鍵距離。單位 Å。標號參考圖 5—10。.....	68
表格 5-6 β-摺疊片層分子內(C ₅)氫鍵距離。單位 Å。標號參考圖 5—11。.....	69
表格 6-1 FM 紅外光譜實驗文獻。 ^a [60] ^b [61] ^c [49] ^d [25] ^e [26] ^f [24].....	74
表格 6-2 AM 紅外光譜實驗文獻。 ^a [62] ^b [28] ^c [25] ^d [63].....	81
表格 6-3 丙醯胺紅外光譜實驗文獻，與甲醯胺與乙醯胺固相光譜。 ^a [29] ^b [30] ^c [24] ^d [63].....	86

圖目錄



圖 1—1 N-H...O=C 氫鍵在蛋白質與 DNA 中的示意圖。[4, 5]	2
圖 1—2 本研究中使用的分子，左側由上至下，分別為甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺， 本研究使用縮寫為 FM、AM 與 PM。右側由上至下，分別為 N-甲基甲醯胺、 N-甲基乙醯胺與 N-甲基丙醯胺，縮寫為 NMFM、NMAM 與 NMPM。.....	3
圖 1—3 醯胺分子共振結構。[6].....	4
圖 3—1 醯胺分子單體參考圖。.....	26
圖 3—2 醯胺分子二聚體參考圖。.....	27
圖 3—3 Poly2~Poly5 結構參考圖。.....	28
圖 3—4 Poly6~Poly9 結構參考圖。.....	29
圖 3—5 Poly2~Poly5 結構側視圖。.....	29
圖 3—6 Poly6~Poly9 結構側視圖。.....	30
圖 3—7 Poly2-2~Poly9-9 β 平板摺疊結構圖，其中 LR 表示為大環的個數，SR 為 小環的個數。.....	30
圖 3—8 甲醯胺非簡諧震動頻率 RMS，紅色為包含最小頻率的 RMS，藍色為不 包含最小震動頻率的 RMS。左上橘色柱狀圖為 anharmonic 計算時間。實驗 值參考[25, 49]。.....	33
圖 4—1 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 的二聚體構型。.....	41
圖 4—2 AM-AM 相對於 FM-FM 與 PM-cis-cis 相對於 FM-FM 的增加百分比。	

.....	43
圖 4—3 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 構型。	45
圖 4—4 NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 相對於 NMFM-NMFM 的靜電能、交換能、誘導能與色散能的增加百分比。	47
圖 4—5 對氮位置取代示意圖。	48
圖 4—6 NMFM-NMFM 相對 FM-FM 靜電能、誘導能、色散能與交換能的增加百分比。	49
圖 4—7 NMAM-NMAM 相對 AM-AM 的靜電能、誘導能、色散能與交換能的增加百分比。	49
圖 4—8 NMPM-cis-cis 相對 PM-cis-cis 的靜電能、誘導能、色散能與交換能的增加百分比。	50
圖 4—9 PM-trans-trans 與 NMPM-trans-trans 分子內氫鍵距離，單位 Å。	53
圖 5—1 骨幹原子編號。	55
圖 5—2 分子內氫鍵 O...H 位置編號示意圖，圖中為 Poly9。	55
圖 5—3 C-N 位置編號示意圖，圖中為 Poly9。	56
圖 5—4 多肽鏈 Poly2~Poly9 二面角角度。單位(°)	56
圖 5—5 分子內氫鍵 O...H(C ₅)距離，分子內氫鍵 O...H 位置參考圖 5—2。	57
圖 5—6 分子內氫鍵 O...H(C ₅)平均距離。	57
圖 5—7 C-N 鍵長變化，C-N 位置參考圖 5—3。	58

圖 5—8 C=O 鍵長變化，C=O 位置參考圖 5—3。	58
圖 5—9 Poly22-1LR 與 Poly22-1SR 構型。	64
圖 5—10 分子間氫鍵標號。	64
圖 5—11 分子內氫鍵標號。	64
圖 5—12 Poly2 結構。單位 Å。	65
圖 5—13 Poly2-2-LR、Poly2-2-LR 結構。單位 Å。	65
圖 5—14 β -摺疊片層結構的分子間作用力。	66
圖 5—15 β -摺疊片層結構的分子間作用力差值。	66
圖 6—1 FM 2008 年與 1999 年 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 1999 年震動轉動光譜。	72
圖 6—2 FM 2008 年與 1999 年 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 1999 年震動轉動光譜。	73
圖 6—3 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 FM 單體簡諧與非簡諧振動頻率 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 區間。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色波形為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 FM-FM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。	76
圖 6—4 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 FM 單體簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency) $3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 波數段。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 FM-FM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)	

光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。 77

圖 6—5 乙醯胺 2008 年與 2007 年 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 2007 年氫氣間質實驗光譜。 79

圖 6—6 乙醯胺 2008 年與 2007 年 $2800\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 2007 年氫氣間質實驗光譜。 80

圖 6—7 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 AM 單體簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency) $1200\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 波數段。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 AM-AM 二聚體的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。 83

圖 6—8 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 AM 單體簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency) $2800\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 波數段。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 AM-AM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。 84

圖 6—9 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 PM-trans 簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency) $1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 波數段。圖中最上方為 1972 年文獻光譜，而中間部分為 PM-trans 光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 PM-trans-trans 二聚體的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。 88

圖 6—10 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 PM-trans 簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency) $2600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 。圖中最上方為 1972 年文獻光譜，而中間部分為 PM-trans 計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為

非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 PM-trans-trans 計算二聚體的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。.....90





第1章緒論

1.1研究動機

本研究室透過量子化學計算研究過水分子以及甲烷分子、矽烷分子、四氯化碳分子、三氟甲烷分子的分子間作用力。透過了解分子間作用力的特性可以應用在分子辨識系統、離子載體、配體與奈米材料等方面的設計，近年來，材料涉及尺度越來越小，其牽扯到的量子的特性使我們難以以直覺或是簡單實驗來預測材料性質，而透過量子化學計算除了可以幫助我們釐清實驗外，還可進一步的幫助我們預測材料性質並設計新穎材料[1]。而分子間作用力中又以氫鍵最為重要，原因為氫鍵容易形成、強度適中，可藉由環境進行控制，另外具有方向性可以操控材料形成一維、二維、三維結構，故氫鍵一直是相當熱門的研究領域。

在眾多的氫鍵中，以 $N-H\cdots O=C$ 型氫鍵對於生物體最為重要，我們從圖 1—1 看到在 DNA 中鹼基配對(A-T, C-G)即是仰賴此氫鍵進行 DNA 鹼基對辨識，另外蛋白質一級結構同樣藉由 $N-H\cdots O=C$ 型氫鍵構成蛋白質二級結構(Secondary structure)，因此我們此次以 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵為我們的研究目標。而能形成這類型氫鍵的分子，以醯胺分子(Amide molecule)為最簡單的結構，因此醯胺為研究 $N-H\cdots O=C$ 型氫鍵的良好材料，另外，醯胺分子還有一個重要原因為結構中 $-CO-NH-$ 部分，這部分稱呼為肽鍵(Peptide bond, $-CO-NH-$)，是構成胜肽(Peptide)、蛋白質(Protein)等生物高分子的基本串結單位，且在人工合成高分子如尼龍(Nylons)或是克維拉(Kevlar)等也可看見肽鍵 $-CO-NH-$ 的存在，故醯胺分子是一個相當值得研究的材料，我們此次以最簡單甲醯胺(Formamide, FM)分子開始進行研究，然而在蛋白質或是胜肽中， $N-H\cdots O=C$ 氫鍵作用力除了與本身 N、H、O=C 的性質有關外，還會受到兩端取代烷基的影響，因此我們也以烷基為取代基，取

代肽鍵兩端觀察對於 N-H...O=C 型氫鍵的影響。首先，以甲基與乙基對甲醯胺右端碳位置做取代，我們可以得到乙醯胺 (Acetamide, AM) 與丙醯胺 (Propionamide, PM)，如圖 1—2 左側，接著再以甲基對甲醯胺左端氮位置取代得到 N-甲基甲醯胺 (N-methylformamide)、以甲基對乙醯胺氮位置取得到 N-甲基乙醯胺 (N-methylacetamide, NMAM) 與以甲基對丙醯胺氮位置取代得到 N-甲基丙醯胺 (N-methylpropionamide, NMPM)，如圖 1—2 右側。

第二部份我們進行多肽的研究，在討論完醯胺分子中 N-H...O=C 氫鍵後，我們進一步研究具有多個 N-H...O=C 氫鍵的多肽分子的研究。在二級結構中，主要分為 α 螺旋與 β 平板結構這兩種二級結構，而在絲蛋白、肌肉組織與澱粉樣纖維 (amyloid fiber) 則是主要以 β 平板結構。最近熱門的材料，蜘蛛絲 (spider silk) 展現可與鋼比擬的高張力的特性，使得蜘蛛絲等絲蛋白被廣泛的研究，這類的絲蛋白，主要由反平行 β 平板結構構成，且透過分子間氫鍵來達到蜘蛛絲的高抗拉的特性 [2, 3]，因此，我們以側鍊為最簡單的氫原子的聚甘胺酸 (Polyglycine) 為模型來研究反平行 β 平板結構的分子間作用力的特性，以更進一步的了解多肽分子的 N-H...O=C 氫鍵性質。

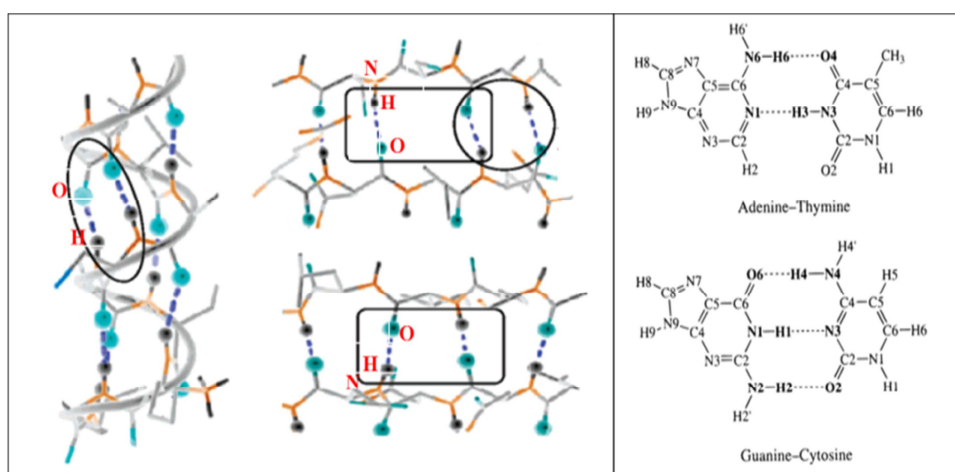


圖 1—1 N-H...O=C 氫鍵在蛋白質與 DNA 中的示意圖。[4, 5]

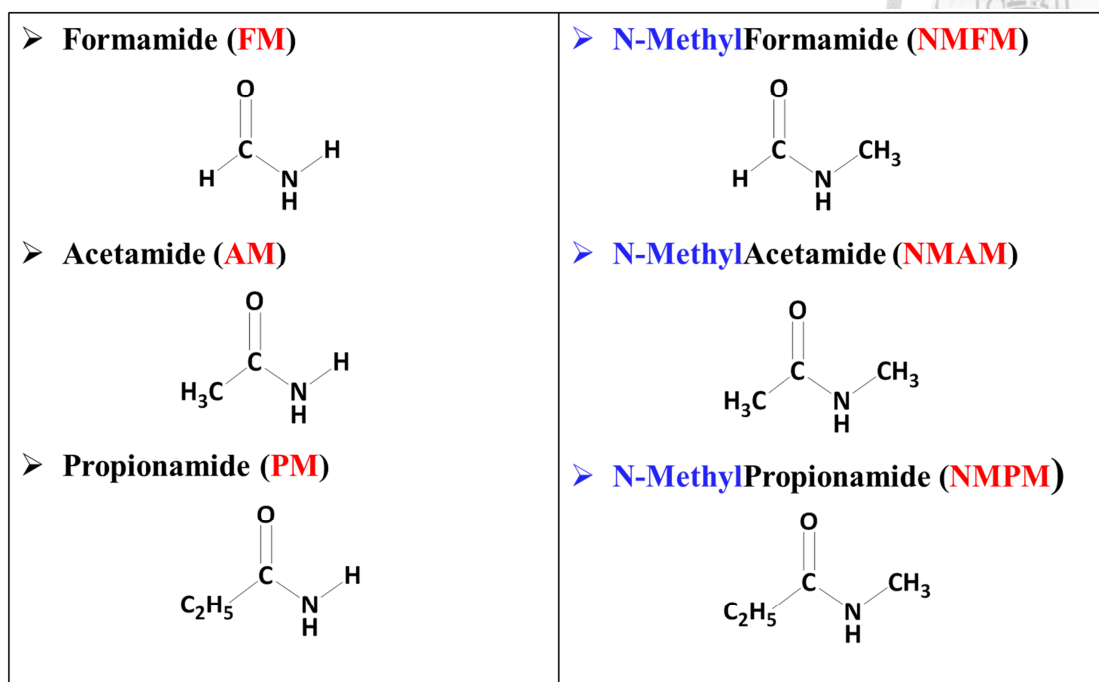
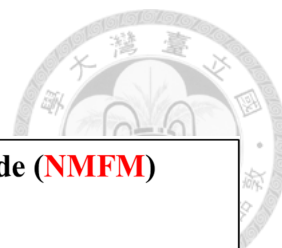


圖 1—2 本研究中使用的分子，左側由上至下，分別為甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺，本研究使用縮寫為 FM、AM 與 PM。右側由上至下，分別為 N-甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺與 N-甲基丙醯胺，縮寫為 NMFm、NMAM 與 NMPM。

1.2 醯胺分子介紹

醯胺分子的特徵為 C-N 鍵存在顯著的旋轉能障(Rotational barrier)(約 15-20 kcal/mol)；羰基(C=O)振動頻率對於其他具有羰基官能基的分子如酮類分子(Ketone)有紅移(Red-shift)的情形；醯胺結構中 R-CO-NH-R 部分保持共平面[6]的特性。以上這些特徵都無法透過傳統的路易士結構解釋，如圖 1—3(A)。而之後由萊納斯·鮑林 (Pauling,L.)提出共振學說(The theory of resonance)成功解釋了醯胺分子的結構[7]，其共振結構如圖 1—3，醯胺分子需要由兩種路易士結構共同

解釋，其具有圖 1—3(A)與(B)的特徵，形成原因為由於胺基的氮原子擁有的孤對電子對非定域(Delocalized)於 C-N 鍵上，使得 C-N 鍵表現出雙鍵的特性，故使得醯胺分子產生了上述特別的性質[6-8]。

醯胺分子具有高沸點、高熔點與親水性質，與組成醯胺的原子：氮、氧、氫有著密不可分的關係，這些原子正是可以形成氫鍵的角色。氫鍵相較一般分子間的凡德瓦力(< 5 kcal/mol)來的強，較強的氫鍵可達 40 kcal/mol，一般氫鍵約為 4-15 kcal/mol，當分子在融化或氣化時，具有氫鍵的分子需要更多的能量來打破氫鍵，故導致擁有氫鍵的分子往往伴隨著較高的沸點與熔點。而氫鍵產生與否，除了透過組成原子外，也可以透過紅外光譜(Infrared Spectroscopy)觀察得到，因為當形成氫鍵後，氫鍵會拉長氫鍵給體端(Hydrogen bond donor)的鍵長，故使得其振動頻率下降，產生紅移的效果，我們可以藉由模擬光譜驗證之[9]。

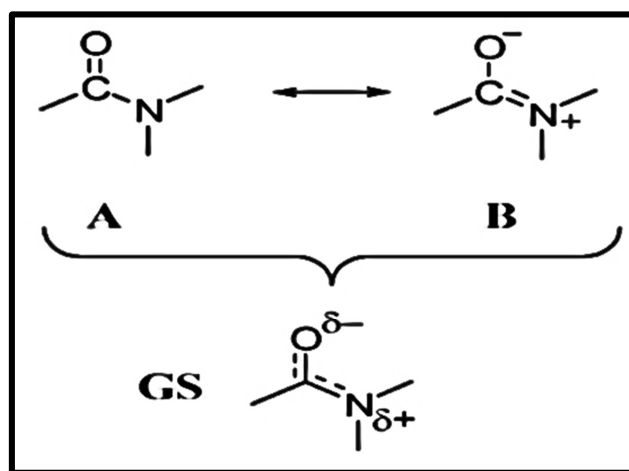


圖 1—3 醯胺分子共振結構。[6]



1.3 分子間作用力介紹

分子間作用力在凝態物理(Condensed matter physics)、材料化學(Materials chemistry)以及結構生物學(Structural biology)中均扮演相當重要的角色。所有的物質均是由不同的原子以各樣的化學鍵形成的分子,這些化學鍵主要分為離子鍵(Ionic bond)、共價鍵(Covalent bond)與金屬鍵(Metal bond),它們決定了分子的結構與性質。一般高分子(Macromolecule)透過重複的單位聚合而成,而當高分子間具有氫鍵或其它較強的分子間作用力(Intermolecular interaction)時,將使得高分子間透過分子間作用力形成超高分子,這種情形可見於蛋白質、去氧核糖核酸(Deoxyribonucleic acid, DNA)中,而我們對於分子間作用力的了解可以幫助我們應用在藥物結合(Drug binding)的設計、控制有機分子晶體結構(The structure of organic crystals)與奈米結構的自組裝工程(Self-assembles of nano-structure)[1, 10]。

而計算分子間作用力主要有兩種方法[11],分別為超分子近似法(Supramolecular)[11, 12]與微擾(Perturbative)法[11, 13]。在超分子近似法中,分子間作用力為將二聚體或多聚體的總能量減去其擁有單體的個別能量,而常用來計算能量的方法包括 DFT-D(dispersion-corrected density functional theory)[14]、MP2(second-order Møller-Plesset perturbation theory)[15]、CC 理論(coupled-cluster theory)[16]等。許多研究使用 CCSD(T)(coupled-cluster through perturbative triples)透過外插得到 CBS(complete basis set)[17],這種作法被視為分子間作用力的黃金標準(gold-standard),常被用來當作分子間作用力的基準值,例如 Hobza 等人所做的 S22、S66 資料庫(database)[18, 19]。接著,近年來最廣泛使用的微擾法為 SAPT 理論(symmetry-adapted perturbation theory)[20],此方法不僅能得到分子間作用力還可以將分子間作用力分成具有物理意義的四項,使我們更能了解到分子間作用力的性質[11, 20],這四種分別為靜電能(Electrostatic Energy):包括庫倫多極

多極矩間的靜電作用力與電子雲的穿透造成的作用力；交換能(Exchange energy): 由於二聚體的波函數為了滿足包力不相容原理(Pauli Exclusion Principle)產生的排斥力；誘導能(Induction energy): 分子間的永久多極矩與另一誘導多極矩產生的作用力；色散能(Dispersion energy): 由分子瞬間的多極矩與另一分子的誘導多極矩產生的吸引力[11, 20, 21]，透過以上四種作用力，使我們更能了解分子間作用力的性質。

而分子間當有氫原子當作橋梁時，其有機會可以形成氫鍵，這種作用力比一般凡德瓦力還強，常見於生物體中，如蛋白質、核苷酸，自然界的水也與氫鍵有著密不可分的關係，也因此氫鍵一直被廣泛的討論。氫鍵根據 2011 年 IUPAC 的定義[9]，氫鍵由一個電負度較氫原子高的原子與氫原子以共價鍵的方式鍵結，其因為電負度的差異，使得氫原子端表現出較強的正電荷，而此正電荷與另一富含電子的區域例如孤對電子對或是 π 電子雲等產生吸引力，這種吸引力我們稱之為氫鍵，形式可表達為 $X-H \cdots Y(Z)$ 。X 為電負度較氫原子高的原子，而 Y(-Z) 部分為富含電子的區域。由於氫鍵相較其他分子間作用力來的強，較強的氫鍵可達到 40(kcal/mol)，其可與弱的共價鍵比擬。由於氫鍵具有方向性、選擇性與適當的強度，已經有相當多的應用，如分子辨識、分子自組裝等。

1.4 文獻回顧

甲醯胺(FM)是擁有肽鍵結構的最小分子，其單體(Monomer)及二聚體(Dimer)量子化學計算已有廣泛的研究，Vargas 等人[22]在 2001 年使用 MP2 方法決定出甲醯胺與 N-甲基乙醯胺的二聚體構型，其最穩定的是具有雙氫鍵 $N-H \cdots O=C$ 的結構，其 $N-H \cdots O=C$ 氫鍵在甲醯胺約為 7.1(kcal/mol)而在 N-甲基乙醯胺中約為 8.6(kcal/mol)，此外，其發現 $C-H \cdots O=C$ 氫鍵對於穩定二聚體而言也提供相當種類的角色，作用力約為 1.1-2.6(kcal/mol)。隨後 2006 年 Frey 與 Leutwyler 使用

RI-MP2 方法同樣得到相同的甲醯最佳化結構[23]，而甲醯胺最新的實驗光譜為 2013 年固相的甲醯胺紅外光譜[24]，氣相部分分別為 2008 年超音速噴射 (supersonic jet) 實驗[25]與 2007 年透過間質隔離(matrix isolation)實驗[26]得到的紅外光譜。乙醯胺(AM)單體計算文獻上為進行結構最佳化的研究，其探討的為甲基的構象(conformation)[25, 27]，目前為止沒有完整的二聚體研究，而近年來的實驗光譜分別有 2007 與 2008 年的兩篇文獻[25, 28]。丙醯胺(PM)相關的研究相當少，計算方面為探討丙醯胺單體中乙基構象[29]，而最近的實驗光譜為 2002 年的文獻[29]，再者就是 1971 年的固相文獻[30]。N-甲基甲醯胺(NMFM)單體結構計算目前最高使用到 B3LYP 配上 6-31++G**[25, 31]。N-甲基乙醯胺(NMAM)則是最常用來當作蛋白質或胜肽的簡單模型，其兩端甲基部分與蛋白質或胜肽中的 α 碳結構最接近，因此其相關氫鍵研究最豐富[22, 25, 32, 33]。而 N-甲基丙醯胺(NMPM)，由於原子個數已越來越多，所需的計算資源也越大，故 N-甲基丙醯胺直接相關的研究最少。

而關於多肽的研究，多為探討多肽的協同效應(cooperative effect)[4, 34-38]。協同效應表現為當氫鍵系統串聯起來時，其中各氫鍵會較單獨存在時還來的強，且串聯的氫鍵越多，個別氫鍵作用力也會隨之增強，其又區分為藉由 σ 鍵的協同效應與 π 鍵的協同效應[39]。氫鍵協同效應影響生物分子的各種物理和化學性質，例如幾何結構、分子振動性質、分子間作用力。近年來，Wu 等人研究聚甘氨酸(polyglycine)二級結構，指出協同效應在 3_{10} -與 α -螺旋(3_{10} - and α -helicies)中明顯出現但在 β -折疊中則沒有顯現出有此效應[34]。Dannerberg 等人[40]研究甲醯胺鏈($n=2-15$)(formamide chains)以當作聚甘氨酸(Polyglycine)分子內氫鍵 C_5 作用力的簡易模型時，指出鏈中各 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵表現出協同效應時，他以此依據研究聚甘氨酸，同樣證實在單鏈(single-strand)中其 C_5 分子內氫鍵(intramolecular hydrogen bond)隨著鏈增加而有鍵長變短的情形，與甲醯胺鏈有相似的表現，他認為 Wu 等人研究 β -折疊分子間作用力中沒有出現協同效應的原因與其各 C_5 分

子內氫鍵增強或減弱有關[36]。然而，這些研究在計算上多半為了計算效率，在結構最佳化上往往採取限制結構[34, 36, 38]，因此我們考慮不採用任何結構限制進行結構最佳化，以更精確的得到多肽分子結構並計算其分子間作用力。



第2章基本理論介紹



2.1 波恩奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)

一個系統的能量與波函數與所有原子核與電子有關，但在求解薛丁格方程式時，由於在考慮原子核與原子核、電子與電子、原子核與電子之間的相對運動將使得計算相當困難甚至難以求解，因此常需透過簡化來進行計算，而最普遍的即是波恩奧本海默近似法(Born-Oppenheimer approximation)。

在一般具有 M 顆原子與 N 顆電子的系統中，此系統的 Hamiltonian 可表達成(1)式，其中符號下標 α 、 β 表示為原子核編號， i 、 j 為電子編號； m_α 表示為原子核 α 的質量， m_e 為電子質量； M 為總原子個數、 N 為總電子個數； $r_{\alpha\beta}$ 為原子核 α 、 β 的距離， r_{ij} 為電子 i 、 j 的距離； Z_α 、 Z_β 個別為原子核 α 、 β 的所攜帶電荷量； e 為電子的單位電荷。在(1)式中，第一項為原子核的總動能，第二項為電子的總動能，第三項為原子核與原子核間的排斥，第四項為原子核與電子間的吸引，第五項為電子電子間的排斥。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

此系統的波函數與能量可透過(2)求得，式中 $\psi(q_i, q_\alpha)$ 為系統波函數， q_i 、 q_α 表示電子與原子核的座標。若直接將系統的 Hamiltonian 直接代入在(2)式中，需考慮原子核與原子核、電子與電子、原子核與電子間的相對運動，造成求解計算過程複雜，因此，Born-Oppenheimer 近似法認為原子核質量遠遠大於電子質量，使得電子運動速度遠大於原子核運動速度，故我們可將原子核相較於電子幾乎視為

靜止不動，因此得以簡化計算過程。

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (2)$$



所以，透過 Born-Oppenheimer 近似，(1)式中的第一項，原子核動能可以被忽略，而式中第三項，原子核間的排斥則因為原子核固定不動則保持為常數。因此，我們將(1)式改寫成(3)式，此即為電子的 Hamiltonian。而薛丁格方程式可寫為(4)式，

其中 $V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$; U 為包含原子核間排斥力的電子能量。

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (4)$$

因為隨著不同的原子核分布會有不同的 V_{NN} ，而在每一個 V_{NN} 中，透過求解電子的薛丁格方程式，即(4)式，可得到電子的波函數與對應的 U 。因此，現在電子波函數與能量將依照原子核座標參數而變動，故電子波函數與 U 即可表示為 $\psi_{el} = \psi_{el}(q_i; q_\alpha)$ 與 $U = U(q_\alpha)$ 。又因為 V_{NN} 只與原子核座標對於有關保持為常數，且對於 Hamiltonian 而言省略常數 C 只會減少特徵值不會影響波函數，故(4)式可繼續簡化為：

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (5)$$

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (6)$$

透過(5)式與(6)式，即可知道在原子核靜止不動下的電子波函數與包含原子核間排斥力的電子能量 U 。

進一步考慮原子核運動的情形，由於其電子運動速度遠遠大於原子核運動速度，因此，當原子核稍微動一點點，電子可隨即變化，因此之前的 $U(q_\alpha)$ 可視為原子核運動時的勢能，即像是作用在原子核間的彈簧。其薛丁格方程式可表示成(7)式與(8)式，其中 E 為整個系統的總能量，包含了系統的振動(Vibration energy)、旋轉(Rotation energy)及移動(Translation energy)能量。

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (7)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \quad (8)$$

而整個系統的波函數可寫成

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i, q_\alpha) * \psi_N(q_\alpha) \quad (9)$$

透過 Born-Oppenheimer 近似法下，可分別計算電子運動部分與原子核運動部分且電子運動部分可視為電子在固定的原子核電場中運動的問題，大大減少系統的複雜度，目前，許多量子力學的計算的方法，皆是依據 Born-Oppenheimer 近似法。



2.2 Ab initio 分子軌域理論

由於直接對於多電子系統進行求解很困難，因此發展出一系列的近似方法。而分子軌域理論是目前應用最為廣泛的量子化學理論方法，為一種處理分子結構有效近似方法，在分子體系中，電子透過波函數來描述，此波函數類似於原子體系的原子軌域(AO)透過重組雜化而成分子軌域(MO)，以下將介紹常見的 Ab initio 的計算方法。

2.2.1 自洽理論 Hartee-Fock approximation(HF)

Hartee-Fock 近似法為眾多量子化學計算方程式的基礎，藉由猜測一起始波函數，經由變分法理論，便能透過自洽的方式獲得整個系統的能量最低點，此點便為系統電子的總能量的近似值，所求得的最小點能量波函數即為此系統的近似波函數。基於 Born-Oppenheimer 近似，在多電子的系統中電子的運動可與原子核的運動分離，因此我們可利用電子的 Hamiltonian 及波函數得到電子能量，其能量可表示成

$$E_0 = \langle \psi_0 | H_{el} | \psi_0 \rangle \quad (10)$$

其中， E_0 為電子的基態能量， H_{el} 為電子 Hamiltonian 運算子， ψ_0 為處於基態的多電子波函數。而 ψ_0 為以單電子分子軌域為基函數組建 Slater Determinants 的多電子波函數，

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (11)$$

而其中 ψ_0 的各分子軌域應具有正交且歸一化，因此其限制條件為

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (12)$$

而透過 Born-Oppenheimer 假設，電子的 Hamiltonian 運算子可表示為

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (13)$$

我們可以將(13)式拆成兩部分，第一部分為只有一個電子的計算，表達為 O_1 運算子

$$O_1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) = \sum_{i=1}^N h_i \quad (14)$$

第二部分為包含了兩電子運算的運算子，表達為 O_2

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

由於 O_2 運算子考慮到電子間的關係，無法使用正常的程序解出其波函數的形式，將使得計算非常複雜，因此我們只能透過近似法加以求解。

考慮分子軌道的正交歸一性，我們可以對方程式使用 Lagrange's method of undetermined multiplier

$$L[\chi_a] = E_{HF}[\chi_a] - \varepsilon_{ab} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}) \quad (16)$$

其中 ε_{ab} 是拉格朗日待定因子(Lagrange's multiplier)， $\langle a|b \rangle$ 是 $\langle \chi_a | \chi_b \rangle$ 的縮略形式，表示為自旋軌道 a 和 b 的部分重疊。接著，我們對函數進行變分法的處理後，可得到能量的最低值，表示為

$$h_{(1)}\chi_{a(1)} + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_{b(2)}|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_{a(1)} - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_{b(2)}^* \chi_{a(2)} r_{12}^{-1} \right] \chi_{b(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (17)$$

其中，

$$h_{(1)} = \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (18)$$

而(16)式的第二項為庫倫作用項，用來表示一個電子在自旋軌道 χ_a 的庫倫作用力，我們將此式命名為交換項(Exchange term)，可以用一個運算子加以表示

$$J_{b(1)} = \int dx_2 |\chi_{b(2)}|^2 r_{12}^{-1} \quad (19)$$

同理，我們亦可將(16)式的第三項改寫為

$$K_{b(1)}\chi_{a(1)} = \left[\int dx_2 \chi_{b(2)}^* \chi_{a(2)} r_{12}^{-1} \right] \chi_{b(1)} \quad (20)$$

由於電子在 χ_b ，上式可得知其在 x_1 上的局部位能。所以 Hartree-Fock equation 即為庫倫項加上交換項

$$\left[h_{(1)} + \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \right] \chi_{a(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (21)$$

而我們可將上式的括號內寫為一運算子 f (Fock operator)

$$f(1) = h_{(1)} + \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \quad (22)$$

由上式可知 $f(1)$ 包含了一核心哈密頓運算子 $h_{(1)}$ 及一電子的位能運算子，此一能運算子可稱為 Hartree-Fock potential

$$V_{(1)}^{HF} = \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \quad (23)$$

而 Hartree-Fock equation 可寫為

$$f(1)\chi_{a(1)} = \varepsilon_a \chi_{a(1)} \quad (24)$$



上式雖然有一簡單的方程式形式且與薛丁格方程式相近，但因為我們使用了一些簡化的假設將多電子系統變成單電子系統及一平均場的概念，即為量子化學中所謂的「自洽場近似法」，而代價是波函數進入到 Fock operator 中，而導致方程的形式非常複雜，無法求得精確的解析解，所以在 HF 的計算中，我們首先猜測一組軌道數，如果能夠找到最低能量，則此程序便完成計算，如果不行，則使用迭代法求解，如 Gaussian 函數等等，直到能量收斂為止，此整套程序稱為 HF 自洽場近似法，但由於這是以平均位能場來處理電子間的作用，無法包含電子間的瞬間行為，故為了解決此問題，通常可使用組態作用法(configuration interaction)或微擾理論法(perturbation theory)等來引入電子的瞬間作用。

2.2.2 微擾理論 Møller-Plesset perturbation theory

微擾理論是量子力學一個重要的工具。因為物理學家發現，面對中等複雜度的哈密頓量，也很難找到其薛丁格方程式的精確解。我們僅能對極少數簡單的系統求得其特徵方程式的精確解，如氫原子、量子諧振子以及盒中粒子，但這些量子模型都過於理想化，無法適當描述其他大多數的量子系統。而應用微擾理論，我們可以將這些理想的量子模型的精確解，用來生成一系列更複雜量子系統解答。

$$\hat{H}^0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0 \quad (25)$$

則薛丁格方程式可寫成為

$$\hat{H}\Psi_m = E_m\Psi_m \quad (26)$$

在(25)中， \hat{H} 與 \hat{H}^0 僅有微小差異，因此 Hamiltonian 可寫成

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (27)$$

其中 $\lambda\hat{H}'$ 項表示對 \hat{H}^0 的微小擾動， λ 是一個任意乘數，它決定了微擾的強度，所以我們要尋求(25)式的解便是符合

$$E_m^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_m \quad (28)$$

$$\Psi_m^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi_m \quad (29)$$

又，假設 Ψ_m 及 E_m 皆可展開成 λ 的冪次數列，於是

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \lambda\Psi_m^{(1)} + \lambda^2\Psi_m^{(2)} + \dots \quad (30)$$

以及

$$E_m = E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \quad (31)$$

要尋求對於能量 E_m 及波函數 Ψ_m 的所謂一級、二級...級次的修正式，即是在(30)式及(31)式相對應次方之 λ 的係數，故 $E_m^{(1)}$ 為對零級能量 E_m^0 的第一階次修正。為了求這些係數，我們將(30)與(31)式帶入(25)式中，可得

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')(\Psi_m^0 + \lambda\Psi_m^{(1)} + \lambda^2\Psi_m^{(2)} + \dots) \\ &= (E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots)(\Psi_m^0 + \lambda\Psi_m^{(1)} + \lambda^2\Psi_m^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (32)$$

再把 λ 相同次方項歸為一類



$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} + \hat{H}' \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^{n+1} \Psi_m^{(n)} \\ = E_m^0 \Psi_m^0 + \lambda (E_m^{(1)} \Psi_m^0 + E_m^0 \Psi_m^{(1)}) + \lambda^2 (\dots) + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

若可設 Ψ_m 及 E_m 為 λ 之連續函數，則上式對於一切 λ 均成立時，方程式左邊之 λ 的同次方係數必須等於右邊，所以

$$\lambda^0 : \hat{H}^0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0 \quad (34)$$

$$\lambda^1 : \hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} + \hat{H}' \Psi_m^0 = E_m^{(1)} \Psi_m^0 + E_m^0 \Psi_m^{(1)} \quad (35)$$

$$\lambda^2 : \hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} + \hat{H}' \Psi_m^{(1)} = E_m^{(2)} \Psi_m^0 + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + E_m^0 \Psi_m^{(2)} \quad (36)$$

(34)式、(35)式及(36)式各為零級、一級微擾及二級微擾方程式。既然已設定零級的解為已知，則可利用其解來求得第一級修正的能量 $E_m^{(1)}$ 及波函數 $\Psi_m^{(1)}$ ，整理(35)式得

$$(\hat{H}^0 - E_m^0) \Psi_m^{(1)} + \hat{H}' \Psi_m^0 = E_m^{(1)} \Psi_m^0 \quad (37)$$

對(37)左側各乘上 Ψ_m^0 並且積分，則可得

$$(\Psi_m^0 | \hat{H}^0 - E_m^0 | \Psi_m^{(1)}) + (\Psi_m^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0) = E_m^{(1)} \quad (38)$$

由於 \hat{H}^0 的 Hermitian 性質，(38)式之第一項為零，故第一級修正能量為

$$E_m^{(1)} = (\Psi_m^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0) = H'_{mm} \quad (39)$$

再將函數 $\Psi_m^{(1)}$ 改寫為零級函數 Ψ_i^0 之線性組合

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_i a_{im} \Psi_i^0 \quad (40)$$

其中 a_{im} 為設定 $\Psi_m^{(1)}$ 函數所需的一個係數。將(40)式代入(35)式，再把 Ψ_k^0 乘在(35)式之左側並做積分，則可得

$$\left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}^0 - E_m^0 \right| \sum a_{im} \Psi_i^0\right) + \left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right) = E_m^{(1)} \left(\Psi_k^0 \left| \Psi_m^0\right.\right) \quad (41)$$

當 $k=m$ 時，則回到(38)式，對於其餘的 k ，(39)式之右側等於零，因為我們可選擇 Ψ_k^0 為正交歸一性之函數組。(41)式之左側，唯一不消失的部分為 $a_{km} \Psi_k^0$ 項，因此只剩下

$$\left(\Psi_k^0 \left| a_{km} (E_k^0 - E_m^0) \right| \Psi_k^0\right) = -\left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right) \quad (42)$$

或

$$a_{km} = -\frac{\left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right)}{E_k^0 - E_m^0} = \frac{H'_{km}}{E_k^0 - E_m^0}, \quad k \neq m \quad (43)$$

(43)式決定了除了 a_{mm} 以外的所有的 a_{km} 的值。使用正歸一化條件並只保留到 λ 的第一次方，即可證得 $a_{mm} = 0$ 。因此對 E_m 及 Ψ_m 之第一級修正的最終結果為

$$E_m = E_m^0 + \lambda H'_{mm} \quad (44)$$

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \lambda \sum_k \frac{H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} \Psi_k^0, \quad k \neq m \quad (45)$$

當 \hat{H}' 本身很小時，常在(44)、(45)式內設 $\lambda=1$ ，若 H'_{km} 積分的值比 $E_m^0 - E_k^0$ 的差小很多時，則 \hat{H}' 可當作是微小的。而第二級能量修正則由(32)式左右兩邊之 λ^2 係數相等

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} + \hat{H}^1 \Psi_m^{(1)} = E_m^0 \Psi_m^{(2)} + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + E_m^{(2)} \Psi_m^0 \quad (46)$$

再將(44)、(45)式代入前式得到

$$E_m^{(2)} = \sum_k \frac{H'_{mk} H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0}, k \neq m \quad (47)$$



上式即為第二級能量修正。因此對於多級的微擾可表示為

$$\begin{aligned} E_m &= E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \\ &= E_m^0 + \lambda \left(\Psi_m^0 | \hat{H}' | \Psi_m^0 \right) + \lambda^2 \sum_k \frac{H'_{mk} H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} + \dots \end{aligned} \quad (48)$$

即第一項為為干擾前之能量(零級能量)，第二項為干擾後的第一個修正項，第三項為干擾後的第二修正項...，由上式可知，要求得二階微擾的式子已有相當的複雜度，且還有三階與四階微擾等等，而我們在計算中使用的 MP2 就是使用 HF 所解出的 Fock operator 作為零階微擾 \hat{H}_0 的解，進而求得二階微擾的能量解與波函數。

2.2.3 密度泛函理論 Density functional theory (DFT)

密度泛函理論不同於上述 HF 與 MP2 理論，是改以電子密度取代波函數來作為研究的基本量，且由於電子波函數中 N 個粒子就會有 3N 個變數，而電子密度僅僅有三個變數，因此在計算上可大幅縮短運算時間，無論在概念上或是實際上都方便處理問題。密度泛函理論最早是以 Thomas-Fermi 模型為基礎出發，經過了多年的發展，直到 Hohenberg-Kohn 定理提出後才有堅強的理論依據，Hohenberg-Kohn 第一定理指出體系的基態能量僅僅是電子密度的泛函，而 Hohenberg-Kohn 第二定理證明了以基態密度為變數，將體系能量最小化之後就得到了基態能量。密度泛函理論最普遍的應用是在 Kohn-Sham 模型出現後，在

Kohn-Sham 模型中，將最難處理的多體問題簡化成了一個沒有相互作用的電子在有效勢場中運動的問題，而此有效勢場包含了外部勢場與電子間庫倫相互作用的影響，而由於密度泛函理論是基於 exchange-correlation 的位能近似，因此必須找出一組 exchange-correlation 的位能，但目前並沒有精確求解交換相關能的方法，而最簡單的近似求解方法微局部密度近似(Local Density Approximation, LDA)。LDA 使用均勻電子氣來計算體系的交換能，因均勻電子氣的交換能是可以精確求得的，而相關能的部分則只能採用對自由電子氣進行擬合的方式來處理。

在通常的多體問題電子結構的計算中，原子核可以看作靜止不動的（波恩-奧本海默近似），這樣電子可看作在原子核產生的靜電位勢能中運動。電子的定態可由滿足多體薛丁格方程式的波函數 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 描述：

$$H\psi = [T + V + U]\psi = \left[\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V(\vec{r}_i) + \sum_{i>j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (49)$$

其中 N 為電子數目，U 為電子間的交互作用勢。運算符號 T 和 U 它們在所有系統中都相同，而算符 V 則依賴於系統。可以看出，單粒子問題和比較複雜的多粒子問題的區別在於交換作用項 U。目前有很多成熟的方法來解多體薛丁格方程式，例如：物理學使用的圖形微擾理論和量子化學使用的基於 Slater 行列式中波函數系統展開的組態交互作用方法。然而，這些方法的問題在於較大的計算量，很難用於大規模複雜系統的計算。相比之下，密度函理論將含 U 的多體問題轉化為不含 U 的單體問題上，成為解決此類問題的一個有效方法。在密度泛函理論中，最關鍵的變數為粒子密度 $n(\vec{r})$ ，它由下式給出

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (50)$$

Hohenberg 和 Kohn 在 1964 年提出，上面的關係可以反過來，即給出基態電子密度 $n_0(\vec{r})$ ，原則上可以計算出對應的基態波函數 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 。也就是說， ψ_0 是

n_0 的唯一泛函，即 $\psi_0 = \psi_0[n_0]$ 對應地，所有其它基態可觀測量 O 均為 n_0 的泛函

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \psi_0[n_0] | O | \psi_0[n_0] \rangle \quad (51)$$

進而可以得出，基態能量也是 n_0 的泛函

$$E_0 = E[n_0] = \langle \psi_0[n_0] | T + V + U | \psi_0[n_0] \rangle \quad (52)$$

其中外勢場的貢獻 $\langle \psi_0[n_0] | V | \psi_0[n_0] \rangle$ 可以用密度表示成

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (53)$$

$V[n]$ 取決於所考慮的系統。對於確定的系統，即 V 已知，需要將泛函對於 $n(\vec{r})$

$$E[n] = T[n] + u[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (54)$$

求極小值。這裡假定能夠得出 $T[n]$ 和 $U[n]$ 的表達式。對能量泛函求極值可以得到基態能量 n_0 ，進而求得所有基態可觀測量。對能量泛函 $E[n]$ 求變分極值可以用不定算子的拉格朗日方法。上面方程式中的泛函可以寫成一個無交互作用的體系的密度泛函

$$E_s[n] = \langle \psi_s[n] | T_s + V_s | \psi_s[n] \rangle \quad (55)$$

其中 T_s 為無交互作用的動能， V_s 為粒子運動感受到的外勢場。顯然 $n_s \equiv n(\vec{r})$ ，若 V_s 取為 $V_s = V + U + (T - T_s)$ 這樣，可以解這個輔助的無交互作用體系的科恩-沈呂久方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (56)$$

可以得到一系列的電子軌域 ϕ_i ，並由此求得原來的多體體系的電子密度 $n(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) \equiv n_s = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (57)$$



等效的單粒子勢 V_s 可以表示成

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (58)$$

其中第二項為描述電子間庫倫斥力的哈特里項，最後一項 V_{XC} 叫做交換關聯勢，包含所有多粒子的交互作用。由於哈特里項和交換關聯項 V_{XC} 都依賴於 $n(\vec{r})$ ， $n(\vec{r})$ 又依賴於 ϕ_i ，而 ϕ_i 又依賴於 V_s ，科恩-沈呂九方程式的求解需要用自洽方法。通常首先假設一個初始的 $n(\vec{r})$ ，然後計算對應的 V_s 並求解科恩-沈呂九方程式中的 ϕ_i 。進而可以計算出新的密度分佈，並開始新一輪計算。此過程不斷重複，直到計算結果收斂。

2.2.4 耦合簇理論 Coupled Cluster Method(CC)

耦合簇理論是量子化學 ab initio 演算法中對多對子相關能的一種高精確計算方法，此理論從 Hartree-Fock 分子軌道出發，通過指數型式的耦合算符運算得到真實體系的波函數。

Coupled cluster 的方程式為

$$\psi = e^{\hat{T}} \phi_{HF} \quad (59)$$

其中

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \quad (60)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \hat{T}_n \quad (61)$$



\hat{T}_n 是由 HF 波函數產生 n-electron excitation 之 slater determinants 的運算元

$$\hat{T}_1 \psi_{HF} = \sum_{i,a} t_i^a \psi_i^a \quad (62)$$

$$\hat{T}_2 \psi_{HF} = \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (63)$$

T_1 是包含所有單激發的算符， T_2 是包含所有雙激發的算符。各項係數 t 需滿足(59)式，在經由複雜的推演而推導出一系列龐大的非線性方程組中反覆求解，由於完整的 CC 理論的計算量太過龐大與耗時，通常會藉由忽略(61)式內高次方項的方式，簡化運算過程。舉例而言，若只考慮 T_2 項，稱為 CCD 理論；若同時考慮 T_1 及 T_2 ，則稱為 CCSD 理論。由於 T_3 對於計算的精確度有很大的影響，但同時使用 T_1 、 T_2 及 T_3 參與運算，會造成計算量過於龐大，因此可選擇以 perturbation theory 的方式去預測 T_3 的貢獻，而非直接選用 T_3 參與計算，此方式即是現在常被用來當作高準確性量子化學計算的標準方法 CCSD(T)理論。

第3章計算方法與分子命名介紹



3.1 取代效應之計算方法介紹

我們計算方法與基底參考 Sherrill 等人在 2010 年發表的文獻[41]，文獻中計算了甲酸、甲醯胺與甲脒二聚體組合的分子間作用力，同時比較了 13 種 DFT(-D) 方法配上 3 種基底共 36 種組合，最後推薦 wB97XD[42]配上 aug-cc-pVDZ[43]最適用於其氫鍵系統，因此我們採用此組合計算本研究的氫鍵作用力。此外，我們為了確定此組合確實適用於我們的分子系統中，我們透過計算 CCSD(T)且透過外插得到完備基底(complete basis set, CBS)與 wB97XD/aug-cc-pVDZ 比較驗證其準確性，結果如表格 3-1，其中誤差皆在 2% 以內，可以確定此組合確實適用於我們的氫鍵系統。

我們主要分析二聚體分子間氫鍵隨著取代的變化，所有二聚體計算中，均加入 Boys 與 Bemardi 等人使用的 counterpoise 以修正 BSSE[44]，以上計算均由 Gaussian09 套裝軟體[45]完成。另外我們再由 PSI4 軟體[46]進行 SAPT(symmetry adapted perturbation theory)[20]方法的計算，透過此方法可以將分子間作用力分成四項，分別為靜電能、誘導能、色散能與交換能(Electrostatic energy, Induction energy, Dispersion energy, Exchange energy)以更進一步的分析分子間氫鍵的性質與取代效應。PSI4 中使用為 SAPT0/jun-cc-pVDZ [10, 11]。

表格 3-1 六種二聚體透過 wB97XD/aDZ 與 CCSD(T)/CBS 計算分子間作用力，與其對應誤差(%)。

單位為 kcal/mol。

Complex	wB97XD	MP2/CBS _(TZ-QZ) ⁺	Error(%)
	/aDZ	Δ CCSDT _(TZ)	(cal.-cbs.)/cbs.
FM-FM	-16.403	-16.239	1.010
AM-AM	-16.933	-16.825	0.642
PM-cis-cis	-17.244	-17.214	0.174
NMFM-NMFM	-17.326	-17.323	0.017
NMAM-NMAM	-17.506	-17.443	0.361
NMPM-cis-cis	-17.565	-17.597	-0.182



3.1.1 醯胺分子單體與命名介紹

欲進行分子間作用力計算前，我們須先決定分子單體的結構，我們以 wB97XD/aug-cc-pVDZ 進行單體結構的最佳化，且同時計算頻率確定其單體結構不為過度態，單體結構可參考圖 3—1。討論的單體均為能在二聚體中形成雙氫鍵構型的結構。在圖 3—1 中，FM 為甲醯胺；AM 為乙醯胺，即以甲基取代肽鍵左端碳位置；PM 為丙醯胺，即以乙基取代肽鍵左端碳位置，而又因為乙基會兩種不同構型，可分為反式與順式(PM-trans、PM-cis)。接著，再取代肽鍵右端氮位置，得到 NMFM 即為 N-甲基甲醯胺；NMAM 即為 N-甲基乙醯胺，NMPM 即為 N-甲基丙醯胺，且同樣因為乙基的構型，又分為反式與順式，NMPM-trans 與 NMPM-cis(其 cis 與 trans 的定義為依 C-C 為軸，而當 C-CH₃ 對上 C=O 時記為 trans，反之為 cis)。

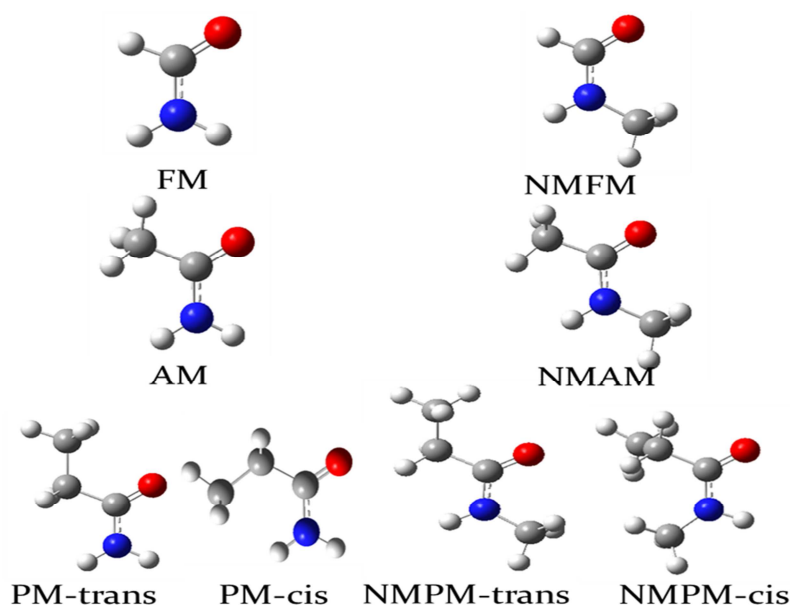


圖 3—1 醯胺分子單體參考圖。



3.1.2 醯胺分子二聚體介紹與命名介紹

二聚體一共有 8 種(參考圖 3—2)，其皆是具有雙氫鍵的構型，其命名縮寫參照圖 3—2。

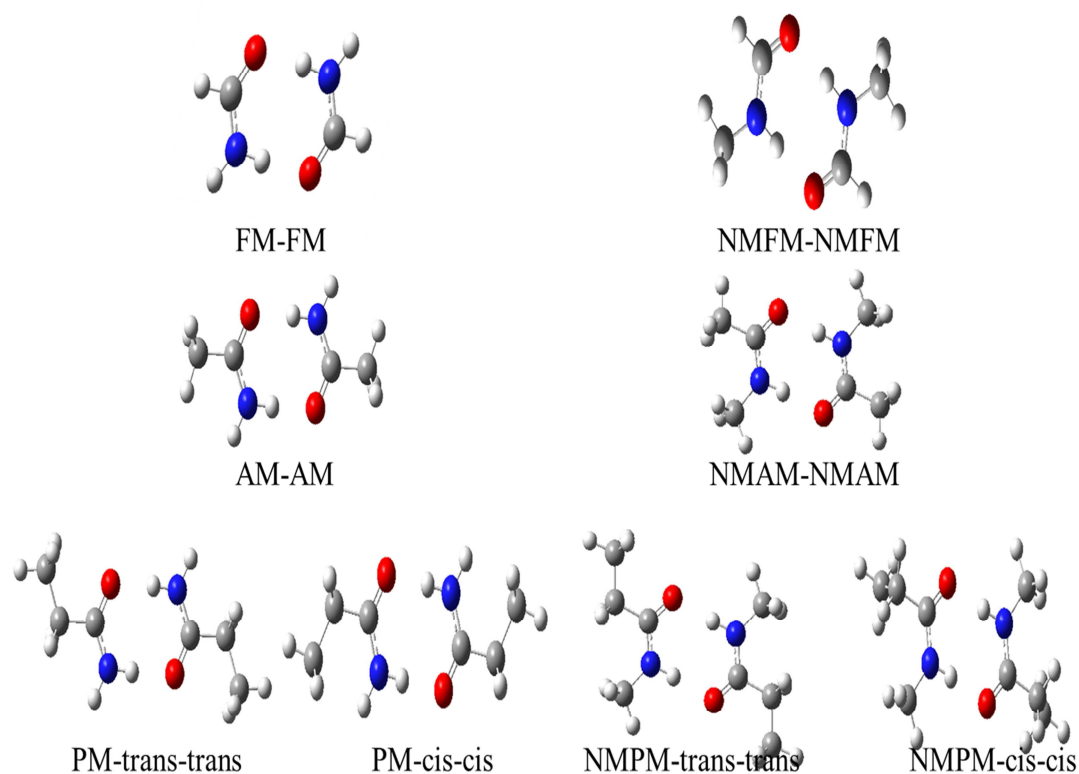


圖 3—2 醯胺分子二聚體參考圖。

3.2 多肽分子量子化學計算

進行多肽分子計算之前，由於之後計算的多肽分子的原子個數高達 100 顆以上，採用之前使用的 wB97XD/aug-cc-pVDZ 會超出我們的計算資源，因此需要一組計算需求較低的方法與基底。我們以 Sherrill 在 2010 發表的文獻[47]計算的

CCSD(T)/CBS 為參考值，此文獻計算了五種具有氫鍵分子(水、甲酸、甲醯胺、尿嘧啶與腺嘌呤-胸腺嘧啶)的 CCSD(T)/CBS。接著我們採用 3 種文獻常見的計算方法(MP2、B3LYP 與 wB97XD)配上 6 種計算資源較小的基底，計算 RMS 列於表格 3-2(詳細結果參考附錄 A)，從結果顯示 wB97XD 在任何基底下，皆較另兩個方法的誤差小，而在 wB97XD 中，在最小的基底 6-31+g* 中，其 RMS 為 0.546 (kcal/mol) 是在我們可接受的誤差範圍，因此我們多肽分子的計算採用 wB97XD/6-31+G*。

目前最佳化完成的單體單鍊結構共有 8 個，為 Poly2~Poly9，參考圖圖 3—3、圖 3—4、圖 3—5 與圖 3—6，其中結構命名原則為以兩肽鍵組合而成的單體稱作 Poly2；三肽鍵組合而成為 Poly3 以此類推。而二聚體模擬β平板摺疊的結構參考圖 3—7。

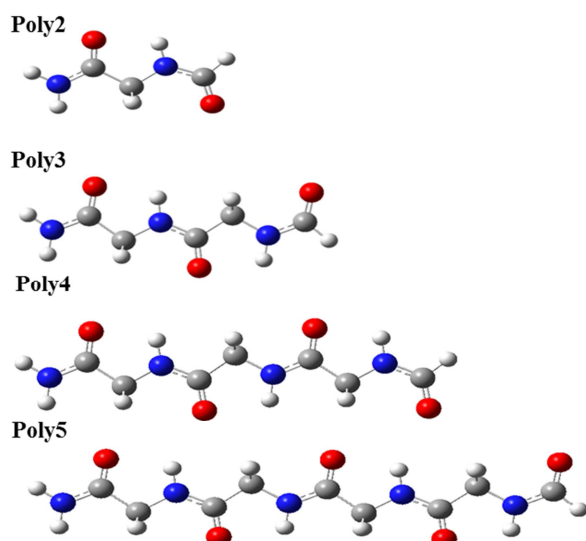


圖 3—3 Poly2~Poly5 結構參考圖。

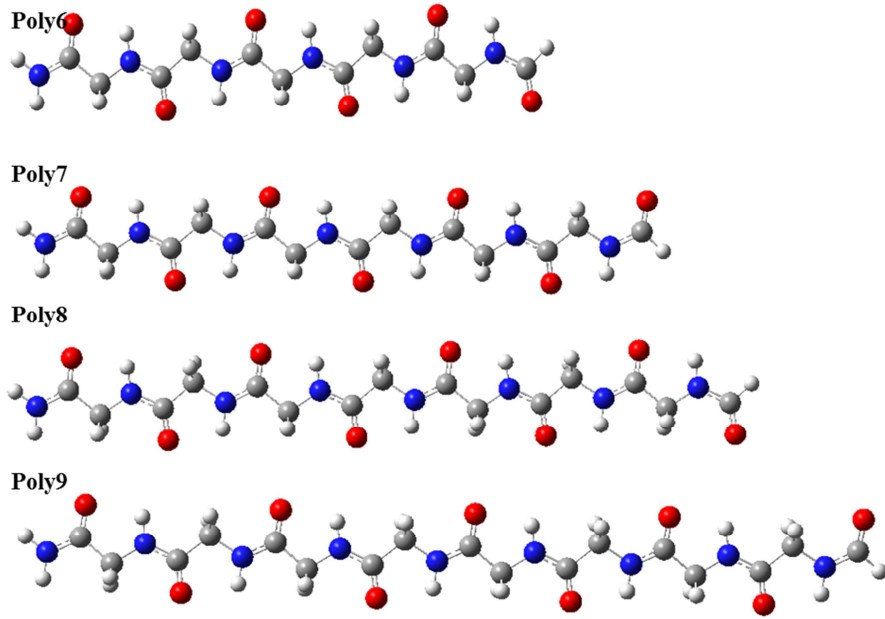


圖 3—4 Poly6~Poly9 結構參考圖。

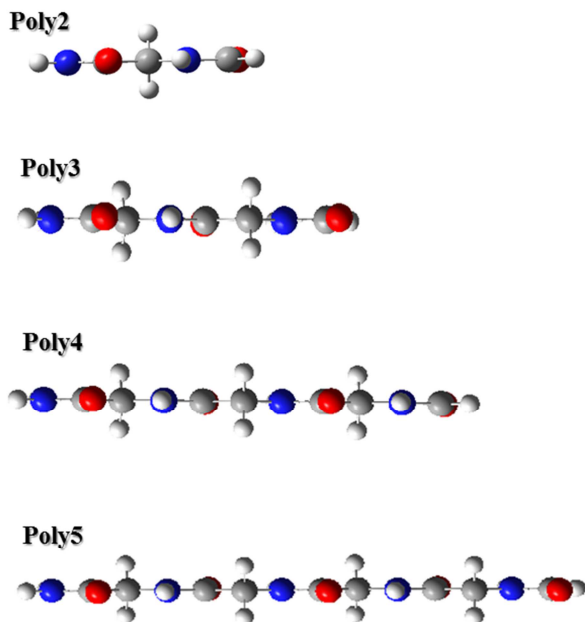


圖 3—5 Poly2~Poly5 結構側視圖。

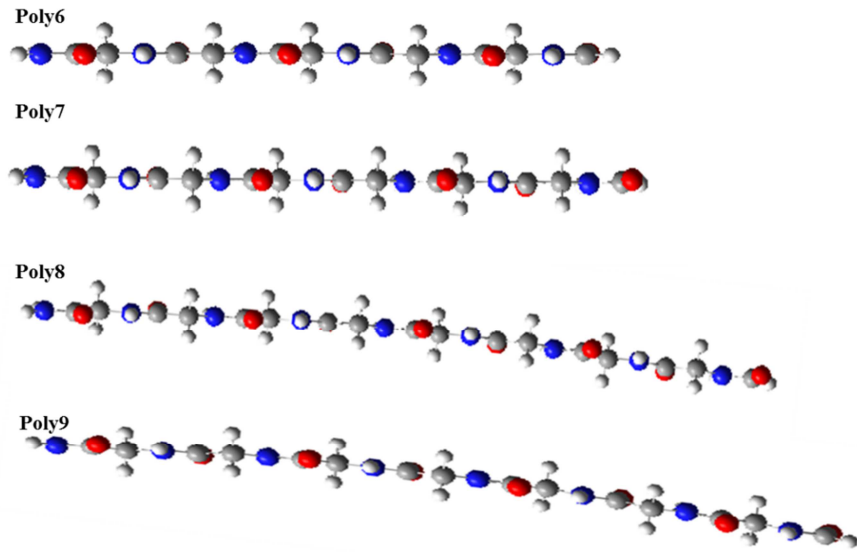


圖 3—6 Poly6~Poly9 結構側視圖。

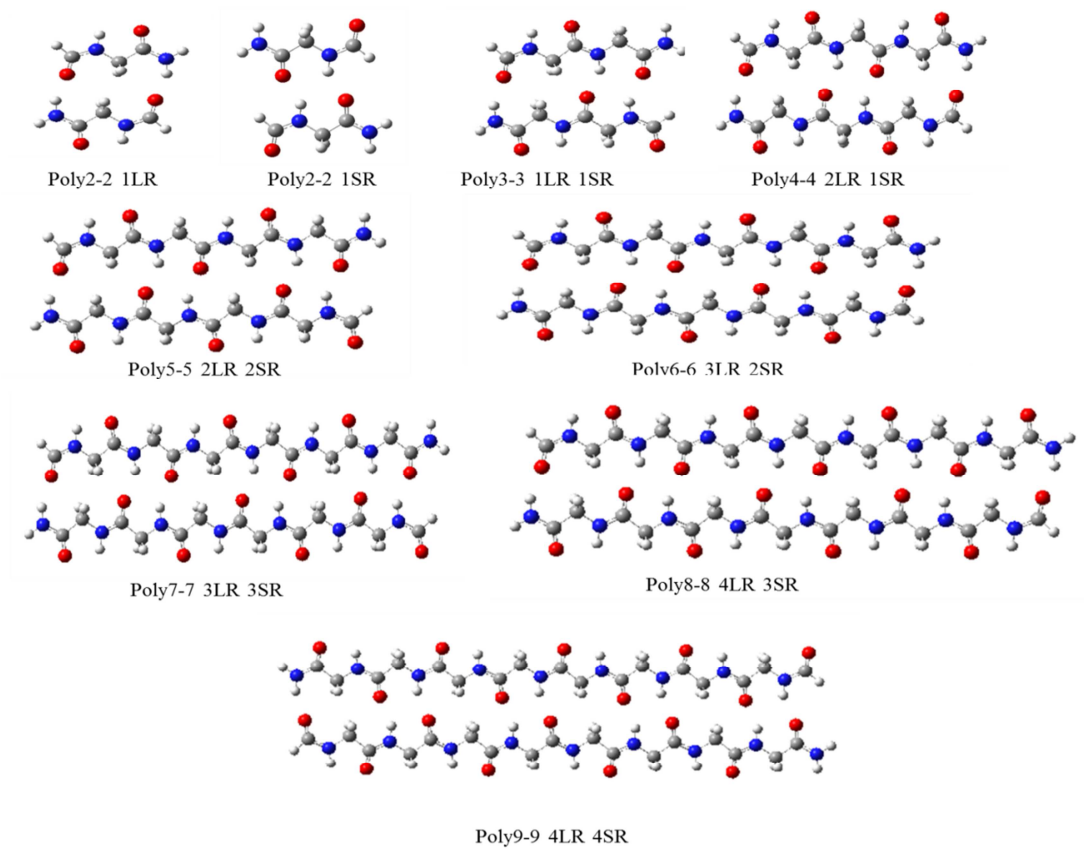




圖 3—7 Poly2-2~Poly9-9 β 平板摺疊結構圖，其中 LR 表示為大環的個數，SR 為小環的個數。

表格 3-2 計算水、甲酸、甲醯胺、尿嘧啶與腺嘌呤-胸腺嘧啶在 3 種方法與 6 種基底的與 CCSD/CBS 的 RMS。其中 CCSD/CBS 參考文獻[47]



RMS(kcal/mol)	Basis function	Method		
		wB97XD	B3LYP	MP2
6-31+G*	63	0.546	2.543	3.177
6-31++G*	66	0.502	2.511	3.141
6-31++G**	75	0.441	2.114	3.111
6-311+G*	75	0.891	2.857	4.072
6-311++G*	78	0.898	2.845	4.062
6-311++G**	87	0.291	2.486	3.966

3.1 甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺振動光譜計算方法介紹



計算振動光譜部分，首先我們對於甲醯胺分子使用 wB97XD 配上 13 種基底測試非簡諧頻率(Anharmonic frequencies)[48]對實驗值[25, 49]的 RMS，如圖 3—8。從計算結果顯示 aug-cc-pVDZ 對於非簡諧頻率計算結果不失精確(RMS=49 cm^{-1})且相比計算更精確的基底(cc-pVTZ、aug-cc-pVTZ、cc-pVQZ、aug-cc-pVQZ 與 6-311++G(3df,3pd) 計算時間為 268~4324mins.) 計算時間少許多。因此，我們採用 wB97XD 配上 aug-cc-pVDZ 進行振動光譜計算。本部分，考慮分子為甲醯胺(FM)、乙醯胺(AM)與反式丙醯胺(PM-trans)並考慮其二聚體共同計算簡諧與非簡諧頻率。由量子化學計算得到甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺的振動光譜，可以用來分析官能基振動頻率是否正確，而二聚體光譜可以確認實驗中是否有出現二聚體。醯胺分子共有 12 個振動頻率，乙醯胺則有 21 個振動頻率，丙醯胺則有 30 個振動頻率。醯胺分子主要官能基震動頻率分別為 C=O 的拉伸振動，此訊號極強; NH₂ 的剪刀式震動，訊號強; C-N 拉伸振動，訊號比前兩的稍弱; NH₂ 的拉伸振動，如表格 3-3。

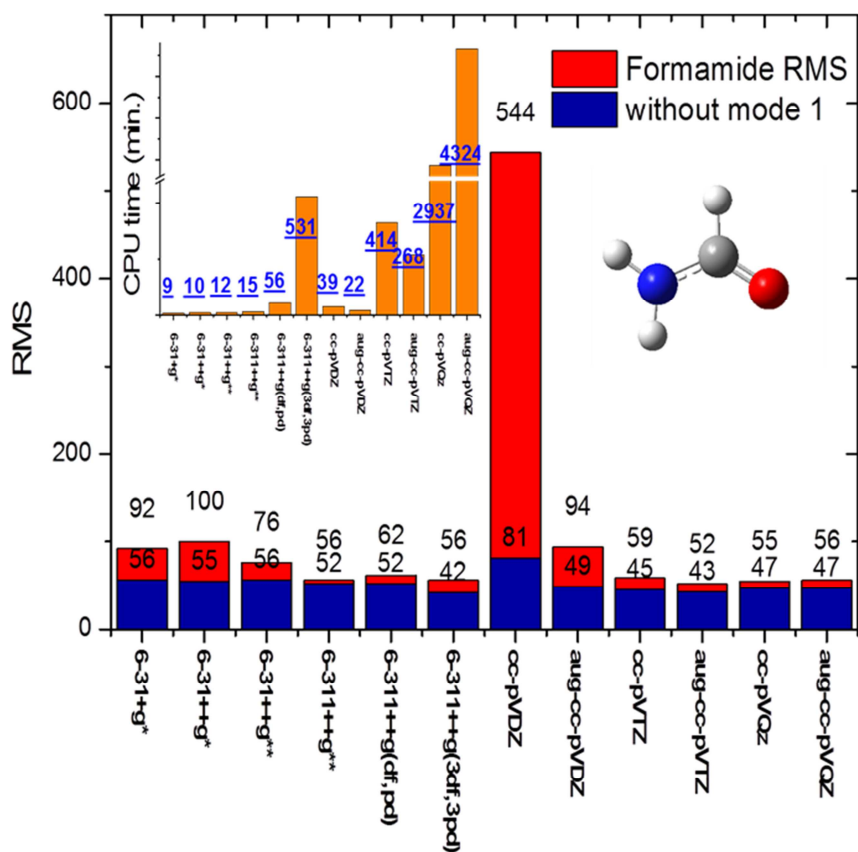


圖 3—8 甲醯胺非簡諧震動頻率 RMS，紅色為包含最小頻率的 RMS，藍色為不包含最小震動頻率的 RMS。左上橘色柱狀圖為 anharmonic 計算時間。實驗值參考[25, 49]。

表格 3-3 醯胺主要官能基振動頻率範圍。

主要官能基	振動頻率(cm^{-1})
C=O 拉伸振動	1670-1780
NH ₂ 剪刀式震動	1510-1580
C-N 拉伸振動	1080-1360
NH ₂ 對稱與非對稱拉伸震動	3100-3500

第4章計算結果與討論



4.1 取代效應-單體計算結果

醯胺分子的量子化學計算是使用 Gaussian09 套裝軟體，單體結構最佳化採用的是 wB97XD/aug-cc-pVDZ，並計算頻率確認不為過渡態。我們首先觀察以烷基取代後，單體參數的變化。

單體結構

我們主要觀察肽鍵中 C=O 與 C-N 鍵長，其列於表格 4-1。C=O 鍵長部分，從 FM→AM 取代，其 C=O 鍵長增加了 0.005Å，AM→PM-cis 取代則是繼續增加了 0.002Å，而 AM→PM-trans 取代則是沒有增加。NMFM→NMAM 其 C=O 鍵長增加 0.006Å，NMAM→NMPM-cis 取代其 C=O 鍵長繼續增加了 0.002Å 而 NMAM→NMPM-trans 只增加 0.001Å。我們可以看到對碳位置做取代會造成 C=O 鍵長拉長。

而 C-N 鍵長部分，在 FM→AM 取代，其 C-N 鍵長增加了 0.008Å，接著 AM→PM-cis 時，C-N 鍵長無增加，而 AM→PM-trans，反而縮短 0.003Å。NMFM→NMAM 的 C-N 鍵長增加 0.010Å，接著。NMAM→NMPM-cis 其 C-N 增加 0.001Å 而 NMAM→NMPM-trans 無增加。

而最後比較對氮位置做取代的變化，在 FM→NMFM 取代中，C=O 鍵長增加了 0.002Å；而 AM→NMAM 增加了 0.004Å；而 PM-trans→NMPM-trans 增長 0.005Å；PM-cis→NMPM-cis 增長 0.003Å，我們可以看到對氮上氫做取代後 C=O 鍵長皆呈現增加的情形。而對氮位置取代對於 C-N 鍵長則是沒有明顯的趨勢。

電荷分佈

接著我們看以烷基取代後的電荷分布情形[50]，我們主要觀察之後在二聚體中會參與氫鍵的氧原子與氫原子其列於表格 4-2，在氧原子中，我們可以看到 FM→AM→PM-cis 中，其氧電荷會依序變得較為負電，而氫原子則是變化很小，而 NMFM→NMAM→NMPM-cis 中氧電荷也是依序變得較為負電，而在氫原子中一樣變化不明顯，從這兩組顯示，對碳位置做取代後，氧原子皆會隨著取代烷基增加而變得更負電。

而接著對氮位置做取代的效應，FM→NMFM；AM→NMAM 中其氧電荷皆會變得更負電，但在 PM-cis→NMPM-cis 中氧電荷則是不變，維持在-0.699e。

另外，我們可以看到在當 PM 中，trans 相較於 cis 的氧的電荷較來的小，而同樣在 NMPM 中氧電荷 trans 也較 cis 沒那麼負電，原因我們認為在 trans 中因為形成分子內的氫鍵(C-H...O)導致氧原子負電荷減弱。

總結從以上計算結果顯示，對碳位置以烷基取代效應為氧原子電荷皆會隨著取代的增加而變得更負，而氫原子則是變化不明顯；對氮位置以烷基取代，除了在 PM-cis→NMPM-cis 維持不變外，氧原子電荷皆會隨著取代的增加而變得更負。由於分子間氫鍵絕主要以靜電能為主要吸引力[51]，因此透過參與氫鍵的氧原子與氫原子可以大致預測出氫鍵作用力強弱的趨勢。

C=O 拉伸振動頻率

最後我們觀察 C=O 官能基取代後的頻率的變化(表格 4-3 與表格 4-4)，C=O 振動頻率為醯胺分子最明顯的主要振動頻率。FM→AM→PM-cis 取代中，簡諧振動頻率依序為 1820→1798→1786cm⁻¹，擁有隨著取代大小增加而紅移增加，而非簡諧計算的頻率為 1797→1784→1754cm⁻¹，也是呈現隨著取代大小增加而紅移增加。而 NMFM→NMAM→NMPM-cis 系列中，C=O 簡諧頻率為

1813→1785→1776 cm^{-1} ，而非簡諧頻率為 1765→1758→1755 cm^{-1} 同樣也是有隨著取代而紅移的情形，顯示出對碳位置取代後，其 C=O 拉伸振動會隨著取代增加而紅移。

而另外對氮位置取代的效應，FM→NMFM 取代中，C=O 不論在簡諧與非簡諧計算皆表現出紅移的特性；AM→NMAM 取代中同樣也是紅移；PM-cis→NMPM-cis 同樣也是紅移，PM-trans→NMPM-trans 取代中 C=O 拉伸振動也是紅移，從以上計算結果顯示出，對氮位置做取代，普遍使得 C=O 拉伸振動紅移。總結以上討論為對碳位置或對氮位置做取代皆會造成 C=O 振動頻率紅移。

表格 4-1 醯胺分子 C=O 與 C-N 鍵長與實驗值。單位 Å。 ^a[52] ^b[53] ^c[54]

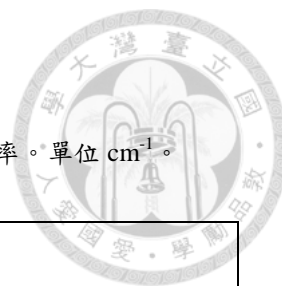


Monomer	C-N	Exp.C-N	C=O	Exp.C=O
FM	1.358	1.352±0.012 ^a	1.213	1.219±0.012 ^a
AM	1.366	1.337 ^b	1.218	1.250 ^b
PM-cis	1.363	-	1.220	-
PM-trans	1.366	1.326(10) ^c	1.218	1.254(9) ^c
NMFM	1.356	-	1.215	-
NMAM	1.366	-	1.222	-
NMPM-cis	1.367	-	1.224	-
NMPM-trans	1.366	-	1.223	-

表格 4-2 醯胺分子參與氫鍵的氧原子 O 與氫原子 H 的電荷。單位 e。



Monomer	qO	qH
FM	-0.644	+0.422
AM	-0.660	+0.424
PM-cis	-0.669	+0.425
PM-trans	-0.659	+0.424
NMFM	-0.652	+0.421
NMAM	-0.667	+0.424
NMPM-cis	-0.669	+0.421
NMPM-trans	-0.668	+0.423



表格 4-3 醯胺分子 FM、AM、PM-cis 與 PM-trans 的 C=O 與 NH₂ 的振動頻率。單位 cm⁻¹。

Vib. Mode	Monomer	FM	AM	PM-cis	PM-trans
	C=O _{har.} str.		1820	1798	1786
C=O _{anhar.} str.		1797	1784	1754	1765

表格 4-4 醯胺分子 NMFM、NMAM、NMPM-cis 與 NMPM-trans 的 C=O 與 NH₂ 的振動頻率。單位 cm⁻¹。

Vib. Mode	Monomer	NMFM	NMAM	NMPM-cis	NMPM-trans
	C=O _{har.} str.		1813	1785	1776
C=O _{anhar.} str.		1765	1758	1755	1734



4.1 取代效應-二聚體計算結果

對於分子間作用力的取代效應，我們將之區別成三組，第一組為 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis，此部分討論對碳位置做取代的分子間作用力變化；第二組為 NMFm-NMFm、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis，此部分同為討論對碳位置做取代的分子間作用力變化；第三組為 FM-FM 取代為 NMFm-NMFm、AM-AM 取代為 NMAM-NMAM 與 PM-cis-cis 取代為 NMPM-cis-cis，在此為討論對氮位置取代的分子間作用力變化。分子間作用力計算是透過減去遠處的能量得到，再透過 PSI4 計算 SAPT 方法將分子間作用分成吸引力部分的靜電能、誘導能與色散能與排斥力的交換能。

4.1.1 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 系列二聚體分子間作用力結果

與討論

FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 構型如圖 4—1，此部分討論的是對碳位置做取代後的變化，二聚體相對單體的結構變化參考表格 4-5。各構型的 N-H 鍵長相對於單體結構被拉長了 $0.020\text{\AA}\sim 0.022\text{\AA}$ ，而 C=O 鍵長部分則皆保持被拉長 0.016\AA 。氫鍵距離 N-H \cdots C=O 以 PM-cis-cis 二聚體最短，接著為 AM-AM，而 FM-FM 最長，相對應的分子間作用力與此呈現相反的情形，順序為 PM-cis-cis > AM-AM > FM-FM。此外，由於氫鍵主要由靜電能為主要吸引力[51]，因此透過表格 4-2 氧原子電荷，其氧原子電荷趨勢確實與氫鍵作用力趨勢相符。

接著透過 SAPT 方法得到的分子間作用力列於表格 4-6，其趨勢與 wB97XD 計算結果一致，同為 PM-cis-cis > AM-AM > FM-FM。透過 SAPT 方法分解出的吸引力部分分為靜電能、誘導能、色散能與排斥力為交換能，在這三種分子中，

靜電能、誘導能、色散能與交換能皆隨著烷基取代大小增加而增加。接著，我們進一步分析分子間作用力的吸引力組成，在吸引力部分，絕大多數吸引力主要為靜電能，占了約 63%，接著為誘導能，占了約 24%，而最少的為色散能，約占 12%，表示 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 的分子間作用力主要依賴靜電能保持二聚體的穩定。

再來，以增加比例觀察(參考圖 4—2)以烷基取代後主要貢獻是在哪一項。在 FM-FM 以甲基取代為 AM-AM 後，增加最多的為色散能，增加 7.226%，接著為交換能為 5.667%與誘導能 5.031%，最小的為靜電能 4.241%。而 FM-FM 以乙基取代為 PM-cis-cis 時，增加最多的同樣為色散能 11.353%，次要為交換能與誘導能，分別為 9.158%與 9.122%，最小的同樣為靜電能 6.777%。對碳位置做取代，主要增加的比例為色散能。

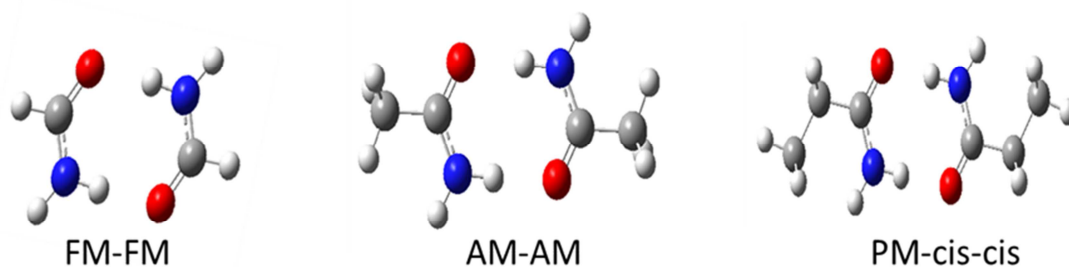


圖 4—1 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 的二聚體構型。

表格 4-5 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 結構對於單體的變化與分子間作用力。單位 Å 與 kcal/mol。

Complex	$\Delta C=O$	$\Delta N-H$	$N-H \cdots C=O$	Intermolecular Interaction (kcal/mol)
FM-FM	0.016	0.020	1.839	-16.403
AM-AM	0.016	0.021	1.823	-16.993
PM-cis-cis	0.016	0.022	1.814	-17.244

表格 4-6 FM-FM、AM-AM 與 PM-cis-cis 分子間作用力經由 SAPT 理論得到靜電能、誘導能、倫敦色散能與其各佔吸引力的百分比與交換能與總 SAPT 計算的分子間作用力。單位 kcal/mol。

Complex	E_{elec}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exch}	E_{SAPT}
FM-FM	-26.501 (63.756%)	-10.097 (24.291%)	-4.968 (11.952%)	24.580	-17.946
AM-AM	-27.625 (63.423%)	-10.605 (24.347%)	-5.327 (12.230%)	25.973	-18.081
PM-cis-cis	-28.297 (63.097%)	-11.018 (24.568%)	-5.532 (12.335%)	26.831	-18.230

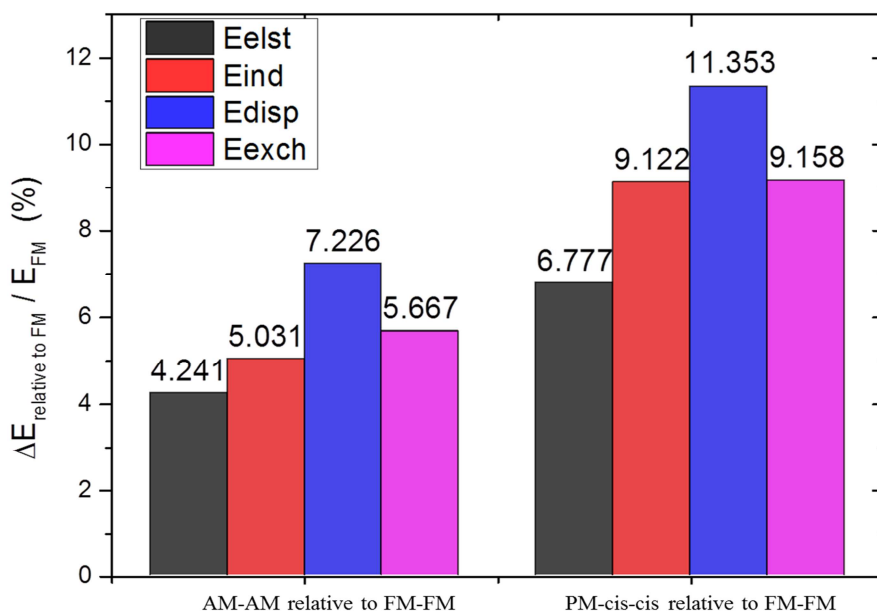


圖 4—2AM-AM 相對於 FM-FM 與 PM-cis-cis 相對於 FM-FM 的增加百分比。

4.1.2 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM、NMPM-cis-cis 二聚體分子

間作用力結果與討論

NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 的二聚體構型，如圖 4—3，此部分討論的是對碳位置做取代後的變化。二聚體結構相較於單體的變化及分子間作用力計算結果參考表格 4-7，氫鍵距離從 NMFM-NMFM 取代成 NMAM-NMAM 後，變短了 0.006Å，其相對應分子間作用力則是變強了 0.18(kcal/mol)，接著 NMAM-NMAM 繼續取代成 NMPM-cis-cis，其 N-H...C=O 距離繼續變短 0.002 Å，且其分子間作用力也繼續增強了 0.059(kcal/mol)，分子間作用力順序為 NMPM-cis-cis > NMAM-NMAM > NMFM-NMFM，即隨著取代烷基增加而增強，對應的氫鍵距離則是隨之縮短，同樣其分子間作用力變化也與

單體氧原子電荷(參考表格 4-2)趨勢一致。

而透過 SAPT 方法得到的作用力列於表格 4-8，其趨勢與 wB97XD 計算結果一致，皆為作用力隨著取代烷基增加而增強。而 SAPT 分解出的靜電能、誘導能、色散能與交換能中，以靜電能在這三種二聚體中為最大值，而次要為交換能，接著為誘導能，最小為色散能，而靜電能、誘導能、色散能與交換能皆隨著烷基取代大小增加而增加。

另外，從吸引力來看，靜電能在吸引力的比例中占據了約 62%，次要為誘導能為 24%，最小的為色散能約為 12~13%，表示 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 的分子間作用力主要依賴靜電能保持二聚體的穩定。

再來，以增加比例觀察以烷基取代後主要貢獻為何，增加比例如圖 4—4，NMFM-NMFM 以甲基取代碳位置後為 NMAM-NMAM，增加比例以色散能為最大值，增加了 7.347%，而次要為交換能，增加了 3%，而靜電能與誘導能皆僅僅增加 1.4%。而 NMFM-NMFM 以乙基取代後為 NMPM-cis-cis，最大值同樣為色散能，增加 11.252%，次要為交換能，為 4.581%，而最小為靜電能，僅為 2.1%。我們發現，在本部分的增加比例變化與 FM-FM，AM-AM，PM-cis-cis 系列一致，增加比例皆以色散能最多，以甲基取代碳位置比例均增加約為 7% 與以乙基取代碳位置增加約 11%。

目前，綜合以上六種二聚體的結果，FM-FM→AM-AM→PM-cis-cis 與 NMFM-NMFM→NMAM-NMAM→NMPM-cis-cis 這兩組趨勢皆相當一致，我們可以看到以烷基取代碳位置皆造成其分子間作用力增強，同時其氫鍵距離變短，而其分子間主要以靜電能穩定二聚體，皆占六成以上，且對碳位置以烷基取代以色散能增加比例最高，而靜電能反而增加比例最少。

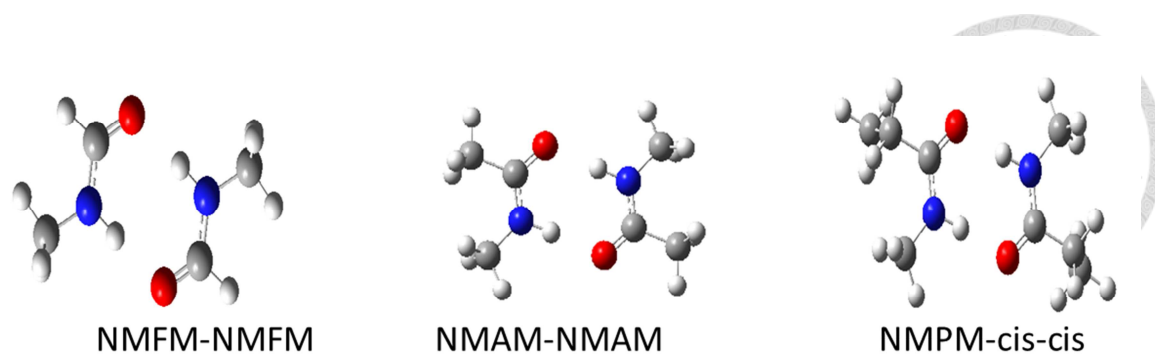


圖 4—3 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 構型。

表格 4-7 NMFM-NMFM、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 結構對於單體的變化與分子間作用力。

單位 Å 與 kcal/mol。

Complex	$\Delta C=O$	$\Delta N-H$	$C=O \cdots H-N$	Interaction Energy (kcal/mol)
NMFM-NMFM	0.016	0.020	1.829	-17.326
NMAM-NMAM	0.017	0.019	1.823	-17.506
NMPM-cis-cis	0.016	0.018	1.821	-17.565

表格 4-8 NMF₂-NMF₂、NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 經由 SAPT 理論得到靜電能、誘導能、

倫敦色散能與其各佔吸引力的百分比與交換能。單位 kcal/mol。

Complex	E_{elec}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exch}	E_{SAPT}
NMF ₂ -NMF ₂	-27.722 (62.855%)	-10.29 (24.326%)	-5.654 (12.819%)	26.159	-17.946
NMAM-NMAM	-28.106 (62.459%)	-10.874 (24.165%)	-6.019 (13.376%)	26.918	-18.081
NMPM-cis-cis	-28.283 (62.140%)	-11.019 (24.210%)	-6.213 (13.620%)	27.285	-18.230

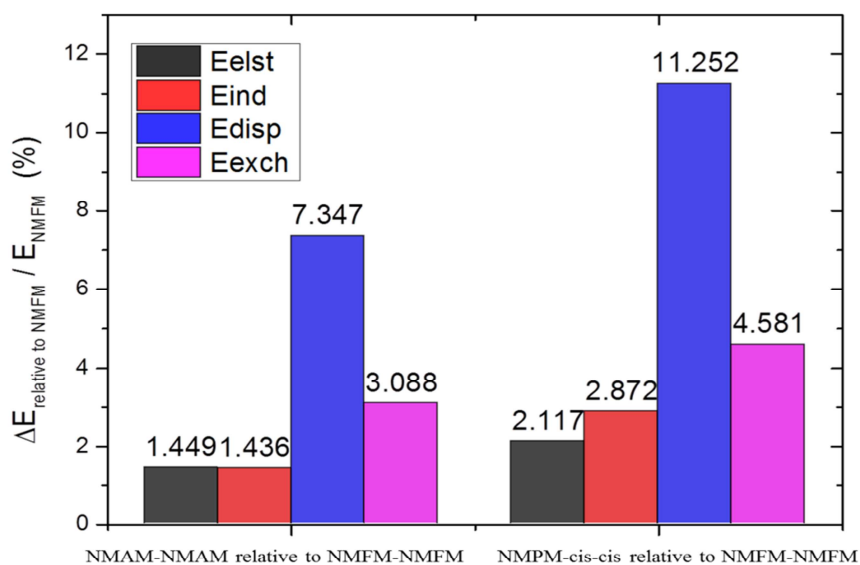


圖 4—4 NMAM-NMAM 與 NMPM-cis-cis 相對於 NMFM-NMFM 的靜電能、交換能、誘導能與色散能的增加百分比。

4.1.3 對氮位置取代的分子間作用力討論

接著，我們比較對氮位置以甲基取代後的反應，即 FM-FM→NMFM-NMFM；AM-AM→NMAM-NMAM；PM-cis-cis→NMPM-cis-cis(參考圖 4—5)。表格 4-5 與表格 4-7 比較，甲基取代後，分子間作用力均為增強，分子間作用力依序增強 0.923(kcal/mol)；0.573(kcal/mol)；0.325(kcal/mol)。而由 SAPT 方法計算的分子間作用力參考表格 4-6 與表格 4-8，增加依序為 0.960(kcal/mol)；0.497(kcal/mol)，與 wB97XD 方法計算一致。

我們以增加比例進一步分析對氮位置取代後的分子間作用力變化，增加比例結果(參考圖 4—6、圖 4—6 與圖 4—7)顯示皆以色散能增加的比例最高，均達到 12~13%，顯示出甲基取代後，以色散能增加為主。而接著我們看到靜電能在圖 4—6 中，即 FM-FM→NMFM-NMFM 的取代靜電能仍有增加 4.607%，接著

在圖 4—6 中，即 AM-AM→NMAM-NMAM 的取代，剩下增加 1.724%，而在圖 4—7，即 PM-cis-cis→NMPM-cis-cis 取代則是完全不增加，顯示在碳位置有越多的烷基時，對氮位置再做取代對於分子間靜電能的增加效果會越來越小。

而透過氧原子電荷預測分子間作用力的趨勢在 FM-FM→NMFM-NMFM 與 AM-AM→NMAM-NMAM 取代中皆成立，但在 PM-cis→NMPM-cis 取代中氧原子電荷並無改變但二聚體分子間作用力卻有增強與之前預測結不符，原因我們透過 SAPT 分析可以清楚地得知原因，由於在 PM-cis-cis→NMPM-cis-cis 取代中，增加的主要為色散能，靜電能完全沒有增加，故以氧原子電荷預測氫鍵作用力在這部分會失敗。

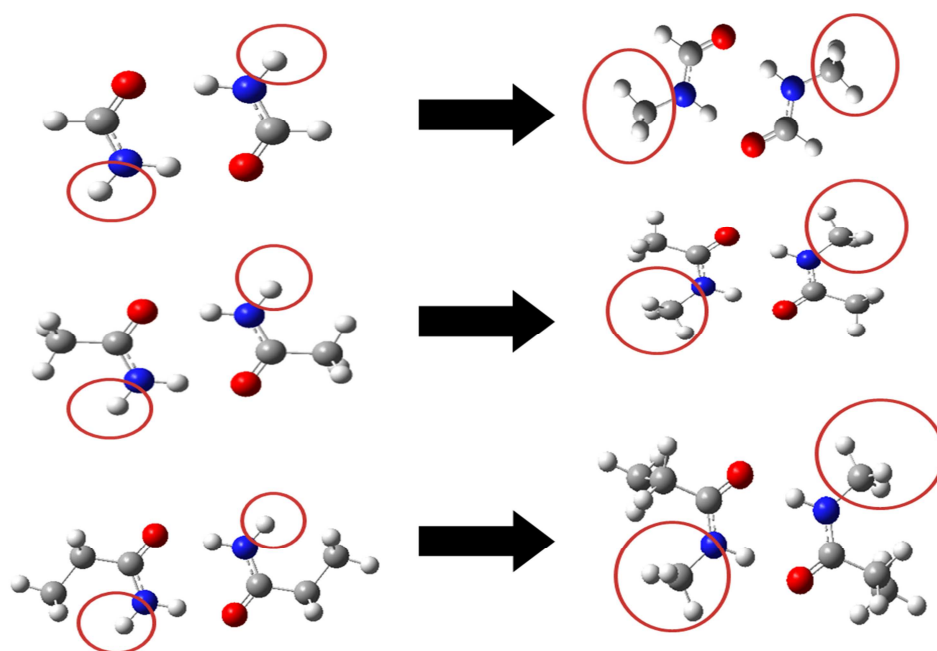


圖 4—5 對氮位置取代示意圖。

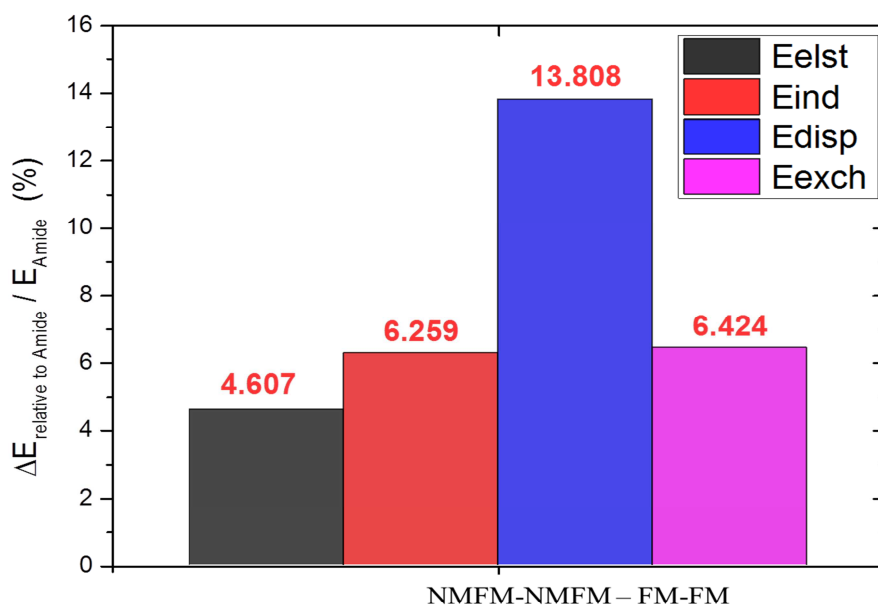


圖 4—6 NMFM-NMFM 相對 FM-FM 靜電能、誘導能、色散能與交換能的增加百分比。

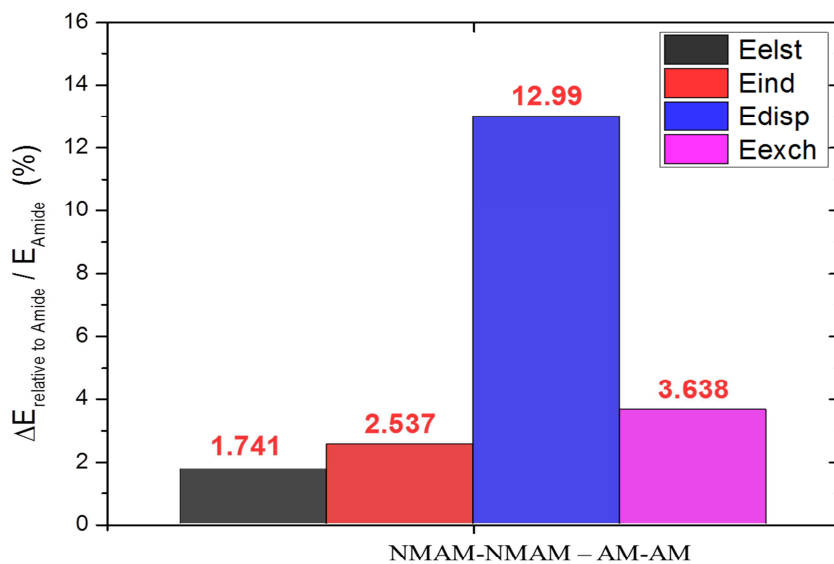


圖 4—7 NMAM-NMAM 相對 AM-AM 的靜電能、誘導能、色散能與交換能的增加百分比。

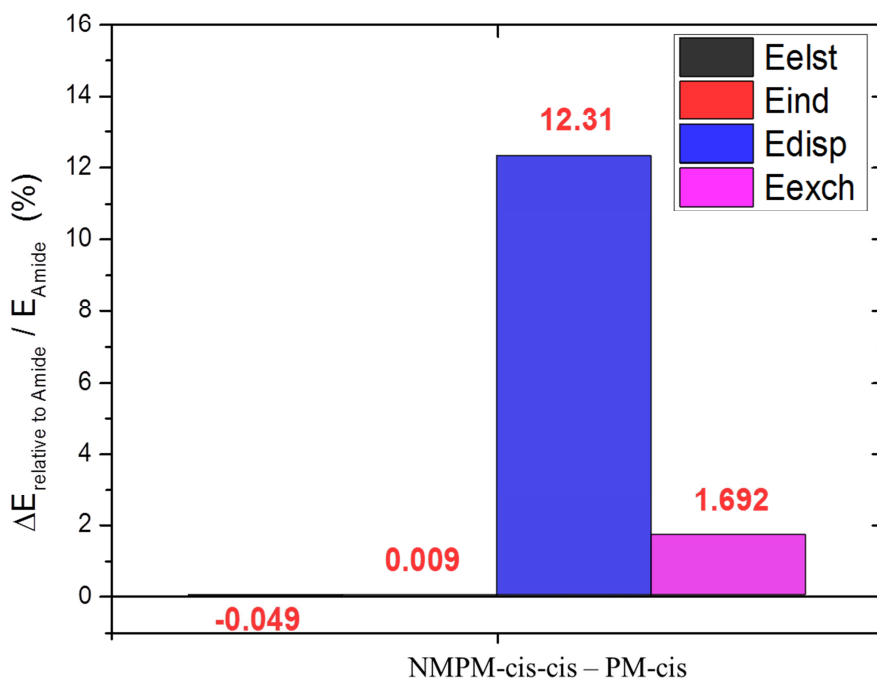


圖 4—8 NMPM-cis-cis 相對 PM-cis-cis 的靜電能、誘導能、色散能與交換能的增加百分比。

4.1.4 PM-trans-trans 與 NMPM-trans-trans 分子間作用力結果

PM 與 NMPM 除了 cis 構型外，還有第二種單體結構 PM-trans 與 NMPM-trans 也能形成雙氫鍵，如圖 4—9，而這兩種結構與 cis 的差別主要在乙基的構型不同。分子間作用力與 SAPT 結果列於表格 4-9，分子間作用力在結構變成 trans 後皆變弱。PM-trans-trans 相較於 PM-cis-cis 在 wB97XD/aDZ 計算中變弱了 1.127 (kcal/mol) 而 NMPM-trans-trans 相較於 PM-trans-trans 變弱了 0.395(kcal/mol)；SAPT 計算為變弱 1.226 (kcal/mol) 與 0.423(kcal/mol)。在 PM-trans-trans 中，吸引力以靜電能變弱 1.914(kcal/mol) 為最大，接著為誘導能，減弱了 0.998(kcal/mol)，而色散能只減弱 0.223(kcal/mol)，另外，排斥力的交換能部分也減弱 1.911(kcal/mol)。而在 NMPM-trans-trans 中，吸引力以靜電能變弱 0.716(kcal/mol)

為最大，接著為誘導能，減弱了 0.366(kcal/mol)，而色散能只減弱 0.094(kcal/mol)，另外，排斥力的交換能部分也減弱 0.745(kcal/mol)。

由於主要減弱吸引力為靜電能，因此我們推認減弱的原因為在 PM-trans-trans 與 NMPM-trans-trans 中，其氧原子除了參與分子間氫鍵，也會受到自己分子內的 C-H 吸引(參考圖 4—9)，形成分子內氫鍵，而拉走氧原子的部份負電荷，導致分子間氫鍵作用力下降。我們可由二聚體氧原子電荷分布(參考

表格 4-10)確實看到氧原子在 PM-trans-trans 中為-0.712 相較 PM-cis-cis 為-0.723，的確沒有那麼負，另外，NMPM-trans-trans 中為-0.720 相較 PM-trans-trans 為-0.724 也確實符合我們的推論，從這裡我們可以看到取代基的結構也可能造成分子間氫鍵作用力的改變。

表格 4-9 PM-cis-cis 與 PM-trans-trans 與 NMPM-cis-cis 與 NMPM-trans-trans 分子間作用力。

kcal/mol。

Complex type	wB97XD /aDZ	SAPT	Eelst	Eind	Edisp	Eexch
PM-cis-cis	-17.244	-18.017	-28.297	-11.018	-5.532	26.831
PM-trans-trans	-16.117	-16.791	-26.383	-10.020	-5.309	24.920
NMPM -cis-cis	-17.565	-18.230	-28.283	-11.019	-6.213	27.285
NMPM -trans-trans	-17.170	-17.807	-27.567	-10.653	-6.119	26.540

表格 4-10 PM-cis-cis、PM-trans-trans 與 NMPM-cis-cis 與 NMPM-trans-trans 的氧原子電荷分布。

單位 e。

Complex type	q(O)
PM-cis-cis	-0.723
PM-trans-trans	-0.712
NMPM-cis-cis	-0.724
NMPM-trans-trans	-0.720

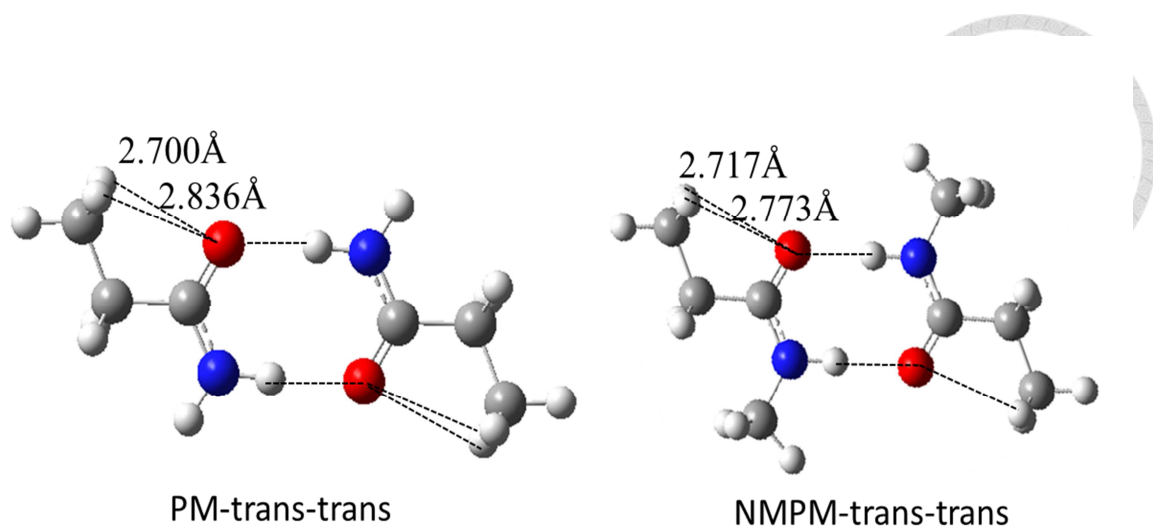


圖 4—9 PM-trans-trans 與 NMPM-trans-trans 分子內氫鍵距離，單位 Å。

第5章多肽計算結果



在多肽部分，計算採用的方法與基底為 wB97XD/6-31+G*。我們最佳化過程不考慮任何結構限制，最佳化完成得到的單體結果參考圖 3—3、圖 3—4、圖 3—5 與圖 3—6。而二聚體方面，參考圖 3—7。

5.1 單體計算結果

單體結構中，骨幹原子(參考圖 5—1)相對於 NH_2 平面的二面角結果顯示於圖 5—4，在 Poly2~Poly5 中，由於分子內的氫鍵 $\text{N-H}\cdots\text{C=O}$ 而保持平面結構，而到 Poly6~Poly9 後，開始有出現彎曲的現象，但在 Poly6 與 Poly7 中彎曲皆在 1° 內，而直到 Poly8 與 Poly9 才有明顯的彎曲，在 Poly9 中最多到 5° 。

接著，我們透過觀察分子內氫鍵 $\text{O}\cdots\text{H}$ (又稱作 C_5 作用力)的距離以了解其分子內氫鍵作用力變化的情形，結果參考圖 5—5 與表格 5-1。 C_5 氫鍵的距離在 Poly2 中為 2.191 \AA ；Poly3 則是 2.167\AA 與 2.184\AA ，兩組氫鍵距離皆比起 Poly2 變得更短；而在 Poly4 中，依序分別為 2.155 、 2.156 與 2.181\AA 中，又比 Poly3 的氫鍵距離還短，而依此規則一直到 Poly7，皆出現在越長的鏈中，其擁有的 C_5 氫鍵距離則越短，另外在中央位置的氫鍵又比兩端的還短，但到 Poly8~Poly9 中，其開始出現交錯的起伏。但從平均來看， C_5 平均距離如圖 5—6，我們可以看到隨著鏈的增加，距離有隨之縮短的現象。

而氫鍵的距離隨著鍊增長而變短的現象，也出現在許多分子組合的鏈狀多聚體中[40, 55, 56]。Dannenberg 等研究員在 2003 年發表的文獻中[40]，其以甲醯胺組合的鏈狀線性多聚體模擬多肽鏈的 C_5 作用力，文獻中指出甲醯胺分子間的 $\text{N-H}\cdots\text{O=C}$ 氫鍵距離隨著鏈的增加而有縮短的現象，此外，對應的作用焓

(Interaction Enthalpy)為隨著鏈的增加而增強，說明了氫鍵的作用力會隨著氫鍵串接的個數增加而增加，表現出氫鍵協同效應(Hydrogen bond cooperativity effect)[39, 57, 58]。另外，在 C-N 鍵長也發現其隨著鏈增長也出現變短的情形，顯示出甲醯胺氮的孤對電子對(lone pairs)隨著鏈的增長其越傾向離域(delocalized)到 C-N 上，由於此協同效應主要來自於分子具有的共振特性，故我們一般稱呼為共振協助氫鍵(Resonance-assisted Hydrogen Bonds, RAHB)引起的協同效應或簡化為 π -鍵協同效應(π -bond cooperativity)[39, 57]。

而在我們的單體計算結果中，其 C-N 鍵長變化也具有隨著鍊變長而縮短的情形，在 Poly2 中，其 C-N 鍵長分別為 1.356Å 與 1.351；而 Poly3 中為 1.355、1.348 與 1.350；Poly4 中為 1.354、1.347、1.347 與 1.350，依序漸漸縮短，如圖 5—7 與表格 5-2，表現與文獻一致，表示在多肽中分子內 C₅ 氫鍵也具有 π -鍵協同效應。而 C=O 鍵長結果列於表格 5-3 與圖 5—8，我們可以看到其鍵長沒有出現隨著鏈增長而增長的現象。雖然沒有隨著鏈而改變，但鍵長除了兩端外，C=O 鍵長都有拉長的情形。

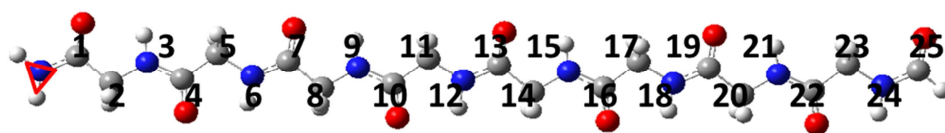


圖 5—1 骨幹原子編號。

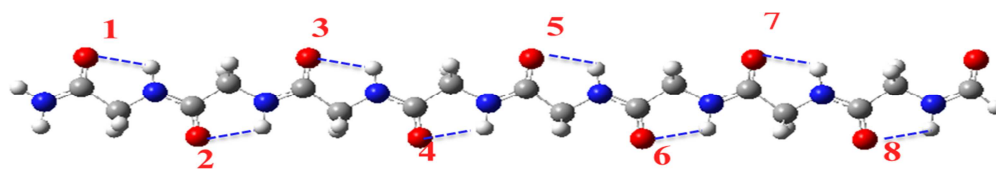


圖 5—2 分子內氫鍵 O...H 位置編號示意圖，圖中為 Poly9。

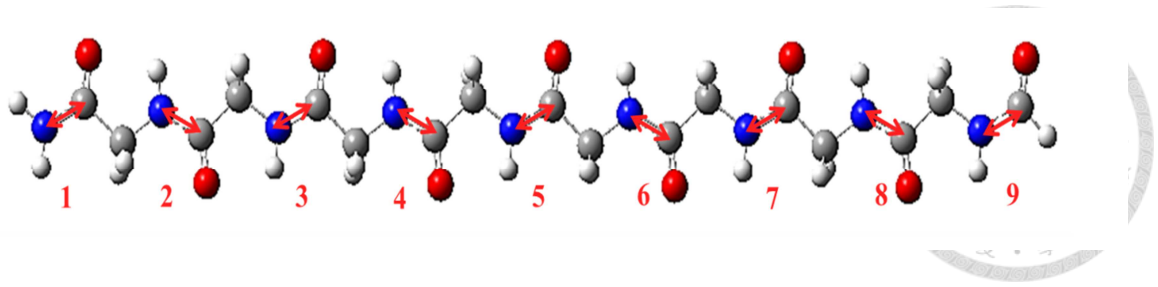


圖 5—3 C-N 位置編號示意圖，圖中為 Poly9。

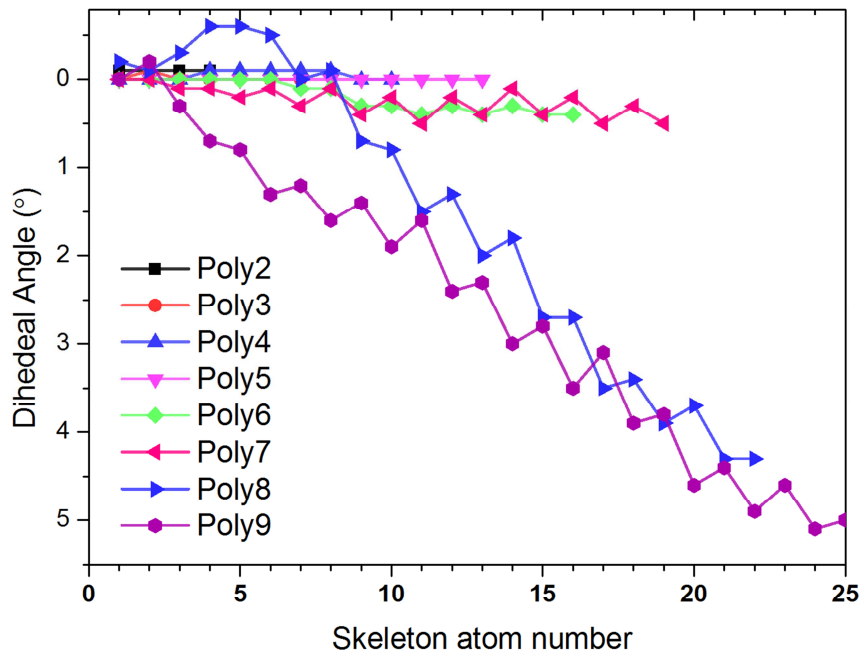


圖 5—4 多肽鏈 Poly2~Poly9 二面角角度。單位(°)

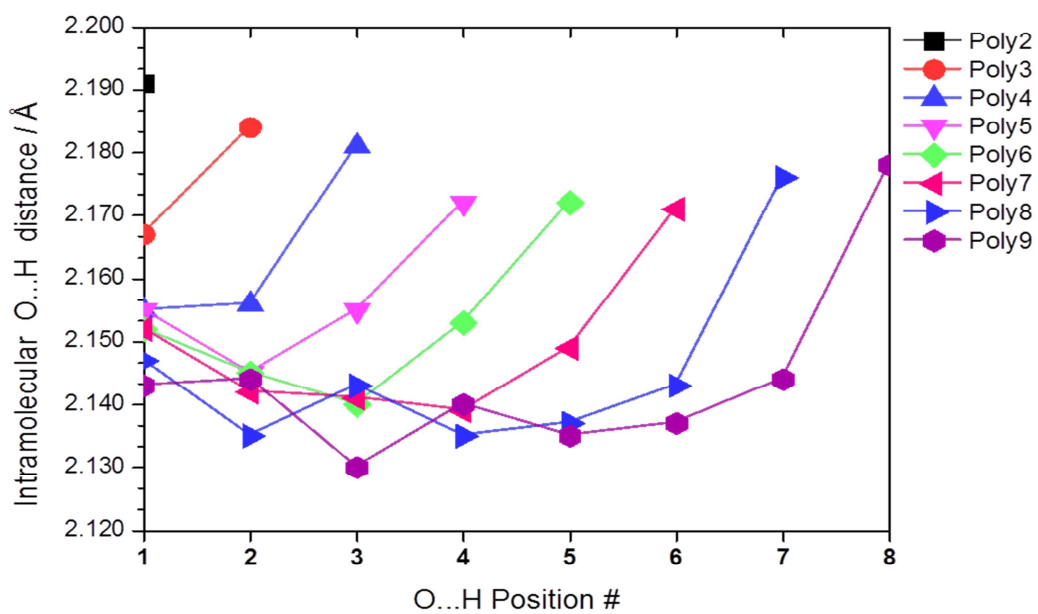


圖 5—5 分子內氫鍵 O...H(C₅)距離，分子內氫鍵 O...H 位置參考圖 5—2。

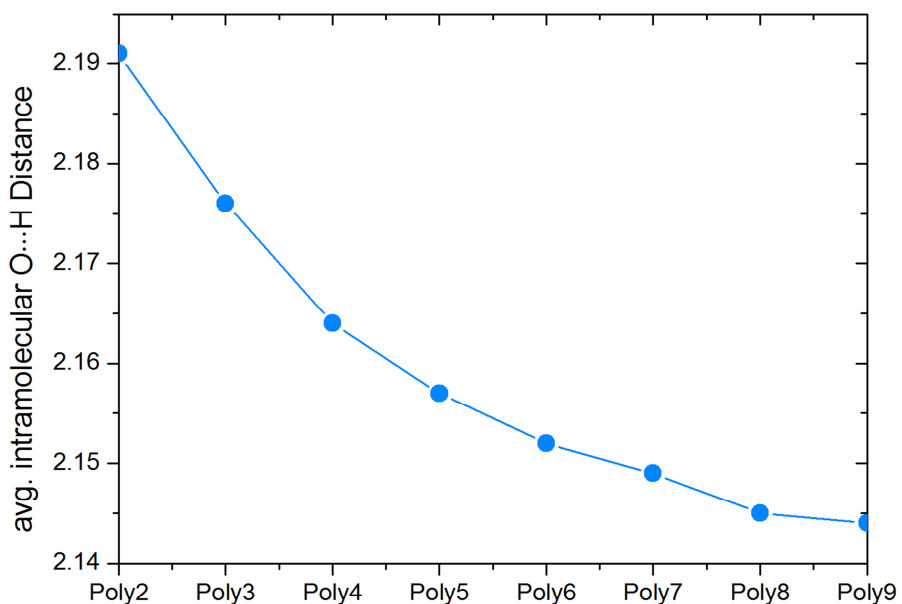


圖 5—6 分子內氫鍵 O...H(C₅)平均距離。

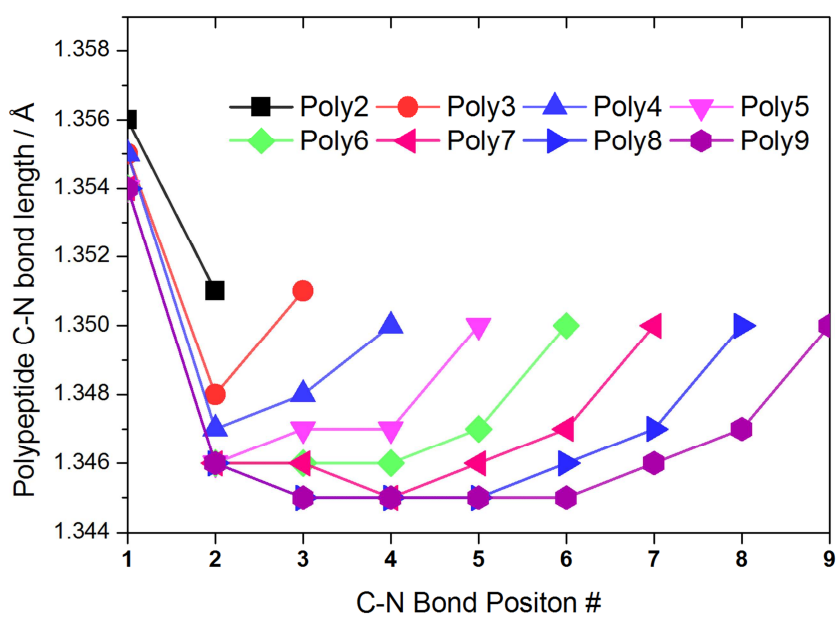


圖 5—7 C-N 鍵長變化，C-N 位置參考圖 5—3。

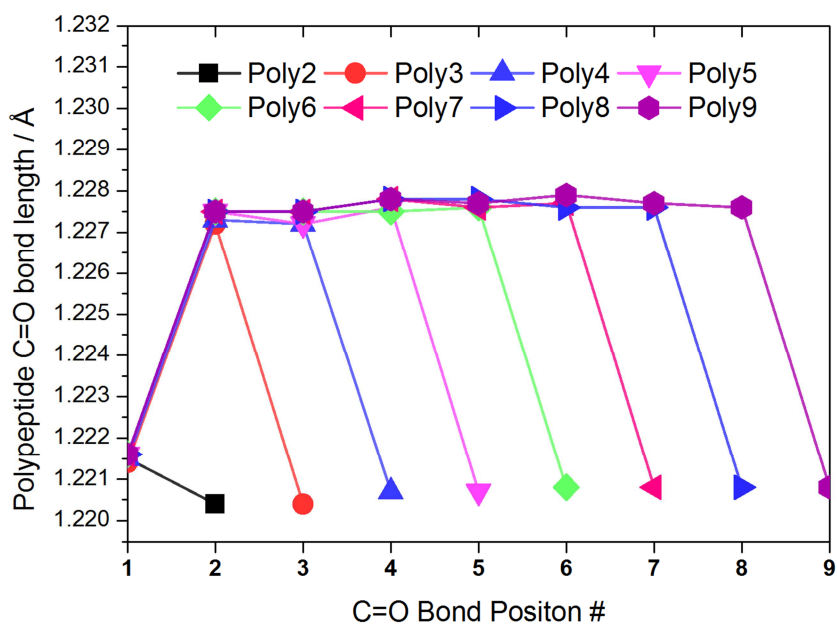
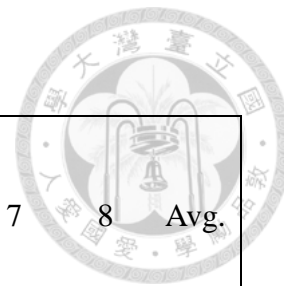


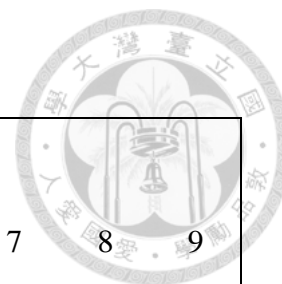
圖 5—8 C=O 鍵長變化，C=O 位置參考圖 5—3。

表格 5-1 多肽鏈的分子內氫鍵(C₅)距離。單位 Å。



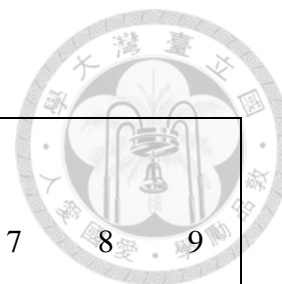
O...H Position Polypeptide	1	2	3	4	5	6	7	8	Avg.
Poly2	2.191								2.191
Poly3	2.167	2.184							2.176
Poly4	2.155	2.156	2.181						2.164
Poly5	2.155	2.145	2.155	2.172					2.157
Poly6	2.152	2.145	2.14	2.153	2.172				2.152
Poly7	2.152	2.142	2.141	2.139	2.149	2.171			2.149
Poly8	2.135	2.143	2.135	2.137	2.143	2.176			2.145
Poly9	2.143	2.144	2.13	2.14	2.135	2.137	2.144	2.178	2.144

表格 5-2 多肽鏈的 C-N 鍵長。單位 Å



C-N Position Polypeptide	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Poly2	1.356	1.351						
Poly3	1.355	1.348	1.351						
Poly4	1.355	1.347	1.348	1.350					
Poly5	1.354	1.346	1.347	1.347	1.350				
Poly6	1.354	1.346	1.346	1.346	1.347	1.350			
Poly7	1.354	1.346	1.346	1.345	1.346	1.347	1.350		
Poly8	1.354	1.346	1.345	1.345	1.345	1.346	1.347	1.350	
Poly9	1.354	1.354	1.354	1.354	1.354	1.354	1.354	1.354	1.354

表格 5-3 多肽鏈的 C=O 鍵長。單位 Å



C-N Position Polypeptide	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Poly2	1.222	1.222						
Poly3	1.221	1.221	1.221						
Poly4	1.222	1.222	1.222	1.222					
Poly5	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222				
Poly6	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222			
Poly7	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222		
Poly8	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	
Poly9	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222	1.222

5.2 多肽 β -摺疊片層結構分子間作用力計算結果



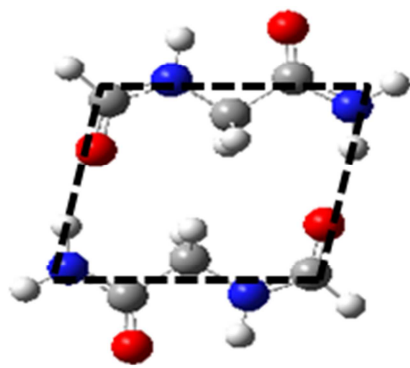
二聚體構型主要模擬蛋白質 β -摺疊片層結構，其中分子間作用力列於表格 5-4、分子間氫鍵距離列於表格 5-5、分子內氫鍵(C_5)距離列於表格 5-6(詳細結構參考附錄 B)。首先為 Poly2 中形成的二聚體構型，共有兩種不同的二聚體結構，分別為 Poly2-2-1LR 與 Poly2-2-1SR，LR 如圖表示由兩個分子間氫鍵 $N-H\cdots O=C$ 圍成的大環結構，SR 為 $N-H\cdots O=C$ 圍成的小環結構，如圖 5—9。我們可以看到 LR 與 SR 皆擁有兩組 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵，但分子間作用力 LR 為 $-21.331(\text{kcal/mol})$ ，而 SR 為 $-10.034(\text{kcal/mol})$ ，兩者相差高達 $11.297(\text{kcal/mol})$ 且兩者 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵距離也有 0.064 \AA 的差異。而造成此差異的原因目前文獻解釋仍不一致。Zhao 與 Wu 等人[35]將分子間作用力差別將此差異歸因於 $C-H\cdots O=C$ 氫鍵的貢獻，由於 Vargas 等人[22]計算出 $C-H\cdots O=C$ 氫鍵約為 $2.1(\text{kcal/mol})$ ，poly22-1LR 多了 4 組 $C-H\cdots O=C$ 氫鍵，又再加上 SR 又會因為 O 對於 O 與 H 對於 H 產生的排斥抵銷其分子間吸引力[4, 35, 59]，恰好可以解釋 LR 與 SR 的差異。但 Dannenberg 等人[36]認為 $C-H\cdots O=C$ 氫鍵在 β -摺疊片層結構距離太遠，在其文獻中為 2.855 \AA (本研究中為 $2.850\sim 2.860 \text{ \AA}$)，其作用力應小於 $1 (\text{kcal/mol})$ ，而他認為主要原因應是 LR 具有氫鍵協同效應，由於 C_5 距離再形成 β -摺疊片層結構後縮短許多，應是由分子內 C_5 氫鍵與分子間 $N-H\cdots O=C$ 氫鍵產生協同效應而使得氫鍵作用變強，而導致 C_5 氫鍵距離縮短。

從我們的計算結果中(參考圖 5—13)顯示，LR 中 $C-H\cdots O=C$ 氫鍵距離為 $2.850\sim 2.860 \text{ \AA}$ ，與 Dannenberg 等人[36]的研究結果一致，而在 Vargas 等人的研究中， $C-H\cdots O=C$ 氫鍵距離約為 $2.234 \text{ \AA}\sim 2.355 \text{ \AA}$ 之間，而 β -摺疊片層結構的 $C-H\cdots O=C$ 氫鍵距離顯然遠了許多，因此 $C-H\cdots O=C$ 在 β -摺疊片層結構應無顯著的貢獻。另外在形成 β -摺疊片層結構後， C_5 氫鍵距離從 2.191 \AA 縮短為 2.152 \AA ，與 Dannenberg 所提出 LR 具有協同效應的解釋相符。且 LR 具有的協同效應是由

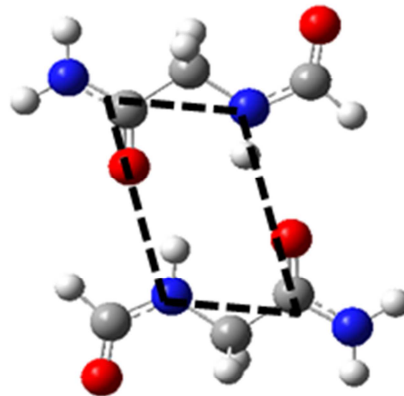
於肽鍵具有的共振結構特性導致，於是我們觀察在形成 β 摺疊片層結構其 C=O 與 C-N 鍵長的變化。在 Poly2 單體中，C-N 鍵長為 1.351Å 與 1.356Å，而形成 Poly-2-2-1LR 後縮短 0.014Å 與 0.011Å，而 C=O 在單體中為 1.220Å 與 1.221Å，而在 Poly-2-2-1LR 拉長了 0.030Å 與 0.006 Å，顯示出在形成 β 摺疊片層結構後肽鍵的 π 鍵-離域特性增加，因此顯示出在形成 LR 後會由於”共振協助氫鍵(RAHB)”而發生氫鍵協同效應。而 SR 中 C₅ 氫鍵距離為 2.330 Å 並無變短，且其 C-N 鍵長相較於單體也無縮短的情形發生，故並無氫鍵協同效應的表現。

Poly3-3-1LR-1SR 中，直觀上結構增加了一組 N-H...O=C 氫鍵，但卻也多出了 O 對 O 與 H 對 H 的排斥，故兩者一增一減導致分子間作用力相對於 Poly2-2-1LR 僅增加 0.830(kcal/mol)。

接著在 Poly4-4-2LR-1SR 中，相比 Poly3-3 多一組 LR 結構後，分子間作用力增強 12.721(kca/mol)，顯示出 LR 提供相當強的分子間作用力。而同樣，在 Poly5-5-2LR-2SR 中，多了一組 SR，其分子間作用只增強 0.875(kcal/mol)，接著，Poly6-6-3LR-2SR，又多了一組 LR，其分子間作用力增強 12.752(kcal/mol)。而之後的 β -摺疊片層結構也是一樣的趨勢，如圖 5—14，增加一個 LR 後，分子間作用力增強約 12.7(kcal/mol)，而 SR 則是分子間作用力僅增加 0.699~0.830(kcal/mol)，如圖 5—15。



Poly2-2 1LR



Poly2-2 1SR



圖 5—9 Poly22-1LR 與 Poly22-1SR 構型。

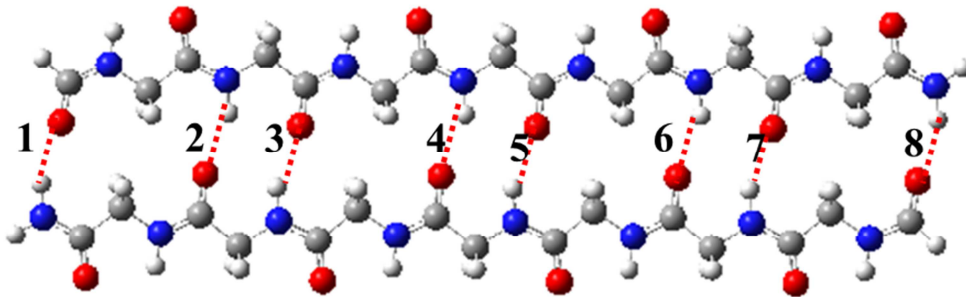


圖 5—10 分子間氫鍵標號。

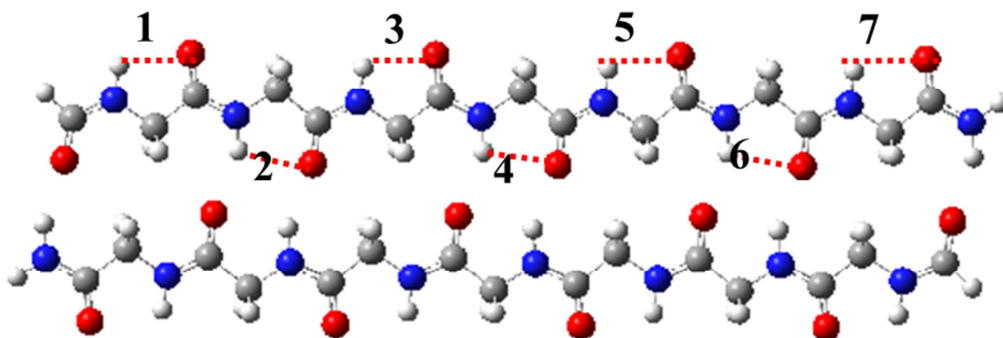


圖 5—11 分子內氫鍵標號。

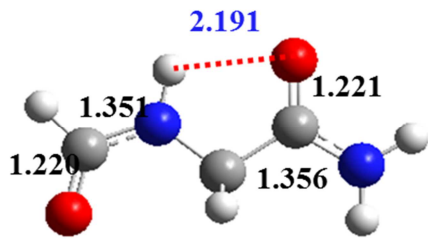


圖 5—12 Poly2 結構。單位 Å。

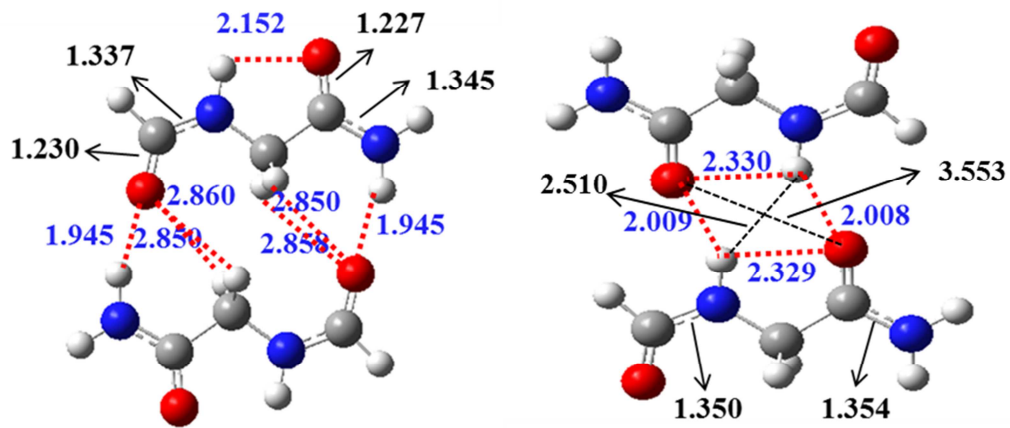


圖 5—13 Poly2-2-LR、Poly2-2-LR 結構。單位 Å。

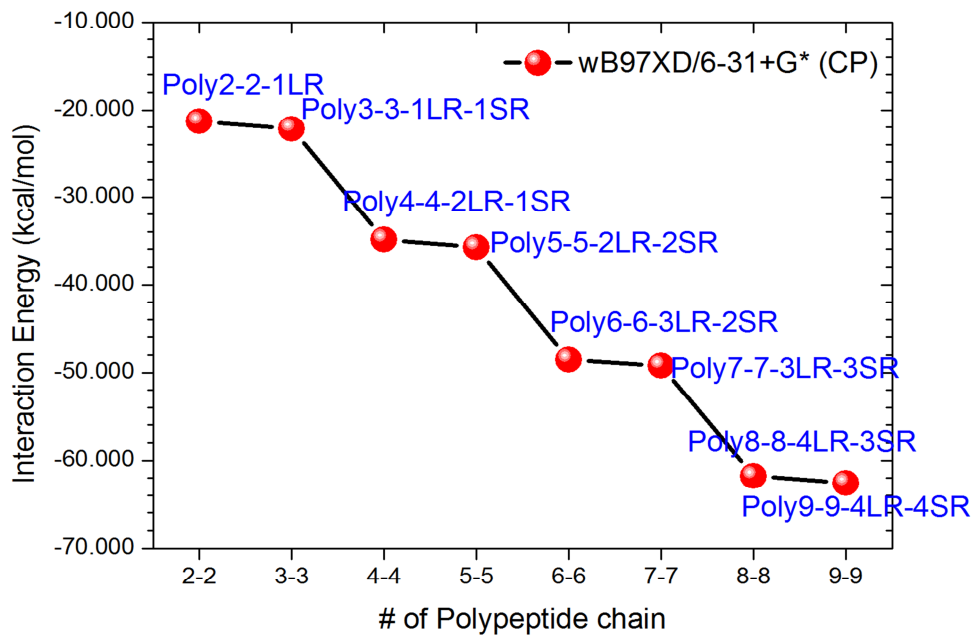


圖 5—14 β -摺疊片層結構的分子間作用力。

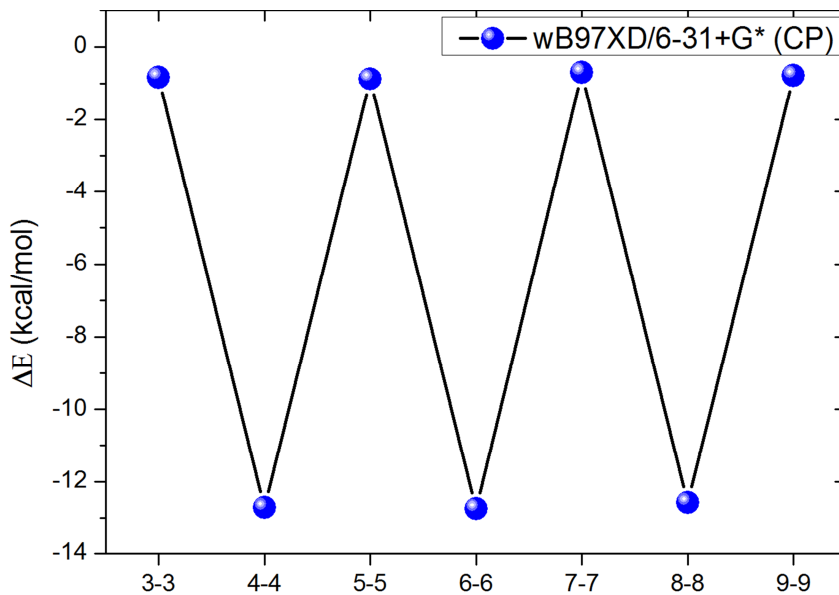
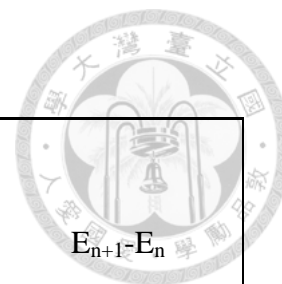


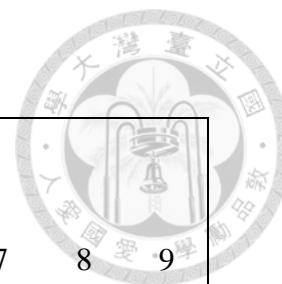
圖 5—15 β -摺疊片層結構的分子間作用力差值。

表格 5-4β-摺疊片層分子間作用力。單位(kcal/mol)



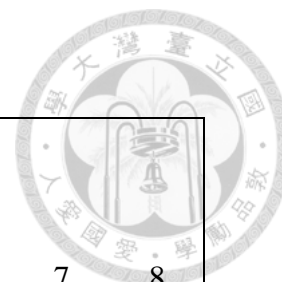
Intermolecular Interaction (kcal/mol)	wb97XD/6-31+g* (BSSE)	
Poly2-2-1SR	-10.034	
Poly2-2-1LR	-21.331	
poly3-3-1LR-1SR	-22.161	-0.830
poly4-4-2LR-1SR	-34.882	-12.721
Poly5-5-2LR-2SR	-35.757	-0.875
Poly6-6-3LR-2SR	-48.509	-12.752
Poly7-7-3LR-3SR	-49.208	-0.699
Poly8-8-4LR-3SR	-61.793	-12.585
Poly9-9-4LR-4SR	-62.575	-0.782

表格 5-5 β -摺疊片層分子間氫鍵距離。單位 Å。標號參考圖 5—10。



Intermolecular Hydrogen bond Distance	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Poly2-2-1SR	2.009	2.008							
Poly2-2-1LR	1.945	1.945							
poly3-3-1LR-1SR	1.980	1.949	2.052						
poly4-4-2LR-1SR	1.975	2.002	2.002	1.975					
Poly5-5-2LR-2SR	1.972	2.002	2.017	1.979	2.045				
Poly6-6-3LR-2SR	1.972	2.003	2.017	2.017	2.002	1.972			
Poly7-7-3LR-3SR	1.972	2.002	2.017	2.022	2.021	1.978	2.045		
Poly8-8-4LR-3SR	1.972	2.001	2.016	2.019	2.019	2.016	2.001	1.972	
Poly9-9-4LR-4SR	1.972	2.004	2.017	2.020	2.021	2.022	2.021	1.978	2.044

表格 5-6 β -摺疊片層分子內(C₅)氫鍵距離。單位 Å。標號參考圖 5—11。



Intramolecular Hydrogen bond Distance O...H	1	2	3	4	5	6	7	8
Poly2-2-1SR	2.330							
Poly2-2-1LR	2.152							
poly3-3-1LR-1SR	2.156	2.317						
poly4-4-2LR-1SR	2.157	2.226	2.165					
Poly5-5-2LR-2SR	2.150	2.227	2.166	2.301				
Poly6-6-3LR-2SR	2.150	2.230	2.158	2.22	2.158			
Poly7-7-3LR-3SR	2.151	2.230	2.160	2.224	2.166	2.302		
Poly8-8-4LR-3SR	2.150	2.230	2.159	2.227	2.160	2.220	2.160	
Poly9-9-4LR-4SR	2.152	2.229	2.159	2.228	2.159	2.223	2.166	2.301

第6章 FM、AM 與 PM-trans 光譜



透過使用 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 FM、AM 與 PM-trans 單體與二聚體的振動光譜，其中我們計算非簡諧頻率(anharmonic frequencies)以更精確的得到模擬結果。醯胺分子其主要官能基振動都在 1200cm^{-1} 以上，強度都易於觀察，其中主要觀察的官能基振動模式包括 C-N 拉伸振動、C=O 拉伸振動、N-H₂ 彎曲振動與 N-H₂ 拉伸振動。

6.1 FM(甲醯胺)振動光譜實驗文獻

實驗主要參考 2008 年 FM 超聲速噴射膨脹(supersonic jet expansion)與 1999 年振動轉動氣相光譜[25, 49]，其 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 光譜如圖 6—1，上半部為 2008 年文獻下半部為 1999 年文獻。 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 波數段光譜如圖 6—2。實驗文獻主要官能基振動頻率列於表格 6-1。

C=O 拉伸振動

在 2008 年文獻中在 1754cm^{-1} 偵測到一明顯峰值，對應 1999 年文獻其在同樣位置也有一明顯峰值，此峰值被歸類為 C=O 拉伸震動，而在其他 FM 實驗文獻(參考表格 6-1)，氣相實驗也同樣位於 1754cm^{-1} ，但在 Ar matrix 與 Xe matrix 實驗則紅移了 15 與 23cm^{-1} 到 1739cm^{-1} 與 1731cm^{-1} ，其原因可能是與間質產生作用力或是其他的"間質效應"(Matrix effect)造成的紅移。另外，在固態(Solid phase)實驗中[24]，C=O 拉伸振動紅移了 56cm^{-1} 到了 1698cm^{-1} 。

2008 年文獻中除了在 1754cm^{-1} 有明顯峰值外，在 1740cm^{-1} 又有一根明顯峰值，如圖 6—1，相較於單體的 C=O 拉伸震動波數紅移了 14cm^{-1} ，同樣情形在 2007 年間質實驗文獻中也有出現，Ar matrix 中為 1728cm^{-1} 而 Xe matrix 則是

1719 cm^{-1} ，考慮到間值效應，其與 2008 年文獻應為相同振動模式。這些峰值皆
在文獻中皆認為為 FM-FM 的 C=O 拉伸振動，即透過 N-H...O=C 氫鍵使得 C=O
鍵被拉長而導致了紅移情形[25, 26](參考表格 6-1)。



NH₂ 剪刀式振動

從圖 6—1 中，NH₂ 剪刀式震動傳統上落在 1510-1580 cm^{-1} 區域，但在 2008 年沒有明顯的被偵測到，但在 1999 年文獻中量測到為 1579 cm^{-1} 位置，其峰值不強，故可能造成在 2008 年文獻中沒有被偵測到。在其他文獻中同樣均落於 1579 cm^{-1} 附近，間值實驗則落在 1576 cm^{-1} 與 1574 cm^{-1} 。

C-N 拉伸振動

傳統上範圍為 1080 cm^{-1} -1360 cm^{-1} 中，而在 2008 年只偵測 1300 cm^{-1} 為止，因此並無測量到 C-N 拉伸振動，而在 1999 年文獻中指出為 1258 cm^{-1} ，與更早前的文獻一致。

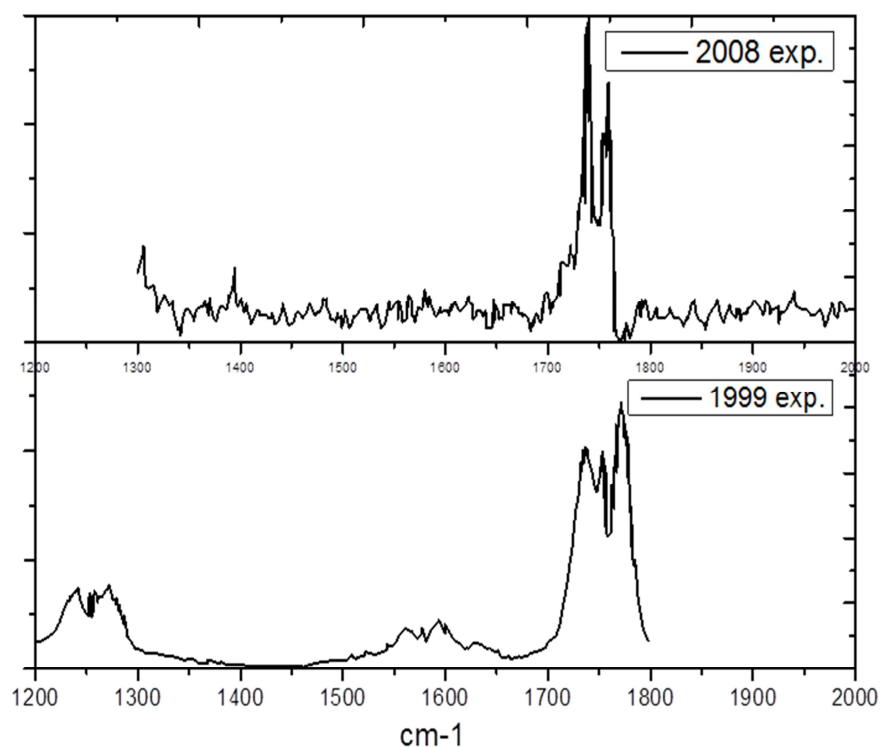


圖 6—1 FM 2008 年與 1999 年 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 1999 年震動轉動光譜。

NH₂ 拉伸振動

在 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ ，如圖 6—2，兩篇文獻皆在 3564cm^{-1} 與 3440cm^{-1} 有偵測到單體 NH₂ 非對稱與對稱拉伸振動的明顯峰值，同樣其他氣態文獻皆與其位置符合。在 Ar matrix 與 Xe matrix 同樣也因為間質效應而與氣相實驗差了 $13\sim 29\text{cm}^{-1}$ (參考表格 6-1)。

進一步的比較 2008 年與 1999 年的兩份實驗文獻光譜(參考圖 6—2)，2008 年同樣相較於 1999 年實驗多了兩根強度很強的峰值，分別位於 3527cm^{-1} 與 3167

cm^{-1} ，其對於單體光譜分別紅移了 37 cm^{-1} 與 270 cm^{-1} ，而在 2007 年間質實驗同樣也有偵測到兩根峰值分別為 3515 與 3131 cm^{-1} (Ar matrix) 和 3499 與 3158 cm^{-1} (Xe matrix) (參考表 4.3.1)，以上文獻皆認為此峰值是由 FM-FM 的 NH_2 的非對稱與對稱拉伸振動。而在固態實驗中， NH_2 拉伸振動中為 3372 與 3179 cm^{-1} ，與其他氣相實驗有很大的差異。

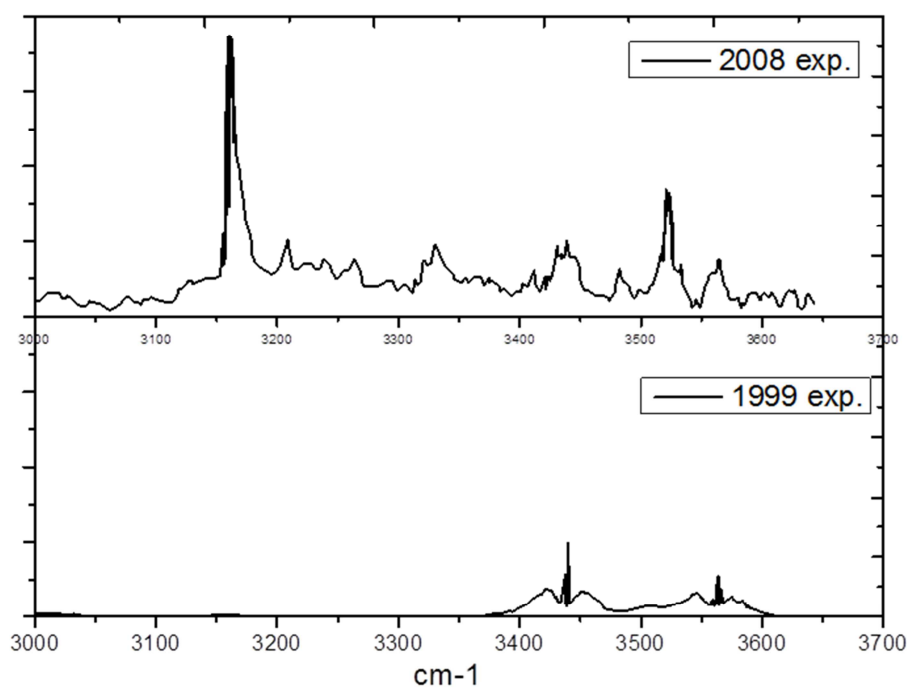


圖 6—2 FM 2008 年與 1999 年 $3000\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 1999 年震動轉動光譜。

表格 6-1 FM 紅外光譜實驗文獻。^a[60] ^b[61] ^c[49] ^d[25] ^e[26] ^f[24]

FM(cm^{-1})	<u>Monomer</u>				
	C-N str.	NH2 Bend.	C=O str.	NH2 symm. str	NH2 asymm. str
Gas phase (1983) ^a	1258	1577	1754	3439	3564
Gas phase (1994) ^b	1258	1577	1754	3448	3570
Gas phase (1999) ^c	1258	1579	1754	3440	3564
Supersonic Jet FTIR (2008) ^d	-	-	1754	3440	3564
Ar matrix (2007) ^e	1260	1576	1739	3427	3547
Xe matrix (2007) ^e	1267	1574	1731	3411	3537
Solid phase (2013) ^f	1334	1628	1698	3179	3372
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Har.)	1284	1620	1820	3617	3767
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Anhar.)	1253	1588	1797	3527	3654
FM-FM(cm^{-1})	<u>Dimer</u>				
	C-N str.	C=O str.	NH2 symm. str	NH2 asymm. str	
Supersonic Jet FTIR (2008) ^d	-	1740	3167	3527	
Ar matrix (2007) ^e	1313	1728	3131	3515	
Xe matrix (2007) ^e	1305	1719	3158	3499	
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Har.)	1347	1801	3341	3716	
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Anhar.)	1233	1740	3231	3592	



6.2 FM(甲醯胺)模擬計算振動光譜

使用 wB97XD/aug-cc-pVDZ 模擬 FM 單體簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency)，1200-2000 cm^{-1} 如圖 6—3，3100-4000 cm^{-1} ，如圖 6—4。其中圖最上方部分為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色波形為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 FM-FM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。

FM 1200-2000 cm^{-1} 計算模擬光譜

將我們的計算與 2008 年實驗文獻比較，非簡諧模型計算頻率明顯與實驗值較接近，實驗中 1754 cm^{-1} 位置可以對應到我們的計算中為單體 C=O 拉伸振動，其與計算非簡諧頻率差了 43 cm^{-1} ，而簡諧頻率則相差 66 cm^{-1} 。而實驗中 1740 cm^{-1} 位置上的峰值經由我們 FM-FM 光譜的比對後證實為二聚體的 C=O 拉伸振動，我們計算的二聚體非簡諧 C=O 拉伸振動為 1740 cm^{-1} 與實驗完全吻合。

另外從我們計算得到 NH_2 剪刀式振動簡諧與非簡諧頻率分別為 1620 與 1588 cm^{-1} ，其強度確實不強，故很可能造成在 2008 年實驗文獻中其訊號被掩蓋，而參考 1999 年文獻光譜，其測量到位在 1579 cm^{-1} ，與我們計算非簡諧頻率 1588 cm^{-1} 只差 9 cm^{-1} ，相當接近。另外 C-N 拉伸振動在 1999 年文獻中為 1258 cm^{-1} ，而我們計算非簡諧頻率為 1253 cm^{-1} ，只相差 5 cm^{-1} ，我們可以看到非簡諧計算得到的振動頻率皆與實驗值相當接近。

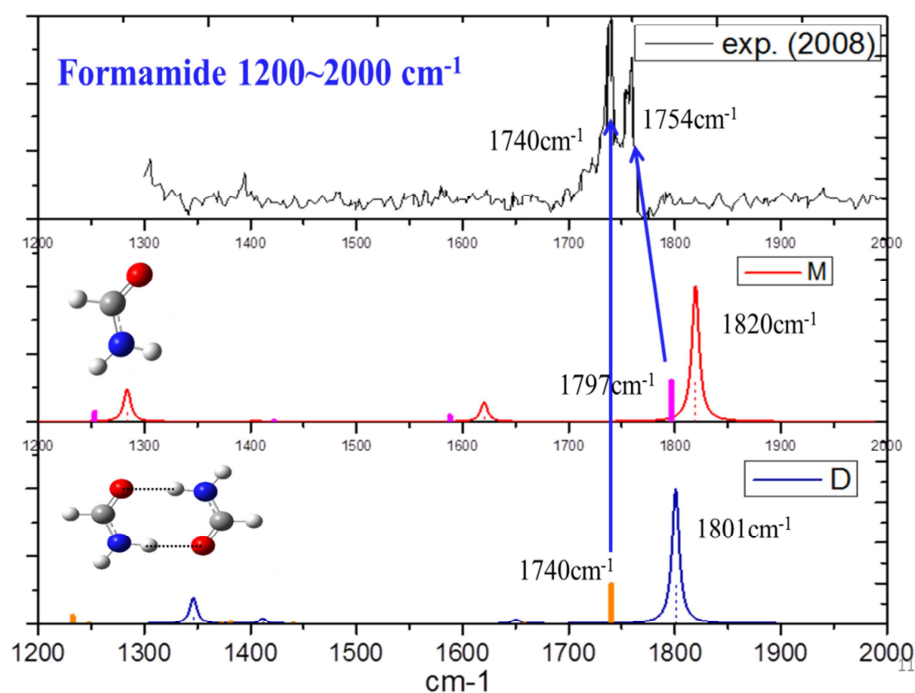


圖 6—3 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 FM 單體簡諧與非簡諧振動頻率 1200-2000cm⁻¹ 區間。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色波形為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 FM-FM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。

FM 3000-4000cm⁻¹ 計算模擬光譜

實驗中 NH₂ 非對稱拉伸振動為 3564cm⁻¹ 相較於計算單體，我們計算的非簡諧波數與其差了 90cm⁻¹，而簡諧波數則相差 203cm⁻¹。另外 NH₂ 的對稱拉伸振動在實驗中為 3440cm⁻¹，非簡諧計算波數與實驗相比藍移了 113cm⁻¹ 到 3654cm⁻¹ 的位置，而簡諧計算波數則是藍移 177cm⁻¹，此外實驗中對稱與非對稱震動波數的間距為 124cm⁻¹，與我們非簡諧計算波數間距相當接近(127cm⁻¹)。

而在實驗中另外位於 3527cm⁻¹ 與 3167cm⁻¹ 位置的峰值，與我們的計算比對後證實為二聚體構型 1 的 NH₂ 的拉伸振動，非簡諧計算二聚體構型 1 的 NH₂ 對

稱拉伸振動為 3592cm^{-1} 與 3231cm^{-1} ，在簡諧計算部分為 3716cm^{-1} 與 3341cm^{-1} ，而一樣實驗中兩 NH_2 拉伸振動波數間距為 360cm^{-1} ，在非簡諧計算則是 361cm^{-1} ，僅僅相差 1cm^{-1} 。

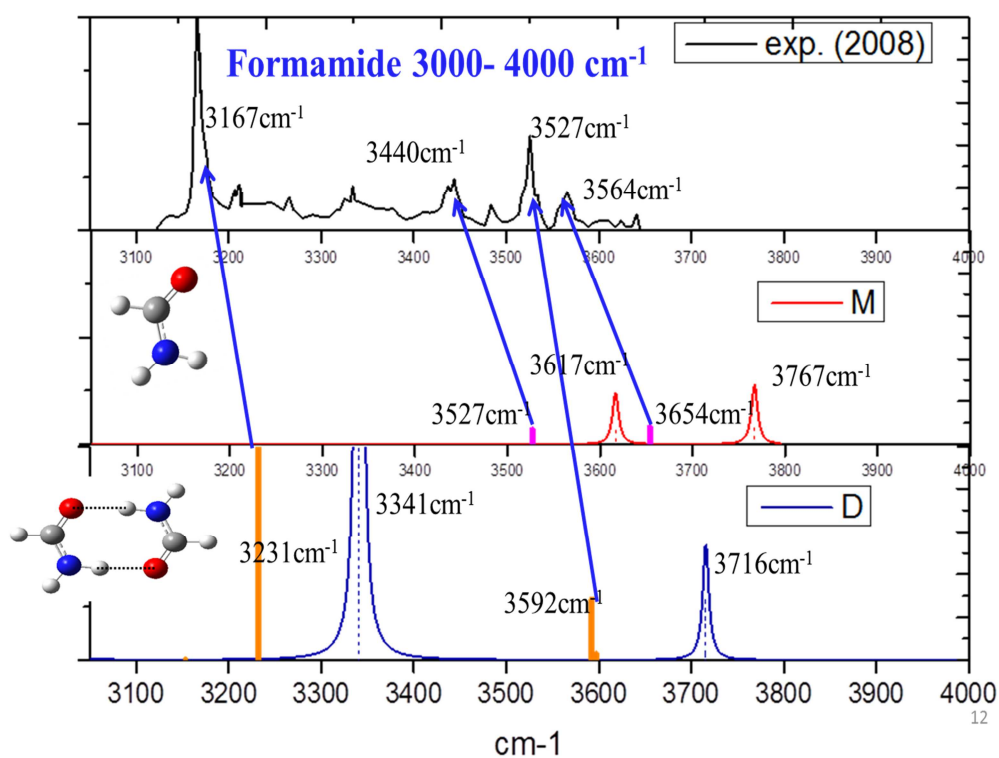
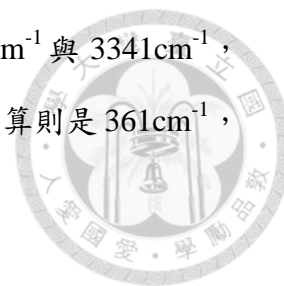


圖 6—4 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 FM 單體簡諧與非簡諧振動基頻 (fundamental frequency) 3000-4000 cm^{-1} 波數段。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 FM-FM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。



6.3 AM(乙醯胺)實驗光譜

實驗同樣主要參考 2008 年文獻[25]在與 2007 年 Ar matrix 實驗[28]，其 1200~2000 cm^{-1} 波數段光譜如圖 6—5，上半部為 2008 年文獻下半部為 2007 年文獻。2800~3600 cm^{-1} 波數段光譜如圖 6—6。實驗文獻主要官能基振動頻率列於表格 6-2 AM 紅外光譜實驗文獻。

C=O 拉伸振動

1200-2000 cm^{-1} 區段如圖 6—5，上半部為超聲速噴射膨脹實驗，下半部為 Ar matrix 實驗。2008 年實驗中在 1746 cm^{-1} 有一明顯峰值，文獻將其指認為 C=O 的拉伸振動，而在 2007 年 Ar matrix 實驗中其指認 C=O 拉伸振動為 1727 cm^{-1} 位置，接著另一份 1993 年的 Ar matrix 實驗同樣指出位於 1726 cm^{-1} ，兩篇間質對於 C=O 拉伸振動的頻率互相吻合，其皆與超聲速噴射膨脹實驗約紅移 19~20 cm^{-1} ，而間質實驗與超聲速噴射膨脹實驗不一致的情形，同樣出現在 FM 的實驗文獻中，因此依照 FM 與 AM 的情形來看，間質實驗的振動頻率相較於氣相實驗皆會有紅移的情形。另外，2008 年文獻在 1706 cm^{-1} 又有一明顯峰值，其文獻認為為 AM-AM 二聚體 C=O 拉伸振動。

NH₂ 剪刀式振動

2008 年文獻指認剪刀式振動為 1593 cm^{-1} 的峰值，峰值明顯，而 2007 年 Ar matrix 中為 1585 cm^{-1} ，1993 年 Ar matrix 實驗一樣為 1585 cm^{-1} 。

C-N 拉伸振動

2008 年文獻中沒有明確指認出 C-N 拉伸振動頻率，但在 2007 年與 1993 年 Ar matrix 實驗中一致落在 1315 cm^{-1} ，從圖 6—5 看到在 2008 年文獻位於 1320 cm^{-1}

有一峰值，參考 Ar matrix 實驗，其應為 C-N 拉伸振動。

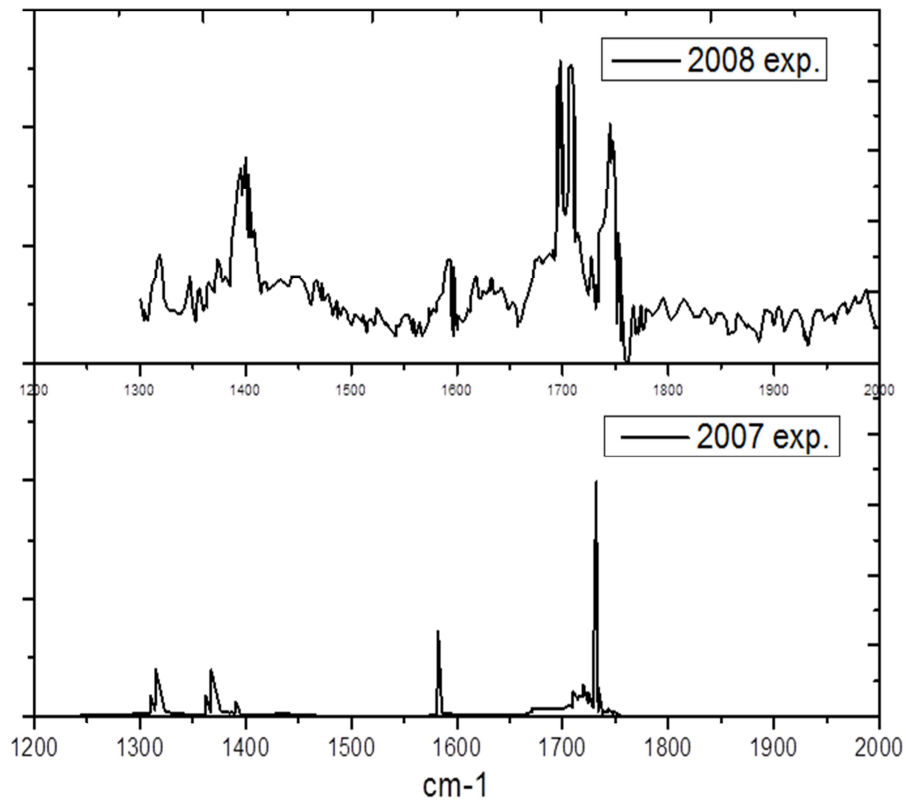


圖 6—5 乙醯胺 2008 年與 2007 年 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 2007 年氬氣間質實驗光譜。

NH₂ 拉伸振動

$2800\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ 區段，如圖 6—6，由兩篇文獻互相比對，可以將 2008 年文獻中的 3558cm^{-1} 的峰值對應到 2007 年文獻的 3552cm^{-1} 位置，且在另一篇間質實驗中也有量測到 3552cm^{-1} 峰值，以上文獻均認為為單體 NH₂ 的非對稱拉伸，接著 2008 年文獻中的 3448cm^{-1} 的峰值可對應在 2007 年文獻的 3442cm^{-1} 位置，同

樣一篇間質實驗也有出現，此峰值指認為單體 NH_2 的對稱拉伸。而在 2008 年文獻中多出的另外兩峰值，分別為 3531 與 3149cm^{-1} ，其被認為是 AM-AM 二具體的 NH_2 拉伸震動。

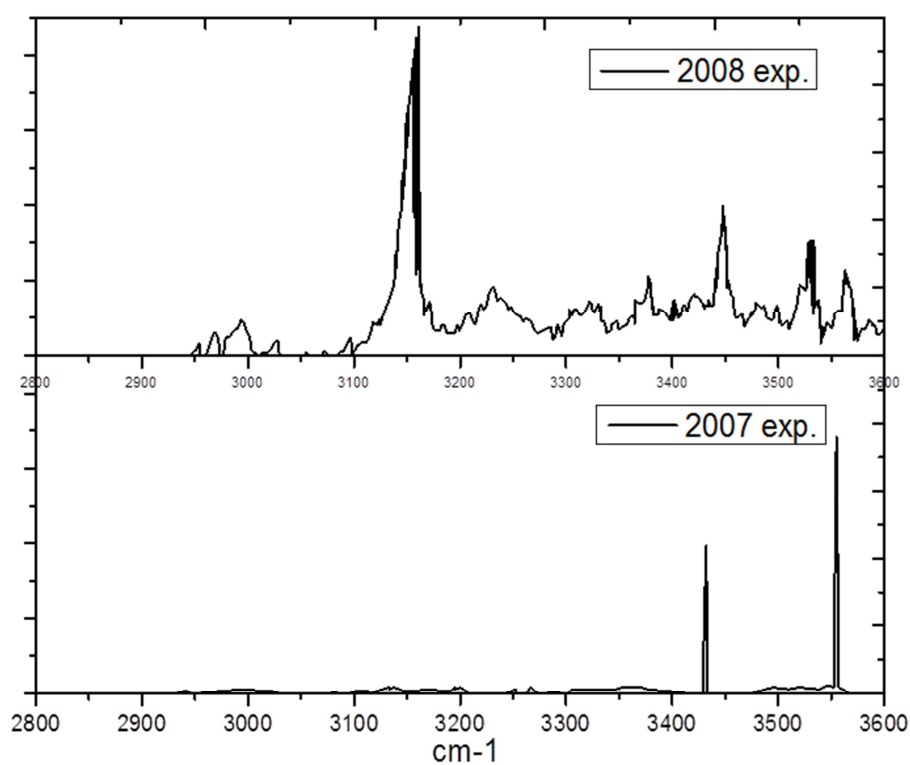


圖 6—6 乙醯胺 2008 年與 2007 年 $2800\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 實驗光譜。上圖為 2008 年使用超聲速噴射膨脹技術得到的光譜，下圖為 2007 年氬氣間質實驗光譜。

表格 6-2 AM 紅外光譜實驗文獻。^a[62] ^b[28] ^c[25] ^d[63]



AM(cm⁻¹)	<u>Monomer</u>				
	C-N str.	NH2 Bend.	C=O str.	NH2 symm. str	NH2 asymm. str
Ar matrix (1993)^a	1315	1585	1726	3432	3552
Ar matrix (2007)^b	1315	1585	1727	3432	3552
Supersonic Jet FTIR (2008)^c	-	1593	1746	3448	3568
Solid phase (1971)^d	1358	1640	1665	3190	3380
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Har.)	1341	1626	1798	3630	3777
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Anhar.)	1290	1554	1784	3455	3589
AM-AM(cm⁻¹)	<u>Dimer</u>				
	C=O str.	NH2 symm. str	NH2 asymm. str		
Supersonic Jet FTIR (2008)^d	1706	3149	3531		
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Har.)	1769	3337	3724		
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Anhar.)	1726	2983	3528		



6.4 AM(乙醯胺)模擬計算振動光譜

計算透過 wB97XD/aug-cc-pVDZ 模擬 AM 簡諧與非簡諧振動基頻(fundamental frequency)，1200-2000 cm^{-1} 區段如圖 6—7，2800-4000 cm^{-1} 區段如圖 6—7。其中圖中最上方為 2008 年文獻光譜而中間部分紅色線為簡諧(harmonic)模型而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)模型計算得到的乙醯胺光譜，最下方為 AM-AM 二聚體的光譜，其中藍色線為透過簡諧(harmonic)模型而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)模型計算。

AM 1200-2000 cm^{-1} 計算模擬光譜

將我們的計算與 2008 年實驗文獻比較，非簡諧模型計算頻率明顯與實驗值較接近，實驗中單體 C=O 拉伸振動為 1746 cm^{-1} ，非簡諧計算 C=O 拉伸振動頻率為 1784 cm^{-1} ，與其相比藍移了 38 cm^{-1} ，而簡諧計算振動頻率為 1798 cm^{-1} 位置，藍移了 52 cm^{-1} ，非簡諧模型計算頻率與實驗值較為接近。

而 NH_2 剪刀式振動在我們非簡諧計算下為 1554 cm^{-1} 與實驗相比藍移了 39 cm^{-1} 。接著 C-N 拉伸振動雖然在實驗中沒有明確指出，但與之前實驗文獻比較，其 1320 cm^{-1} 的峰值應即為 C-N 拉伸振動，且我們的計算中也可與其配對，單體非簡諧計算得到為 1290 cm^{-1} 。

而在 2008 年文獻中 AM-AM 二聚體 C=O 拉伸振動頻率為 1706 cm^{-1} 可以指認到我們計算的二聚體構型非簡諧 C=O 拉伸振動頻率(為 1726 cm^{-1})。

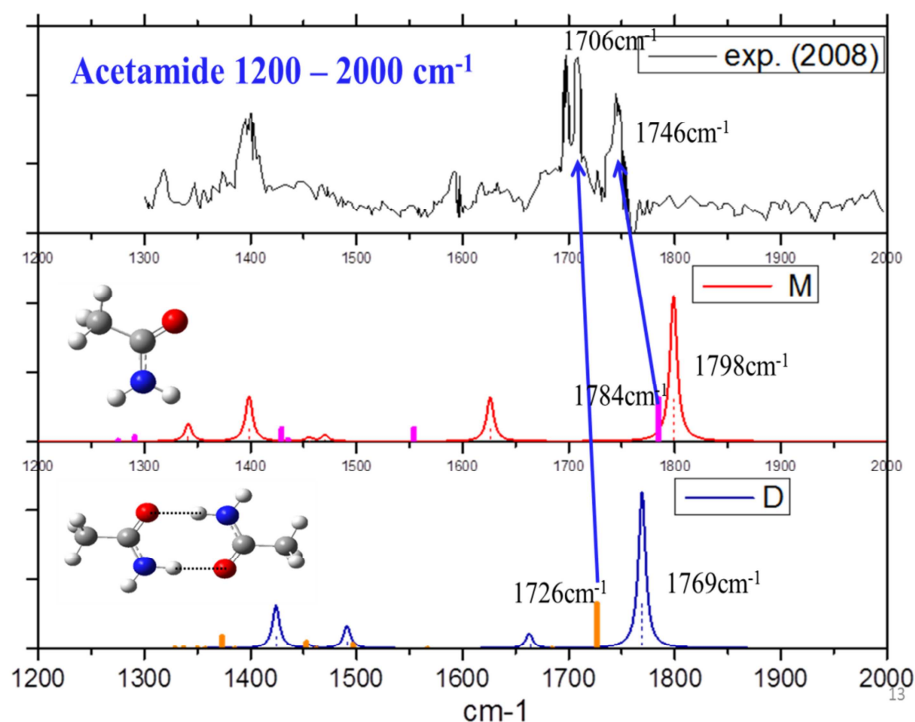


圖 6—7 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 AM 單體簡諧與非簡諧振動基頻 (fundamental frequency) 1200-2000 cm^{-1} 波數段。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 AM-AM 二聚體的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。

AM 2800-4000 cm^{-1} 計算模擬光譜

2800-4000 cm^{-1} ，如圖 6—8，由之前與其他實驗文獻比較後，我們知道 2008 年文獻中，單體 NH_2 非對稱拉伸振動為 3568 cm^{-1} ，而在我們的計算中，非簡諧頻率為 3589 cm^{-1} ，簡諧頻率為 3777 cm^{-1} 。而單體 NH_2 對稱拉伸振動在實驗中為 3448 cm^{-1} ，而我們的計算為非簡諧頻率為 3455 cm^{-1} ，簡諧頻率為 3630 cm^{-1} 。我們可以看到非簡諧計算比起簡諧計算皆與實驗值都較為接近。

而另外沒有被其他文獻測量到的峰值位在 3531 cm^{-1} 與 3149 cm^{-1} ，經由我們計算

可以將這兩根峰值對應到 AM-AM 二聚體的 NH₂ 的非對稱拉伸與對稱拉伸振動，非簡諧計算波數分別為 3528cm⁻¹ 與 2983cm⁻¹。

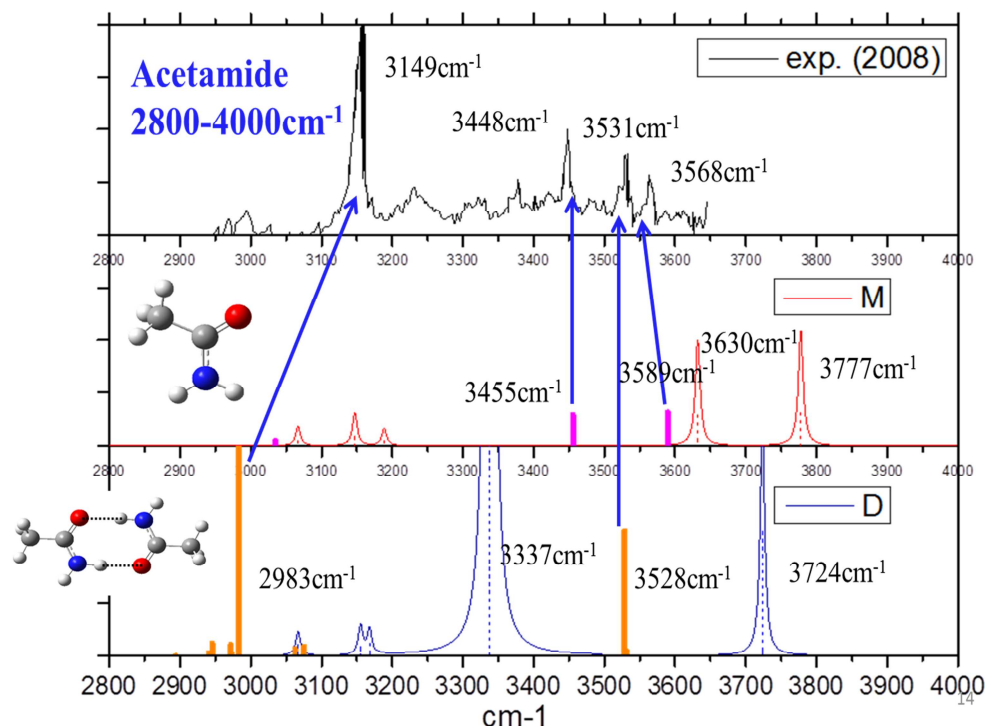


圖 6—8 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 AM 單體簡諧與非簡諧振動基頻 (fundamental frequency) 2800-4000cm⁻¹ 波數段。圖中最上方為 2008 年文獻光譜，而中間部分為單體計算光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 AM-AM 的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。

6.5 PM(丙醯胺)振動光譜實驗文獻

丙醯胺的振動光譜實驗較前兩個分子來的少，目前只有兩篇相關文獻且均為固相實驗的光譜。主要官能基振動波數列於表格 6-3，其中也列出 FM 與 AM 固相實驗作為比較。

C=O 拉伸振動

兩篇文獻在 C=O 拉伸振動差了 30cm^{-1} ，在 2002 年文獻為 1695cm^{-1} ，但在早期的文獻指出為 1665cm^{-1} 。而我們看到在 FM 固相實驗 C=O 拉伸振動為 1698cm^{-1} ，而 AM 則是在 1665cm^{-1} 。其固相實驗 C=O 拉伸振動範圍皆在 $1665\sim 1698\text{cm}^{-1}$ 間。固相實驗相較於氣相實驗皆有約 $60\sim 80\text{cm}^{-1}$ 的情形，

NH₂ 剪刀式振動

在 2002 年文獻中指出為 1630cm^{-1} ，而 1972 年文獻則為 1625cm^{-1} ，兩者接近。而其他兩醯胺分子也皆在 1630cm^{-1} 附近。

C-N 拉伸振動

在 C-N 拉伸振動部分兩分為懸差異相當的大，其在 2002 年文獻指出為 1296cm^{-1} ，與之前文獻相同。

NH₂ 拉伸振動

NH₂ 拉伸振動部分，在 PM 兩篇文獻中非對稱拉伸為 3360cm^{-1} 與 3350cm^{-1} 。而對稱拉伸則在 3192cm^{-1} 與 3190cm^{-1} 。FM 的 NH₂ 拉伸振動則在 3372cm^{-1} 與 3179cm^{-1} ，而 AM 拉伸振動則在 3380cm^{-1} 與 3190cm^{-1} 。我們可以看到在固相實驗中，其 NH₂ 非對稱拉伸振動落在 $3360\sim 3380\text{cm}^{-1}$ 間，而對稱振動則落在 $3179\sim 3190\text{cm}^{-1}$ 。

表格 6-3 丙醯胺紅外光譜實驗文獻，與甲醯胺與乙醯胺固相光譜。^a[29] ^b[30] ^c[24] ^d[63]

PM(cm⁻¹)	<u>Monomer</u>				
	C-N str.	NH2 Bend.	C=O str.	NH2 symm. str	NH2 asymm. str
PM solid phase (2002)^a	1296	1630	1695	3192	3360
PM solid phase (1972^b)	1296	1625	1665	3190	3350
FM solid phase^c	1317	1628	1698	3179	3372
AM solid phase^d	1358	1640	1665	3190	3380
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Har.)	1284	1624	1800	3629	3774
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Anhar.)	1276	1561	1762	3436	3560
PM-trans-trans(cm⁻¹)	<u>Dimer</u>				
	C=O str.	NH2 symm. str	NH2 asymm. str		
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Har.)	1769	3352	3713		
wB97XD/aug-cc-pVDZ (Anhar.)	1727	3143	3635		



6.6 PM(丙醯胺)模擬計算振動光譜

計算透過 wB97XD/aug-cc-pVDZ 模擬 PM 單體簡諧與非簡諧振動基頻 (fundamental frequency), 1000-2000 cm^{-1} 區段如圖 6—9, 2800-4000 cm^{-1} 區段如圖 6—10。其中圖中最上方為 1972 年文獻光譜而中間部分紅色線為簡諧(harmonic)模型而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)模型計算得到的 PM-trans 光譜, 最下方為 PM-trans-trans 的光譜, 其中藍色線為透過簡諧(harmonic)模型而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)模型計算。

PM-trans 1000-2000 cm^{-1} 計算模擬光譜

我們將模擬光譜與實驗比對, 如圖 6—9, 我們可以看到在實驗中 C=O 拉伸振動與 NH₂ 的剪刀式振動峰值很不明顯, 這兩個振動模態的峰值幾乎重疊在一起, 其詳細位置不好判斷。文獻上認為 C=O 拉伸振動位於 1665 cm^{-1} , 在非簡諧計算中, 其 C=O 拉伸振動波數為 1762 cm^{-1} , 與實驗值相差 97 cm^{-1} 。而 NH₂ 剪刀式振動為在實驗中被認為位於 1625 cm^{-1} , 而非簡諧計算波數相較之下與其相差了 64 cm^{-1} 到 1561 cm^{-1} 。C-N 拉伸振動在實驗中為 1296 cm^{-1} , 而我們非簡諧計算則是 1276 cm^{-1} 。在考慮 PM-trans-trans 二聚體後, 我們可以看到 C=O 拉伸振動紅移到 1727 cm^{-1} , 與實驗差了 62 cm^{-1} , 而 2002 年文獻偵測到的文獻為 1695 cm^{-1} , 差異降到 32 cm^{-1} 。但在 NH₂ 剪刀式振動的部分, 二聚體計算的非簡諧波數為 1550 cm^{-1} , 仍與實驗值差了 75 cm^{-1} 。

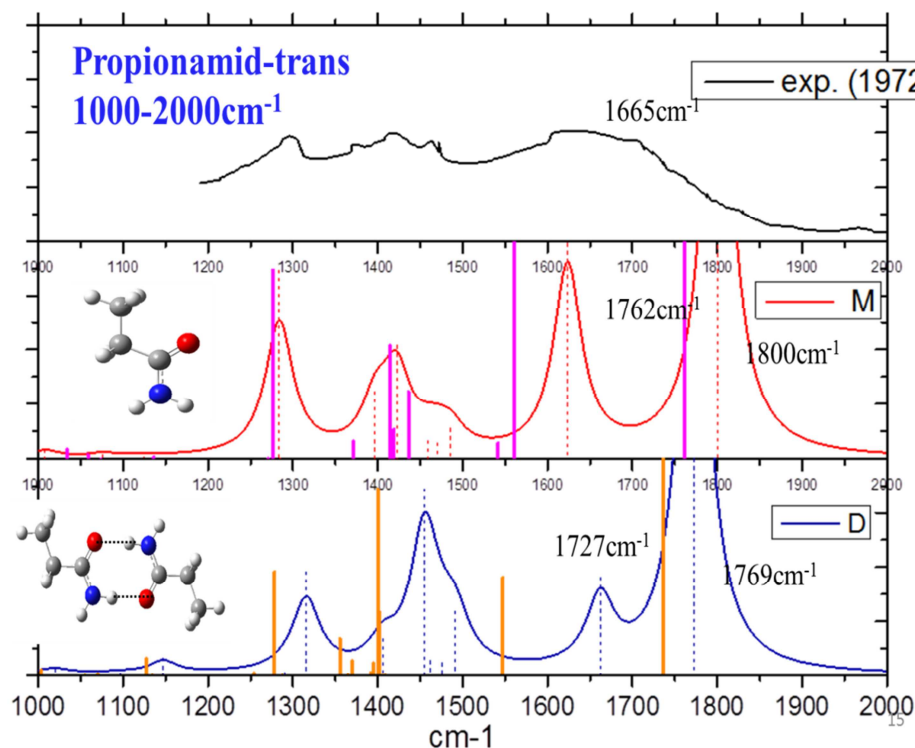
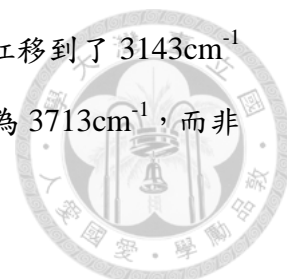


圖 6—9 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 PM-trans 簡諧與非簡諧振動基頻 (fundamental frequency) 1000-2000 cm^{-1} 波數段。圖中最上方為 1972 年文獻光譜，而中間部分為 PM-trans 光譜，紅色線為簡諧(harmonic)光譜而粉紅色線為非簡諧(anharmonic)頻率，最下方為 PM-trans-trans 二聚體的光譜，其中藍色線為簡諧(harmonic)光譜而橘色線為非簡諧(anharmonic)頻率。

PM-trans 2600-4000 cm^{-1} 計算模擬光譜

實驗與計算光譜如圖 6—10，單體的 NH_2 非對稱拉伸非簡諧頻率為 3560 cm^{-1} ，相較於原先的簡諧振動頻率 3774 cm^{-1} 紅移了 214 cm^{-1} ，而對稱拉伸非簡諧計算為 3436，比簡諧振動頻率紅移 193 cm^{-1} 。接著與實驗相比，1972 年實驗中 NH_2 非對稱拉伸位於 3360 cm^{-1} ，相較於非簡諧計算結果，仍差了 200 cm^{-1} ，而對稱拉伸則在 3192 cm^{-1} ，則是與計算差了 244 cm^{-1} 。

加入 PM-trans-trans 型後，我們可以看到其 NH₂ 對稱拉伸振動紅移到了 3143cm⁻¹ 的位置，與實驗僅相差 49cm⁻¹。但在非對稱拉伸振動簡諧計算為 3713cm⁻¹，而非簡諧波數紅移到 3653cm⁻¹ 的位置，仍與實驗相差 275cm⁻¹。



我們可以看到 PM 計算的結果與實驗值皆有較大的差異。我們根據 FM 與 AM 的氣相實驗與固相實驗的光譜得知，固相光譜 C=O 拉伸振動較氣相紅移了 56~81cm⁻¹，而 NH₂ 的對稱拉伸紅移約 378~385cm⁻¹、非對稱拉伸約紅移 188~192cm⁻¹。因此，我們把 PM-trans 的非簡諧計算頻率扣去氣相與固相的差異，其得到估計的固相頻率值，為 C=O 拉伸振動為 1719~1744cm⁻¹，而 NH₂ 對稱拉伸為 3051cm⁻¹~3058cm⁻¹，NH₂ 非對稱拉伸振動為 3368~3372cm⁻¹，就可與實驗值較符合。

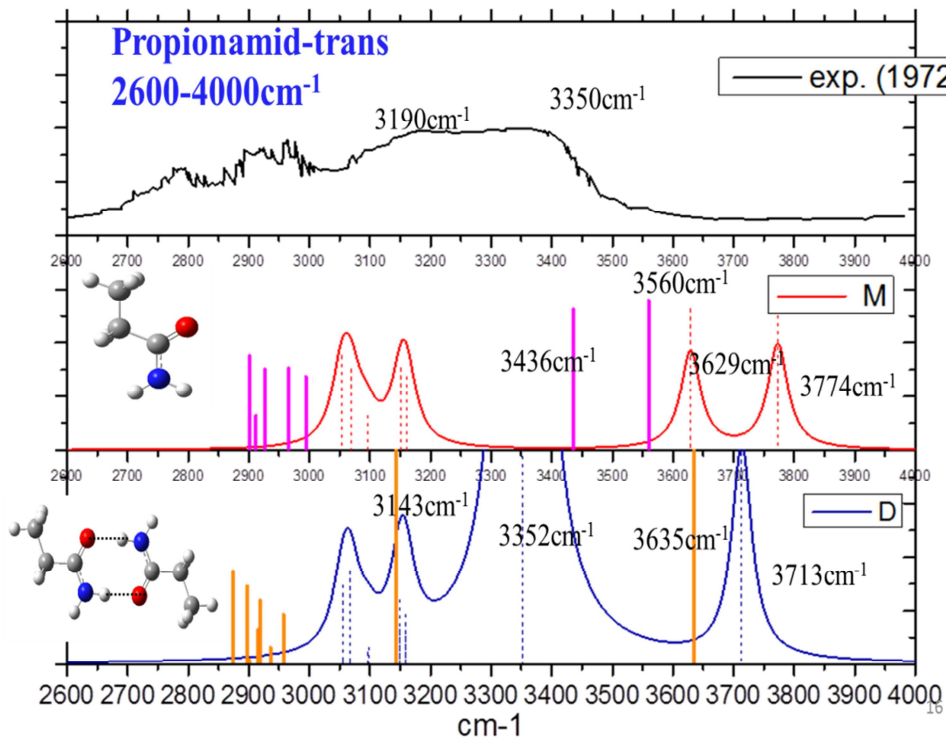


圖 6—10 wB97XD/aug-cc-pVDZ 計算 PM-trans 簡諧與非簡諧振動基頻 (fundamental frequency) 2600-4000 cm^{-1} 。圖中最上方為 1972 年文獻光譜，而中間部分為 PM-trans 計算光譜，紅色線為簡諧 (harmonic) 光譜而粉紅色線為非簡諧 (anharmonic) 頻率，最下方為 PM-trans-trans 計算二聚體的光譜，其中藍色線為簡諧 (harmonic) 光譜而橘色線為非簡諧 (anharmonic) 頻率。

第7章結論與未來展望



7.1 醯胺分子取代效應結論

1. 對碳位置以烷基取代，其 C=O 拉伸振動頻率呈現紅移的情形。而對氮位置以烷基取代，C=O 振動頻率同樣為紅移。
2. 由 SAPT 計算結果顯示，N-H...O=C 型氫鍵的主要吸引力為靜電能，約佔總吸引力的 62~63%，接著為誘導能(24%)，最小為色散能(12~13%)。
3. 由計算結果顯示 N-H...O=C 氫鍵作用力隨著烷基取代增加而增強。
4. 在 PM-trans-trans 與 NMPM-trans-trans 相較於 PM-cis-cis 與 NMPM-cis-cis 中，其 N-H...O=C 氫鍵變弱，其原因為氧原子參與了分子內氫鍵，導致氧原子負電荷變弱造成分子間氫鍵作用力減弱。
5. 依照取代後的增加比例，其均以色散能增加比例最多，表示以烷基取代後分子間作用力主要增加的為色散能。

7.2 多肽模擬 β -摺疊片層結構結論

1. 於多肽鏈中，分子內氫鍵 (O...H) 距離隨著鏈的串接數目增加而有縮短的情形，表示隨著鏈的串接數目增加其分子內氫鍵作用力增強。而 C-N 鍵長則是隨著串接數目的增長而縮短，顯示出 N 孤對電子對離域到 C-N 鍵上的情形隨著鍊增長而增加。
2. 在 Poly2-2 中，分子間作用力 LR 約為 SR 的兩倍，原因為 LR 具有氫鍵協同效應(Hydrogen bond cooperativity)使得 LR 的氫鍵作用力較 SR 來的強，此外，

SR 又因為 O/O 與 H/H 的排斥導致分子間氫鍵作用力被抵銷。

3. 於 β -摺疊片層結構中，串接一個 LR 分子間作用力平均增加 12.536(kcal/mol)，而串接 SR 則平均增加 0.7695(kcal/mol)。



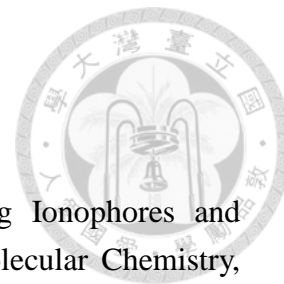
7.3 甲醯胺、乙醯胺與丙醯胺光譜結論

1. 我們可以看到二聚體的計算光譜中，其 C=O 與 N-H 振動頻率相較單體皆出現紅移的情形，與一般具有氫鍵的振動光譜表現一致。
2. 在甲醯胺與乙醯胺計算結果中，透過 wB97XD/aDZ 使用 anharmonic 模型計算的單體與二聚體主要官能基振動頻率與實驗值皆相當吻合。
3. 丙醯胺計算光譜與實驗的差異主要是因為計算與實驗量測的相態不同導致的。

7.4 未來展望

由於量子化學計算方法的日益進步與電腦運算速度大幅的提升，使得我們可以計算更加複雜的分子系統以幫助我們預測材料的特性。我們此次以醯胺分子為研究目標，我們知道許多人工合成高分子如尼龍等皆為聚醯胺分子，另外，對於生物體重要的多肽也可透過醯胺分子來模擬其多肽間的氫鍵。本論文首先由烷基取代的方式來計算對於氫鍵的影響，接著進行多肽的氫鍵計算，而此次以最簡單的甘胺酸為側鍊。然而，在真實情況中，蛋白質可含有高達上萬個胺基酸，且透過 20 種胺基酸可組合相當的多的變化，這些都是未來研究目標。

參考文獻



- [1] N.J. Singh, H.M. Lee, I.-C. Hwang, K.S. Kim, Designing Ionophores and Molecular Nanotubes Based on Molecular Recognition, *Supramolecular Chemistry*, 19 (2007) 321-332.
- [2] Y. Termonia, MOLECULAR MODELING OF SPIDER SILK ELASTICITY, *Macromolecules*, 27 (1994) 7378-7381.
- [3] S. Keten, M.J. Buehler, Geometric confinement governs the rupture strength of H-bond assemblies at a critical length scale, *Nano Lett.*, 8 (2008) 743-748.
- [4] Z.-X. Wang, C. Wu, H. Lei, Y. Duan, Accurate ab initio study on the hydrogen-bond pairs in protein secondary structures, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3 (2007) 1527-1537.
- [5] C. Fonseca Guerra, F.M. Bickelhaupt, J.G. Snijders, E.J. Baerends, Hydrogen bonding in DNA base pairs: reconciliation of theory and experiment, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 4117-4128.
- [6] C.R. Kemnitz, M.J. Loewen, "Amide resonance" correlates with a breadth of C-N rotation barriers, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2521-2528.
- [7] L. Pauling, THE NATURE OF THE CHEMICAL-BOND - 1992, *J. Chem. Educ.*, 69 (1992) 519-521.
- [8] A. Choudhary, R.T. Raines, An Evaluation of Peptide-Bond Isosteres, *ChemBioChem*, 12 (2011) 1801-1807.
- [9] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.*, 83 (2011) 1637-1641.
- [10] E.G. Hohenstein, R.M. Parrish, C.D. Sherrill, J.M. Turney, H.F. Schaefer III, Large-scale symmetry-adapted perturbation theory computations via density fitting and Laplace transformation techniques: Investigating the fundamental forces of DNA-intercalator interactions, *The Journal of chemical physics*, 135 (2011) 174107.
- [11] T.M. Parker, L.A. Burns, R.M. Parrish, A.G. Ryno, C.D. Sherrill, Levels of

symmetry adapted perturbation theory (SAPT). I. Efficiency and performance for interaction energies, *The Journal of chemical physics*, 140 (2014) 094106.

[12] T.H. Dunning, A road map for the calculation of molecular binding energies, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000) 9062-9080.

[13] A. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Oxford University Press, 2013.

[14] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of chemical physics*, 132 (2010) 154104.

[15] O. Marchetti, H.-J. Werner, Accurate Calculations of Intermolecular Interaction Energies Using Explicitly Correlated Coupled Cluster Wave Functions and a Dispersion-Weighted MP2 Method†, *The Journal of Physical Chemistry A*, 113 (2009) 11580-11585.

[16] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chemical Physics Letters*, 157 (1989) 479-483.

[17] E.G. Hohenstein, C.D. Sherrill, Wavefunction methods for noncovalent interactions, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2 (2012) 304-326.

[18] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý, P. Hobza, Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD (T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006) 1985-1993.

[19] J. Rezáč, K.E. Riley, P. Hobza, S66: A well-balanced database of benchmark interaction energies relevant to biomolecular structures, *Journal of chemical theory and computation*, 7 (2011) 2427-2438.

[20] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes, *Chemical Reviews*, 94 (1994) 1887-1930.

[21] J. Hoja, A.F. Sax, K. Szalewicz, Is Electrostatics Sufficient to Describe Hydrogen - Bonding Interactions, *Chemistry-A European Journal*, 20 (2014) 2292-2300.

- [22] R. Vargas, J. Garza, R.A. Friesner, H. Stern, B.P. Hay, D.A. Dixon, Strength of the N-H...O=C and C-H...O=C Bonds in Formamide and N-Methylacetamide Dimers, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 4963-4968.
- [23] J.A. Frey, S. Leutwyler, An ab initio benchmark study of hydrogen bonded formamide dimers, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 12512-12518.
- [24] B. Sivaraman, B. Raja Sekhar, B. Nair, V. Hatode, N. Mason, Infrared spectrum of formamide in the solid phase, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105 (2013) 238-244.
- [25] M. Albrecht, C.A. Rice, M.A. Suhm, Elementary peptide motifs in the gas phase: FTIR aggregation study of formamide, acetamide, N-methylformamide, and N-methylacetamide, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 7530-7542.
- [26] A. Mardyukov, E. Sánchez-García, P. Rodziewicz, N.L. Doltsinis, W. Sander, Formamide dimers: A computational and matrix isolation study, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007) 10552-10561.
- [27] S. Samdal, Acetamide, a challenge to theory and experiment? On the molecular structure, conformation, potential to internal rotation of the methyl group and force fields of free acetamide as studied by quantum chemical calculations, *Journal of molecular structure*, 440 (1998) 165-174.
- [28] F. Duvernay, P. Chatron-Michaud, F. Borget, D.M. Birney, T. Chiavassa, Photochemical dehydration of acetamide in a cryogenic matrix, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1099-1106.
- [29] G. Nandini, D. Sathyanarayana, Ab initio studies on molecular conformation and vibrational spectra of propionamide, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 586 (2002) 125-135.
- [30] Y. Kuroda, Y. Saito, T. Uno, K. Machida, VIBRATIONAL-SPECTRA OF PROPIONAMIDE AND ITS C-DEUTERATED AND N-DEUTERATED COMPOUNDS, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2371-+.
- [31] S. Shin, A. Kurawaki, Y. Hamada, K. Shinya, K. Ohno, A. Tohara, M. Sato, Conformational behavior of N-methylformamide in the gas, matrix, and solution states as revealed by IR and NMR spectroscopic measurements and by theoretical calculations, *Journal of molecular structure*, 791 (2006) 30-40.
- [32] U. Adhikari, S. Scheiner, Preferred Configurations of Peptide–Peptide

Interactions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 117 (2013) 489-496.

[33] S.-S. Li, C.-Y. Huang, J.-J. Hao, C.-S. Wang, Evaluation of the binding energy for hydrogen-bonded complexes containing amides and peptides, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1035 (2014) 6-13.

[34] Y.-D. Wu, Y.-L. Zhao, A Theoretical Study on the Origin of Cooperativity in the Formation of 3_{10} - and α -Helices, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 5313-5319.

[35] Y.-L. Zhao, Y.-D. Wu, A theoretical study of β -sheet models: is the formation of hydrogen-bond networks cooperative?, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 1570-1571.

[36] R. Viswanathan, A. Asensio, J. Dannenberg, Cooperative hydrogen-bonding in models of antiparallel β -sheets, *The Journal of Physical Chemistry A*, 108 (2004) 9205-9212.

[37] J.A. Plumley, M. Tsai, J. Dannenberg, Aggregation of Capped Hexaglycine Strands into Hydrogen-Bonding Motifs Representative of Pleated and Rippled β -Sheets, Collagen, and Polyglycine I and II Crystal Structures. A Density Functional Theory Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 1562-1570.

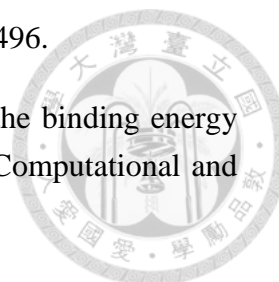
[38] C.S. Wang, C.L. Sun, Investigation on the individual contributions of N-H \cdots O=C and C-H \cdots O=C interactions to the binding energies of β -sheet models, *Journal of computational chemistry*, 31 (2010) 1036-1044.

[39] V. Bertolasi, L. Pretto, G. Gilli, P. Gilli, H-Bond cooperativity and anticooperativity effects in resonance-assisted hydrogen bonds (RAHBs), *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 62 (2006) 850-863.

[40] N. Kobko, J. Dannenberg, Cooperativity in amide hydrogen bonding chains. Relation between energy, position, and H-bond chain length in peptide and protein folding models, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 10389-10395.

[41] K.S. Thanthiriwatte, E.G. Hohenstein, L.A. Burns, C.D. Sherrill, Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7 (2010) 88-96.

[42] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6615-6620.



[43] T.H. Dunning Jr, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of Chemical Physics*, 90 (1989) 1007-1023.

[44] S.F. Boys, F.d. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Molecular Physics*, 19 (1970) 553-566.

[45] M. Frisch, G. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 200 (2009).

[46] J.M. Turney, A.C. Simmonett, R.M. Parrish, E.G. Hohenstein, F.A. Evangelista, J.T. Fermann, B.J. Mintz, L.A. Burns, J.J. Wilke, M.L. Abrams, Psi4: an open-source ab initio electronic structure program, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2 (2012) 556-565.

[47] T. Takatani, E.G. Hohenstein, M. Malagoli, M.S. Marshall, C.D. Sherrill, Basis set consistent revision of the S22 test set of noncovalent interaction energies, *The Journal of chemical physics*, 132 (2010) 144104.

[48] V. Barone, Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach, *The Journal of chemical physics*, 122 (2005) 014108.

[49] D. McNaughton, C.J. Evans, S. Lane, C.J. Nielsen, The high-resolution FTIR far-infrared spectrum of formamide, *Journal of molecular spectroscopy*, 193 (1999) 104-117.

[50] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chemical Reviews*, 88 (1988) 899-926.

[51] G. Cooke, V.M. Rotello, Methods of modulating hydrogen bonded interactions in synthetic host-guest systems, *Chemical Society Reviews*, 31 (2002) 275-286.

[52] E. Hirota, R. Sugisaki, C.J. Nielsen, G.O. Sørensen, Molecular structure and internal motion of formamide from microwave spectrum, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 49 (1974) 251-267.

[53] G. Jeffrey, J. Ruble, R. McMullan, D. DeFrees, J. Binkley, J. Pople, Neutron diffraction at 23 K and ab initio molecular-orbital studies of the molecular structure of acetamide, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 36 (1980) 2292-2299.

- [54] A. Usanmaz, G. Adler, Structure of propionamide at 123 K, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38 (1982) 660-662.
- [55] A.S. Mahadevi, Y.I. Neela, G.N. Sastry, A theoretical study on structural, spectroscopic and energetic properties of acetamide clusters $[\text{CH}_3\text{CONH}_2]_n$ (n= 1–15), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 15211-15220.
- [56] M.D. Esrafil, H. Behzadi, N.L. Hadipour, Theoretical study of N–H... O hydrogen bonding properties and cooperativity effects in linear acetamide clusters, *Theoretical Chemistry Accounts*, 121 (2008) 135-146.
- [57] T. Steiner, The hydrogen bond in the solid state, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 48-76.
- [58] W. Saenger, G. Jeffrey, Hydrogen bonding in biological structures, in, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [59] W.L. Jorgensen, J. Pranata, Importance of secondary interactions in triply hydrogen bonded complexes: guanine-cytosine vs uracil-2, 6-diaminopyridine, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2008-2010.
- [60] Y. Sugawara, Y. Hamada, M. Tsuboi, Vibration-rotation spectra of formamides, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56 (1983) 1045.
- [61] C.L. Brummel, M. Shen, K.B. Hewett, L.A. Philips, High-resolution infrared spectroscopy of formamide and deuterated formamide in a molecular beam, *JOSA B*, 11 (1994) 176-183.
- [62] R. Knudsen, O. Sala, Y. Hase, A low temperature matrix isolation infrared study of acetamides. I. Acetamide and some deuterated derivatives, *Journal of molecular structure*, 321 (1994) 187-195.
- [63] T. Uno, K. Machida, Y. Saito, Out-of-plane vibrations of acetamide and partially N-deuterated acetamide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 27 (1971) 833-844.

附錄 A



附錄表格 1 CCSD(T)/aDZ、aTZ、DZ、TZ 的分子間作用力。單位(kcal/mol)。

Complex	CCSD(T)/aDZ	CCSD(T)/aTZ	CCSD(T)/ CBS(aDZ-aTZ) ^a	CCSD(T)/DZ	CCSD(T)/TZ	CCSD(T)/ CBS(DZ-TZ) ^a
FM-FM	-14.235	-15.539	-16.088	-11.861	-14.591	-15.740
AM-AM	-14.842	-16.109	-16.642	-12.467	-15.151	-16.281
PM-cis-cis	-15.266	-	-	-12.873	-15.535	-16.656
NMFM-NMFM	-15.401	-16.643	-17.166	-12.720	-15.550	-16.742
NMAM-NMAM	-	-	-	-12.895	-15.689	-16.865
NMPM-cis-cis	-	-	-	-13.026	-15.840	-17.025

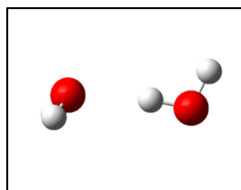
$${}^a E_{CBS} = (E_{(a)XZ} \times X^3 - E_{(a)YZ} \times Y^3) / (X^3 - Y^3), X = (a)D, (a)T, (a)Q \dots = 2, 3, 4 \dots \quad Y = (a)T, (a)Q \dots = 3, 4 \dots$$



附錄表格 2 MP2/DZ、TZ 的分子間作用力。單位(kcal/mol)。

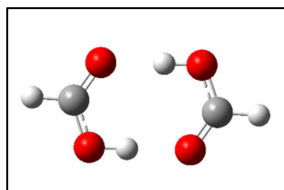
Complex	MP2/TZ	MP2/QZ	MP2/CBS(TZ-QZ) ^a	MP2/CBS(TZ-QZ) ^a + ΔCCSD(T)/TZ
FM-FM	-14.499	-15.542	-16.147	-16.239
AM-AM	-15.001	-15.969	-16.675	-16.825
PM-cis-cis	-15.362	-16.333	-17.041	-17.214
NMFM-NMFM	-15.559	-16.584	-17.332	-17.323
NMAM-NMAM	-15.673	-16.687	-17.427	-17.443
NMPM-cis-cis	-15.802	-16.818	-17.559	-17.597

$${}^a E_{CBS} = (E_{(a)XZ} \times X^3 - E_{(a)YZ} \times Y^3) / (X^3 - Y^3), X = (a)D, (a)T, (a)Q \dots = 2, 3, 4 \dots \quad Y = (a)T, (a)Q \dots = 3, 4 \dots$$



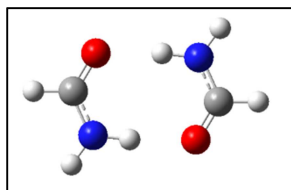
附錄表格 3 H₂O-H₂O 由 wB97XD、B3LYP、MP2 相對於參考文獻 CCSD(T)/CBS 的相對能像與對應的 CPU 計算時間。[47]

H ₂ O-H ₂ O	wB97XD	CPU time	B3LYP	CPU time	MP2	CPU time
6-31+g*	-0.640	1 min 15 sec	-0.298	41 sec	-0.027	36 sec
6-31++g*	-0.547*	2 min 28 sec	-0.277	27 sec	-0.017	26 sec
6-31++g**	-0.610	2 min 56 sec	-0.164	49 sec	0.184	41 sec
6-311+g*	-1.294	1 min 42 sec	-0.905	49 sec	-0.381	41 sec
6-311++g*	-1.291	2 min 45 sec	-0.895	41 sec	-0.374	43 sec
6-311++g**	-0.481*	3 min 45 sec	-0.002	47 sec	0.515	52 sec
Ref. CCSD(T)/CBS	-5.07					



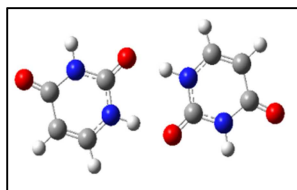
附錄表格 4 FA-FA 由 $wB97XD$ 、 $B3LYP$ 、 $MP2$ 相對於參考文獻 $CCSD(T)/CBS$ 的相對能像與對應的 CPU 計算時間。[47]

FA-FA	$wB97XD$	CPU time	$B3LYP$	CPU time	$MP2$	CPU time
6-31+g*	0.462	4 min 03sec	1.947	1 min 49 sec	4.513	2 min 32 sec
6-31++g*	0.398	4 min 36 sec	1.863	1 min 52 sec	4.447	3 min 08 sec
6-31++g**	-0.731	5 min 09 sec	0.841	2 min 08 sec	4.334	3 min 11 sec
6-311+g*	0.925	5 min 02 sec	2.675	2 min 28 sec	5.694	4 min 53sec
6-311++g*	0.983	5 min 16 sec	2.646	2 min 41 sec	5.65	5 min 40 sec
6-311++g**	0.021	4 min 07 sec	1.931	2 min 28 sec	5.561	6 min 57 sec
Ref. $CCSD(T)/CBS$	-18.81					



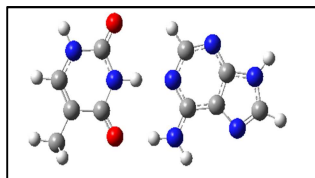
附錄表格 5 FM-FM 由 $wB97XD$ 、 $B3LYP$ 、 $MP2$ 相對於參考文獻 $CCSD(T)/CBS$ 的相對能像與對應的 CPU 計算時間。[47]

FM-FM	$wB97XD$	CPU time	$B3LYP$	CPU time	$MP2$	CPU time
6-31+g*	0.334	3 min 35 sec	2.150	2 min 04 sec	2.824	2 min 25 sec
6-31++g*	0.277	0 min 55 sec	2.101	2 min 16 sec	2.759	2 min 44 sec
6-31++g**	-0.104	4 min 34 sec	1.946	2 min 50 sec	2.898	4 min 10 sec
6-311+g*	0.551	1 min 00 sec	2.487	1 min 54 sec	3.913	4 min 45 sec
6-311++g*	0.508	1 min 03 sec	2.448	3 min 14 sec	3.905	7 min 46 sec
6-311++g**	0.202	1 min 14 sec	2.331	4 min 08 sec	4.004	11 min 39 sec
Ref. $CCSD(T)/CBS$	-16.11					



附錄表格 6 U-U 由 $wB97XD$ 、 $B3LYP$ 、 $MP2$ 相對於參考文獻 $CCSD(T)/CBS$ 的相對能像與對應的 CPU 計算時間。[47]

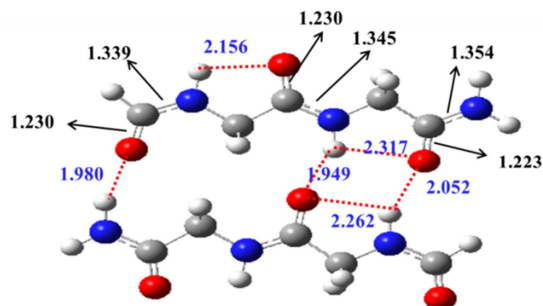
U-U	$wB97XD$	CPU time	$B3LYP$	CPU time	$MP2$	CPU time
6-31+g*	0.584	18 min 55 sec	2.836	21 min 37 sec	3.015	25 min 12 sec
6-31++g*	0.574	22 min 01 sec	2.820	22 min 49sec	2.997	30 min 04 sec
6-31++g**	-0.108	36 min 51 sec	2.429	17 min 03 sec	3.051	33 min 47 sec
6-311+g*	0.910	51 min 03 sec	3.251	32 min 25 sec	4.235	47 min 05 sec
6-311++g*	0.911	52 min 29 sec	3.251	36 min 20 sec	4.24	49 min 28 sec
6-311++g**	0.366	52 min 29 sec	2.951	37 min 58 sec	4.163	1 h 05 min 33 sec
Ref. $CCSD(T)/CBS$	-20.69					



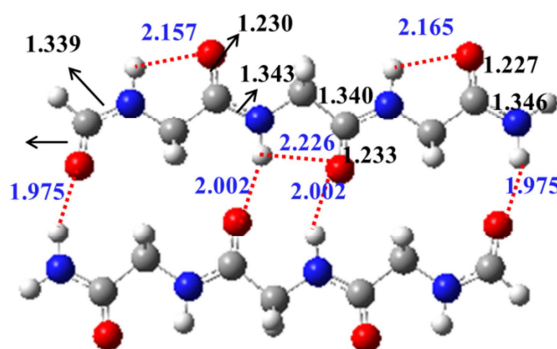
附錄表格 7 A-T 由 $wB97XD$ 、 $B3LYP$ 、 $MP2$ 相對於參考文獻 $CCSD(T)/CBS$ 的相對能像與對應的 CPU 計算時間。[47]

A-T	$wB97XD$	CPU time	$B3LYP$	CPU time	$MP2$	CPU time
6-31+g*	0.644	35 min 06sec	3.972	23 min 51 sec	3.611	44 min 38 sec
6-31++g*	0.630	55 min 59 sec	3.952	41 min 45 sec	3.599	51 min 42 sec
6-31++g**	-0.207	1 h 06 min 19 sec	3.454	49 min 58 sec	3.444	50 min 35 sec
6-311+g*	0.554	1 h 18 min 16 sec	4.011	37 min 52 sec	4.133	2 h 11 min 27 sec
6-311++g*	0.560	1 h 40 min 49 sec	4.014	1 h 03 min 57 sec	4.148	2 h 35 min 15 sec
6-311++g**	-0.125	1 h 40 min 49 sec	3.609	1 h 25 min 13 sec	3.753	2 h 12 min 30 sec
Ref. $CCSD(T)/CBS$	-16.74					

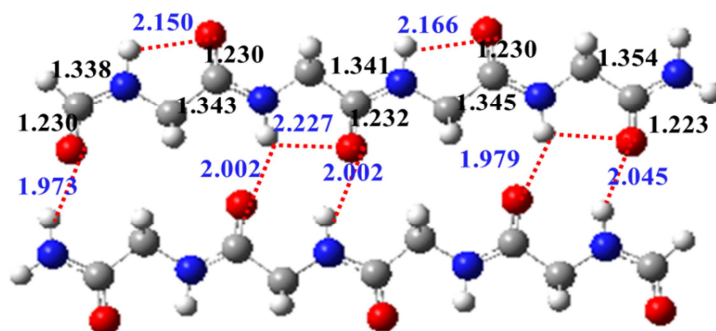
附錄 B



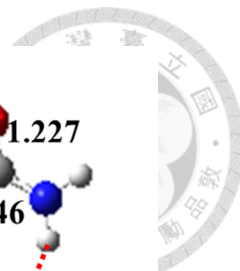
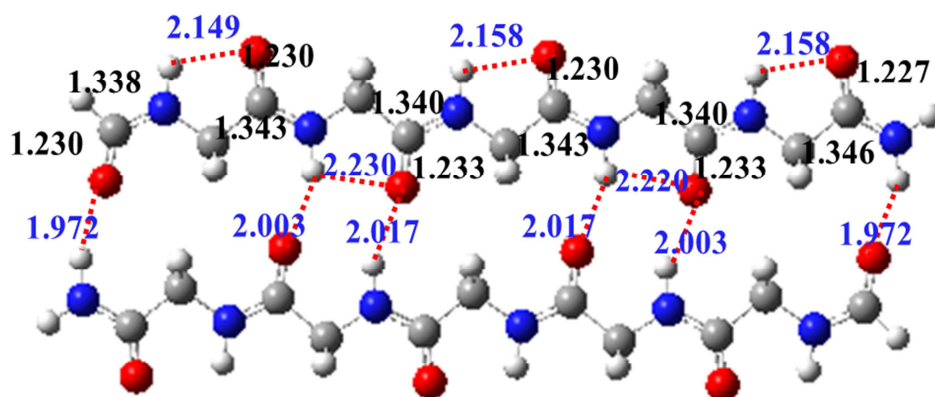
附錄圖 1 Poly3-3 1LR 1SR



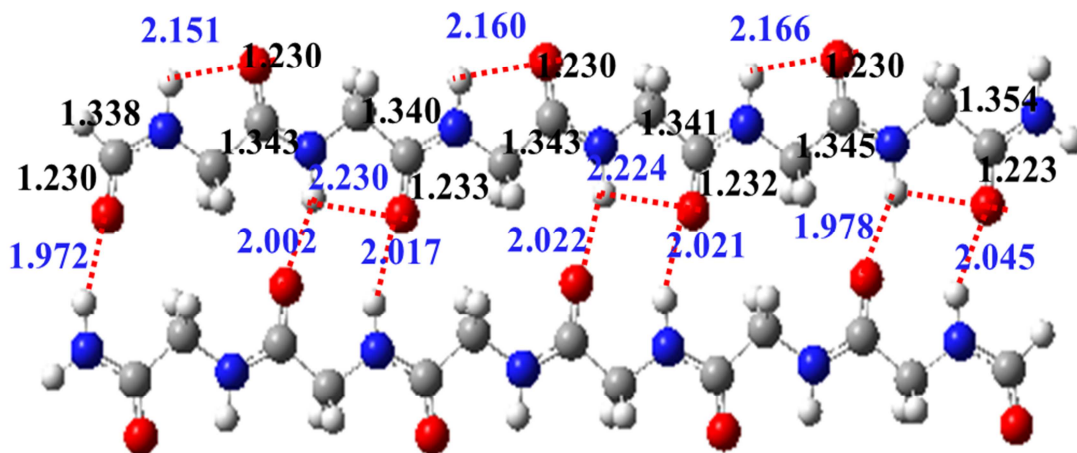
附錄圖 2 Poly4-4 2LR 1SR



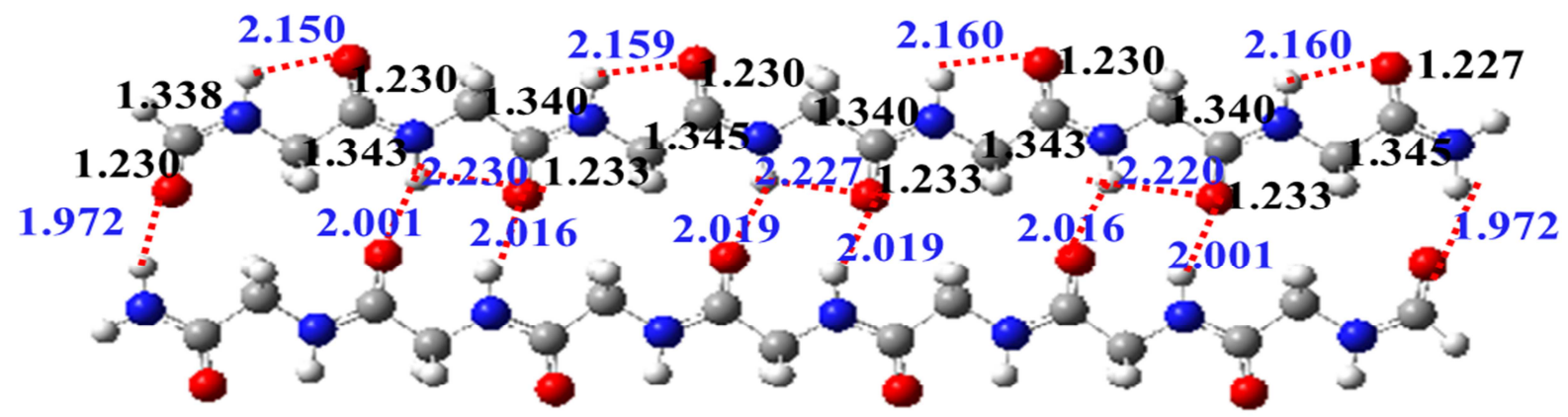
附錄圖 3 Poly5-5 2LR 2SR



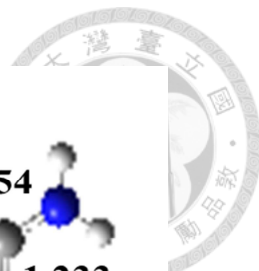
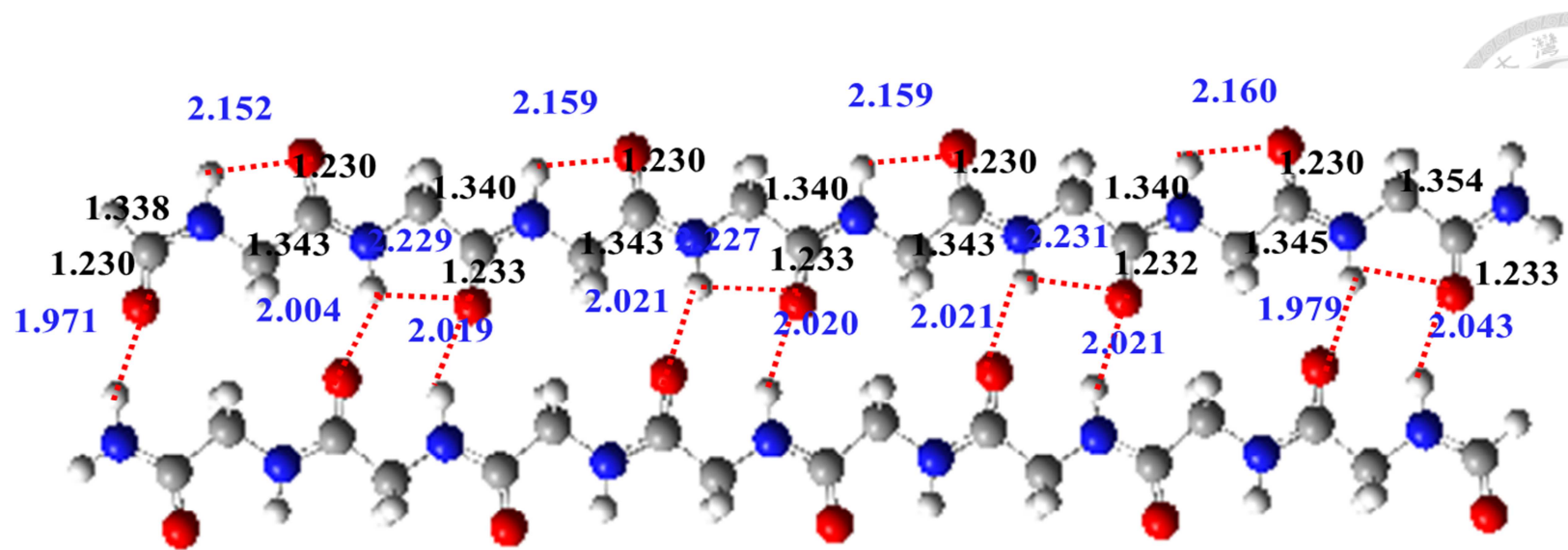
附錄圖 4 Poly6-6 3LR 2SR



附錄圖 5 Poly7-7 3LR 3SR



附錄圖 6 Poly8-8 4LR 3SR



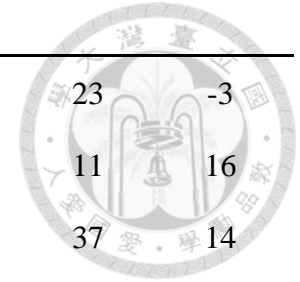
附錄圖 7 Poly9-9 4LR 4SR

附錄 C



附錄表格 8 甲醯胺單體振動頻率值 [49]

Exp ^a	甲醯胺單體振動頻率											
	Dz		aDz		Tz		aTz		Qz		aQz	
	Δ Har.	Δ Anhar.	Δ Har.	Δ Anhar.	Δ Har.	Δ Anhar.	Δ Har.	Δ Anhar.	Δ Har.	Δ Anhar.	Δ Har.	Δ Anhar.
3564	200	81	203	90	206	35	200	34	204	36	202	38
3440	172	75	177	87	186	68	182	67	186	78	184	76
2854	96	115	131	76	114	-95	122	-99	114	-101	118	-104
1754	114	85	66	43	87	59	71	45	79	53	73	47
1579	17	34	41	9	45	-12	48	-10	49	-18	49	-17
1391	24	50	14	31	30	57	25	51	30	54	28	51
1258	32	1	26	-5	28	14	25	8	28	15	26	12



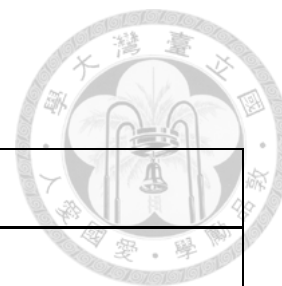
1046	17	60	18	14	20	2	20	5	23	-4	23	-3
1033	15	33	6	10	12	24	9	21	12	16	11	16
602	47	-175	39	-43	42	10	37	9	40	14	37	14
566	6	29	4	9	8	-7	9	-5	11	-11	11	-8
289	-190	-1868	-18	-283	-60	-142	-30	-110	-36	-113	-17	-123
RMS	105	545	91	94	95	60	91	52	93	56	91	57
w/o mode #1 RMS	94	81	95	49	97	45	95	43	96	47	95	47

附錄表格 9 甲醯胺單體振動頻率值與震動模態。[25, 49]



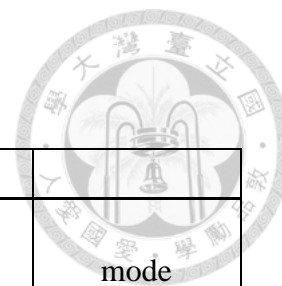
Formamide				
wB97XD/avDz				
^a Exp.	^b Exp.	Har.	Anhar.	mode
3564	3564	3767	3654	asym. NH2 str.
3440	3440	3617	3527	sys. NH2 str.
2854		2985	2930	CH str.
1754	1754	1820	1797	CO str.
1579		1620	1588	NH2 bend
1391		1405	1422	CH sci
1258		1284	1253	CN str
1046		1064	1060	In phase NCO/NH2 bend
1033		1039	1043	out of phase NCO/NH2 bend
602		641	559	NH2 tors
566		570	575	NCO bend
289		271	6	NH2 wag

附錄表格 10 乙醯胺單體振動頻率值與震動模態。[25, 28]



Acetamide				
wB97XD/avDz				
^a .Exp	^b .Exp.	Har.	Anhar.	mode
3552	3568	3778	3590	N-H asymm str.
3432	3448	3632	3455	N-H symm str.
2989		3189	3035	CH3 asymm str.
2943		3147	2767	CH3 asymm str
-		3067	2765	CH3 symm str
1727	1746	1799	1785	C=O str.
1585		1626	1554	NH2 sci.
-		1470	1435	CH3 asymm sci.
1433		1455	1275	CH3 asymm sci
1368		1399	1429	CH3 symm rock.
1315		1341	1291	C-N str. + CH3 rock
-		1121	1081	NH2 rock
1035		1044	1038	CH3 rock
968		983	913	CH3 rock
836		861	833	C-C str.

附錄表格 11 丙醯胺單體振動頻率值與震動模態。 [29, 30]



<i>Monomer Propinamide</i>				mode
wB97XD/avDz				
^a .Exp	^b .Exp.	Har.	Anhar.	
3350	3360	3774	3560	N-H asymm str.
3190	3192	3629	3436	N-H symm str.
2980	2990	3161	2994	CH3 asymm str.
-	2990	3152	2966	CH3 asymm str
2940	2943	3096	2911	CH3 asymm str
2920	2920	3068	2927	CH2 symm str
2820	2820	3053	2902	CH3 symm st
1665	1695	1800	1762	C=O str.
1625	1630	1624	1561	NH2 sci
1465	1463	1486	1419	CH3 ab.
-	1463	1470	1542	CH3 ab.
1418	1419	1459	1371	CH2 b.
-	1419	1422	1414	CH2 b
1382	1377	1397	1437	CH3 sb
-	1261	1285	1271	CH2 r.
1296	1296	1284	1276	CN str
1142	1143	1125	1137	NH2 r
-	1087	1102	1074	CH3
1068	1060	1076	1059	NH2 r
1004	1004	1008	1034	CC
821	823	821	807	CH3 r