doi:10.6043/j.issn.0438-0479.201705027

**精确计算核磁共振屏蔽常数的**

**扩展焦点分析方法**

王康丽，孙 萌，吴安安\*

（厦门大学化学化工学院，福建 厦门 361005）

**摘要：**在焦点分析（FPA-M）方法的基础上，本文提出了计算屏蔽常数的FPA-M-HF方法。通过外推HF(Hartree-Fock)屏蔽常数至完全基组极限，并加上较小基组下CCSD(T)与HF计算屏蔽常数的差值作为高阶相关校正，得到近似CCSD(T)/CBS屏蔽常数。系统地研究表明：在cc-pCV*n*Z和pcJ-*n*两个基组下，FAP-M-HF可以精确计算13C, 15N, 17O 和19F 原子的屏蔽常数，并且超过了CCSD(T)/cc-pV5Z的精确度。

**关键词：**屏蔽常数；核磁共振；焦点分析方法

**中图分类号：**O 646.8 **文献标志码：**A

通过核磁共振波谱研究可以获得分子几何构型、分子中原子的成键情况以及相互作用等信息[1]。因此，核磁共振技术是实验上用于测定分子几何结构最重要的手段之一[2-4]，并且已经被广泛应用到化学、物理以及医学等领域。化学位移因可以反映原子核周围的电子环境而成为核磁共振光谱的重要参数之一。但是，在谱图的解析过程中仍会出现很多错误的结果[5]。屏蔽常数的理论计算不仅可以提高谱图解析的准确度，而且在复杂分子的结构解析与预测中发挥着重要的作用，因而受到了越来越多化学家的关注[6-8]。

目前，有很多量子化学计算方法应用到屏蔽常数的理论计算中。采用未考虑电子相关效应的Hartree-Fock（HF）方法虽然能够获得部分合理的屏蔽常数，但是越来越多的情况表明电子相关效应对于精确计算屏蔽常数是至关重要的[9-12]。因此，大量考虑电子相关效应的量子化学方法发展起来，并应用到NMR的理论计算中[13-16]。其中，二阶Møller-Plesset（MP2）方法虽然在HF方法的基础上考虑了二阶电子相关效应[14-15]，但是仍无法很好地描述相关效应很强的体系；密度泛函（density functional theory, DFT）方法既考虑了电子相关效应，又能计算包含上百甚至上千个原子的大分子体系，但是现有的DFT方法在计算屏蔽常数时会表现出过强的去屏蔽效应[16]；CCSD(T)方法能精确计算屏蔽常数而被认为是黄金方法，但是在大基组下，CCSD(T)只能计算不超过4个重原子的体系。因此，为了减少计算量和提高计算精度，人们提出了各种用于计算屏蔽常数的复合方法，如：孙萌等[17]提出的焦点分析（focal point analysis for magnetic，FPA-M）方法，其计算精度可以达到CCSD(T)完全基组的极限；Kupka等[18]提出的在CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-J的基础上加上DFT/CBS与DFT/aug-cc-pVTZ-J的差值作为校正项来近似求得CCSD(T)/CBS的值。

虽然对于相对较小的分子体系（小于6个重原子的体系）采用FPA-M方法计算的屏蔽常数能达到CCSD(T)完全基组的外推值，但是应用FPA-M方法时需要计算MP2/cc-pV5Z和CCSD(T)/cc-pVTZ的屏蔽常数，其计算量对于大分子体系，特别是7个重原子以上的体系来说仍然不可承受。为解决这个问题，在FPA-M方法的基础上，本研究提出了一种计算量更小的方法，并对42个小分子进行了计算。

**1 研究方法及研究体系**

**1.1 研究方法**

本文中屏蔽常数的计算是在CCSD(T)和HF级别下完成的。为了解决规范原点问题，所有计算都采用GIAO（gauge including atomic orbital）方法[13], [19]。基组则采用Dunning开发的cc-pV*n*Z基组 (correlation consistent-polarized valence basisset of *n*ple ζ，*n*=D、T、Q、5，简写为V*n*Z)[20]；cc-pCV*n*Z 基组（correlation consistent-polarized core-valence basis set of *n*ple ζ，*n*=D、T、Q、5，简写为CV*n*Z)[21]；aug-cc-pV*n*Z基组(augmented correlationconsistent-polarized valence basis set of *n*ple ζ，*n*=D、T、Q、5，简写为aV*n*Z)[22]；Jensen开发的pc-*n*（polarization consistent basis sets，*n*=2~4）[23]、 pcJ-*n*（*n*=2~4）[24]和pcS-*n*（*n*=2~4）[25]基组。在本研究中，采用指数形式的两点[26]和指数函数/高斯函数混合三点[27]外推至完全基组极限（complete basis set，CBS），公式表达如下：

(1)

(2)

其中，表示计算所得的屏蔽常数，*X*表示上述基组的指数值，表示完全基组下屏蔽常数的外推值。、、这3个参数由非线性最小二乘法拟合得到。为了更好地区别上述两种外推方法得到的屏蔽常数，用CBS-34、CBS-45、CBS-345来分别表示将*X*=3~4带入式（1）、将*X*=4~5带入式（1）、将*X*=3~5带入式（2）得到的值。对于V*n*Z、aV*n*Z和CV*n*Z基组，*X*=3对应TZ基组、*X*=4对应QZ基组，以此类推；对于pc-*n*、pcJ-*n*和pcS-*n*基组，*X*=3对应pc-2、pcJ-2、pcS-2、*X*=4对应pc-3、pcJ-3、pcS-3，以此类推。

FPA-M方法是在MP2完全基组的极限值上，加上CCSD(T)/VTZ与MP2/VTZ的差值作为高阶相关校正项，其计算公式如下：

 (3)

 (4)

本文在FPA-M方法的基础上，提出FPA-M-HF方法，即外推HF屏蔽常数至完全基组（CBS）极限，并加上较小基组下CCSD(T)与HF计算屏蔽常数的差值作为高阶相关校正，以获得近似CCSD(T)/CBS的屏蔽常数。用如下公式表达：

(5)

 (6)

其中，表示小基组，表示在HF级别下用外推公式得到的屏蔽常数。在本文工作中，VTZ、CVTZ、aVTZ、pc-2、pcJ-2 和 pcS-2被选作小基组。

本研究关于CCSD(T)计算是在CFOUR程序下完成的，HF计算采用GAUSSIAN 09程序完成的。

**1.2 研究体系**

本文研究的分子分为4个分子集，见表1。分子集1和3采用的是实验构型，分子集2和4采用的是优化构型（用MP2/VQZ级别优化）。所以在给出屏蔽常数的误差时，分子集1和2将CCSD(T)/CBS-345-V*n*Z作为基准。但是分子集3和4中分子包含的原子数比较多，因此很难计算出CCSD(T)/V5Z级别的屏蔽常数。从文献[16]可知FPA-M方法的计算精度达到CCSD(T)/CBS, 所以对于分子集3和4，将FPA-M/CBS-345-V*n*Z方法计算的屏蔽常数作为基准。

表1 研究的4个分子集

Tab.1 Four sets of molecules under investigation

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分子集 | 分子 | 结构 | 基准 |
| 1 | C2H2, C2H4, CH2N2, CH2NN, CH2NN, CH4, CO2, CO2, CO, CO, F2,HF, H2CO, H2CO, H2O, HCN, HCN, N2, NNO, NNO,NNO, NH3 | 实验构型 | CCSD(T)/CBS-345-V*n*Z |
| 2 | CH2CH+, CH2CH+, CF2, CF2, *cis*-N2F2, *cis*-N2F2, *trans*-N2F2,*trans*-N2F2, N2O-cyc, N2O-cyc | 优化构型 | CCSD(T)/CBS-345-V*n*Z |
| 3 | CH3COCH3, CH3COCH3, CH3COCH3, C6H6, C2H6, CH2=C=CH2,CH2=C=CH2, CH3CH2CH3, CH3CH2CH3, CF4, CF4, CH3CN,CH3CN, CH3CN, CH3F, CH3F, CH3NH2, CH3NH2, CH3OH,CH3OH, CHF3, CHF3 | 实验构型 | FPA-M/CBS-345-V*n*Z |
| 4 | CO2-cyc, CO2-cyc, NO2−, NO2−, C6H5NN+, C6H5NN+, C6H5NN+, | 优化构型 | FPA-M/CBS-345-V*n*Z |

注：下划线表示本文研究的核；实验构型的坐标见文献[17]；优化构型是在MP2/cc-pVQZ级别下优化，其坐标见文献[17]。

**2 结果与讨论**

**2.1分子集1和2的计算结果**

表2列出了FPA-M-HF方法下不同基组计算分子集1和2的屏蔽常数，其中采用了*X*=3~4的两点外推方式。对于分子集1，从表2中可看出相较于其他基组，采用pcJ-*n*、CV*n*Z基组能够获得很好的计算结果，其平均绝对偏差分别为0.6和1.1 ppm、最大误差分别为2.5和3.3ppm，尤其是pcJ-*n*的平均绝对偏差只有CCSD(T)/V5Z的3/8（CCSD(T)/V*n*Z的计算结果见附录）。对于FPA-M-HF/CBS-34，V*n*Z、aV*n*Z和pc-*n*基组计算屏蔽常数的最大误差都来自F2中的F原子，分别为9.0、9.8和12.8ppm，这是因为CCSD(T)和HF方法计算的屏蔽常数之间的差值受基组的影响较大，即差值的系统性比较差。以V*n*Z基组为例，当*n*=T、Q、5时，CCSD(T)方法计算的F原子屏蔽常数为-165.9、-178.1和-185.4ppm，而HF方法计算的屏蔽常数分别为-151.2、-160.6和-167.0ppm，两者之间的差值分别为-14.7、-17.5和-18.4ppm，即差值随基组变化比较明显，这表明当用来作为高阶校正项时的不准确性。当用更高阶差值作为校正项时，可将F2的误差缩小至6.1ppm，但是其计算量会大大地增加。而FPA-M-HF/CBS-34-CV*n*Z、pcS-*n*的最大误差分别来自H2CO的C原子（3.3ppm）和O原子（12.4ppm），这主要是因为含有杂原子多重键的体系需要更高阶的相关效应来描述。进一步研究表明，在FPA-M-HF/CBS-34方法下，pcJ-*n*和CV*n*Z基组的平均绝对偏差和最大误差都小于CCSD/V5Z的相应值（平均绝对偏差为1.6 ppm，最大误差为4.3ppm），说明这两种方法的精度比CCSD/V5Z高；尽管其他基组计算的屏蔽常数的精度（V*n*Z、*aVnZ*、pc-*n*和pcS-*n*的平均绝对偏差分别为3.2、2.9、2.9、3.8ppm）没有达到CCSD/V5Z的精度，但是都远远超过了CCSD(T)/VQZ（平均绝对偏差为4.1ppm）。

从表2中也可以看出对于分子集2，pcJ-*n*和CV*n*Z的平均绝对偏差为1.6和1.5ppm，小于CCSD(T)/V5Z的平均绝对偏差（2.2ppm）；而其他方法的平均绝对偏差要小于CCSD/VQZ的（5.9ppm）。

表2 FPA-M-HF/CBS-34方法计算分子集1和2的屏蔽常数（单位：ppm）

Tab.2 Chemical shieldings for molecules of Sets 1 and 2: FPA-M-HF/CBS-34 (unit: ppm)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 原子类型 | V*n*Z | CV*n*Z | *aVnZ* | pc-*n* | pcJ-*n* | pcS-*n* |
| 分子集1 |  |  |  |  |  |  |  |
| C2H2 | C | 124.4 | 123.1 | 124.1 | 124.6 | 122.5 | 123.8 |
| C2H4 | C | 71.6 | 70.2 | 71.3 | 72.5 | 69.4 | 71.2 |
| CH2N2 | Nc | -29.8 | -32.5 | -30.2 | -31.0 | -35.4 | -32.1 |
|  | Nt | -143.2 | -146.0 | -142.5 | -136.8 | -143.9 | -136.7 |
|  | C | 171.6 | 170.9 | 171.9 | 171.8 | 170.3 | 171.2 |
| CH4 | C | 199.5 | 198.7 | 198.8 | 199.0 | 198.1 | 198.2 |
| CO2 | C | 63.1 | 61.4 | 61.3 | 62.2 | 60.3 | 62.2 |
|  | O | 236.5 | 233.9 | 235.4 | 238.8 | 233.9 | 236.2 |
| CO | C | 6.3 | 5.1 | 6.0 | 6.2 | 3.5 | 7.5 |
|  | O | -48.8 | -54.0 | -49.7 | -46.1 | -53.3 | -47.6 |
| F2 | F | -180.7 | -187.5 | -179.9 | -180.1 | -191.9 | -182.5 |
| HF | F | 418.3 | 417.5 | 420.3 | 420.0 | 418.7 | 418.1 |
| H2CO | C | 7.4 | 5.5 | 5.9 | 6.9 | 3.8 | 6.5 |
|  | O | -373.0 | -380.2 | -373.0 | -363.9 | -376.8 | -365.9 |
| H2O | O | 337.9 | 337.0 | 338.3 | 337.9 | 337.2 | 337.4 |
| HCN | C | 87.4 | 86.2 | 86.9 | 86.6 | 85.0 | 87.0 |
|  | N | -11.3 | -13.6 | -11.6 | -8.7 | -13.2 | -8.8 |
| N2 | N | -57.0 | -60.0 | -55.6 | -54.6 | -59.7 | -54.1 |
| N2O | Nc | 14.5 | 12.4 | 14.1 | 16.4 | 11.9 | 15.5 |
|  | Nt | 108.7 | 107.2 | 109.2 | 110.6 | 106.3 | 109.9 |
|  | O | 203.4 | 198.9 | 202.4 | 206.9 | 199.8 | 203.7 |
| NH3 | N | 270.4 | 270.0 | 270.4 | 269.7 | 269.5 | 269.9 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 3.2 | 1.1 | 2.9 | 2.9 | 0.6 | 3.8 |
| MAX |  | 9.0 | 3.3 | 9.8 | 12.8 | 2.5 | 12.4 |
| 分子集2 |  |  |  |  |  |  |  |
| C2H3+ | Cα | -153.0 | -155.8 | -153.0 | -149.5 | -156.5 | -151.0 |
|  | C | 127.1 | 125.5 | 126.8 | 126.7 | 124.5 | 125.3 |
| CF2 | C | -98.8 | -101.4 | -99.2 | -97.3 | -102.9 | -97.8 |
|  | F | 1.4 | -4.5 | 0.5 | 5.4 | -3.3 | 2.3 |
| cis-N2F2 | N | -135.2 | -138.2 | -135.0 | -131.5 | -138.7 | -132.3 |
|  | F | 94.9 | 90.5 | 97.8 | 100.9 | 93.0 | 97.8 |
| trans-N2F2 | N | -194.9 | -198.5 | -194.7 | -188.2 | -196.9 | -189.3 |
|  | F | 134.2 | 130.3 | 135.4 | 137.2 | 130.2 | 134.2 |
| N2O-cyc | O | 124.2 | 119.3 | 128.8 | 127.3 | 118.2 | 124.0 |
|  | N | -108.2 | -110.7 | -107.7 | -104.3 | -110.5 | -104.7 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 3.9 | 1.5 | 4.7 | 3.0 | 1.6 | 5.6 |
| MAX |  | 6.2 | 3.9 | 5.8 | 5.7 | 5.0 | 11.0 |

注：MAD表示平均绝对偏差，MAX表示最大误差，Nc表示N原子位于中心，Nt表示N原子位于顶端，Cα表示C原子带正电荷，下同。

表3列出了*X*=4~5时用FPA-M-HF方法计算分子集1和2的屏蔽常数。从表3中可看出对于FPA-M-HF/CBS-45计算的分子集1，pcJ-*n*和CV*n*Z基组仍然能够给出很精确的计算结果，其平均绝对偏差分别为0.8和1.1ppm，最大误差分别为2.5和3.2ppm。进一步分析数据表明，在该种方法下，V*n*Z和*aVnZ*基组的最大误差来自F2中的F原子，分别为4.3和7.2ppm，而CV*n*Z、pc-*n*和pcS-*n*的最大误差则来源于H2CO，分别为C原子的3.2、O原子的16.4和O原子的7.7ppm，其原因已经在前面论述过，这里不再赘述。此外，pcJ-*n*基组的最大误差来自CH2N2中的Nt（顶端N原子），这是因为CH2N2属于杂原子多重键体系，对于这种体系需要高阶相关效应来描述。同时也可以看出在FPA-M-HF/CBS-45方法中，pcJ-*n*和CV*n*Z基组的精度远高于CCSD(T)/V5Z的精度，尤其是pcJ-*n*的平均绝对偏差只有CCSD(T)/V5Z的1/2；V*n*Z和aV*n*Z的精度(MAD分别为1.6和1.7ppm)与CCSD(T)/V5Z相当；尽管pcS-*n*基组计算的屏蔽常数的精度（平均绝对偏差3.0ppm）低于CCSD(T)/V5Z，但却比CCSD(T)/VQZ的精度要高。对于分子集2，FPA-M-HF/CBS-45-pcJ-*n*、V*n*Z、CV*n*Z的平均绝对偏差只有1.7、1.7、1.8 ppm，比CCSD(T)/V5Z（平均绝对偏差为2.2ppm）的要小。通过对比表3和2，可以发现在FPA-M-HF方法中，V*n*Z、aV*n*Z和pcS-*n*基组下*X*=4~5两点外推的精度要比*X*=3~4的高许多，CV*n*Z和pcJ-*n*的变化不大，相反的是pc-*n*基组的精度降低。进一步分析发现，HF级别下pc-*n*基组的CBS与其他5种基组的相差比较大，尤其是CBS-345和CBS-45，所以计算的分子集1和2的平均绝对偏差也比较大。

表3 FPA-M-HF/CBS-45方法计算分子集1和2的屏蔽常数（单位：ppm）

Tab.3 Chemical shieldings for molecules of Sets 1 and 2: FPA-M-HF/CBS-45 (unit: ppm)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 原子类型 | V*n*Z | CV*n*Z | aV*n*Z | pc-*n* | pcJ-*n* | pcS-*n* |
| 分子集1 |  |  |  |  |  |  |  |
| C2H2 | C | 123.3 | 123.1 | 123.2 | 125.4 | 122.8 | 123.7 |
| C2H4 | C | 70.6 | 70.2 | 70.4 | 73.0 | 69.7 | 71.0 |
| CH2N2 | Nc | -31.5 | -32.9 | -31.6 | -29.6 | -34.6 | -32.4 |
|  | Nt | -145.5 | -146.3 | -145.1 | -134.3 | -143.9 | -138.9 |
|  | C | 171.2 | 171.1 | 171.5 | 172.5 | 170.4 | 171.3 |
| CH4 | C | 199.0 | 198.8 | 198.9 | 199.3 | 198.3 | 198.6 |
| CO2 | C | 62.1 | 61.4 | 61.7 | 63.6 | 60.7 | 61.8 |
|  | O | 234.4 | 233.3 | 234.8 | 238.4 | 233.7 | 235.9 |
| CO | C | 5.8 | 4.8 | 5.8 | 8.7 | 4.0 | 6.7 |
|  | O | -53.4 | -55.0 | -52.2 | -44.5 | -53.2 | -49.5 |
| F2 | F | -185.4 | -190.2 | -182.5 | -175.3 | -190.4 | -183.1 |
| HF | F | 417.7 | 417.6 | 419.3 | 419.6 | 418.6 | 419.0 |
| H2CO | C | 6.3 | 5.4 | 4.9 | 8.2 | 4.5 | 6.2 |
|  | O | -377.8 | -380.8 | -376.1 | -361.9 | -378.2 | -370.6 |
| H2O | O | 335.8 | 335.5 | 337.4 | 339.0 | 337.7 | 338.1 |
| HCN | C | 86.6 | 86.2 | 86.1 | 88.5 | 85.5 | 86.6 |
|  | N | -13.2 | -14.1 | -12.6 | -7.1 | -13.0 | -10.2 |
| N2 | N | -59.0 | -60.2 | -57.8 | -52.2 | -59.5 | -55.9 |
| N2O | Nc | 13.0 | 12.3 | 12.2 | 17.4 | 12.4 | 14.6 |
|  | Nt | 107.9 | 106.6 | 107.5 | 112.5 | 106.7 | 109.5 |
|  | O | 200.4 | 198.7 | 201.6 | 205.8 | 199.2 | 202.7 |
| NH3 | N | 268.7 | 268.8 | 270.1 | 271.3 | 270.2 | 270.5 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 1.6 | 1.1 | 1.7 | 5.9 | 0.8 | 3.0 |
| MAX |  | 4.3 | 3.2 | 7.2 | 16.4 | 2.5 | 7.7 |
| 分子集2 |  |  |  |  |  |  |  |
| C2H3+ | Cα | -156.3 | -156.1 | -155.8 | -149.2 | -155.8 | -152.3 |
|  | C | 125.8 | 125.5 | 126.1 | 127.1 | 124.8 | 125.4 |
| CF2 | C | -101.0 | -101.9 | -100.6 | -96.7 | -102.7 | -99.4 |
|  | F | -3.1 | -5.1 | -2.5 | 6.2 | -3.4 | 0.6 |
| cis-N2F2 | N | -137.8 | -138.8 | -137.1 | -129.4 | -137.8 | -133.4 |
|  | F | 91.7 | 89.4 | 95.3 | 102.0 | 93.3 | 97.5 |
| trans-N2F2 | N | -197.5 | -198.7 | -196.9 | -186.9 | -196.9 | -191.8 |
|  | F | 131.2 | 128.7 | 132.9 | 138.4 | 131.0 | 134.5 |
| N2O-cyc | O | 121.1 | 117.5 | 127.6 | 128.7 | 118.8 | 124.7 |
|  | N | -109.7 | -111.1 | -109.2 | -102.0 | -109.9 | -106.0 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 1.7 | 1.8 | 2.7 | 8.6 | 1.7 | 4.7 |
| MAX |  | 3.6 | 5.7 | 4.4 | 13.4 | 4.4 | 8.5 |

表4列出了*X*=3~5时用FPA-M-HF方法计算分子1和2的屏蔽常数。对比表3和4，发现*X*=3~5的三点外推和*X*=4~5的两点外推模型计算的屏蔽常数几近相同，这是因为随着基组的增大，基组的收敛趋势越来越平滑、明确。因为表4得到的结论和表3一样，这里不再赘述。

表4FPA-M-HF/CBS-345方法计算分子集1和2的屏蔽常数（单位：ppm）

Tab.4 Chemical shieldings for molecules of Sets 1 and 2: FPA-M-HF/CBS-345 (unit: ppm)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 原子类型 | V*n*Z | CV*n*Z | aV*n*Z | pc-*n* | pcJ-*n* | pcS-*n* |
| 分子集1 |  |  |  |  |  |  |  |
| C2H2 | C | 121.8 | 123.1 | 123.2 | 125.4 | 122.8 | 123.7 |
| C2H4 | C | 68.7 | 70.2 | 70.4 | 73.0 | 69.7 | 71.0 |
| CH2N2 | Nc | -35 | -32.9 | -31.6 | -29.6 | -34.6 | -32.4 |
|  | Nt | -146.4 | -146.3 | -145.1 | -134.3 | -143.9 | -138.9 |
|  | C | 170.5 | 171.1 | 171.5 | 172.5 | 170.4 | 171.3 |
| CH4 | C | 198.5 | 198.8 | 198.9 | 199.3 | 198.3 | 198.6 |
| CO2 | C | 60.4 | 61.4 | 61.8 | 63.6 | 60.7 | 61.8 |
|  | O | 233.3 | 233.3 | 234.8 | 238.4 | 233.7 | 235.9 |
| CO | C | 3.4 | 4.8 | 5.8 | 8.7 | 4.0 | 6.7 |
|  | O | -53.7 | -55.0 | -52.2 | -44.5 | -53.2 | -49.5 |
| F2 | F | -189.7 | -190.2 | -182.5 | -175.2 | -190.4 | -183.1 |
| HF | F | 419.1 | 417.6 | 419.3 | 419.6 | 418.6 | 419.0 |
| H2CO | C | 2.2 | 5.4 | 4.9 | 8.2 | 4.5 | 6.2 |
|  | O | -378.3 | -380.9 | -376.1 | -361.9 | -378.2 | -370.6 |
| H2O | O | 337.2 | 335.4 | 337.3 | 339.1 | 337.7 | 338.1 |
| HCN | C | 84.7 | 86.1 | 86.1 | 88.5 | 85.5 | 86.6 |
|  | N | -14.1 | -14.1 | -12.6 | -7.1 | -13.0 | -10.2 |
| N2 | N | -60.1 | -60.2 | -57.9 | -52.2 | -59.5 | -55.9 |
| N2O | Nc | 11.5 | 12.3 | 12.2 | 17.4 | 12.5 | 14.6 |
|  | Nt | 106.1 | 106.6 | 107.5 | 112.5 | 106.7 | 109.5 |
|  | O | 199.6 | 198.7 | 201.6 | 205.8 | 199.2 | 202.7 |
| NH3 | N | 269.5 | 268.8 | 270.1 | 271.3 | 270.2 | 270.5 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 1.6 | 1.1 | 1.7 | 5.9 | 0.8 | 3.0 |
| MAX |  | 4.2 | 3.2 | 7.1 | 16.4 | 2.5 | 7.7 |
| 分子集2 |  |  |  |  |  |  |  |
| C2H3+ | Cα | -156.3 | -156.1 | -155.8 | -149.2 | -155.8 | -152.3 |
|  | C | 125.8 | 125.5 | 126.1 | 127.1 | 124.8 | 125.4 |
| CF2 | C | -101.0 | -101.9 | -100.7 | -96.7 | -102.7 | -99.4 |
|  | F | -3.1 | -5.1 | -2.6 | 6.2 | -3.4 | 0.6 |
| cis-N2F2 | N | -137.8 | -138.8 | -137.1 | -129.4 | -137.8 | -133.4 |
|  | F | 91.7 | 89.4 | 95.3 | 102.0 | 93.3 | 97.5 |
| trans-N2F2 | N | -197.6 | -198.7 | -196.9 | -186.9 | -196.9 | -191.8 |
|  | F | 131.1 | 128.7 | 132.9 | 138.4 | 131.0 | 134.5 |
| N2O-cyc | O | 121.1 | 117.5 | 127.6 | 128.7 | 118.8 | 124.7 |
|  | N | -109.7 | -111.1 | -109.2 | -102.0 | -109.9 | -106.0 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 1.6 | 1.8 | 2.7 | 8.6 | 1.8 | 4.7 |
| MAX |  | 3.6 | 5.7 | 4.4 | 13.4 | 4.4 | 8.5 |

为了更好地分析FPA-M-HF方法对于不同元素的计算误差，给出了图1。因为对于FPA-M-HF来说，*X*=3~5的三点外推和*X*=4~5的两点外推得到的屏蔽常数几乎一样，所以这里仅列出了*X*=3~4和*X*=4~5两点外推方式计算的结果。该图是针对分子集1和2中的4种元素（13C、15N、17O、19F）的平均绝对偏差，并按照4种元素总的平均绝对偏差从大到小排序。从图1中可看出，除了FPA-M-HF/45-pc-*n*方法外，其余方法的平均绝对偏差都小于CCSD(T)/VQZ。对于FPA-M-HF/pcS-*n*、aV*n*Z、34-pc-*n*、34-V*n*Z方法，总的平均绝对偏差虽然低于CCSD(T)/VQZ，但对于N和F来说，其误差比较大。考虑到计算量和4种元素的平均误差，FPA-M-HF/34-CV*n*Z方法可以看作是最好的计算方法，其计算量要比FPA-M-HF/34-pcJ-*n*、和CCSD(T)/VQZ的计算量要小，且对于4种元素的计算的平均绝对偏差都在1.5ppm以内。

平均绝对偏差 ppm

图1 分子集1和2中4种元素的平均绝对偏差的比较

Fig. 1 A comparison of mean absolute deviations (MADs) for four elements in Sets 1and 2

为了进一步比较FPA-M-HF和FPA-M方法，我们给出了FPA-M-HF/CBS-34-CV*n*Z与FPA-M/CBS-345-V*n*Z计算甲烷中13C屏蔽常数的时间（分别为11min16s和21min18s）以及误差（分别为0.2ppm和0ppm）。虽然FPA-M-CBS-34-CV*n*Z计算的误差达到了0.2ppm，但是却将计算时间缩减至FPA-M/CBS-345-V*n*Z的一半，这说明FPA-M-HF/CBS-34-CV*n*Z在保证精度的前提下，大大减少了计算量。

**2.2分子集3和4的计算结果**

表5列出了以FPA-M/CBS-345-V*n*Z计算的屏蔽常数为基准，用FPA-M-HF/CBS-34-CV*n*Z方法计算分子集3和4的过程。从表中可以看出，FPA-M-HF/34-CV*n*Z方法计算的屏蔽常数的平均绝对偏差只有1.2ppm，这说明对于绝大多数的体系，该方法能够给出很好的计算精度。最大误差来源于丙酮中的O原子（7.3ppm），这是因为丙酮是含有多重键的体系，需要更高阶相关校正项。在用FPA-M方法给出C6H5N2+和C7H9+分子的屏蔽常数时，用的是MP2关于VDZ、VTZ和VQZ的外推值，而FPA-M-HF/CV*n*Z计算这两个大分子的误差都不超过1 ppm。对于像C6H5N2+和C7H9+这样的大分子，无法用CCSD(T)/V5Z来计算。但是FPA-M-HF却能在较小计算量的基础上给出高精度计算结果，这也是FPA-M-HF方法的优势所在。

表5 HF/CV*n*Z、HF/CBS-34、CCSD(T)/VTZ、FPA-M-HF/CBS-34-CV*n*Z计算分子集3和4的屏蔽常数（单位：ppm）

Tab.5 Chemical shieldings for molecules of Sets 3 and 4: HF/ CV*n*Z, HF/CBS-34, CCSD(T)/VTZ, FPA-M-HF/CBS-34-CV*n*Z (unit: ppm)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 原子类型 | HF | | | CCSD(T)/  CVTZ | FPA-M-HF/  -34-CV*n*Z |
| CVTZ | CVQZ | CBS-34 |
| 丙酮 | Co | -22.9 | -27.0 | -29.3 | -5.2 | -11.6 |
|  | O | -347.3 | -349.1 | -350.1 | -317.4 | -320.2 |
|  | C | 165.1 | 163.7 | 162.8 | 166.2 | 163.8 |
| 苯 | C | 57.0 | 54.6 | 53.2 | 66.5 | 62.6 |
| C2H6 | C | 184.9 | 183.7 | 183.0 | 187.9 | 186.0 |
| CH2=C=CH2 | Cc | -41.8 | -45.3 | -47.3 | -19.3 | -24.8 |
|  | Ct | 116.2 | 114.4 | 113.4 | 122.1 | 119.3 |
| C3H8 | Cc | 174.9 | 173.6 | 172.8 | 176.2 | 174.1 |
|  | Ct | 175.9 | 174.7 | 173.9 | 178.1 | 176.0 |
| CF4 | C | 81.5 | 79.2 | 77.9 | 69.5 | 65.9 |
|  | F | 286.8 | 284.2 | 282.7 | 274.0 | 269.8 |
| CH3CN | C | 192.4 | 191.2 | 190.6 | 193.6 | 191.8 |
|  | CN | 66.8 | 63.9 | 62.2 | 81.7 | 77.1 |
|  | N | -37.8 | -40.4 | -41.9 | -0.6 | -4.7 |
| CH3F | C | 126.2 | 124.5 | 123.4 | 125.3 | 122.4 |
|  | F | 485.6 | 486.1 | 486.4 | 479.3 | 480.1 |
| CH3NH2 | C | 163.0 | 161.6 | 160.8 | 164.1 | 161.9 |
|  | N | 251.8 | 249.0 | 247.3 | 257.0 | 252.5 |
| CH3OH | C | 143.8 | 142.1 | 141.1 | 143.4 | 140.7 |
|  | O | 342.4 | 339.1 | 337.3 | 344.9 | 339.8 |
| CHF3 | C | 85.0 | 83.0 | 81.8 | 75.4 | 72.2 |
|  | F | 306.7 | 304.6 | 303.4 | 289.6 | 286.3 |
| H2O2 | O | 143.9 | 140.8 | 139.0 | 142.9 | 138.0 |
| CO2-cyc | C | -90.7 | -93.8 | -95.6 | -53.2 | -58.1 |
|  | O | -134.1 | -139.1 | -142.0 | -61.8 | -69.6 |
| NO2- | N | -646.8 | -650.7 | -652.9 | -366.5 | -372.6 |
|  | O | -517.3 | -519.8 | -521.2 | -370.9 | -374.8 |
| C6H5N2+ | C1 | 82.7 | 80.7 | 79.5 | 62.3 | 59.1 |
|  | C2 | 48.5 | 46.0 | 44.6 | 59.4 | 55.5 |
|  | C3 | 54.2 | 51.8 | 50.4 | 47.6 | 43.8 |
|  | C4 | 32.9 | 30.4 | 28.9 | 85.7 | 81.7 |
|  | N1 | 7.9 | 3.9 | 1.6 | 18.8 | 12.5 |
|  | N2 | -143.9 | -148.7 | -151.6 | -65.7 | -73.5 |
| C7H9+ | Cα | -82.8 | -86.7 | -88.9 | -38.4 | -44.5 |
|  | Cβ | 143.4 | 141.7 | 140.7 | 144.8 | 142.1 |
|  | Cβ' | 181.5 | 180.3 | 179.6 | 174.1 | 172.2 |
|  | Cγ | 159.6 | 158.2 | 157.4 | 150.8 | 148.6 |
|  | Cγ' | 158.6 | 157.2 | 156.4 | 155.6 | 153.3 |
|  |  |  |  |  |  |  |
| MAD |  |  |  |  |  | 1.2 |
| MAX |  |  |  |  |  | 7.3 |

注：CO表示C原子连在O上；CN表示C原子连在N上；Cc表示中心C原子；Oc表示中心O原子；C1表示C原子与N相连；C2、C3、C4分别表示邻、间、对的C原子；N1表示N原子连在芳香环上且带正电荷；N2表示N原子仅与N相连；C7H9+标号见表1。

**3结 论**

本文系统研究了在FPA-M方法基础上发展起来的FPA-M-HF方法，并对比了该方法下V*n*Z、CV*n*Z、aV*n*Z、pc-*n*、pcJ-*n*和pcS-*n* 6种基组计算的结果。FPA-M-HF方法能够精确计算分子的屏蔽常数，尤其是用CV*n*Z和pcJ-*n*基组，其精度要高于CCSD(T)/cc-pV5Z，而计算量要比相应基组下的FPA-M方法小。相比于CCSD(T)/cc-pV5Z只能计算不超过4个重原子的体系，FPA-M-HF方法能计算包含7个甚至是更多个重原子的体系。考虑到精确度和计算量，我们认为FPA-M-HF/CBS-34-cc-pCV*n*Z方法更好，其计算量要比CCSD(T)/cc-pVQZ小很多。这对进一步研究更大分子体系有很重要的指导作用。

**参考文献：**

[1] 万坚. 核磁共振光谱参数的理论研究[D]. 武汉：华中师范大学, 2001: 1-2.

[2] WUTHRICH K. NMR of proteins and nucleic acids[M]. New York: Wiley-Interscience, 1986: 1-292.

[3] CORNILESCU G, DELAGLIO F, BAX A. Protein backbone angle restraints from searching a database for chemical shift and sequence homology[J]. Journal of Biomolecular NMR, 1999, 13(3): 289-302.

[4] SANDERS J K M, HUNTER B K. Modern NMR spectroscopy: a guide for chemists[M]. Oxford: Oxford University Press, 1987: 1-308.

[5] NICOLAOU K C, SNYDER S A. Chasing molecules that were never there: misassigned natural products and the role of chemical synthesis in modern structure elucidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(7): 1012-1044.

[6] SECO J M, [QUINOA](http://pubs.acs.org/author/Qui%C3%B1o%C3%A1%2C+Emilio), RIGUERA R. The assignment of absolute configuration by NMR[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 17-118.

[7] BIFULCO G, DAMBRUOSO P, GOMEZ-PALOMA L, et al. Determination of relative configuration in organic compounds by NMR spectroscopy and computational methods[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(9): 3744-3779.

[8] CAVALLI A, SALVATELLA X, DOBSON C M, et al. Protein structure determination from NMR chemical shifts[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(23): 9615-9620.

[9] PRICE D R, STANTON J F. Computational study of [10] annulene NMR spectra[J]. Organic Letters, 2002, 4(17): 2809-2811.

[10] GAUSS J. Calculation of NMR chemical shifts at second-order many-body perturbation theory using gauge-including atomic orbitals[J]. Chemical Physics Letters, 1992, 191(6): 614-620.

[11] GAUSS J. Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 99(5): 3629-3643.

[12] BUHL M, GAUSS J, HOFMANN M, et al. Decisive Electron Correlation-Effects on Computed B-11 and C-13 NMR Chemical-Shifts-Application of the Giao-Mp2 Method to Boranes and Carbaboranes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(26): 12385-12390.

[13] HELGAKER T, JASZUNSKI M, RUUD K. Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin− spin coupling constants[J]. Chemical Reviews, 1999, 99(1): 293-352.

[14] GAUSS J. Calculation of NMR chemical shifts at second-order many-body perturbation theory using gauge-including atomic orbitals[J]. Chemical Physics Letters, 1992, 191(6): 614-620.

[15] AUER A A. Quantitative prediction of gas-phase O 17 nuclear magnetic shielding constants[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131(2): 024116.

[16] 孙萌.核磁共振屏蔽常数的理论研究[D]. 厦门：厦门大学, 2013:19-51.

[17] SUN M, ZHANG I Y, Wu A A, et al. Accurate prediction of nuclear magnetic resonance shielding constants: Towards the accuracy of CCSD (T) complete basis set limit[J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(12): 124113.

[18] KUPKA T, STACHOW M, KAMINSKY J, et al. Estimation of isotropic nuclear magnetic shieldings in the CCSD (T) and MP2 complete basis set limit using affordable correlation calculations[J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2013, 51(8): 482-489.

[19] DITCHFIELD R. Molecular orbital theory of magnetic shielding and magnetic susceptibility[J]. The Journal of Chemical Physics, 1972, 56(11): 5688-5691.

[20] DUNNING J T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen[J]. The Journal of Chemical Physics, 1989, 90(2): 1007-1023.

[21] WOON D E, DUNNING J T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core‐valence basis sets for boron through neon[J]. The Journal of Chemical Physics, 1995, 103(11): 4572-4585.

[22] KENDALL R A, DUNNING J T H, HARRISON R J. Electron affinities of the first‐row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(9): 6796-6806.

[23] JENSEN F. Polarization consistent basis sets: Principles[J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 115(20): 9113-9125.

[24] JENSEN F. The basis set convergence of spin-spin coupling constants calculated by density functional methods[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2006, 2(5): 1360-1369.

[25] JENSEN F. Basis set convergence of nuclear magnetic shielding constants calculated by density functional methods[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 4(5): 719-727.

[26] FELLER D, SORDO J A. A CCSDT study of the effects of higher order correlation on spectroscopic constants. I. First row diatomic hydrides[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(13): 5604-5610.

[27] PETERSON K A, WOON D E, DUNNING J T H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+ H2→ H2+ H reaction[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 100(10): 7410-7415.

**Accurate Calculation of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Constants Using an Extended Focal Point Analysis for Magnetic Method**

WANG Kangli, SUN Meng, WU An’an\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** We proposed a FPA-M-HF scheme on the base of focal point analysis for magnetic (FPA-M) approach for an accurate calculation of chemical shieldings, which adds the [σe(CCSD(T))-σe(HF)] difference to the HF/CBS number to approximate the corresponding CCSD(T)/CBS value. Systematical investigations demonstrate that the FPA-M-HF scheme with basis set of cc-pCV*n*Z and pcJ-*n* performs remarkably well along the whole set of systems, surpassing, in many aspect, the standard CCSD(T) method with cc-pV5Z.

**Key words:** shielding constant; nuclear magnetic resonance; focal point analysis method

**附录**

表1 CCSD(T)/cc-pV*n*Z计算分子集1和2的屏蔽常数（单位：ppm）

Tab.1 Chemical shieldings for molecules of Sets 1 and 2: CCSD(T)/cc-pV*n*Z (unit: ppm)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分子 | 原子 | CCSD(T) | | | |
| cc-pVTZ | cc-pVQZ | cc-pV5Z | CBS-345 |
| 分子集1 |  |  |  |  |  |
| C2H2 | C | 127.8 | 124.9 | 123.0 | 121.8 |
| C2H4 | C | 76.9 | 72.5 | 70.1 | 68.7 |
| CH2N2 | Nc | -21.0 | -28.7 | -32.7 | -35.0 |
|  | Nt | -129.9 | -139.0 | -143.6 | -146.4 |
|  | C | 174.6 | 172.2 | 171.1 | 170.5 |
| CH4 | C | 201.4 | 199.9 | 199.0 | 198.5 |
| CO2 | C | 67.1 | 63.6 | 61.6 | 60.4 |
|  | O | 235.8 | 235.5 | 234.1 | 233.3 |
| CO | C | 12.9 | 7.5 | 4.9 | 3.4 |
|  | O | -46.3 | -48.3 | -51.7 | -53.7 |
| F2 | F | -165.9 | -178.1 | -185.4 | -189.7 |
| HF | F | 419.5 | 419.7 | 419.3 | 419.1 |
| H2CO | C | 14.1 | 7.4 | 4.1 | 2.2 |
|  | O | -372.7 | -373.5 | -376.5 | -378.3 |
| H2O | O | 344.5 | 341.2 | 338.7 | 337.2 |
| HCN | C | 92.1 | 88.0 | 85.9 | 84.7 |
|  | N | -5.9 | -9.8 | -12.5 | -14.1 |
| N2 | N | -50.5 | -55.5 | -58.4 | -60.1 |
| N2O | Nc | 22.5 | 16.4 | 13.3 | 11.5 |
|  | Nt | 114.6 | 109.6 | 107.4 | 106.1 |
|  | O | 198.0 | 200.9 | 200.1 | 199.6 |
| NH3 | N | 276.1 | 273.0 | 270.8 | 269.5 |
|  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 8.2 | 4.1 | 1.6 |  |
| MAX |  | 23.8 | 11.6 | 4.3 |  |
| 分子集2 |  |  |  |  |  |
| C2H3+ | Cα | -143.2 | -149.5 | -154.0 | -156.6 |
|  | C | 129.8 | 127.5 | 125.8 | 124.7 |
| CF2 | C | -92.2 | -98.2 | -102.2 | -104.6 |
|  | F | 2.3 | 0.5 | -2.8 | -4.8 |
| cis-N2F2 | N | -122.3 | -131.7 | -136.7 | -139.7 |
|  | F | 101.0 | 97.1 | 93.9 | 92.0 |
| trans-N2F2 | N | -182.7 | -192.4 | -197.4 | -200.3 |
|  | F | 142.3 | 136.7 | 132.8 | 130.5 |
| N2O-cyc | O | 127.1 | 126.3 | 124.3 | 123.2 |
|  | N | -95.8 | -105.1 | -109.3 | -111.8 |
|  |  |  |  |  |  |
| MAD |  | 11.4 | 5.9 | 2.2 |  |
| MAX |  | 17.6 | 8.0 | 3.0 |  |

注：Nc表示N原子位于中心，Nt表示N原子位于顶端，Cα表示C原子带正电荷，MAD表示相对于CCSD(T)/CBS-345值的平均绝对偏差，MAX表示相对于CCSD(T)/CBS-345值的最大误差。