

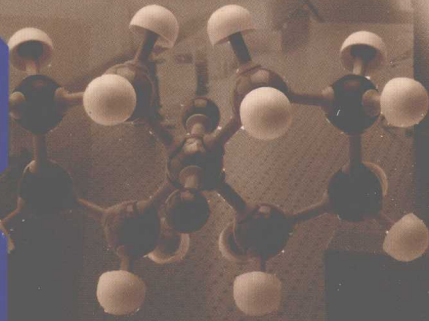


华中师范大学出版基金丛书
高校教材系列

分子模拟基础

李永健 陈喜 著

C B J J



出版社

华中师范大学





华中师范大学出版基金丛书
高校教材系列

分子模拟基础

李永健 陈喜 著

 华中师范大学出版社

新出图证(鄂)字 10 号

图书在版编目(CIP)数据

分子模拟基础/李永健,陈喜主编. —武汉:华中师范大学出版社,2011.12
ISBN 978-7-5622-5313-6

I. ①分… II. ①李… ②陈… III. ①计算机模拟—应用—分子物理学
IV. ①O561

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 259478 号

分子模拟基础

主 编:李永健 陈 喜 ©

责任校对:易 雯

编 辑 室:文字编辑室

出版发行:华中师范大学出版社

社址:湖北省武汉市珞喻路 152 号

传真:027-67863291

网址:<http://www.ccnupress.com>

印刷:武汉理工大印刷厂

字数:222 千字

开本:787mm×960mm 1/16

版次:2011 年 12 月第 1 版

定价:33.00 元

责任编辑:王文琴

封面设计:新视点

电 话:027-67863220

电 话:027-67863040(发行部)

027-67861321(邮购)

电子邮箱:hscbs@public.wh.hb.cn

督印:章光琼

印张:12.75

印次:2011 年 12 月第 1 次印刷

欢迎上网查询、购书

敬告读者:欢迎举报盗版,请拨打举报电话 027-67861321

前 言

量子力学是 20 世纪最重要的科学发现之一,量子化学是用量子力学研究化学问题的科学。量子化学和结构化学的出现使化学研究由宏观进入微观,运用分子的结构及其中电子的运动来理解物质的物理和化学性质。在量子力学基础上发展起来的量子化学及相关的计算,为我们开辟了通向微观世界的又一条途径。过去只能在实验室通过实验了解化学反应的过程与结果,或通过仪器设备检测、跟踪化学反应的动态。现在通过理论化学计算,就可能了解各种化学反应的变化,或预测某些激发态与过渡态的几何构型,还可了解和预测生物大分子中某一活性位的电荷转移等。

分子模拟是指利用理论与计算技术,模拟或仿真分子运动的微观行为。广泛地应用于计算化学、计算生物学、材料科学等领域,小至单个化学分子,大至复杂生物体系或材料体系都可以是它用来研究的对象。结构化学是大学化学专业本科生的必修课,是一门含有大量的物理思想、数学处理及数学公式的理论课程,因此学生在学习该课程过程中普遍感觉较难掌握和理解。本教材就是在学生在学习结构化学的基础上,利用计算机技术和软件进一步学习、理解和掌握量子力学基本原理用于研究分子的各项性质和化学反应等化学问题。本教材所采用的软件是 Gaussian03 软件,教材主要介绍如何利用 Gaussian03 软件研究分子的平衡几何构型、单点能、电荷分布、偶极距、分子轨道、频率及化学反应途径等化学问题。

本教材共分 12 章,第 1 章简要介绍了理论化学计算的发展及理论背景;第 2 章介绍量子力学的基本原理;第 3 章至第 6 章较详细地介绍了如何利用 Gaussian03 来研究体系是气态的单点能、电荷分布、分子轨道、几何构型的优化、频率的计算及化学反应途径等。第 7 章至第 10 章主要是对高精度能量模型、激发态、溶液模型及分子对接进行了简单的介绍;第 11 章是上机实验部分;第 12 章是关于 Gaussian View 的使用技巧。

华中师范大学化学学院结构课程组的全体老师对本书的编写给予了大力的支持。陈喜老师在第 7 章至第 10 章的编写中做了大量的工作,任颜亮老师提供了大量的算例和图片,万坚教授对此书的编写提出了许多指导性的

意见,郭雪华、王震晨同学也为本书的编写做了大量的录入工作,在此一并表示感谢。在编写此书的过程中,我们还从所引参考书和资料以及相关专业网站 <http://www.gaussian.com> 中受益很多,在此也表示感谢。

限于编者的水平,本书错误和不足之处在所难免,恳请读者批评指正!

编者

2011年9月

目 录

绪论	(1)
第 1 章 理论背景	(4)
1.1 计算化学	(4)
1.1.1 基本理论及计算软件	(5)
1.1.2 模型化学	(7)
1.2 基组	(8)
1.2.1 Slater 轨道和 Gaussian 轨道	(9)
1.2.2 最小基组	(12)
1.2.3 分裂价层基组	(13)
1.2.4 极化基组	(14)
1.2.5 弥散函数	(16)
1.2.6 高角动量基组	(17)
1.2.7 有效核势能基组	(17)
1.3 理论方法	(18)
1.3.1 分子力学和分子动力学基础理论	(18)
1.3.2 电子结构理论	(27)
第 2 章 量子力学基本原理	(30)
2.1 量子化学从头算方法	(30)
2.1.1 Schrödinger 方程及三个近似	(30)
2.1.2 几种主要积分	(31)
2.1.3 从头算计算的自洽场方程	(32)
2.2 电子相关模型(post Hartree-Fock 理论)	(33)
2.2.1 组态相互作用模型	(34)
2.2.2 微扰理论	(35)

2.3	密度泛函理论	(37)
2.4	半经验方法	(39)
第3章	单点能计算	(42)
3.1	单点能	(42)
3.1.1	势能面	(43)
3.1.2	单点能计算	(43)
3.2	计算设置	(43)
3.2.1	体系的原子坐标输入	(44)
3.2.2	计算关键词	(45)
3.3	输入文件	(46)
3.4	输出文件中的信息	(46)
3.4.1	标准几何坐标	(46)
3.4.2	能量	(47)
3.4.3	分子轨道和轨道能级	(47)
3.4.4	电荷分布	(49)
3.4.5	偶极矩和多极矩	(50)
3.4.6	CPU 时间和其他	(50)
3.5	核磁共振计算	(50)
3.6	练习	(52)
第4章	几何构型优化	(60)
4.1	势能面的驻点	(60)
4.1.1	能量梯度的解析表达式	(61)
4.1.2	极值点及鞍点	(62)
4.2	寻找极小值	(64)
4.2.1	收敛标准	(64)
4.2.2	几何构型优化的输入文件	(64)
4.2.3	输出文件	(65)
4.3	难处理的优化	(72)
4.4	练习	(73)

第 5 章 频率分析计算	(79)
5.1 预测红外和拉曼光谱	(80)
5.1.1 频率分析输入文件	(81)
5.1.2 频率和强度	(82)
5.1.3 频率和零点能的矫正	(82)
5.1.4 简正模式	(83)
5.2 热化学	(83)
5.2.1 分子的生成焓	(83)
5.2.2 零点能和热能	(84)
5.3 极化率和超极化率	(86)
5.4 表征驻点的性质	(86)
5.5 练习	(92)
第 6 章 化学反应途径	(99)
6.1 势能面与化学反应	(99)
6.1.1 过渡态结构与反应路径	(99)
6.1.2 过渡态几何构型的优化	(100)
6.2 反应的内禀反应坐标	(101)
6.3 计算反应焓变	(108)
6.4 等键反应	(108)
第 7 章 高精度能量模型	(112)
7.1 预测热化学	(112)
7.1.1 原子化能	(112)
7.1.2 电子亲和势	(113)
7.1.3 离子化能	(113)
7.1.4 质子亲和能	(113)
7.2 理论模型的评价	(114)
7.3 理论模型的相对精确性	(115)
7.4 组合方法	(115)
7.4.1 Gaussian1 和 Gaussian2 理论	(116)
7.4.2 完全基组方法	(117)

7.5 练习	(119)
第 8 章 激发态计算	(120)
8.1 运行激发态计算	(120)
8.2 激发态优化和频率分析	(122)
8.3 练习	(122)
第 9 章 溶液中的模型系统	(130)
9.1 溶剂化效应	(130)
9.2 反应场模型	(131)
9.3 运行 SCRF 计算	(132)
9.3.1 运行 SCRF 计算	(132)
9.3.2 分子体积计算	(132)
9.4 练习	(134)
第 10 章 分子对接方法	(136)
10.1 分子对接的原理	(136)
10.2 分子对接的种类	(136)
10.3 常用分子对接方法	(137)
10.3.1 DOCK 方法	(137)
10.3.2 AUTODOCK 方法	(138)
10.3.3 FlexX 方法	(139)
10.3.4 GOLD 方法	(139)
10.4 利用 DOCK 程序进行对接的操作步骤	(140)
第 11 章 上机操作实验	(145)
实验一 1,2-二氯-1,2-二氟乙烷分子几何构型输入法及气态能量 计算	(145)
实验二 丙烯分子几何构型的优化——极小值点的寻找	(151)
实验三 振动频率计算	(156)
实验四 几何构型优化——寻找过渡态(一阶鞍点)	(160)
实验五 S_N2 反应途径的量子化学研究	(163)
实验六 甲醛分子势能面研究	(169)
实验七 Diels-Alder 加成反应相对活性的理论研究	(173)

第 12 章 Gaussian View 使用及技巧	(178)
12.1 基本操作	(178)
12.1.1 创建新分子	(178)
12.1.2 调整原子之间的距离	(178)
12.1.3 调整键角大小	(179)
12.1.4 调整二面角大小	(179)
12.1.5 选择计算类型	(180)
12.1.6 计算方法和基组的选择	(180)
12.1.7 基组的设置	(181)
12.1.8 电荷和自旋多重度的设置	(181)
12.1.9 计算结果的概括性分析显示	(182)
12.1.10 原子的电荷分布	(182)
12.1.11 振动频率分析显示	(183)
12.2 高级技巧	(184)
12.2.1 三个变形工具	(184)
12.2.2 利用加氢工具获得最佳成键位置	(184)
12.2.3 基团取代工具	(185)
12.2.4 点群工具	(185)
12.2.5 合并原子	(186)
12.2.6 平移分子的部分基团	(186)
12.2.7 旋转分子的部分基团	(186)
12.2.8 显示坐标轴可以更准确地添加原子	(186)
12.3 几个实例来具体说明上述技巧的使用	(186)
12.3.1 构造乙烷的重叠式构象	(186)
12.3.2 平行的环戊烯分子	(187)
12.3.3 构造二茂铁结构	(188)
12.3.4 搭建富勒烯 C ₂₀ 分子	(190)
参考文献	(195)

绪 论

分子模拟是指利用理论方法与计算技术,模拟或仿真分子运动的微观行为。它广泛地应用于计算化学、计算生物学、材料科学等领域,其研究对象小至单个化学分子,大至复杂生物体系或材料体系都可以。正如江元生院士所说:“分子模拟是根据物理和化学的基本原理,建立一种以计算数据代替实验测量的研究方法,以获得化学信息。”

计算机技术的迅速发展使量子力学原理得以广泛应用到以实验研究为主的化学领域。几乎有关分子的一切性质,如结构(structure)、构象(conformation)、偶极矩(dipole moment)、电离能(ionization potential)、电子亲和力(electron affinity)、电子密度(electron density)等,皆可由量子力学计算获得。将量子力学中的公式、定义、算法等编制成计算机程序,用来解决和解释化学中的科学问题,就形成了量子化学计算。通过计算结果和实验结果的比较,可以修正或改进计算方法,提高计算效率和准确性,计算与实验的结果往往相当吻合,并且可由分析计算的结果得到一些实验无法获得的资料,有助于对实际问题的了解,同时也促进了理论与计算化学(theoretical and computational chemistry)的发展。正因如此,理论与计算化学已经逐渐成为一个前沿交叉的化学分支,作为一个有效、有用、有利的研究工具,它也逐渐成为化学工作者必备的基本技能之一。

描述微观粒子运动状态的普遍规律是量子力学,在量子力学方法里,一切电子的运动状态都是用其波函数(wave function)来表示的。根据海森伯(Heisenberg)的测不准原理(uncertainty principle),量子力学仅能计算区间内电子出现的几率,其几率密度正比于波函数绝对值的平方。要理解体系中电子的运动状态,就必须知道描述电子运动状态波函数的具体表达式,欲得

到电子的波函数,则需求解薛定谔方程式(Schrödinger equation),即:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

式中, \hat{H} 为哈密顿算符; Ψ 为电子的波函数; E 为能量。

由于原子与分子含有多个电子,因此,要解此方程式求得波函数的表达式是很困难的。最为普遍的量子力学计算方法为从头算算法(ab initio method),这种分子轨道(molecular orbital)计算法是利用变分原理(variation principle),将系统描述电子的波函数展开为原子轨道波函数的组合(LCAOMO),而原子轨道的波函数又为一些特定数学函数(如高斯函数)的组合。这种计算方法虽然精确,却甚为缓慢,所能计算的系统亦极为有限。为了增进量子力学计算法的效益,自1960年起,人们陆续发展出一些较为简便的量子计算方法。这些方法多引用一些实验值为参数,以取代计算真正的积分项。这样的计算称为半经验分子轨道计算法(semi-empirical molecular orbital method)。半经验分子轨道计算方法有许多类型,各有其优点及缺点,使用时需视实际情况而定。目前常用的半经验分子轨道计算方法有EHMO、CNDO、INDO、NDDO、MNDO、AM1和PM3等。利用半经验分子轨道方法可计算较大的分子,其计算结果往往与精确的量子力学方法一致。如今,科学家们一方面致力于改进量子计算的方法及增进其精准度,如量子化学从头算(ab initio)方法和密度泛函理论(density functional theory, DFT),即为非常精确的量子计算方法;另一方面,科学家们积极研究提升计算机的计算速度,以期计算较多电子的分子系统。从事计算化学或物理的科学家们,正致力于将量子计算与各种经典力学的模拟计算方法结合的研究,以期能将其精准性提高、应用范围增广。另外,发展高速计算能力的工作站或应用个人计算机集群(PC cluster)提升计算速度与资料储存量,也是增进计算能力的方法。可预期的是,随着计算能力的不断提升、计算体系的不断扩大,计算定将成为主要的研究方法之一。

大学阶段的化学专业学生,在学习分子模拟课程之前,所学习的相关知识就是结构化学课程,并没有受到理论与计算化学方面的专业基础知识教育,但结构化学是一门理论性较强的基础课程,在学习结构化学过程中,大多数学生普遍感觉这门课程“难学”。一是因为其中充满了大量的数学公式,太抽象,没有直观结果;二是其中的“理论语言”与实际接触到的“实验语言”有相当远的距离。本教材就是要让学生在学完结构化学课程的基础上,通过计算机及计算软件的辅助手段,对结构化学中量子力学的基本原理和方法进行学习,在学习《分子模拟基础》内容时能逐步感受和意识到结构化学课程的内

容是可以“看得见”的,而不再是像以前那么抽象和神秘。通过计算机模拟,让学生在复习以前所学的内容的同时进一步了解如何将理论和计算机结合在一起研究化学问题,比如分子轨道波函数、电荷密度、核磁共振谱(NMR)、分子的振动及频率、化学反应机理及光谱等,给学生感性认识,让理论和实验教学更加生动、形象,从而让他们认识到学习结构化学的价值与重要性。同时,学生在该门课程的实验过程中可以感受到结构化学中的核心问题,即 Schrödinger 方程虽然很复杂,但是它可以程序化,让他们体会到“程序化”的结构化学。另外,在实验过程中学生可体会到数学的重要性,帮助他们建立“化学是一门严密的科学”的认识。

第 1 章 理论背景

量子化学是一门以量子力学原理为基础的科学。随着计算机技术的发展,将复杂的数学公式编制成计算机程序和软件,进行数值计算,从而获得可以与实验结果直接或间接相比较的结果,这样量子力学才逐步用于处理实际问题和化学实验体系研究。特别是近年来,计算机硬件计算速度的提高和量子化学计算软件的不断改进和完善,已经可以在普通微型计算机上完成小规模量子化学模拟计算了。因此,计算化学正逐渐变成交叉学科,成为一种强有力的工具,在化学、生命科学、材料科学等方面发挥着重要的辅助作用。

1.1 计算化学

随着 20 世纪量子力学理论的建立,量子力学被视为物理学乃至自然科学最重要的成就之一。量子化学是理论化学的一个分支学科,是近代化学的理论基础,将量子化学结合使用高速发展的计算机硬件和计算机软件就衍生出现在的计算化学(computational chemistry)。近年来,量子化学迅速发展,各种计算方法相互渗透,分子轨道理论在考虑电子相关效应等方面,已建立组态相互作用、多级微扰、耦合簇等多种高精度算法。密度泛函理论也在不断地完善,提出了各种不同的交换能与相关能计算的结合方法,以及将 Hartree-Fock 交换能与 DFT 相关能结合的杂化方法(B3LYP 等)。同时,量子化学方法与半经验方法结合,与分子力学方法形成的组合方法是当今理论化学发展的又一个潮流。现阶段,用组合方法已成功地研究了生物大分子、蛋白质金属酶等。

1.1.1 基本理论及计算软件

计算机在化学中的应用已有 40 余年的历史。起初计算机主要用于量子化学理论计算方面的研究,被称为计算化学,现在已经广泛应用于蛋白质结构模拟与药物设计等研究领域,这些研究领域统称为 Molecular Modeling/Computational Chemistry。

Molecular Modeling 的主要理论方法有:

- * Molecular Mechanics (MM, 分子力学)
- * Molecular Dynamics (MD, 分子动力学)
- * Electronic Structure Theory (电子结构理论)
- * Quantum Statistics (量子统计理论)

共同点:

1. 计算分子体系的能量,与能量有关的物理、化学性质可以按照一定的方法得到。

2. 进行几何构型优化,在初始几何构型的附近寻找具有最低能量(Local Minimum)的平衡几何构型。几何构型优化是根据能量梯度(即能量对原子位置坐标的一阶导数)最小化得到的。

3. 计算分子振动频率,计算依据是能量对原子位置坐标的二阶导数。

计算化学是在量子化学基础上发展起来的,因为其研究对象是微观粒子,是化学意义上的分子或原子。分子模拟包括两大类,一类是量子力学方法(Quantum Mechanics)模型,简称 QM 模型;另一类是分子力学方法(Molecular Mechanics)模型,简称 MM 模型。

分子力学方法模型是一种经典力学模型,其研究的对象是原子或原子团,它把分子看成由不同类型的“原子”通过不同类型的“化学键”而组成的集合体。分子的力场含有许多参数,MM 模型中原子间的相互作用采用经典的价键模型,用一些经验性的、带参数的数学函数表达式来描述,这些参数可由量子力学计算或实验方法得到。分子力学(Molecular Mechanics, MM)是将 Newton 力学原理应用到化学问题中来,将原子或原子团看作经典粒子,采用一系列的参数“定义”这些粒子之间的相互作用,通过求解 Newton 方程而获得分子的性质。一般来说,分子力学关心的是分子之间的相互作用,揭示的多为物理性质,而不考虑化学反应,因此也不包含任何有关电子运动状态的信息。MM 模型方法计算量小,可以用来处理非常大的分子体系,甚至生物大分子,而且可以进行长时间尺度的分子动力学模拟(Molecular

Dynamics Simulation)。

量子力学方法模型是利用电子结构理论进行相关计算,电子结构理论的任务是解薛定谔方程($\hat{H}\Psi = E\Psi$),采用量子化学方法对分子进行处理。它将分子看作是所有原子核以及所有电子的集合体,用“波函数”(wave function)来描述核和电子的运动状态,通过数值方法获得分子体系的能量和波函数,进而求得分子的各种物理化学性质。

电子结构理论主要有三类:

1. 半经验方法(Semi-empirical QC Methods)

包括 AM1, MINDO/3, PM3, 常见的软件包有 MOPAC, AMPAC, HyperChem 以及 Gaussian。半经验方法采用了一些拟合实验结果得来的参数,来简化对薛定谔方程的求解过程。

2. 从头算(Ab initio)

在解薛定谔方程的过程中,从头算只采用了几个物理常数,包括光速、电子和核的质量、普朗克常数。在求解薛定谔方程的过程中采用一系列的数学近似,不同的近似也就导致了不同的方法。最经典的是 Hartree-Fock 方法,缩写为 HF。从头算能够在很广泛的领域提供比较精确的信息,当然计算量要比前面讲的方法大得多。

3. 密度泛函方法(density functional methods)

密度泛函方法是最近几年兴起的第三类电子结构理论方法。它是采用电子密度的函数来表示体系的能量,即由 Kohn-Sham 构建的能量和密度之间关系的 Kohn-Sham 方程。由于密度泛函包含了电子相关,它的计算结果要比 HF 方法好,计算速度也快。

这里我们主要讨论电子结构理论。目前已有很多程序都将电子结构理论编入进去,我们这本书仅向大家介绍非常常用的一种程序:Gaussian03。

gaussian03 含有很多功能,具体包括:

molecular energy and structures (分子的能量和结构)

energies and structures of transition states (过渡态的能量和结构)

bond and reaction energies (化学键以及反应的能量)

molecular orbitals (分子轨道)

multipole moments (偶极矩和多极矩)

atomic charges and electrostatic potentials (原子电荷和静电势)

vibrational frequency (振动频率)

IR and raman spectra (红外和拉曼光谱)

NMR properties (核磁共振屏蔽常数)

polarizabilities and hyperpolarizabilities (极化率和超极化率)

thermochemical properties (热力学性质)

reaction pathways (反应途径)

计算可以模拟在气相和溶液中的体系,模拟基态和激发态。Gaussian 是研究诸如取代效应、反应机理、势能面和激发态能量的有力工具。

1.1.2 模型化学

Gaussian 认为所谓理论是一个理论模型,必须适用于任何种类和大小体系,它的应用限制只应该来自于计算条件的限制。这里包括两点:

(1)一个理论模型应该对于任何给定的核和电子有唯一的定义,就是说,对于解薛定谔方程来讲,分子结构本身就可以提供充分的信息。

(2)一个理论模型不依赖于任何的化学结构和化学过程。

这样的理论可以被认为是化学理论模型(theoretical model chemistry),简称模型化学(model chemistry)。定义一个模型化学至少包括理论方法、基组及电子的自旋状态。

Gaussian 包含多种模型化学,比如

理论方法:

Gaussian 关键词

方法:

HF

Hartree-Fock 自恰场模型

B3LYP

Becke 型 3 参数密度泛函模型,采用 Lee-Yang-Parr 泛函

MP2

二级 Moller-Plesset 微扰理论

MP4

四级 Moller-Plesset 微扰理论

QCISD(T)

二次 Configuration-Interaction

Open shell 开壳层、Close shell 闭壳层:

指电子的自旋状态,对于闭壳层,采用限制性(Restricted)计算方法,在方法关键词前面加 R;对于开壳层,采用非限制性(Unrestricted)计算方法,在方法关键词前面加 U。比如开壳层的 HF 就是 UHF。对于不加的,程序默认认为是闭壳层。一般采用开壳层的可能性是:

① 存在奇数个电子,如自由基、一些离子;

② 激发态;

③ 有多个单电子的体系;