

# Molecular Simulation

## — Theory and Experiment

# 分子模拟

## ——理论与实验

苑世领 张恒 张冬菊 编著

■ 第一篇主要介绍分子模拟技术基础理论，内容涉及量子力学方法和分子力学方法，其中重点介绍了基于分子力学的分子动力学模拟的基本理论和实际应用。

■ 第二篇为9个有代表性的实验，内容涉及无机、有机、高分子、胶化等领域，可供读者亲自上机操作，重在帮助学生从分子层次上理解化学物质的结构-性能关系、动力学性质和反应特性等，培养学生采用分子模拟技术解决化学问题的能力，并激发学生的科研兴趣。



化学工业出版社

# 分子模拟

## ——理论与实验

苑世领 张 恒 张冬菊 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《分子模拟——理论与实验》第一篇主要介绍分子模拟技术基础理论，内容涉及量子力学方法和分子力学方法，其中重点介绍了基于分子力学的分子动力学模拟的基本理论和实际应用。第二篇为9个有代表性的实验，内容涉及无机、有机、胶化、高分子等学科，可供读者亲自上机操作，重在帮助学生从分子层次上理解化学物质的结构-性能关系、动力学性质和反应特性等，培养学生采用分子模拟技术解决化学问题的能力，并激发学生的科研兴趣。

《分子模拟——理论与实验》可供从事计算化学的科研工作者使用，也可作为化学化工专业本科生、研究生的教材。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

分子模拟——理论与实验/苑世领, 张恒, 张冬菊编著. —北京:  
化学工业出版社, 2016.9

ISBN 978-7-122-27708-4

I. ①分… II. ①苑…②张…③张… III. ①计算机模拟-应用  
分子物理学-研究 IV. ①O561

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 184689 号

责任编辑: 宋林青  
责任校对: 王素芹

文字编辑: 孙凤英  
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$  字数 464 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

分子模拟经过几十年的发展，不论在基础理论还是在应用方面，都取得了巨大成就。目前分子模拟在化学、材料学、生命科学等领域引起了理论和实验工作者的广泛关注。山东大学理论化学研究所自 2003 年为硕士、博士研究生讲授分子模拟基本理论，2015 年又增加了上机实验操作内容，授课对象也扩至本科生。我们的课程讲义前后使用十余年，历经多次内容更新。其中早年讲义中的部分章节得到了山东大学蔡政亭教授的逐字斟酌润色，这为此书出版打下了基础。本书是在山东大学理论化学研究所多位老师多年授课所使用讲义的基础上整理而成的。

本书分基础理论和实验两部分，其中基础理论部分为教师和研究生、本科生学习和参考用书，实验部分可供学生上机实习使用。理论部分包括 9 章内容：第 1 章简单说明分子模拟的发展历史及其相关概念；第 2 章为分子模拟中的统计力学基础；第 3 章主要包括各个力场的组成形式和应用范围；第 4 章讨论了能量最小化方法；第 5 章是本书的重点，主要阐述分子动力学和 Monte Carlo 方法中作用力和势函数的处理方法；第 6 章和第 7 章分别讲述了 Monte Carlo 和分子动力学方法的原理及在不同系综中的应用；第 8 章列举了现在流行的两种介观模拟方法；前八章重点阐述的是分子力学部分。第 9 章简单介绍了量子力学的基本概念，此部分内容主要参考了山东大学冯大诚教授编写的量子化学讲义。实验部分包括 9 个典型的计算化学实验，对化学中的热点科学问题进行计算模拟，涵盖了无机、有机、分析、高分子等多个学科领域，可作为基础理论学习后的实践练习；采用的方法包含了当前应用广泛的电子相关理论、密度泛函理论、分子力学、分子动力学、Monte Carlo 和介观模拟等；每个实验后均有相应的习题，供学生练习和巩固知识。实验部分为研究生和本科生的重点学习内容。

虽然在编写过程中花费了不少精力，但是由于笔者知识和能力所限，主要素材期刊文献来源较多，需要分析、归纳和统一，因此疏漏之处不可避免，敬请读者批评指正。编著者科研方向为胶体化学中的分子模拟，因此书中的案例（相关文献）多来自于胶体化学及相关杂志，视野略显狭窄，但是希望以此为例对其他相关专业有借鉴作用。诚请读者多提宝贵意见。

编著者

2016 年 5 月

# 目 录

## 第一篇 分子模拟理论基础 / 1

<b>第 1 章 绪论</b> .....	2
1.1 分子模拟 .....	2
1.2 基本概念 .....	4
1.2.1 坐标系 .....	4
1.2.2 分子图形 .....	5
1.2.3 分子表面 .....	5
1.2.4 原子模型和粗粒模型 .....	7
1.2.5 模拟方法 .....	8
1.3 分子模拟历史 .....	9
1.3.1 早期的刚性球势和 Lennard-Jones 势 .....	9
1.3.2 小的非极性分子 .....	10
1.3.3 极性分子和离子 .....	10
1.3.4 链分子和聚合物 .....	10
1.3.5 分子模拟中的系综 .....	10
1.3.6 多体相互作用 .....	11
1.3.7 非平衡分子动力学模拟 .....	11
1.4 模拟资源 .....	12
参考文献 .....	15
<b>第 2 章 统计力学基础</b> .....	17
2.1 统计力学基本原理 .....	17
2.1.1 系综 .....	17
2.1.2 热力学平均 .....	18
2.1.3 其他涨落热力学性质 .....	19
2.1.4 输运系数 .....	21
2.2 粒子动力学 .....	22
2.2.1 非约束粒子的运动 .....	22
2.2.2 受约束粒子的运动 .....	23

2.2.3 维里定理 .....	27
参考文献 .....	27
<b>第3章 力场</b> .....	<b>28</b>
3.1 势函数 .....	29
3.2 简正模式 .....	30
3.2.1 特征运动 .....	30
3.2.2 分子光谱 .....	31
3.2.3 光谱与力常数 .....	31
3.3 简单体系的分子力场 .....	32
3.4 势能函数的具体形式 .....	33
3.4.1 键伸缩势 .....	34
3.4.2 键角弯曲势 .....	35
3.4.3 二面角扭转势 .....	36
3.4.4 离平面的弯曲势 .....	38
3.4.5 交叉项 .....	40
3.4.6 van der Waals 势 .....	40
3.4.7 静电相互作用 .....	41
3.4.8 氢键势 .....	43
3.5 常见的力场 .....	43
3.5.1 OPLS 力场 .....	44
3.5.2 ECEPP/3 力场 .....	44
3.5.3 AMBER 力场 .....	45
3.5.4 CHARMM 力场 .....	45
3.5.5 MM3 力场 .....	46
3.5.6 CFF 力场 .....	47
3.5.7 通用力场 .....	48
3.5.8 COMPASS 力场 .....	48
3.6 联合原子和约化处理 .....	49
3.7 粗粒力场 .....	50
3.7.1 MARTINI 力场 .....	50
3.7.2 从全原子到粗粒模型 .....	52
3.8 多体势 .....	53
3.9 水分子力场 .....	54
3.9.1 简单水分子模型 .....	54
3.9.2 可极化水分子模型 .....	56
3.10 选择力场 .....	56
3.10.1 力场的命名 .....	56
3.10.2 力场的发展趋势 .....	57
3.10.3 如何选择力场 .....	57

参考文献 .....	58
<b>第4章 能量最小化 .....</b>	<b>64</b>
4.1 势能面 .....	64
4.2 势函数的极小值 .....	65
4.3 非导数求极值法 .....	67
4.3.1 单纯形法 .....	67
4.3.2 按序单坐标逼近法 .....	68
4.4 导数求极值法 .....	69
4.5 一级导数求极值法 .....	70
4.5.1 最速下降法 .....	70
4.5.2 共轭梯度法 .....	74
4.6 二级导数求极值法 .....	75
4.6.1 牛顿-拉森法 .....	75
4.6.2 准牛顿-拉森法 .....	76
4.6.3 沿对角线分块牛顿-拉森法 .....	77
4.7 能量最小化方法的选择和收敛性判据 .....	77
4.8 过渡态结构与反应路径 .....	78
4.8.1 鞍点和二次区域 .....	79
4.8.2 搜寻鞍点 .....	81
4.8.3 反应路径 .....	82
4.9 溶剂化效应 .....	83
参考文献 .....	84
<b>第5章 模拟中的基本原理 .....</b>	<b>85</b>
5.1 短程相互作用 .....	86
5.1.1 相互作用力 .....	86
5.1.2 周期边界条件 .....	86
5.1.3 非周期边界方法 .....	87
5.1.4 最近镜像方法 .....	88
5.1.5 近邻列表 .....	89
5.1.6 连锁格子方法 .....	90
5.1.7 后续处理问题 .....	91
5.2 长程相互作用 .....	94
5.2.1 Ewald 求和法 .....	95
5.2.2 反应场方法 .....	98
5.2.3 PPPM 方法 .....	100
5.2.4 树状方法 .....	101
5.3 模拟过程 .....	103
5.3.1 选择初始构型 .....	104

5.3.2	判断平衡 .....	104
5.3.3	模拟结果和偏差分析 .....	107
	参考文献 .....	108
<b>第 6 章</b>	<b>Monte Carlo 模拟</b> .....	<b>110</b>
6.1	Monte Carlo 模拟中的配分函数 .....	110
6.2	Monte Carlo 原理 .....	112
6.2.1	函数积分 .....	112
6.2.2	Metropolis 取样和 Markov 链 .....	113
6.3	基本 Monte Carlo 模拟 .....	115
6.3.1	算法 .....	116
6.3.2	平动 .....	116
6.3.3	取向运动 .....	117
6.4	不同系综中的 Monte Carlo 模拟 .....	121
6.4.1	正则系综 .....	122
6.4.2	等温等压系综 .....	123
6.4.3	巨正则系综 .....	125
6.4.4	微正则系综 .....	125
	参考文献 .....	126
<b>第 7 章</b>	<b>分子动力学模拟</b> .....	<b>128</b>
7.1	积分运动等式 .....	128
7.2	Verlet 预测方法 .....	129
7.2.1	Verlet 算法 .....	129
7.2.2	蛙跳 Verlet 算法 .....	130
7.2.3	速度 Verlet 算法 .....	130
7.2.4	Beeman 算法 .....	131
7.3	Gear 预测校正方法 .....	131
7.3.1	基本的 Gear 算法 .....	131
7.3.2	Gear 算法的改进方法 .....	132
7.4	分子体系中的积分方法 .....	132
7.4.1	小分子 .....	133
7.4.2	大分子 .....	133
7.5	不同系综中的分子动力学 .....	138
7.5.1	微正则系综 .....	138
7.5.2	正则系综 .....	139
7.5.3	恒压恒焓系综 .....	143
7.5.4	等压等温系综 .....	145
7.5.5	巨正则系综 .....	146
7.6	相关函数 .....	148



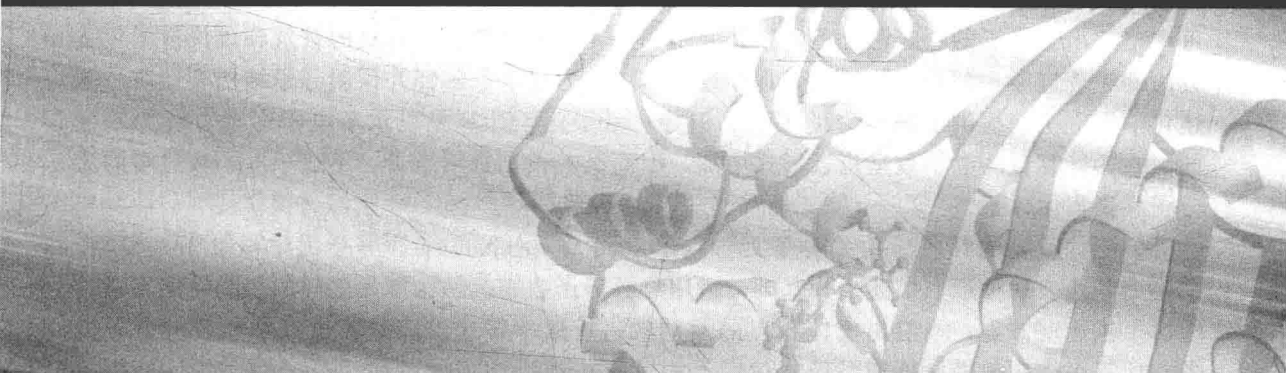
7.6.1	时间相关函数 .....	148
7.6.2	空间相关函数 .....	150
7.6.3	输运性质 .....	151
	参考文献 .....	152
<b>第8章</b>	<b>介观模拟 .....</b>	<b>155</b>
8.1	耗散粒子动力学模拟 .....	155
8.1.1	基本原理 .....	155
8.1.2	如何选择步幅和噪声 .....	158
8.1.3	如何选择排斥参数 .....	159
8.1.4	如何选择 Flory-Huggins 参数 .....	160
8.1.5	DPD 在胶体化学中的应用实例 .....	161
8.2	介观动力学模拟 .....	162
8.2.1	热力学部分 .....	163
8.2.2	动力学部分 .....	165
8.2.3	参数部分 .....	166
8.2.4	介观动力学在聚合物溶液中的应用实例 .....	166
	参考文献 .....	167
<b>第9章</b>	<b>量子化学 .....</b>	<b>168</b>
9.1	Schrödinger 方程 .....	168
9.1.1	Born-Oppenheimer 近似 .....	169
9.1.2	单电子近似 .....	170
9.1.3	原子轨道线性组合近似 .....	171
9.1.4	Roothaan 方程 .....	171
9.2	电子相关和后 HF 方法 .....	172
9.2.1	组态相互作用 .....	173
9.2.2	多体微扰方法 .....	174
9.3	密度泛函理论 .....	176
9.4	基函数(基组)的选择 .....	177
9.4.1	LCAO .....	178
9.4.2	STO (Slater type orbital) .....	178
9.4.3	双 $\zeta$ 及三 $\zeta$ 基 .....	178
9.4.4	GTO (Gaussian type orbital) .....	179
9.4.5	简缩的 Gaussian 基组 .....	179
9.4.6	分裂价基 .....	180
9.5	半经验分子轨道方法 .....	181
9.5.1	全略微分重叠方法 (CNDO) .....	181
9.5.2	间略微分重叠方法 (INDO) .....	182
9.5.3	忽略双原子微分重叠方法 (NDDO) .....	182
	参考文献 .....	182

<b>第 10 章 分子模型的创建与优化</b> .....	184
10.1 分子模型的绘制 .....	184
10.2 分子构型优化 .....	186
10.3 复杂分子结构的创建 .....	189
思考题 .....	191
<b>第 11 章 分子轨道的计算和分析</b> .....	193
11.1 分子轨道等值面图 .....	193
11.2 总电子密度图 .....	196
11.3 静电势图 .....	196
11.4 电荷分布图 .....	198
11.5 分子表面 .....	199
思考题 .....	201
<b>第 12 章 势能面计算</b> .....	202
12.1 键的断裂 .....	203
12.2 分子间的弱相互作用 .....	206
12.3 分子构象搜索 .....	209
12.4 化学反应势能面扫描 .....	213
思考题 .....	215
<b>第 13 章 化学反应模拟</b> .....	216
13.1 计算化学反应的自由能 .....	216
13.2 优化搜索过渡态 .....	220
思考题 .....	225
<b>第 14 章 分子光谱计算</b> .....	226
14.1 红外和拉曼光谱 .....	226
14.2 紫外可见光谱 .....	230
14.3 X 射线衍射光谱 .....	235
<b>第 15 章 溶液行为的分子动力学模拟</b> .....	239
思考题 .....	244
<b>第 16 章 固体材料表面吸附行为的 Monte Carlo 模拟</b> .....	245
16.1 吸附等温线 .....	245
16.2 吸附构型 .....	249

16.3 吸附动力学 .....	250
思考题 .....	252
<b>第 17 章 表面活性剂聚集行为的介观模拟</b> .....	253
17.1 DPD 方法模拟表面活性剂在溶液中的聚集行为 .....	253
17.2 Mesodyn 方法模拟嵌段共聚物的相行为 .....	256
思考题 .....	259
<b>第 18 章 生物膜的粗粒化模拟</b> .....	260
思考题 .....	269
<b>参考文献</b> .....	270
<b>附录</b> .....	271
附录 I <b>Materials Studio</b> 软件简介 .....	271
附录 II Origin 自定义函数拟合及构建三维势能面、能量折线图的方法 .....	284
1. 自定义函数拟合 .....	284
2. 绘制三维势能面 .....	285
3. 绘制能量折线图 .....	287
<b>后记</b> .....	290

# 第一篇

## 分子模拟理论基础



# 第1章 绪论

## 1.1 分子模拟

分子及其聚集体（介观及宏观体系）是化学世界的行为实体。分子的组成可区分为电子、原子、基团和链段等，其相互作用和外场的影响决定着实体的静态（平衡态）和动态（化学反应）行为。根据力学原理，相互作用和外场可由势函数表征，将势函数代入运动方程求其解，原则上可推出所研究实体的静态或动态性质。例如，由电子与核的库仑吸引势，可严格解出氢原子的薛定谔方程，指认并阐明其光谱系。随着计算机的普及和现代量子化学方法的显著进展，各种等级的计算程序进入市场，为化学家解释并预测分子结构和性质、阐述化学反应机制提供了强有力的工具。但是，量子化学计算是以求解电子运动方程为基础的，它的计算量随电子数呈指数形式增加，因而机时长、费用昂贵，不适于电子数过多的大分子和聚集体体系。

另一种重要的计算方法是分子力学（molecular mechanics）。分子力学以分子“模型”（“模型”代表一种近似描述）为基础，采用经验势函数表征结构单元之间的相互作用；通过求解牛顿运动方程，描绘出实体相点的运动轨迹，从中筛选出能量极值点和相应的分子构象，计算平衡和非平衡性质。计算过程是由计算机执行完成的，称为分子性质的计算机模拟，简称分子模拟。计算结果的优劣直接受控于分子模型的合理性和势函数的可靠性。采用大结构单元的分子模型，可以有效地简化计算，大幅度缩短机时，但计算结果的可靠性事前往往难以估计，必须与实验结果对比检验后，才能确定是否能被接受。当理论计算与实验数据总体符合良好时，才有可能进一步运用这一模拟技术提供更多的预测数据来指导实验。

经验表明，分子模拟在很多应用领域都是成功的。例如，在胶体化学中，甚至“短”的模拟（例如纳秒级的时间间隔），采用比较简单化的模型（如表面活性剂珠子谐振动模型）或预组装（pre-organized）结构 [如约束化聚集体（constrained aggregates）]，都能为实验提供一些有用的指导，如聚集体的大小、形状、结构、表面强度等，同时也能帮助澄清一些实验现象。在一些实验难以进行的情况下，模拟技术更能体现出其优越性，如高温或高压条件的模拟能够提供众多有益的信息。再如，对表面活性剂自组装的模拟能够洞察许多基本物理过程，像表面波动形态、结构和动力学、表面膜上的相转移等。

在模拟计算与实验结果的对比中，将大量实验数据统一进行归纳分析，找出规律性，深化了对物质的性质-结构关系以及化学物理变化的动态演化过程的认识，这一点尤为重要。

分子模拟技术已经发展成为化学、物理学、生命科学、材料学等多个领域的科学家强有力的研究手段。他们认识到，先进行模拟计算再进行实验，往往能够减少盲目性，增强自觉性，节约成本和时间，取得事半功倍的效果。分子模拟本身也在发展之中，主要是在建模和计算方法方面，完全可以预期，在未来的科学实验中，分子模拟技术将发挥越来越大的作用。

分子模拟方法主要包括分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法和蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 方法，前者是通过体系中分子坐标的变化来计算分子之间的能量或者相互作用力。分子模拟创始者的最初想法是运用统计力学原理和方法，求解体系的统计平均结果，因此分子模拟也可以称作计算统计力学 (computational statistical mechanics) 方法。在分子模拟中，理论模型决定着模拟结果是否可靠，同时又通过实验数据和模拟结果的对比来确定模拟或者模型的准确性。我们可以采用合理的理论模型，通过运行计算机程序描述分子的行为，然后通过统计平均来确定体系的宏观性质。如果模拟结果和实验数据之间差距很大，可以认为选择代表分子行为的聚集模型存在缺陷。

图 1.1 示出了理论 (theory)、模拟 (simulation) 和实验 (experiment) 三者之间的关系，它们相互补充、相互提供信息和数据。严格意义上讲，从模型到模拟的过程借助了数学表达式。我们可以认为存在这样的一个过程：理论模型 (由从头算、理论、启发性方法、经验方法所建立) → 数学模型 (用自变量、因变量、状态方程、运动方程、各个参数等所描述) → 模拟计算 (由边界条件、初始条件、算法、求解及结果所组成)。而模拟结果和实验数据之间的关系需要通过理论加以证明。简而言之，理论模型是由抽象理论和程序设计两方面的工作所组成，而所谓模拟仅仅是在一定条件下的程序执行过程和对结果的分析，是另外一种“计算机”实验。

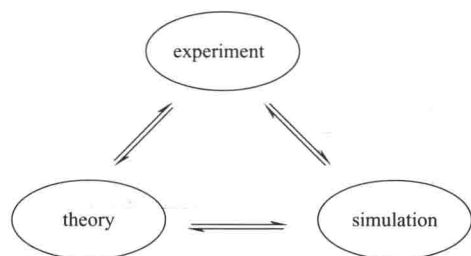


图 1.1 理论、模拟和实验三者之间的关系

分子模拟是随着计算机的发展而发展的。1953 年，Metropolis 在 Los Alamos 的 MANLC 计算机上完成的 Monte Carlo 模拟是分子模拟的开山之作。在整个 Monte Carlo 模拟过程中，会随机地产生各种尝试构象 (trial configuration)，通过计算这些尝试构象的能量，按照一定的规则接受或者拒绝这种构象变化，从而完成一个 Monte Carlo 模拟步骤。Alder 和 Wainwright 在 1957 年创立了分子动力学模拟方法。分子动力学方法的基本思想是分子间的作用力改变了分子坐标和动量，通过求解分子运动方程，得到体系的动力学信息。与 Monte Carlo 方法不同的是，分子动力学始终受时间控制。二者的最大区别是：分子动力学通过分子间作用力促使体系变化，而 Monte Carlo 方法则是通过不同构象之间的能量差异完成构象的更迭。

这两种模拟技术现在在各个领域都有广泛的应用。不妨在因特网上输入分子动力学或者 Monte Carlo 这样的关键词，你就会发现成千上万的信息呈现在眼前。当然，具体选择哪一种方法依赖于你所研究的体系性质。例如，如果想得到体系的含时动力学性质 (time-dependent dynamics)，分子动力学是最好的选择；而 Monte Carlo 更适合应用在非含时的统计平均计算方面，但它无法得到系统的动态信息 (在以后的章节中会具体讨论二者的区别)。

## 1.2 基本概念

### 1.2.1 坐标系

在分子模拟计算中，确定体系中原子或者分子的坐标是非常重要的。一般有两种坐标形式：一种是直角坐标（笛卡儿坐标，Cartesian coordinates）；另一种是内坐标（internal coordinates），它是通过价键的连接关系和键长、键角及二面角来表示粒子位置的方法，通常被写作 Z-矩阵的（Z-matrix）形式。在 Z-矩阵中，每一个原子都占据一行，以乙烷分子为例，如图 1.2 所示（Leach, 2001），其 Z-矩阵形式如下：

number	atom	bond/Å	<i>i</i>	angle/ (°)	<i>j</i>	torsion/ (°)	<i>k</i>
1	C						
2	C	1.54	1				
3	H	1.0	1	109.5	2		
4	H	1.0	2	109.5	1	180.0	3
5	H	1.0	1	109.5	2	60.0	4
6	H	1.0	2	109.5	1	-60.0	5
7	H	1.0	1	109.5	2	180.0	6
8	H	1.0	2	109.5	1	60.0	7

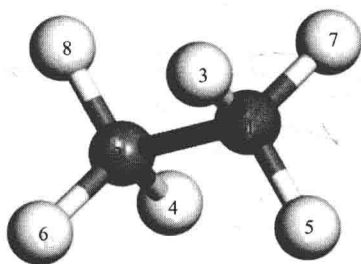


图 1.2 乙烷分子的结构

在 Z-矩阵的第一行，定义的第一个原子是碳原子 C1；第二行，定义的第二个原子是碳原子 C2，它距离 C1 1.54Å（这个数值由第三、四列表示）；第三行，定义的第三个原子是氢原子 H3，它距离 C1 1.0Å，原子 2-1-3 之间形成的键角为 109.5°（这个数值由第五、六列表示）；第四行，定义的是氢原子 H4，它距离 C2 1.0Å，形成的 4-2-1 键角为 109.5°，二面角 4-2-1-3 为 180°（由第七、八列表示）；依次类推。我们会发现，除了前面三个原子，每一个原子都有三个内坐标，即：与前面一个原子相连的键长（bond length）、与前面两个原子之间形成的键角（angle）和与前面三个原子之间形成的二面角（torsion angle 或 dihedral angle）。这里需要说明的是，如果分子只含 3 个原子，一般不会定义内坐标，而对复杂的分子，则首先定义第一个原子、确定第二个原子与第一个原子之间的距离、确定第三个原子与前面两个原子之间的距离和角度去定义这三个原子的坐标，等等。

直角坐标可以很容易转化为内坐标，反之也一样。很多图形转化软件都可以做到这一点，例如 Gaussian View、Molden、Viewlab 等软件。通常，内坐标可以更方便地描述简单分子内原子之间的关系，而直角坐标更适合描述复杂分子聚集体中各个分子或原子的位置。

在量子力学计算中多采用内坐标，而分子力学模拟中采用直角坐标可能更方便一些。

直角坐标和内坐标都是记录分子三维结构数据的字符格式，这种表达分子结构的字符格式方法并不唯一，纯粹人为定义，其最终的要求就是能够用计算机图形方法，把自定义的字符格式转变成唯一的结构。这样，常用的具体软件输入文件格式就会有多种，具体参见表 1.1 中所列文献。它们大都采用 ASCII 码写成，所以把文件打开与分子结构对比就可以大致知道格式的写法。以下简单介绍一下常用的直角坐标和内坐标格式（陈敏伯，2009）。

表 1.1 输入文件的格式

name of input file	software/company	address of internet
*.gif, *.com	Gaussian03, Gauss View	www.gaussian.com/g_tech/g_ur/c_zmat.htm
*.ent, *.pdb	Protein Data Bank	www.wwpdb.org/docs.html
*.mol	MDL	http://mdl-information-systems-inc.software.informer.com/
*.mol2	Sybyl Mol2 format	www.certata.com

## 1.2.2 分子图形

分子图形 (molecular graphics) 在分子模拟中有着非常重要的作用，它可以使分子模拟的结果更生动、更直观地表示体系的静态性质和动态过程。分子图形和理论方法的合理利用有助于解释和分析模拟结果。

分子图形从最初的点 (dot)、线 (line) 的表示方法，发展到了现在的线、棒 (stick)、球棒 (ball and stick)、CPK (Corey-Pauling-Koltun)、多面体 (polyhedron)、蛋白质的卡通 (cartoon) 和飘带 (ribbon) 等多种表示形态，再加上对图形的色彩处理和强度对比，能够在二维的计算机屏幕上更加生动地增加分子聚集体的立体感，极大地丰富了分子模拟的计算成果。特别重要的是通过这些图形处理，可以更容易提供定量信息，如两个原子之间的距离、分子体积和表面积等 (分子面积的求算见 1.2.3)。图 1.3 给出了常见图形软件描绘的各种图形。

## 1.2.3 分子表面

分子模拟必然要涉及两个或者多个分子之间的非键相互作用。通常，这种非键相互作用是通过 van der Waals 表面、分子表面 (molecular surface) 或可接触面 (accessible surface) 之间的相互作用来表示的。图 1.4 是不同分子表面示意图 (Leach, 2001)。

van der Waals 表面是由各个原子的 van der Waals 球重叠而成 [图 1.4(a)]，相应的就是 CPK 或者空间填充 (space-filling) 模型。当一个探针分子 (probe molecule, 代表一个小的 van der Waals 球) 在一个较大的 van der Waals 分子表面上滚动时，在 van der Waals 分子表面上会存在探针分子不能达到的角落或称“死空间” (dead space)。可以预见，探针分子越小，这些所谓的死空间也就越小。所谓分子表面是探针分子在 van der Waals 表面上滚动时，探针分子运动轨迹所组成的内表面 (inward-facing part)。它由两部分组成：一部分是探针分子与 van der Waals 表面的接触面 (contact surface)；另一部分则是二者不能接触的凹形面 (re-entrant surface)。通常选择水分子作为探针，其球形半径为  $1.4\text{\AA}$ 。

分子可接触面 (accessible surface) 在分子模拟中的应用也很广，根据 Richards 的定



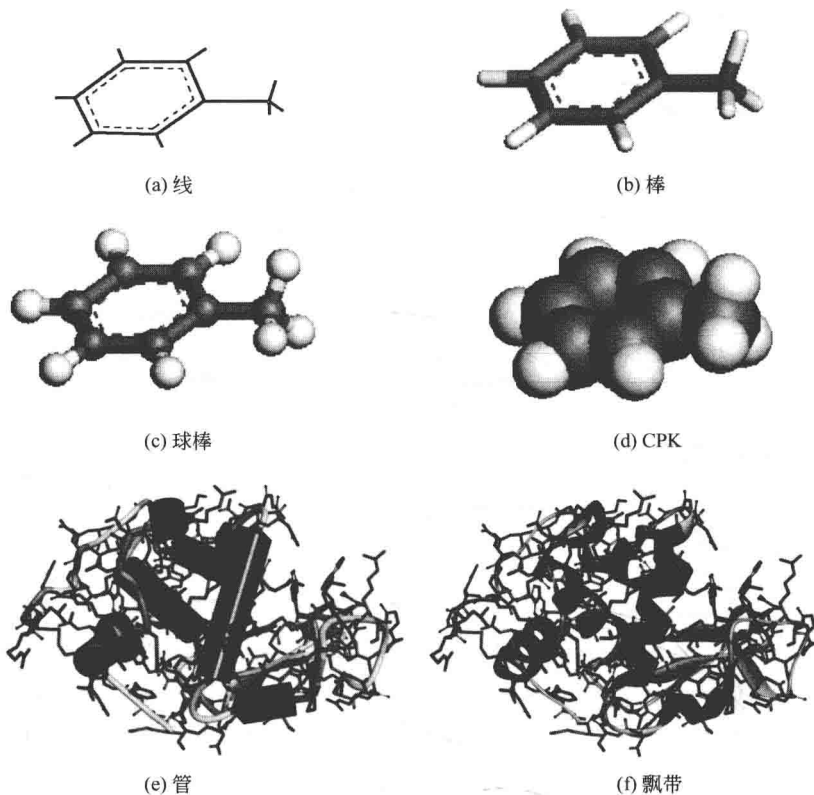


图 1.3 分子和蛋白质的图形显示模式

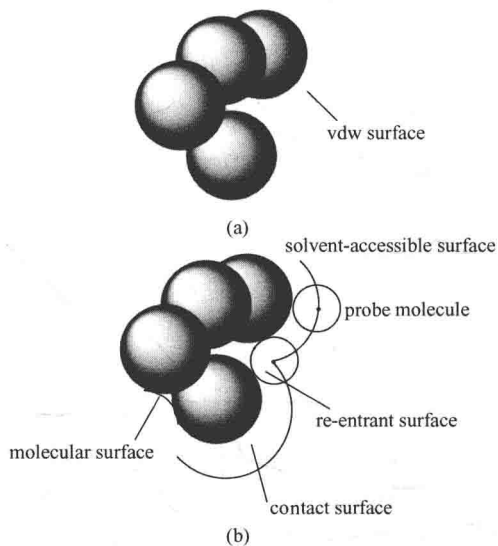


图 1.4 分子的 van der Waals 表面及分子表面、接触面和凹形面  
(后三种表面由  $1.4 \text{ \AA}$  水分子的探针球在 van der Waals 表面滚动的轨迹形成)