



第二章 分子的构建

体系中各原子和分子的坐标位置是研究体系性质的基础

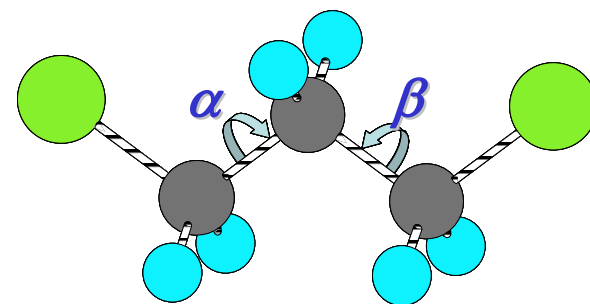
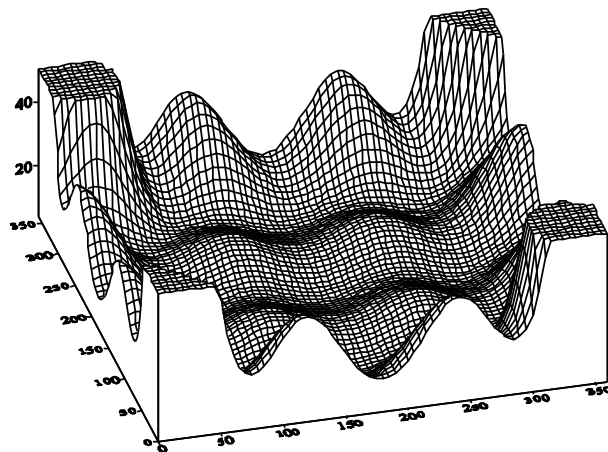
原子和分子在体系中的位置

能量

- 长度单位一般默认为 \AA
个别软件使用 nm
- 角度单位一般为度($^\circ$)

描述

笛卡儿坐标
内坐标





§ 2.1 分子结构数据的获得

□ 简单分子

- 通过标准键长、键角、二面角等数据直接写出
- 通过分子图形软件构建

□ 复杂分子

- 有单晶结构数据的，直接转化为分子结构数据
- 软件构建，**必须**通过适当的构象搜索方法方可得到合理的结构

□ 大分子(如蛋白质分子)

- 结构构建本身就是专门的计算化学研究的课题，只有通过**特定**的方法(如同源模建等)方可得到**可能**的合理结构



常见结构数据类型

ENT, PDB	Brookhaven Protein Data Bank
MOL	MOL (Molecular Design, Ltd. [MDL])
HIN	Hyperchem
GJF	Gaussian
INP	Gamess
ZMT	MOPAC Z-Matrix
CAR	Accelrys, Insight II
CSD	Cambridge Structural Database Crystallographic files)
MOL2	Tripos
MSF	Accelrys, QUANTA
MSI	Accelrys, Cerius2
CPD	Accelrys, Catalyst
CHM	Accelrys, Catalyst query
CIF	Crystallographic Information file
XYZ	generic)
SKC	MDL, ISIS
SMI	SMILES file

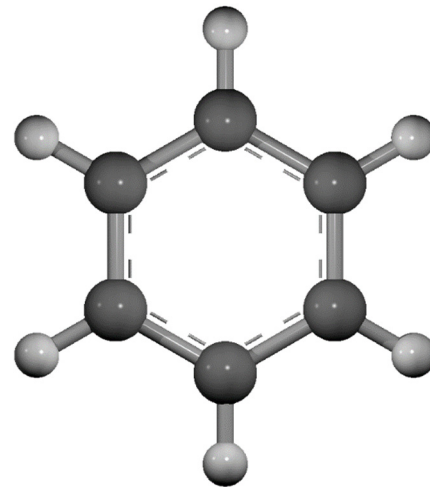


Brookhaven PDB

```
HETATM 1 C UNK 1
HETATM 2 C UNK 1
HETATM 3 C UNK 1
HETATM 4 C UNK 1
HETATM 5 C UNK 1
HETATM 6 C UNK 1
HETATM 7 H UNK 1
HETATM 8 H UNK 1
HETATM 9 H UNK 1
HETATM 10 H UNK 1
HETATM 11 H UNK 1
HETATM 12 H UNK 1
CONNECT 1 6 2 8
CONNECT 2 1 3 9
CONNECT 3 2 4 10
CONNECT 4 3 5 11
CONNECT 5 4 12 6
CONNECT 6 1 7 5
CONNECT 7 6
CONNECT 8 1
CONNECT 9 2
CONNECT 10 3
CONNECT 11 4
CONNECT 12 5
END
```

BEN.ENT

```
1.209 0.698 0.000
1.209 -0.698 0.000
0.000 -1.397 0.000
-1.209 -0.698 0.000
-1.209 0.698 0.000
0.000 1.397 0.000
0.000 2.484 0.000
2.151 1.242 0.000
2.151 -1.242 0.000
0.000 -2.484 0.000
-2.151 -1.242 0.000
-2.151 1.242 0.000
```

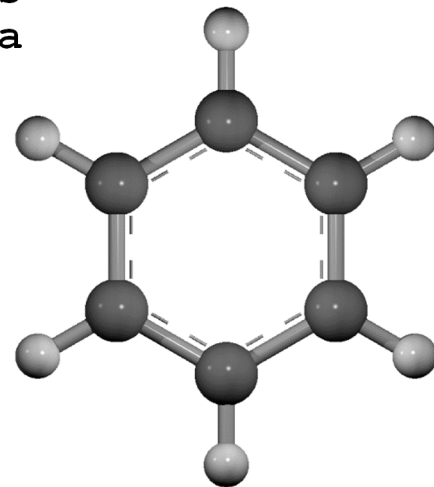




BEN.HIN

Hyperchem

```
forcefield mm+
sys 0 0 1
view 40 0.22631 55 15 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 -55
seed 0
mol 1
res 1 UNK 1 - -
atom 1 C C CA h -0.1294 1.209 0.698 0.000 3 6 a 2 a 8 s
atom 2 C C CA h -0.1294 1.209 -0.698 0.000 3 1 a 3 a 9 s
atom 3 C C CA h -0.1293 0.000 -1.397 0.000 3 2 a 4 a 10 s
atom 4 C C CA h -0.1294 -1.209 -0.698 0.000 3 3 a 5 a 11 s
atom 5 C C CA h -0.1294 -1.209 0.698 0.000 3 4 a 12 s 6 a
atom 6 C C CA h -0.1293 0.000 1.397 0.000 3 1 a 7 s 5 a
atom 7 H H H h 0.1295 0.000 2.484 0.000 1 6 s
atom 8 H H H h 0.1293 2.151 1.242 0.000 1 1 s
atom 9 H H H h 0.1293 2.151 -1.242 0.000 1 2 s
atom 10 H H H h 0.1295 0.000 -2.484 0.000 1 3 s
atom 11 H H H h 0.1293 -2.151 -1.242 0.000 1 4 s
atom 12 H H H h 0.1293 -2.151 1.242 0.000 1 5 s
endres 1
endmol 1
aromaticring 6 1 6 1 1 1 2 1 3 1 4 1 5
```





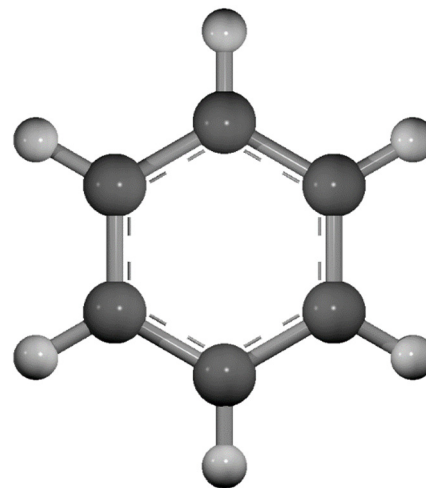
BEN.GJF

Gaussian

```
%CHK=BEN  
# HF/6-31G*
```

```
benzene Z-matrix
```

```
0 1  
C  
H 1 1.09  
C 1 1.40 2 120.0  
C 1 1.40 2 120.0 3 180. 0  
C 3 1.40 1 120.0 2 180. 0  
H 3 1.09 1 120.0 2 0. 0  
C 4 1.40 1 120.0 2 180. 0  
H 4 1.09 1 120.0 2 0. 0  
C 5 1.40 3 120.0 1 0. 0  
H 5 1.09 3 120.0 1 180. 0  
H 7 1.09 4 120.0 1 180. 0  
H 9 1.09 5 120.0 3 180. 0
```





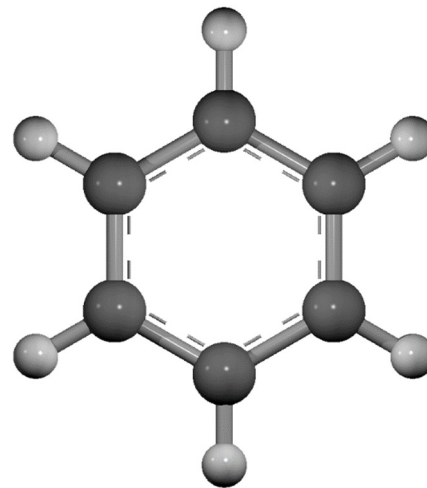
BEN.GJF

Gaussian

```
%CHK=BEN  
# b3lyp/6-31g* opt(tight) symm=loose
```

```
benzene opt Cartesian coordinates
```

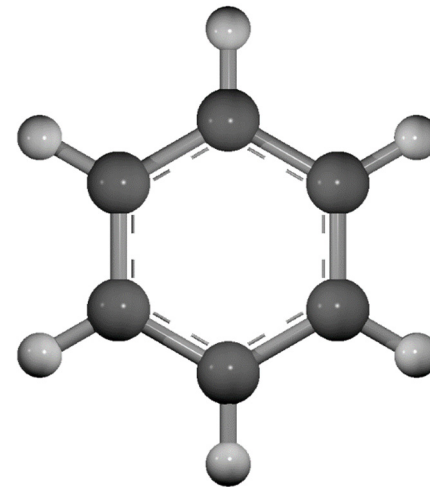
```
0 1  
C 0 0.000000 1.396610 0.000000  
C 0 1.209500 0.698305 0.000000  
C 0 1.209500 -0.698305 0.000000  
C 0 0.000000 -1.396610 0.000000  
C 0 -1.209500 -0.698305 0.000000  
C 0 -1.209500 0.698305 0.000000  
H 0 0.000000 2.483628 0.000000  
H 0 2.150885 1.241814 0.000000  
H 0 2.150885 -1.241814 0.000000  
H 0 0.000000 -2.483628 0.000000  
H 0 -2.150885 -1.241814 0.000000  
H 0 -2.150885 1.241814 0.000000
```





```
18 18 0 0 0 0 0 0 0 0999 v2000
 1.2610 0.7283 -0.2570 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1
 1.2614 -0.7281 0.2558 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 2
-0.0002 -1.4565 -0.2562 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 3
-1.2613 -0.7283 0.2573 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 4
-1.2617 0.7282 -0.2555 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 5
-0.0001 1.4565 0.2565 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 6
 0.0005 1.4582 1.2565 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 7
 1.2634 0.7300 -1.2570 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 8
 2.0763 -1.2000 -0.0807 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 9
-0.0011 -1.4588 -1.2562 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 10
-2.0776 -1.1984 -0.0781 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 11
-2.0765 1.2000 0.0811 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 12
 2.0765 1.1991 0.0795 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 1.2639 -0.7296 1.2558 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.0010 -2.3983 0.0798 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-1.2628 -0.7291 1.2573 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-1.2643 0.7296 -1.2555 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.0003 2.3985 -0.0789 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

6 1 1 0 0 0
6 5 1 0 0 0
6 7 1 0 0 0
1 2 1 0 0 0
1 8 1 0 0 0
2 3 1 0 0 0
2 9 1 0 0 0
3 4 1 0 0 0
3 10 1 0 0 0
4 5 1 0 0 0
4 11 1 0 0 0
5 12 1 0 0 0
1 13 1 0 0 0
```



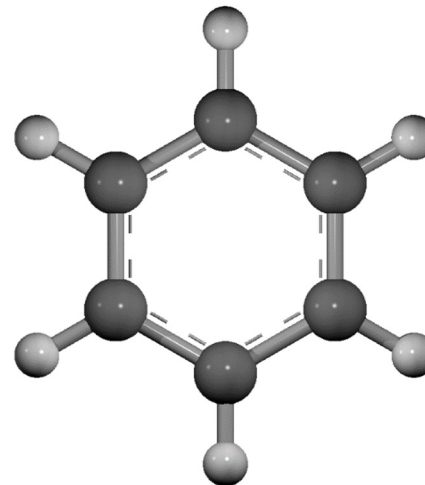
BEN.MOL

MDL MOL



```
$CONTRL UNITS=ANGS COORD=CART RUNTYP=OPTIMIZE
SCFTYP=RHF
ICHARG= 0 MULT= 1 MLEVEL=2 $END
$GUESS GUESS= HUCKEL $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 POLAR=POPLE NDFUNC=1
$END
$STATPT OPTTOL= 0.001 $END
```

```
$DATA
Benzene
C1
C 6.0 0.000000 1.396610 0.000000
C 6.0 1.209500 0.698305 0.000000
C 6.0 1.209500 -0.698305 0.000000
C 6.0 0.000000 -1.396610 0.000000
C 6.0 -1.209500 -0.698305 0.000000
C 6.0 -1.209500 0.698305 0.000000
H 1.0 0.000000 2.483628 0.000000
H 1.0 2.150885 1.241814 0.000000
H 1.0 2.150885 -1.241814 0.000000
H 1.0 0.000000 -2.483628 0.000000
H 1.0 -2.150885 -1.241814 0.000000
H 1.0 -2.150885 1.241814 0.000000
$END
```



BEN.INP **Games**

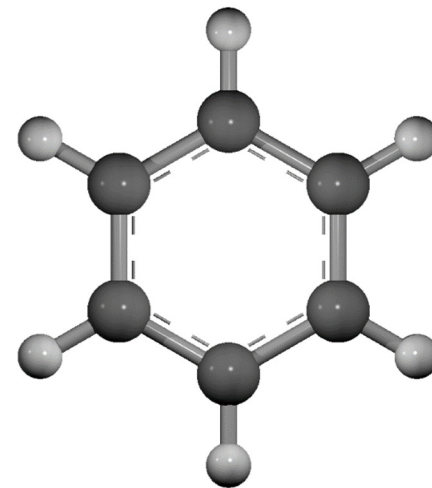
BEN.MOP

MOPAC



EF GNORM=0.100 MMOK GEO-OK AM1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.396610	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.396610	1	120.000000	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.396610	1	120.000000	1	0.000000	1	3	2	1
C	1.396610	1	120.000000	1	0.000000	1	4	3	2
C	1.396610	1	120.000000	1	0.000000	1	1	2	3
H	1.087018	1	120.000000	1	180.000000	1	1	2	3
H	1.087018	1	120.000000	1	180.000000	1	2	1	6
H	1.087018	1	120.000005	1	180.000000	1	3	2	1
H	1.087018	1	120.000000	1	180.000000	1	4	3	2
H	1.087018	1	120.000000	1	180.000000	1	5	4	3
H	1.087018	1	120.000000	1	180.000000	1	6	1	2





§ 2.2 Gaussian输入文件结构

输入文件特点

- 自由格式，不区分字母的大小写
- 关键字和选项可以使用缩写
- 空格、制表位、逗号和正斜杠(/)为一行内不同项间的分隔符
- 每行的长度小于80个字符。FORTRAN 格式

输入文件结构

- *Link 0 Commands*
- *Route section (# lines)*
- *Title section*
- *Molecule specification*
- *Optional additional sections*



% Section 定义临时文件的位置
以及作业的资源限制

%CHK=BEN

B3LYP/6-31G* OPT(tight) Freq

Route Section 确定作业的类型以及所使用的模型

BEN

```
0 1
C
C 1 r1
C 1 1.395 2 120.
H 1 1.1 2 120. 3 180.
C 2 1.395 1 120. 3 0.
C 3 1.395 1 120. 2 0.
H 2 1.1 1 120. 3 180.
H 3 1.1 1 120. 2 180.
C 5 1.395 2 120. 1 0.
H 5 1.1 2 120. 1 180.
H 6 1.1 3 120. 1 180.
H 9 1.1 5 120. 2 180.
```

空行

Title section对作业的简要说明

分子说明部分

给出所研究的分子的结构

变量部分—对分子说明部分所使用的变量的值进行定义

R1 1.395



Link 0 命令行 % Section

用%号开始，最常用的是确定chk文件名称及位置，以及内存等资源的使用

保留chk文件目的：

- 在进一步的计算中直接读取前面的计算结果(分子构型、SCF初始估计值、频率分析等),可节省计算时间
- 如计算意外终止,可从chk文件保存的位置继续计算

建议使用并保留chk文件!

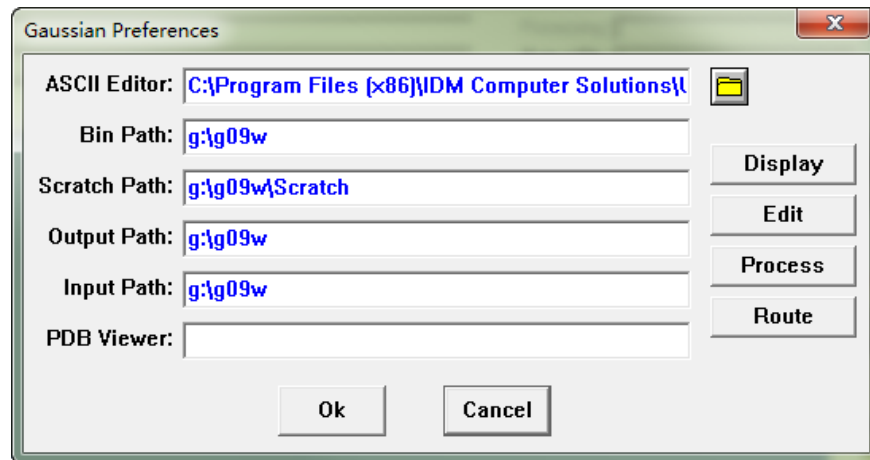


内存等资源设置

`%Mem=512MW` 使用4GB内存
`%NProc=4` 使用4个(核)处理器

Default.Rou中设置

`-p- 4`
`-M- 4GB`
`-#- MaxDisk=2GB`



File-Preference-Route
也可以直接编辑**Default.Rou**



路径部分(Route Section)

以“#”开始，定义理论方法、基组和计算的类型

```
#T RHF/6-31G(d) SCF=Tight Opt
```

标题行(Title Section)

对文件进行说明，不能是空行

分子说明部分(Molecule Specification)

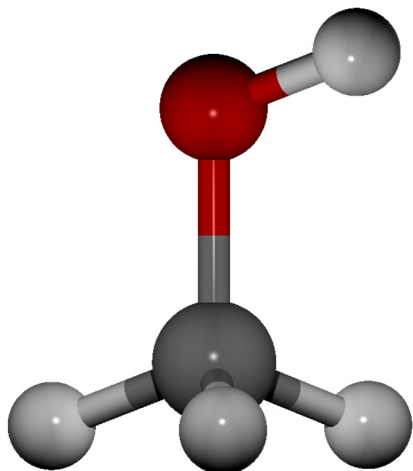
电荷(charge)和自旋多重度(spin multiplicity)

自旋多重度=2S+1

	未成对电子数	自旋多重度
单重态	0	1
双重态	1	2
三重态	2	3

§ 2.3 笛卡尔坐标输入

直接输入分子中各原子的笛卡尔坐标



C	-0.25	-0.47	0.00
O	-0.25	0.96	0.00
H	0.77	-0.83	0.00
H	-0.77	-0.83	0.89
H	-0.77	-0.83	-0.89
H	-1.16	1.28	0.00

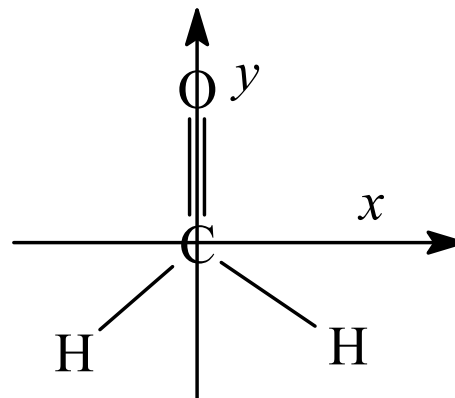
优点：各原子坐标独立，通过改变任意两行的顺序，更改各原子的编号



用文本编辑器直接输入笛卡尔坐标

[原子符号] x坐标 y坐标 z坐标

C	0.0	0.0	0.0
O	0.0	1.22	0.0
H	0.94	-0.54	0.0
H	-0.94	-0.54	0.0

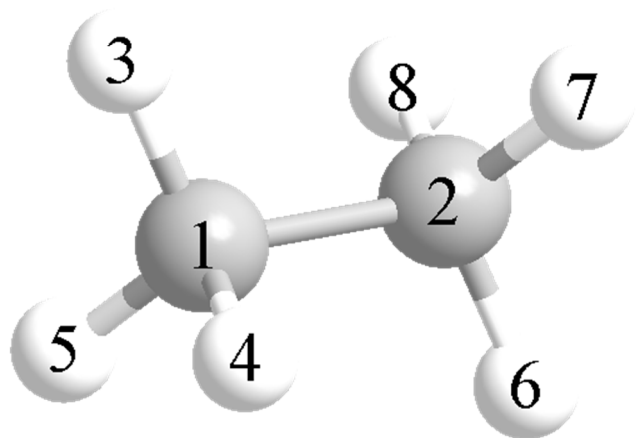


原子符号可以是元素符号，也可以是原子序数(核电荷数)，也可以采用在元素符号后加上原子的序列编号

C1	0.0	0.0	0.0
O2	0.0	1.22	0.0
H3	0.94	-0.54	0.0
H4	-0.94	-0.54	0.0

6	0.0	0.0	0.0
8	0.0	1.22	0.0
1	0.94	-0.54	0.0
1	-0.94	-0.54	0.0

§ 2.4 内坐标输入(Z-Matrix)

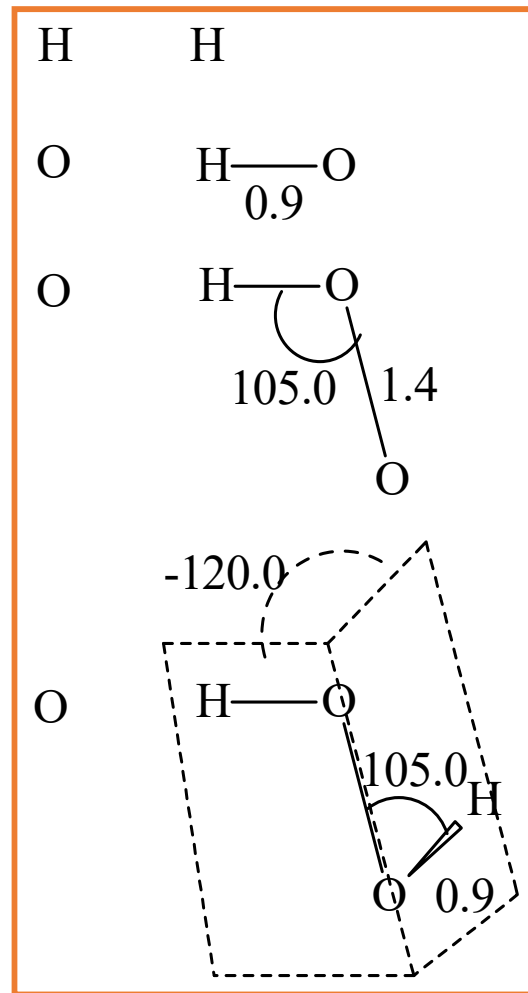


C						
C	1	1.54				
H	1	1.09	2	109.47		
H	1	1.09	2	109.47	3	-120.
H	1	1.09	2	109.47	3	120.
H	2	1.09	1	109.47	3	180.
H	2	1.09	1	109.47	6	-120.
H	2	1.09	1	109.47	6	120.

- 当没有构建分子的图像软件可用时，与直角坐标相比，使用内坐标要方便得多。
- 对具有**较高对称性**的分子，输入内坐标Z-矩阵还可减少优化变量、节省计算时间并保证优化结果与分子的对称性严格相符。

Z-矩阵输入步骤:

1. 选择起始原子
2. 第二个原子与第一个原子之间的距离,
3. 确定第三个原子与前面任一原子间的距离以及三个原子所组成的“键角”
4. 从第4个原子开始, 需要有距离, “键角”和二面角来定义。





Z-矩阵格式:

元素标号, 原子1, 键长, 原子2, 键角, 原子3, 二面角[, 格式代码]

元素标号: 元素符号、原子序数、元素符号+编号

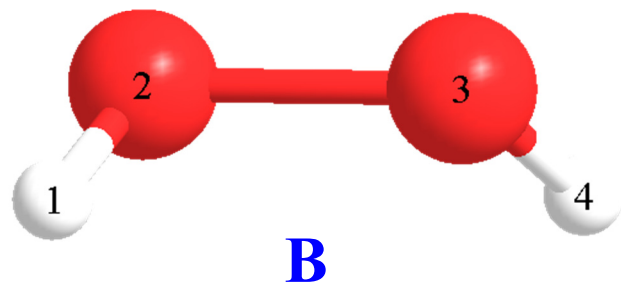
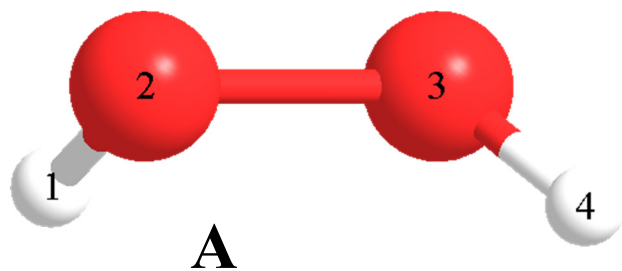
特别注意键角的取值范围:

$$0^\circ < \text{键角} < 180^\circ$$

问题: 直线型分子怎样输入?

“右旋法则” 确定二面角符号 1-2-3-4

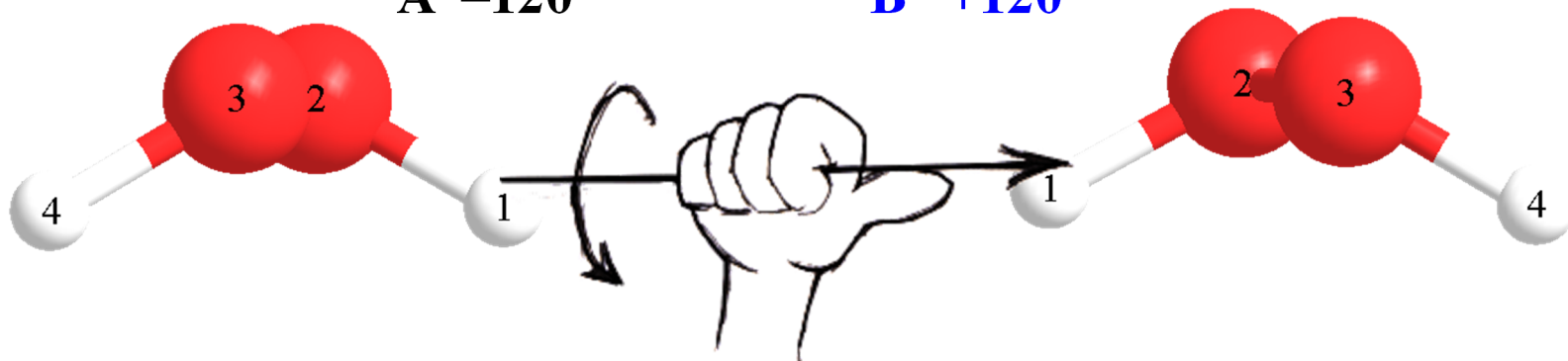
右手拇指指向2→3的方向，1→4方向与其余四指方向相同，二面角为正，否则为负



H_2O_2 的两种旋光异构体，二面角 H1-O2-O3-H4

A -120°

B $+120^\circ$



Z矩阵中的数值也可用变量表示

```

H
O  1  R1
O  2  R2  1  A
H  3  R1  2  A  1  D

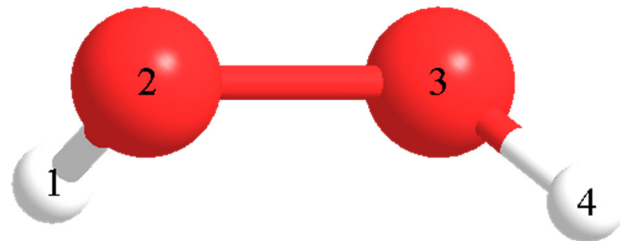
```

Variables

```

R1  0.9
R2  1.4
A   105.0
D  -120.0

```



实际增加了两个OH键长相同的约束条件(与对称性约束相似), 可在优化中减少变量的个数



§ 2.5 内坐标和笛卡儿混合坐标

```
O  0  -1.  0.  0.
C  0  0.  yc  0.
C  0  0. -yc  0.
N  0  1.  0.  0.
H  2  r1  3  a1  1  b1
H  2  r1  3  a1  1  b2
H  3  r1  2  a1  1 -b1
H  3  r1  2  a1  1 -b2
H  4  r2  2  a1  3  d3
```

Variables:

```
yc  1.
r1  1.08
r2  1.02
a1  125.
d3  160.
b1  90.
b2 -90.
```

可以用来对某个
分子进行修饰



§ 2.6 另类Z矩阵形式

允许使用两个键角而不使用二面角，在附加位置加上1来标记这种格式

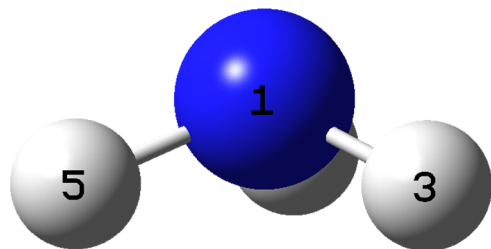
C4 O1 0.9 C2 120.3 O2 180.0 **0**

C5 O1 1.0 C2 110.4 C4 105.4 **1**

C6 O1 R C2 A1 C3 A2 **1**

§ 2.7 使用虚原子

为避免使用 180° 键角和方便定义带有对称性的分子，可使用虚原子。
虚原子用X标记，虚原子个数不限



```

N
X  1  2.
H  1  nh  2  hnx
H  1  nh  2  hnx  3  120.0
H  1  nh  2  hnx  3  -120.0

```

```

nh    1.0
hnx   70.0

```





特别注意

在Gaussian的输入文件中，必须区分实数与整数形式，所有的 x , y , z 坐标以及内坐标的数值必须为实数类型(即必须带小数点)。如键长为 1.0\AA ，为简单可写为“1.”，但绝对不可写做“1”



§ 2.8 使用Chem3D输入 (不建议使用)

Chem3D提供分子三维结构构建功能，并可直接调用Gaussian或创建包括多种常用进行项目的Gaussian输入文件。

- 选择工具条上“A”，鼠标点击工作窗口的空白区，在矩形的文本框输入“H2CO”或“CH2O”后回车，产生甲醛的3D结构。该法可构建简单分子
- 选择工具条上双键工具，在工作窗口用鼠标拖动得到乙烯分子；选择“A”，鼠标点击其中一个C原子，在文本框输入“O”按回车键。该法可构建复杂的分子
- 对复杂的大分子可先用ChemDraw画出2D结构，再拷贝到Chem3D中产生3D结构。**特别需要注意的是**这种转换对复杂体系很难给出正确的结果，需要人工加以修饰。这种方法最适合大的平面共轭体系的构建



- 注意以上三种方法构建的分子都是以“标准键长和键角”构建，适合于一般的有机分子，对特殊的如金属有机化合物、无机分子、配合物等其键长等有可能不适合。可以选择需更改的键(选择工具，鼠标点击欲选择的键)，使用“**Object-Set Bond Length**”工具改变键长。具体可参照**Chem3D**说明书。
- 构建分子的3D结构后，可选择**Gaussian**菜单下“**creat input file**”命令创建输入文件。分别在下拉菜单或输入框中添完“作业类型”、“理论”、“性质”等各项后，单击“**Creat**”按钮，再输入文件名即可产生**Gaussian**的输入文件。如果所需选项**Chem3D**没有提供，可用文本编辑工具重新编辑**Chem3D**创建的输入文件。



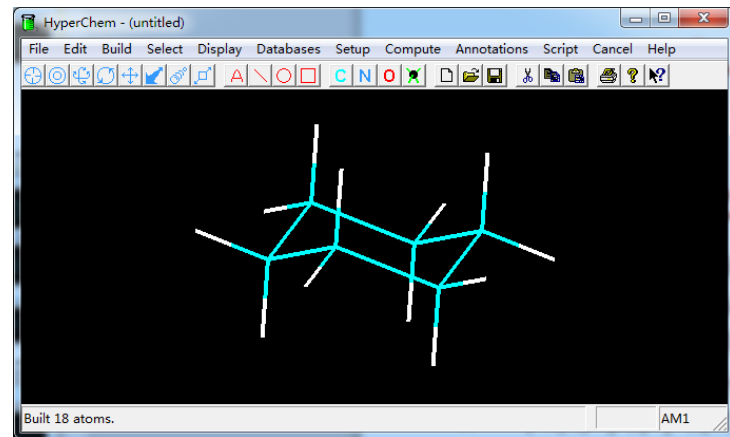
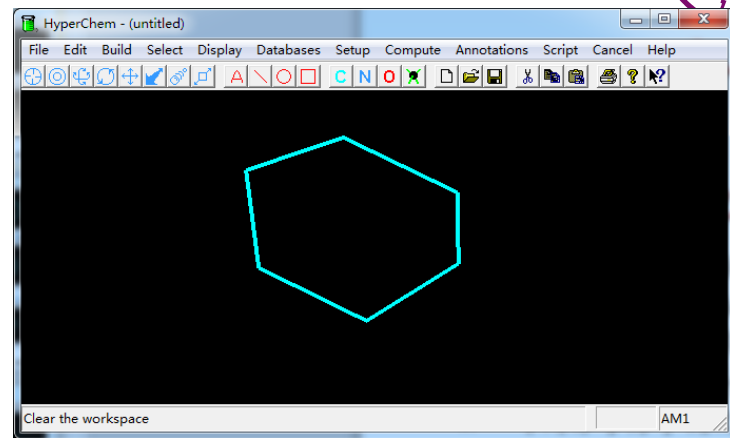
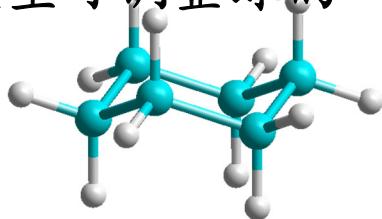
§ 2.9 使用Hyperchem输入

HyperChem具有更加完备的3D分子结构的构建功能，具体的使用可参考软件说明书，内有详细的分子构建的过程。绘制过程中可只画重原子(注：量子力学中H以外的均为重原子)的3D分子结构，然后可选择“build”菜单中“Add H & Model Build”命令，得到“标准”的3D结构。当然与Chem3D构建的分子一样，结构的正确与否需要人为判断和修改。HyperChem也提供了分子力学和半经验的方法，对结构可以进行预先优化

另存为MOL格式，再应用GaussView转为GJF格式

构建椅式环己烷(球棍)

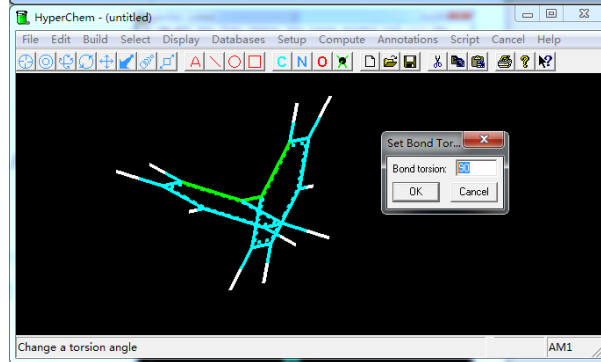
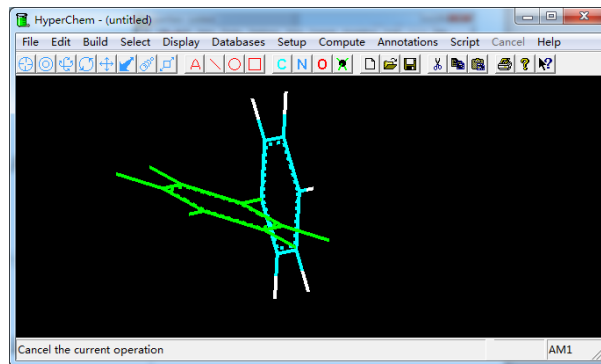
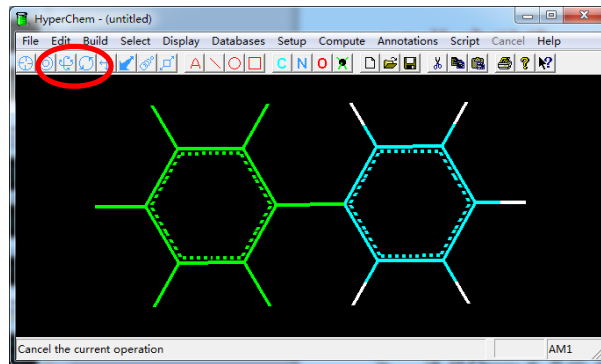
- 选择Draw工具⊕,拖动鼠标画出六边形
- Build—Add H & Model Build将构建的分子按标准键长键角构造,本例为椅式环己烷
- 选择Rotate out-of-plane调整到适宜角度
- 可用分子力学优化
- Display—Rendering选择分子显示模式,如Ball and Cylinders,球棍模型可调整球的大小和棍的粗细。
- 可保存结构数据或拷贝图形





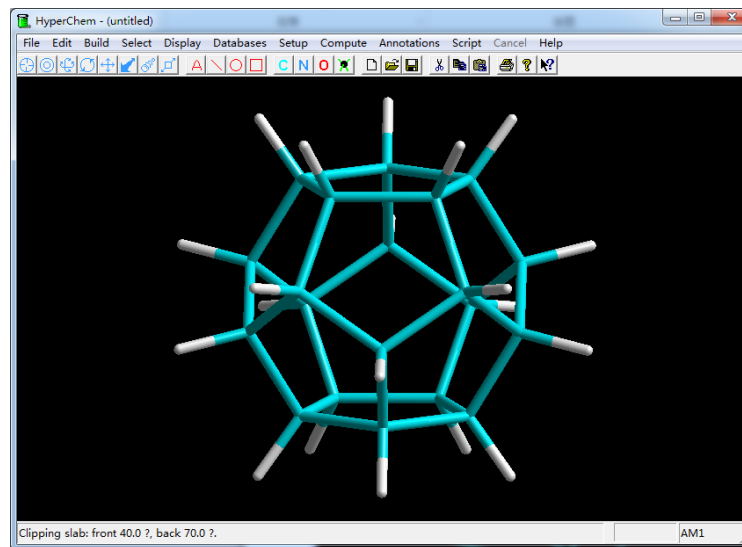
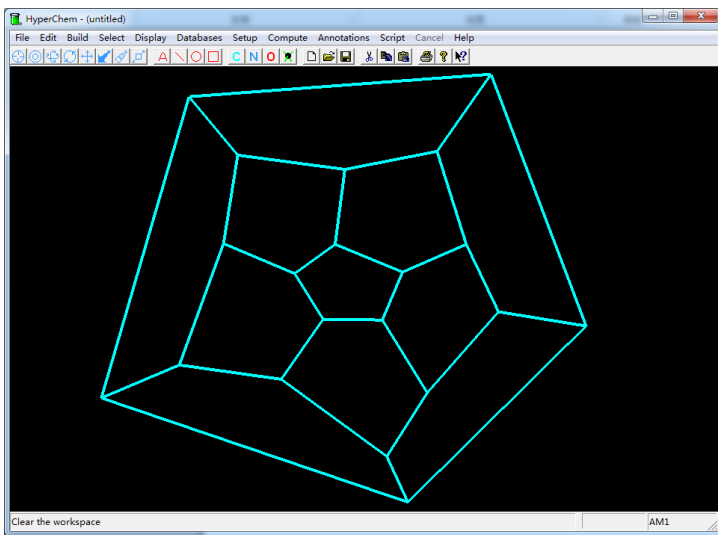
构建联苯

- Draw工具⊕,拖动画出联苯
- Select工具⊙(Select菜单中选项为Atom) 在联苯两苯环间的键上双击
- Rotate out-of-plane工具转动分子
- Rotate in-plane 工具鼠标右键旋转选定的苯环
- 也可以选择代表苯环夹角的4个原子(二面角), Edit-Set Bond Torsion通过设定二面角来调整两苯环夹角



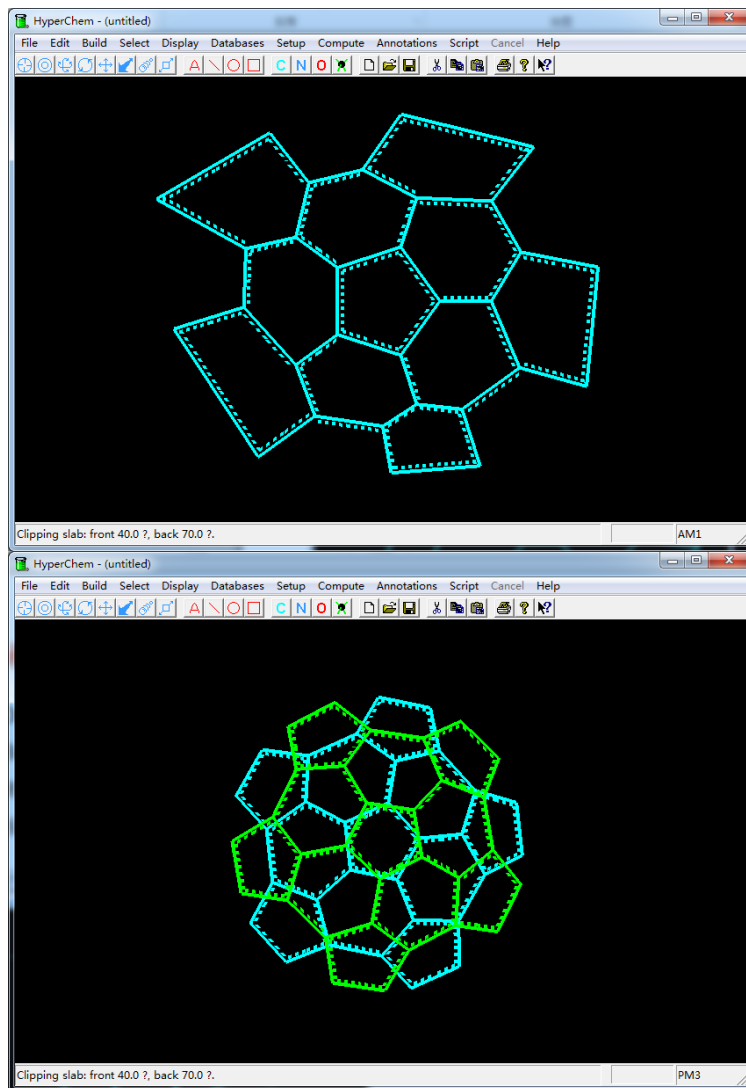
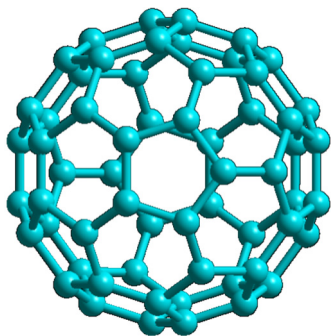
构建五角十二面体烷

- Draw工具⊕, 画出五角十二面体烷的连接图
- Build—Add H & Model Build构建
- 按空格键可自动调整分子大小
- 按Magnify/Shink工具, 拖动可放大/缩小分子



构建C₆₀

- Draw工具⊕, 画出图示部分
- Build—Add H & Model Build构建
- 删除上面所有的氢, 复制为2个
- 按二茂铁方式将两个锅形交叉合在一起
- 连接相邻的C, 并设共轭
- Build—Add H & Model Build构建
- 构建后可用半经验PM3优化
- 如感觉不好操作, 也可逐层加最后合为C₆₀





构建船式环己烷、环辛四烯

- 构建椅式环己烷
- 用选择工具◎选择相对的两个C-C键
- **Select-Name Selction-Plane** 定义平面
- 选择右半部分
- **Edit-Reflect**按定义平面翻转所选部分，构成船式环己烷

- 构建环辛四烯（构建出椅式，错误）
- 仿照船式环己烷构建方法构建正确的结构

