



G03基础培训

北京宏剑公司技术部

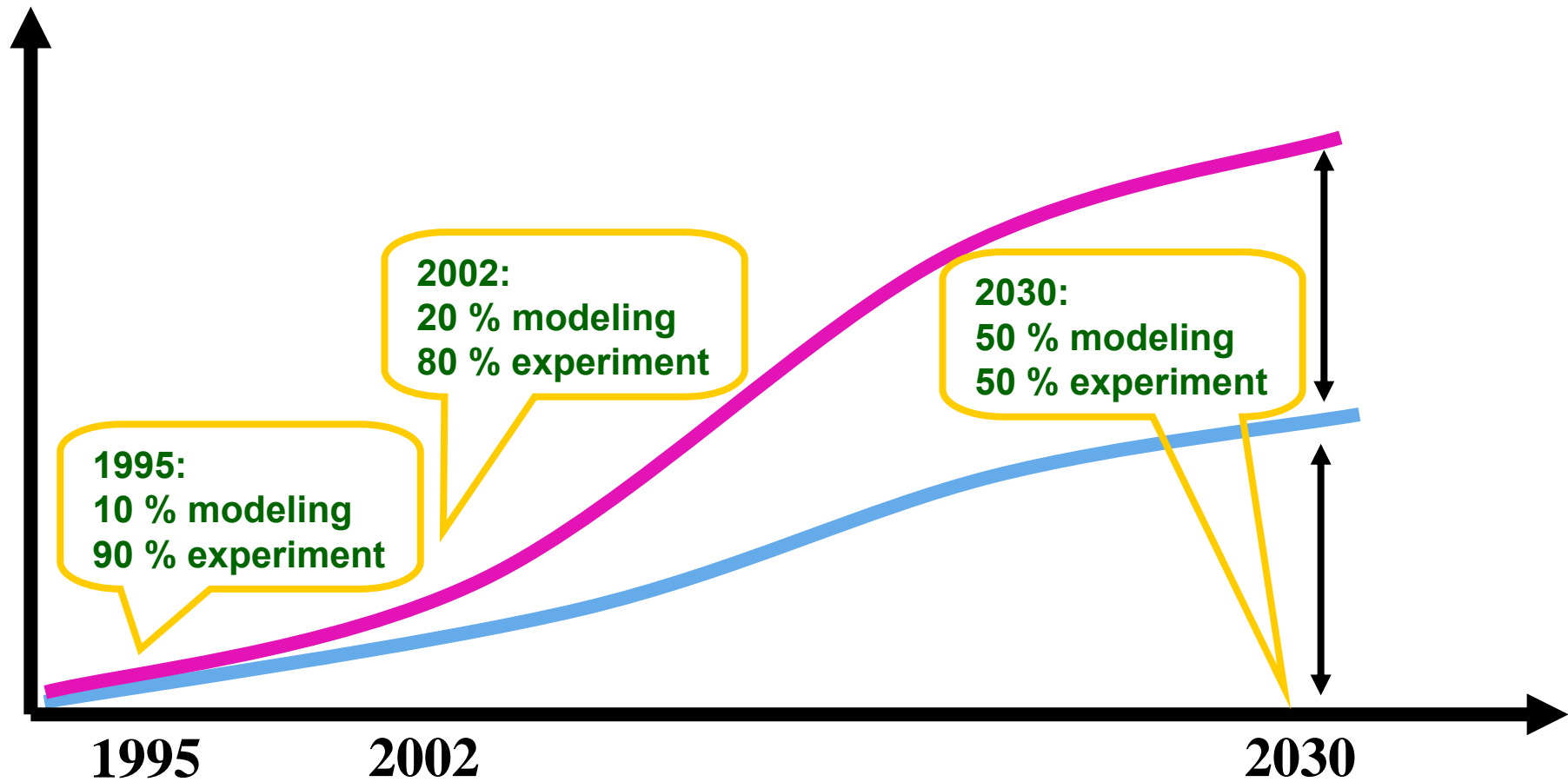
占杰

2009-5-12

“进入21世纪以来，计算方法与分子模拟、虚拟实验，已经继实验方法、理论方法之后，成为第三个重要的科学方法，对未来科学与技术的发展，将起着越来越重要的作用。”

——徐光宪 院士

Computational R&D is growing in relative importance



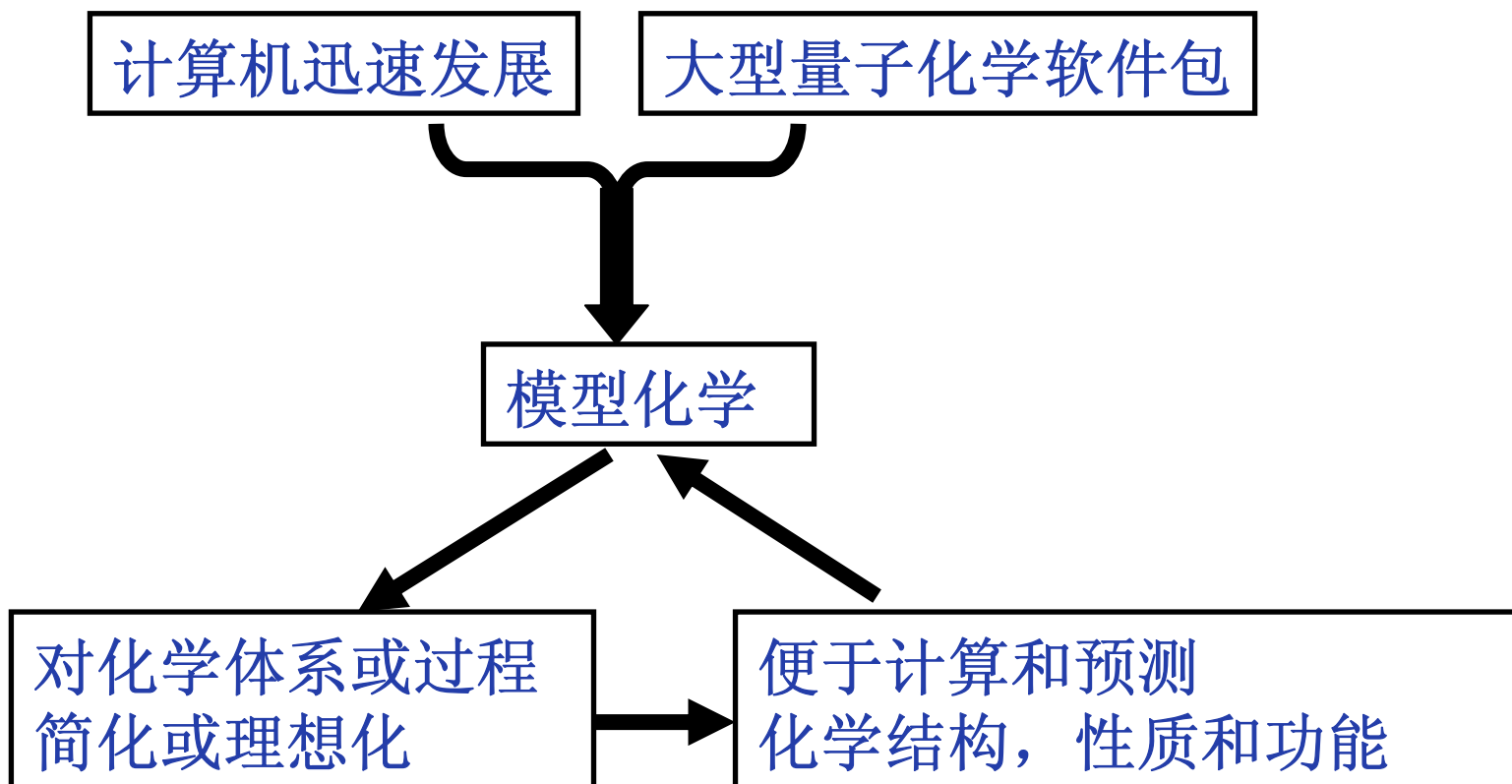
Contents

- I. 模型化学简介
- II. 选择合适的计算方法
- III. 基组的近似与选择
- IV. G03与GaussView
- V. 模型化学的应用

Contents

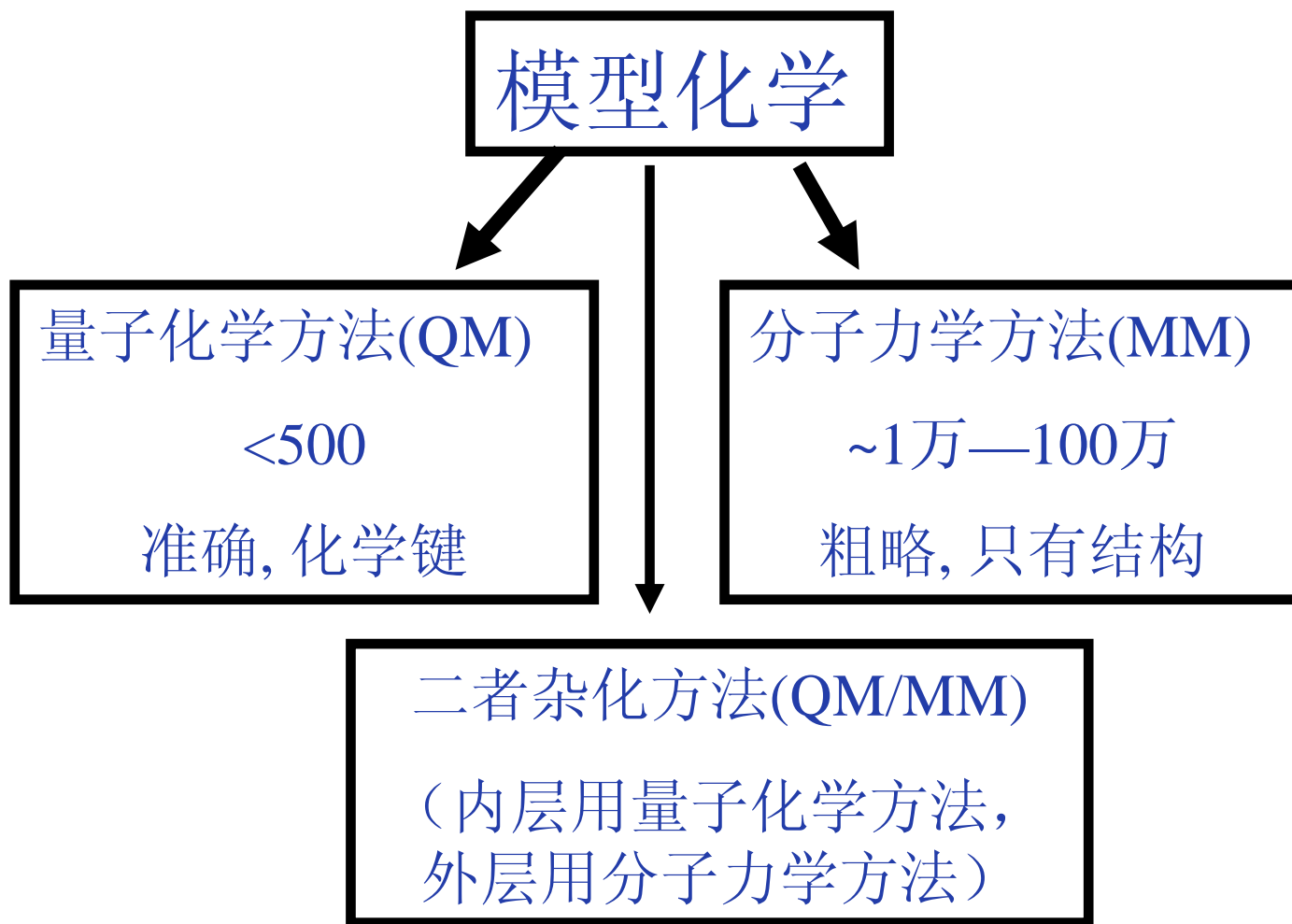
- I. 模型化学简介
- II. 选择合适的计算方法
- III. 基组的近似与选择
- IV. G03与GaussView
- V. 模型化学的应用

I. 模型化学简介



气态分子：0K气体状态；溶剂效应：连续可极化模型
液体和固体：大晶胞的周期结构

模型化学的两种基本方法



计算方法

- ❖ 分子力学: **MM**
- ❖ 半经验方法: **MNDO、CNDO ...**
- ❖ 从头计算方法(*ab initio* methods): **HF、post-SCF (MP2、CI、CCSD、CASSCF...)**
- ❖ 密度泛函理论: **DFT**
- ❖ 量子力学与分子力学结合: **QM/MM; ...**

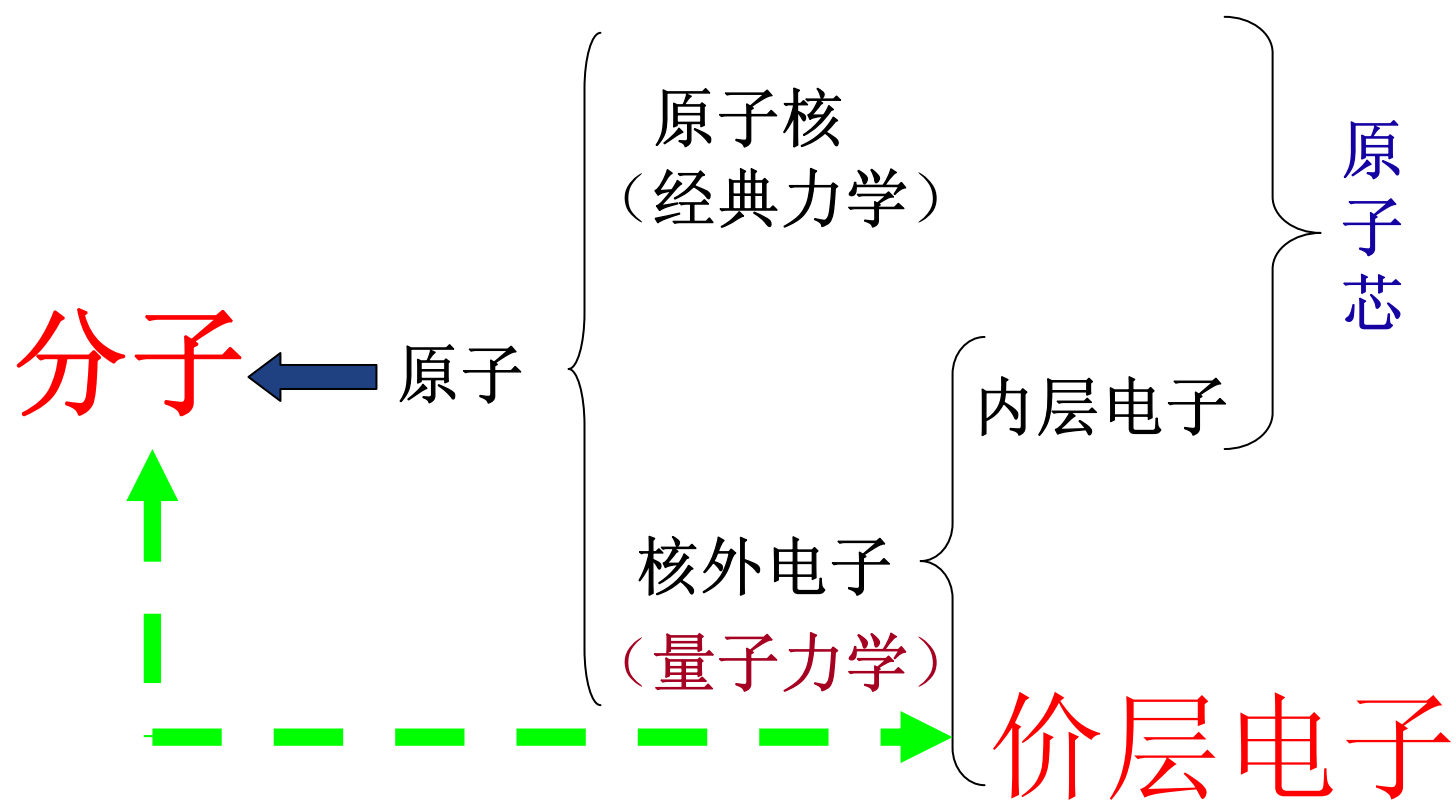
分子模拟方法的适用范围

	最大原子数	可计算量
分子力学	2000 ~ 100万	粗略的几何结构
半经验	500 ~ 2000	几何结构(有机分子)
HF(DFT)	50 ~ 500	能量(含过渡金属)
MP2	20 ~ 50	能量(弱, 氢键)
CCSD(T)	10 ~ 20	精确能量(弱作用)
CASPT2	< 10	磁性(多个多重度)

量子力学方法

- ❖ 量子化学是关于分子中电子性质的理论
- ❖ 只有它才能研究化学键的生成和断裂
- ❖ 量子化学的发展主线
 - 价键理论 (**Pauling, 1954**)
 - 分子轨道理论 (**Mulliken, 1966**)
 - 前线轨道理论,**HOMO+LUMO(Fukui, 1981)**
 - Woodward-Hoffman**规则(**Hoffmann, 1981**)
 - 实用阶段(**Pople, 1998, Gaussian**程序)
 - (**Kohn, 1998, 密度泛函理论**)

化学研究的对象及其理论描述



分子的Schrödinger方程

整体 $H\Psi_{(\text{核}, \text{电子})} = E \cdot \Psi_{(\text{核}, \text{电子})}$



Born-Oppenheimer近似

质子的质量是电子的1836倍

只剩下电子 $H\Psi_{\text{电子}} = E \cdot \Psi_{\text{电子}}$



$$E_{\text{总}} = E_{\text{核核排斥}} + E_{\text{电子}}$$

(库仑定律)

分子的Hamilton量

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum_i^{\text{electrons}} \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-\hbar^2 \nabla_A^2}{2m_A} + \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrons}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \\
 &= \sum_i^{\text{electrons}} \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-\nabla_A^2}{2m_A} + \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}
 \end{aligned}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1, m_e = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 1 \text{ bohr} = a_0 = 0.5292 \text{ \AA} \\ 1 \text{ Hartree} = E_h = 27.2 \text{ eV} = 627.5 \text{ kcal/mol} = 2625.5 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$

- ❖ 电子动能、原子核的动能、电子与核的静电作用
电子间的静电作用、原子核间的静电作用

Contents

- I. 模型化学简介
- II. 选择合适的计算方法
- III. 基组的近似与选择
- IV. G03与GaussView
- V. 模型化学的应用

II. 选择合适的计算方法

- ❖ 准确的分子波函数无法得到
- ❖ 只能采取近似的方法，得到分子的近似的波函数
- ❖ 各种近似在理论计算方法中的体现
- ❖ 近似波函数的合理性判定

理论研究中的近似概念

- ❖ 绝大部分理论都是近似的。
- ❖ 近似的目的是**抓住主要因素，发现规律，解决问题。**
- ❖ 近似必须是可以被不断修正的。
- ❖ 化学和生物学理论需要近似研究方法

理论近似范例1—指数函数的幂级数展开

$$\begin{aligned} e^x &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \\ &= 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \\ &= f(x^0) + f(x^1) + f(x^2) + \dots \end{aligned}$$

理论近似范例2—理想气体方程

理想气体方程(零级近似)：

$$PV=nRT$$



van der Waals方程（一级近似）：

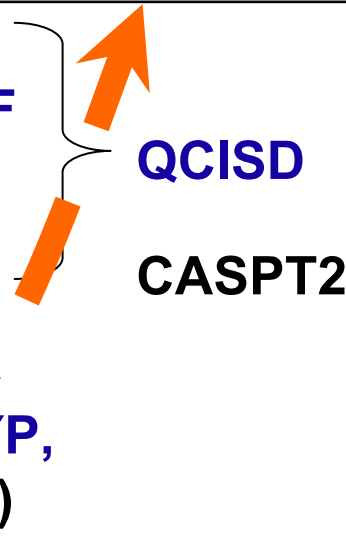
$$(P+an^2/V^2)(V-nb)=nRT$$

气体液化的理论基础！

量子化学中的主要近似

- ❖ 单**Slater**行列式近似
- ❖ 自洽场近似
- ❖ **MO-LCAO**（分子轨道—原子轨道的线性组合）

1. 各级近似表示汇总

	零级	一级	组合高级
1. 波函数	单 Slater 行列式 (稳定分子)	多行列式 CI, CASSCF	 QCISD CASPT2
2. Hamilton量	Hatree-Fock (RHF, UHF)	MP2, MP4, CCSD, ...	
3. DFT	局域密度近似 (LDA)	GGA (B3LYP, BLYP, PBE)	
4. 基组 (MO-LCAO)	STO-3G	6-31G系列	Aug-cc-pVnZ

2. Hamilton量的近似

❖ Hartree-Fock近似

$$F_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

F_i 为Fock算符

χ_i 为分子轨道

ε_i 为轨道能级

- A. **Schrodinger**方程是多体作用的方程，其**Hamilton**算符 **H** 是多体相互作用的算符。
- B. **Hartree-Fock**算符 **F** 是单电子算符。核与其它电子对它的作用都用一个等效势能来代替。
- C. 单电子的**Schrodinger**方程是可以计算的。
- D. 要使整个多电子体系在单电子“各自为政”情况下合理共存，必须使用**自洽场 (SCF)**方法。

H-F方程的物理意义

所有填充电子的 χ_i 形成的**Slater**行列式为体系的波函数

ε_i 为各个分子轨道能量 \approx 轨道电离能的负值

$\varepsilon_{\text{HOMO}} \approx$ 第一电离能的负值

❖ 零级总能量 $E^{(0)} = 2 \sum^{\text{OCC}} \varepsilon_i$

❖ HF总能量 = $E^{(0)} + E^{(1)}$ (交换能)

电子相关能

- ❖ 在**Hartree-Fock**近似下, 每个电子处在由所有其它电子构成的场之中
- ❖ 但是, 在某个瞬间, 两个电子不能出现在同一地点
- ❖ 电子之间必然两两之间互相避免, 即它们的运动是相关的
- ❖ 给定基组的情况下, 相关能就是精确能量与**Hartree-Fock**能量之差
- ❖ 每个电子对的相关能大概是 **20 kcal/mol**

相关能的定义

- ❖ 由于**HF**方法主要未考虑**Columb**相关, 忽略了电子之间的排斥作用(排斥使得能量升高), 因此, 相关能是负值, 将导致体系计算能量更加负
- ❖ **Lowdin**的定义: 指定的一个**Hamilton**量的某个本征态的电子相关能, 是指该**Hamilton**量在该态的精确本征值与它的限制的**Hartree-Fock**极限期望值之差。

相关能的重要性

化学键能量是整体与部分的能量差，难以准确计算。

小数数值 = 大数值 - 大数值

MP2/6-31G(d,p)

水分子	HF能量	相关能	氢键
总能量	-76.05669	-0.24211	
原子能量	-75.81182	-0.12912	
键能	0.2448	0.1130	~0.01
百分比	0.3%		10⁻⁴

CI: 组态相互作用

- ❖ **HF**方法把电子按从低到高填充, 是合理的, 但是, 有一定的人为性
- ❖ 从统计力学的角度来看, 任何填充方式都是可能的, 只不过其在真实体系中的几率不同, **HF**的填充方式是几率最大的一种
- ❖ 因为把电子都限制在了**HF**的占据轨道上, 所以使得不同自旋的电子过分接近, 导致排斥能升高
- ❖ 为了改进这种硬性限制, 允许电子在所有可能的轨道上自由填充, 再确定出每种填充方式的几率。

CI: 组态相互作用

- ❖ 用变分原理来确定**CI**系数

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{ia} t_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots$$

minimize $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau$ with respect to t

- ❖ **CIS** – 包括所有单激发态
 - 用于激发态计算, 不是用于基态相关能
- ❖ **CISD** – 包括所有单激发和双激发态
 - 对计算基态的相关能非常有用
 - O^2V^2 个行列式 (O = 占据轨道的数目, V =未占据轨道的数目)
- ❖ **CISDT** – 单重, 双重和三重激发态
 - 仅限于小分子, 大概 O^3V^3 个行列式
- ❖ 完全 **CI** – 所有可能的激发态
 - $((O+V)!/O!V!)^2$ 个行列式
 - 在基组给定的情况下, 得到精确的相关能
 - 大概限于**14**个轨道上分布**14**个电子

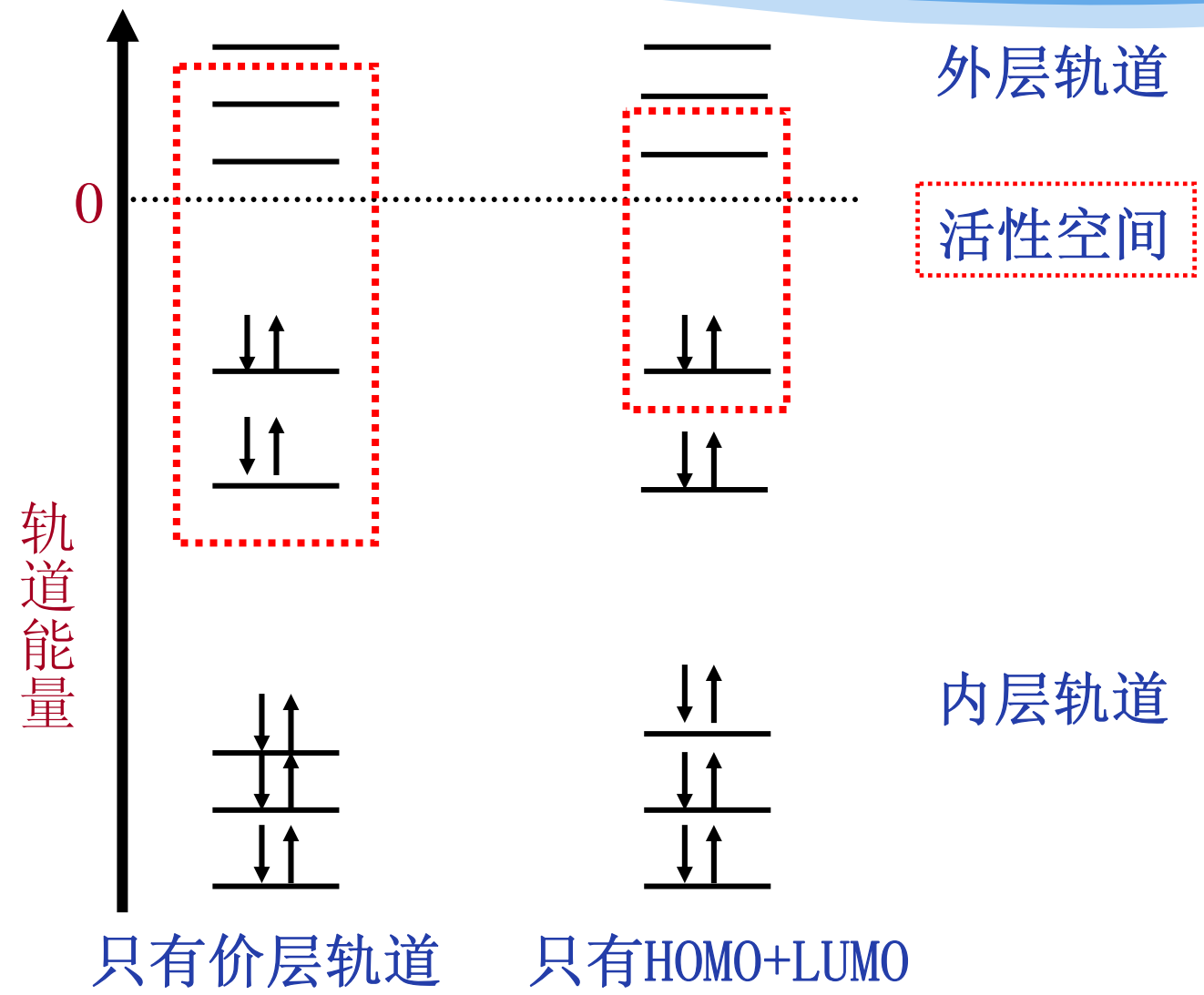
多组态自洽场方法(MCSCF)

- ❖ **CI**中采用的轨道是自洽场的分子轨道, (占据轨道以及未占据的轨道), 只对 \mathbf{c}_0 , \mathbf{c}_1 等进行了变分, 并没有保证使用的分子轨道是最优的
- ❖ 多组态自洽场方法, 不仅对 \mathbf{c}_0 , \mathbf{c}_1 等进行变分, 还对分子轨道内部的基组系数 \mathbf{c}_{11} , \mathbf{c}_{12} 等进行变分, 这样就能保证分子轨道最优的情况下, 求最优的行列式系数
- ❖ 当然, 它的计算量要比**CI**还要大!

组态相互作用方法的简化

- ❖ **CI**方法的简化就是降低行列式的个数 $(2K!)/[N!(2K-N)!]$, 即减小**K**和**N**
- ❖ 只允许低等级激发, 一级激发(**CIS**, $N(2K-N)$ 项), 二级激发(**CID**, $N(N-1)(2K-N)(2K-N-1)/[2!2!]$ 项); 一级+二级激发(**CISD**)
- ❖ 完全活性空间自洽场方法(**CASSCF**):
把所有自洽场分子轨道分为内层(永远双占据), 外层(永远不占据)和活性轨道, 只对活性轨道进行**MCSCF**计算, 这样, 同时减小了**K**和**N**。

CASSCF



MPn: 微扰理论

- ❖ 来源：单粒子算符 F_i 不能完全代替多粒子算符 H
- ❖ $H = H(0) + H' = H(0) + (H - \sum F_i)$
- ❖ H' 作为微扰，把相关能逐步考虑进来
- ❖ **HF** 已经是 **MP** 方法的一级能量了，因此从二级开始考虑 (**MP2**、**MP3**、**MP4** 等)

Møller-Plesset 微扰理论

- ❖ 选择 H_0 , 其本征函数就是分子轨道波函数

$$\hat{H}_0 = \sum \hat{F}_i$$

- ❖ 按照 **Hartree-Fock** 行列式, 单激发, 双激发和多重激发行列式的方式展开微扰波函数

$$\Psi_1 = \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots$$

- ❖ 对能量的微扰校正为

$$E_{HF} = E_0 + E_1 = \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_0 d\tau$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_2 = E_{HF} + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_1 d\tau = E_{HF} - \sum_{i>j, a>b} \frac{[\int \Psi_0 \hat{V} \Psi_{ij}^{ab} d\tau]^2}{\epsilon_a + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

MPn方法的说明

- ❖ **MPn**可以有**MP2, MP3, MP4**等各级修正, 主要应用的是**MP2, MP4**, 而**MP3**给出的修正往往很差
- ❖ **MP2**是从头算法中最常使用的包含相关能的方法, 常见的组合如**MP2/6-31G***, 但是当体系中基函数超过**500**之后速度比较慢
- ❖ **MPn**方法在某些情况下有可能给出比体系实际能量更低的值, 因为它不像变分法那样保证其高于体系的真实能量

CC: 耦合簇方法

- ❖ 耦合簇理论的特点是将高激发组态的展开系数和低激发组态的展开系数耦合，然后通过迭代求解一组非线性方程组来得到组态波函数的展开系数以及总能量。常用方法有：

CCSD, CCSD(T)

- ❖ **CC**的精度要较**MP n** 系列略高，但是计算量也更大一些，每次迭代的计算成本类似于 **MP4SDQ**
 - **CCSD** – 单和双激发态校正，直到无穷大阶次
 - **CCSD(T)** – 把三重激发用微扰的方式加上
 - **QCISD** – 组态相互作用，且添加足够的二次项以使得其大小一致 (等价于**CCSD**的截断形式)

大小一致性(size consistency)

- ❖ 在电子结构理论方面，大小一致性是衡量一种理论方法优劣的一个重要标准。
- ❖ 如果一个体系是由若干个没有相互作用的子体系组成，则体系的能量应该等于各个子体系能量的加和。
- ❖ 简单地说，如果某种理论方法对无相互作用体系计算出来的能量不符合上述性质，则说明该方法不具有大小一致性。由此导致的误差称为大小一致性误差(**size consistency error**)，并且这种误差对于不是无相互作用的体系也是存在的，体系越大误差也越大。

post-HF方法比较

❖ CI是最直接的方法

- 完全的组态相互作用方法(**FCI**)是大小一致的，但是组态波函数的个数极多，往往无法使用
- 选择部分组态进行截断，但会导致大小一致性问题，需加以校正；
- 多组态相互作用(**MRCI**)适合用于描述分子键的断裂以及激发态

❖ MPn是最常用的方法

- 描述闭壳层体系非常优秀，并具有大小一致性；
- 但是，**MPn**方法本身从未考虑单电子，因此无法研究开壳层体系、分子键的解离和激发态；

❖ 耦合簇方法(**CC**)是最有效的计算相关能的方法

- **CC**的计算结果总是大小一致的，这是它比**CI**优秀的地方；
- 单参考**CC**和**MPn**一样，在描述化学键的断裂以及化学反应时有着不可克服的困难，只能期待多参考态耦合理论(**MRCC**)；

3. 密度泛函理论(DFT)的近似

- ❖ 从头算理论从**Schrodinger**方程的波函数出发, 对原子和分子体系进行了近似描写
- ❖ 但是, 波函数并不是可观测量, 只有电子密度是可观测的, 用电子密度来描写体系当然是可能的
- ❖ 随着电子数目的增加, 波函数增大, **HF**以及**MPn**, **CCSD(T)**, **CI**等的计算量也急剧增加, 但是电子密度 $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 并不增加, 仅仅是空间范围有所扩大

密度泛函理论

- ❖ 基本原理：体系的基态能量由密度唯一确定。
- ❖ 基本方程：**Kohn-Sham**方程
- ❖ $E[\rho(r)] = E_{\text{动能}}[\rho(r)] + E_{\text{静电}}[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)]$
- ❖ 动能项和静电项都与**HF**方法一样，不同之处在于交换相关项 $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$

电子密度与波函数的关系

- ❖ 电子密度可以用波函数来描述：

$$\begin{aligned}\rho(x, y, z) &= \Psi^*(x, y, z)\Psi(x, y, z) \\ &= \sum_{i=1}^n n_i |\psi_i|^2\end{aligned}$$

- ❖ 电子密度是三维的，波函数是**3n**维的，因此对多电子体系，用电子密度比波函数要简便
- ❖ 电子密度必然失去了波函数的一些信息

电子能量的组成

❖ 总电子能量可以划分为

$$E = E_T + E_{NE} + E_J + E_X + E_C$$

E_T = 电子动能

E_{NE} = 电子与核的库仑吸引能

E_J = 电子之间的库仑排斥能

E_X = 交换能, 对电子自排斥能的校正

E_C = 不同自旋的电子运动的相关能

❖ E_T , E_{NE} , & E_J 包含了 E 的大部分

❖ $E_X > E_C$

交换相关泛函 E_{xc}

- ❖ 交换相关泛函 E_{xc} 是 **DFT** 理论中主要问题
- ❖ 在 **KS** 方程中出现的是交换相关势场 v_{xc} ，它是交换相关能泛函的微商

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

- ❖ 只要知道交换相关能泛函 E_{xc} ，就知道交换相关势场泛函 v_{xc} ，它们都是密度的函数；在分子中，电子密度在空间中各个点不同，它们的值在空间各个点也不同
- ❖ 交换相关能有相当明确的物理意义和图像，因此比较好进行近似估计

交换相关泛函的意义

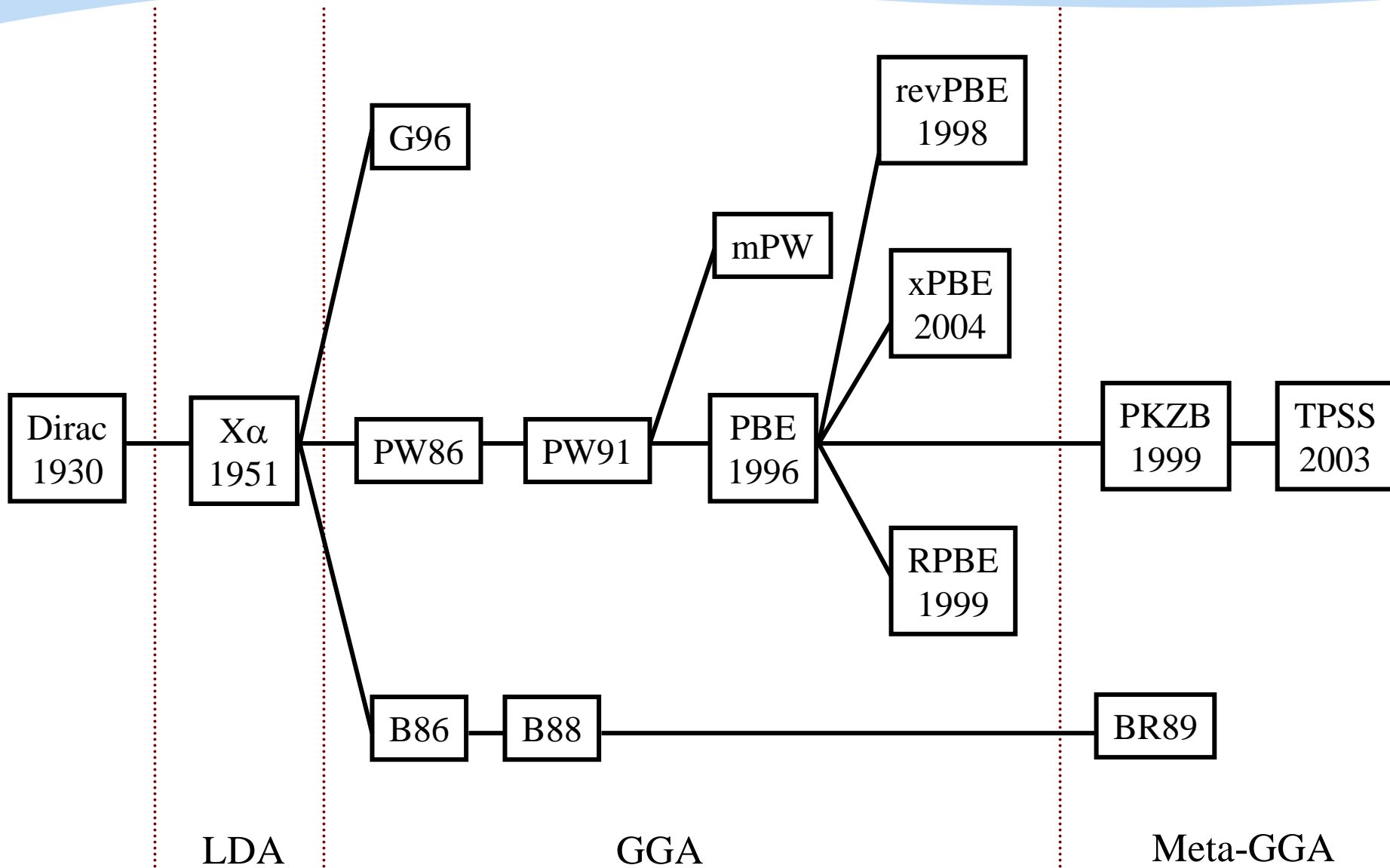
1. E_{xc} 包括了动能相关能 $\Delta\langle T \rangle$ 和势能相关能和交换能 $\Delta\langle V_{ee} \rangle$,
2. 每一项都是负值, 导致体系能量更低
3. 每一项的准确函数都是未知的, 只能用近似方法来逼近
4. 其中的交换能是大的(HF的一级近似), 相关能是小的(HF的二级及以上近似), $E_x \gg E_c!$
5. 这里的交换相关能与HF方法中的不完全一样

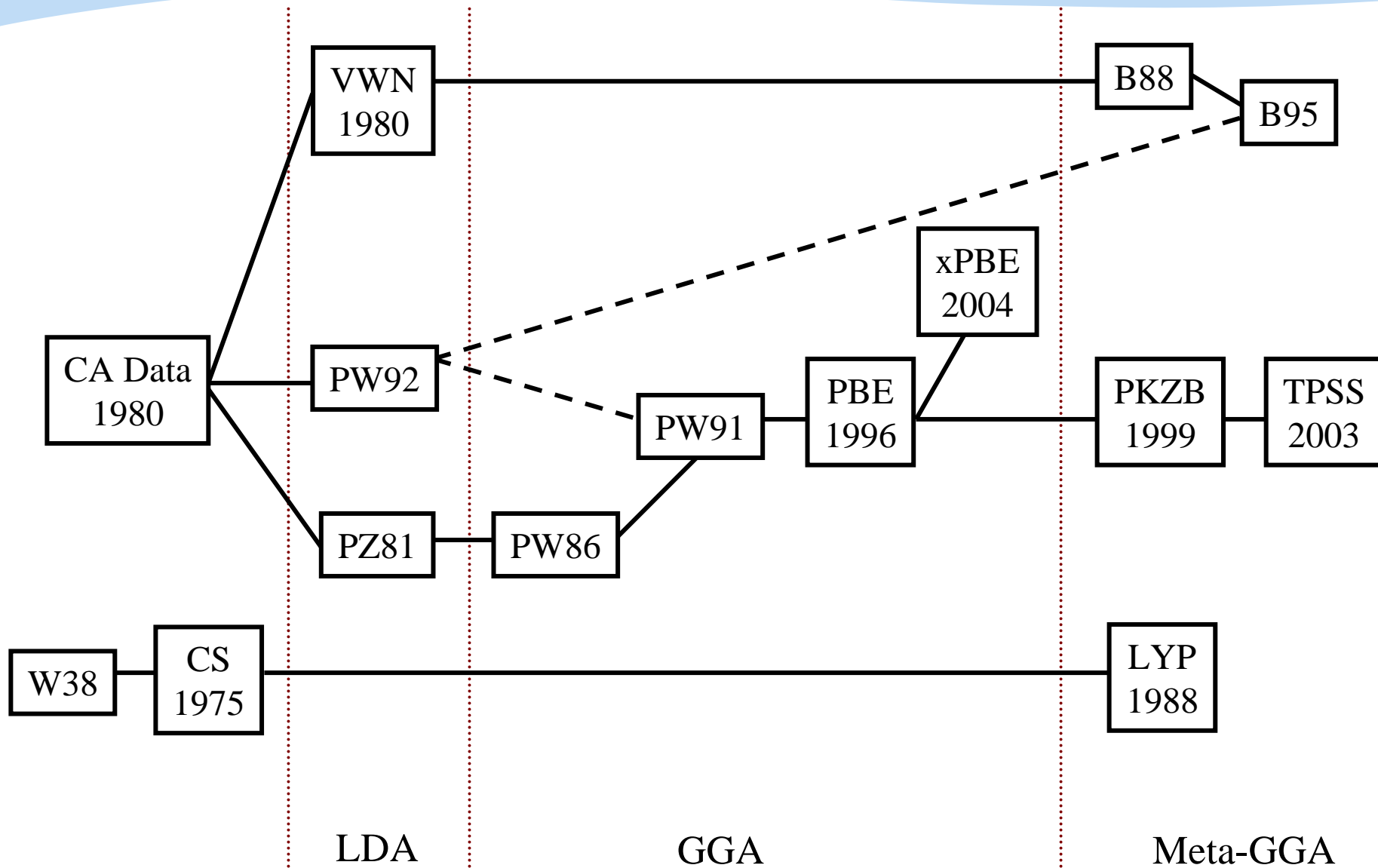
E_{xc} 项的计算

- ❖ 交换-相关泛函必须用数值方法来积分
 - 没有用公式积分那样强大
- ❖ 能量和梯度花费的时间是**Hartree-Fock**方法的**1-3**倍
- ❖ 频率计算是**HF**的**2-4**倍
- ❖ 有些计算成本可以弥补回来, 因为对于密度泛函进行库仑相互作用计算时, 可以采用密度拟合方法作近似计算

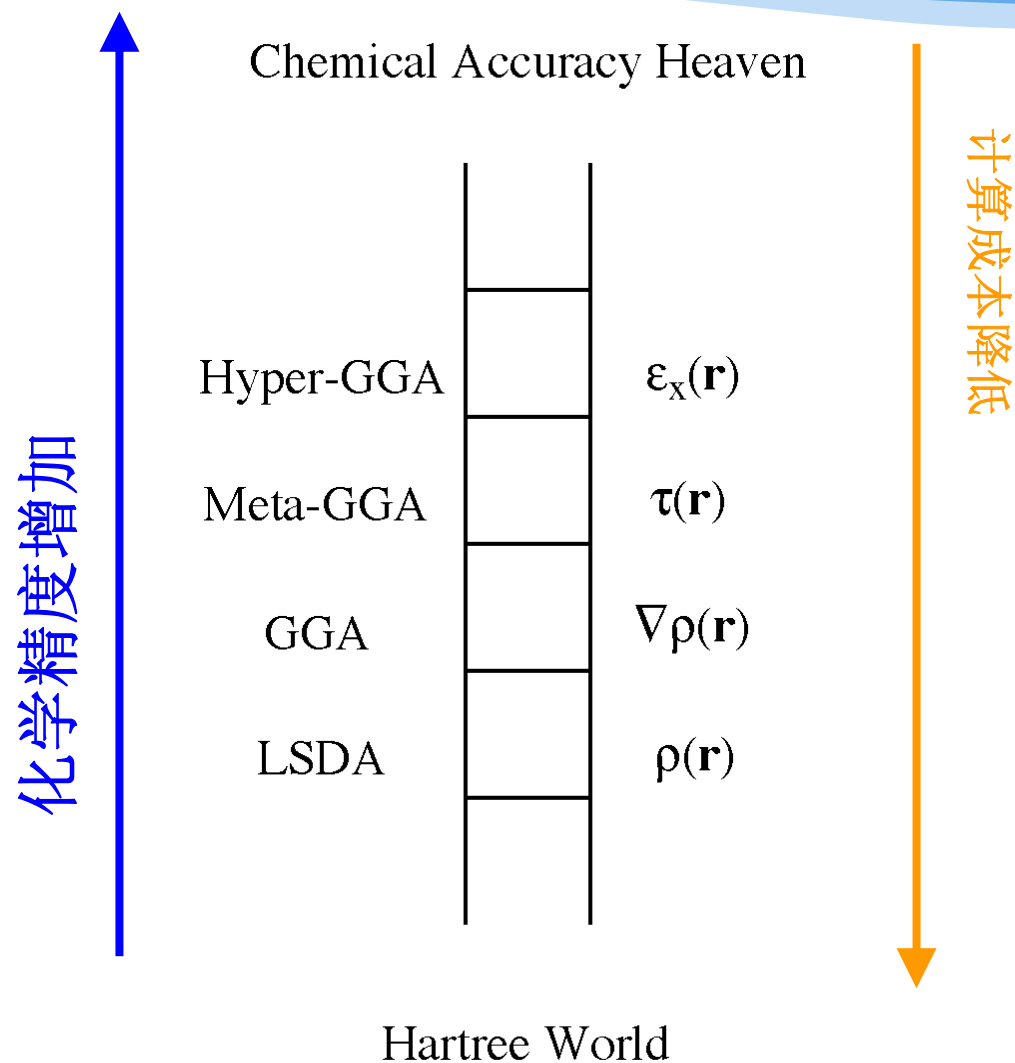
密度泛函的类型

- ❖ 局域密度近似(LDA): $E_{xc}[\rho(r)]$
- ❖ 梯度校正(GGA): $E_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)]$, 梯度校正并未增加很多计算量, 因此一般都使用到**GGA**
- ❖ **Meta-GGA**: 包含动能密度, $\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2$
- ❖ 杂化泛函(Hybrid): 把Hartree-Fock交换能与近似的相关能泛函按照一定比例混合起来
- ❖ 所有泛函都包含几个经验参数, 由小分子拟合得到。
- ❖ 从计算结果与实验结果的对比上确定对体系合适的交换相关泛函, 如几何结构

交换泛函, E_x 

相关泛函, E_c 

泛函的精确性与计算成本



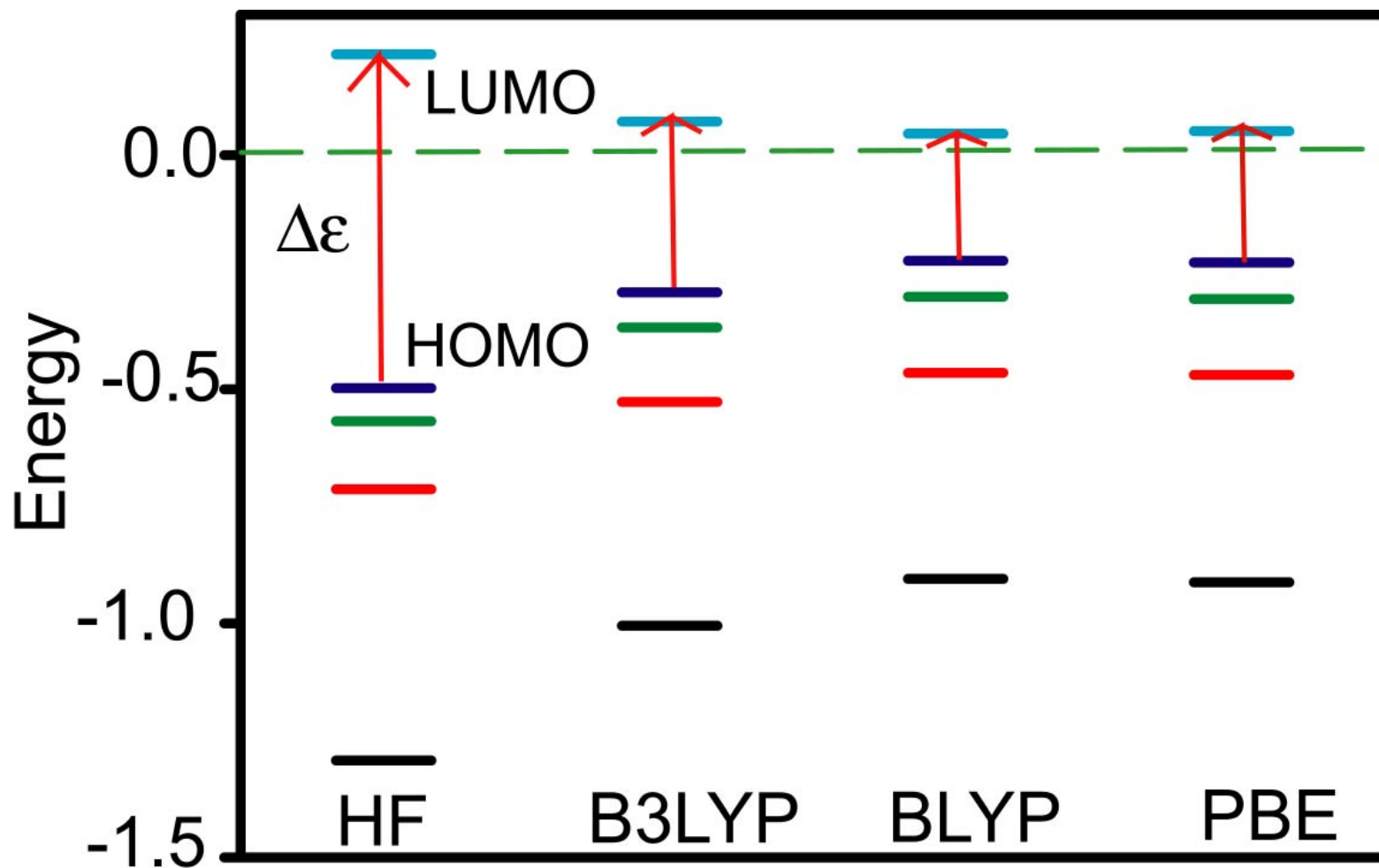
DFT 的性能

- ❖ 要得到精确的能量, 需要一些精确的交换泛函, 虽然系统改进的泛函(比如**TPSS**)已经胜过杂化泛函了
- ❖ 在能量方面, **GGA** 泛函已经对**LDA**做出了很大的改进; 从**GGA**到**meta-GGA**的改进没有从**LDA**到**GGA**的幅度大
- ❖ 开壳层**DFT**计算出现自旋污染的情况不多
- ❖ 多组态问题和范德华弱相互作用还很难用**DFT**研究

DFT与从头算比较

- ❖ **精度： DFT ~ HF+MP2 (大多数情况下)**
- ❖ **可靠性：**
 - **DFT:** 需要把结果与实验值（如几何结构）对照，先验证泛函的合理性和适用性，再进行进一步预测其它性质
 - **HF+MP2:** 大多数情况下结果都可靠，甚至可以重现实验值
- ❖ **计算量： DFT << HF+MP2**
- ❖ **弱相互作用： 主要还是用从头算； DFT仅仅考虑了局部的电子密度，而且其能量结果波动比较大。**

DFT与HF的能级比较: H₂O, 6-31G(d,p)



Contents

- I. 模型化学简介
- II. 选择合适的计算方法
- III. 基组的近似与选择
- IV. G03与GaussView
- V. 模型化学的应用

III. 基组的近似与选取

- ❖ **MO-LCAO**使得**HF**方程变成代数方程
- ❖ 恰当地说，它是一种数学技巧与化学认识的综合。
- ❖ 在数学方面，用自洽场方法(类似于最小二乘法)去拟合出分子轨道各个原子轨道的系数(类似于直线的斜率和截距)。
- ❖ 原则上，所用的函数可以是任一组完备函数集合。但这种完备集合是**无穷大**的。

LCAO 近似

- ❖ **Hartree-Fock**轨道的数值解法只能对原子和双原子分子使用
- ❖ 双原子分子的轨道类似与原子轨道的线性组合
- ❖ 比如, **H₂**中的**Sigma**键

$$\sigma \approx 1s_A + 1s_B$$

- ❖ 对多原子分子, 其轨道必须用原子轨道的线性组合 (**LCAO**)来近似表示

$$\phi = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu}$$

基函数

$$\phi = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu}$$

- ❖ χ 称为基函数
- ❖ 其中心通常选在原子上
- ❖ 当然,也可以使用比原子轨道更具有有一般性,更灵活的基函数
- ❖ 当基函数足够多足够好时,得到的分子轨道就能相当准确

基函数的一般形式

径向部分

角度部分

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$Y_{00} = s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$Y_{20} = d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$$

基组(basis set)

- ❖ 基组就是给一些原子确定出的一组指数和收缩系数
- ❖ 常用的基组类型
 - **STO**和多**zeta**基函数
 - **GTO**基函数
 - 最小基组
 - 劈裂基组极化函数
 - 弥散函数
 - 相关一致性基组**CC-PVXZ**
 - 赝势基组**ECP**

A. 近似基组

- ❖ 从近似的角度看，一对一(内层轨道)

STO-3g

- ❖ 外层轨道，由于其在成键前后变化很大，必须采用多个函数来进行拟合。

6-31G

- ❖ 在技术上，为了计算不同原子中心之间的原子轨道积分，**STO**被表示为几个**GTO**的线性组合，**STO-3g**等。这完全是数学技巧。

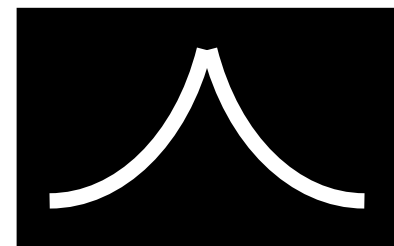
Gaussian03的近似基组

- ❖ **3-21G**
- ❖ **6-21G**
- ❖ **4-31G**
- ❖ **6-31G**
- ❖ **6-311G**
- ❖ **D95** (全电子双**zeta**基组)
- ❖ **D95V** (价电子双**zeta**基组)

基函数的概念

❖ STO

$$STO = \frac{\zeta^3}{\pi^{0.5}} e^{(-\zeta r)}$$



❖ 双zeta、三zeta和四zeta

$$\Phi_{2s}(r) = \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)}_{\text{Slater Orbital 1}} + \underbrace{d}_{\text{Constant}} \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)}_{\text{Slater Orbital 2}}$$

❖ GTO

$$GTO = \frac{2\chi}{\pi^{0.75}} e^{(-\chi r^2)}$$



GTO拟合STO

以GTO拟合STO

$$STO = \sum_{i=1}^n d_i GTO_i$$

原子轨道分层

1s 2s2p 3s3p

内层 价层

内层和价层都采用单**zeta**拟合方式，则为最小基组**STO-NG**

内层采用单**zeta**，价层采用多**zeta**，则为劈裂基组，如：
3-21G，**6-31G**，**6-311G**等

以“3-21G”为例

$$\phi_{1s}(r) = \phi_{1s}^{STO}(r, \zeta) \quad \leftarrow 3 \text{ GTOs}$$

The number of gaussian functions summed to describe the inner shell orbital

The number of gaussian functions summed in the second STO

3-21G

The number of gaussian functions that comprise the first STO of the double zeta

$$\phi_{2s}(r) = \phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1) + d_2 \phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)$$

2 GTOs

1 GTO

B. 基组的高级近似

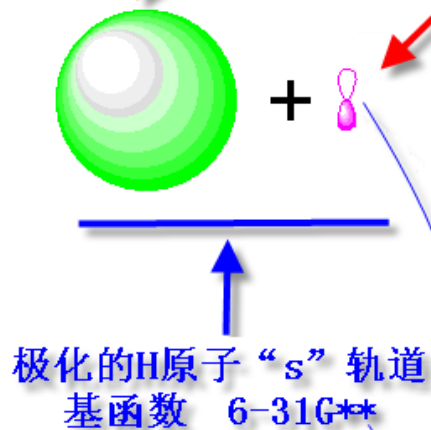
- ❖ 极化函数: 考虑到原子在分子中的各向异性, 添加各向异性高的极化轨道, **d**或**f**轨道, 比如**6-31G(d, p)**等。
- ❖ 弥散函数: 考虑到分子中原子之间的远程相互作用, 添加弥散函数。其指数中 ζ 很小(~ 0.1), 因此 $r = n/\zeta$ 就很大($> 5\text{\AA}$), 扩展的范围很大, 比如**6-31++G**。

极化函数

- ❖ 形成分子过程中,原子相互接近,他们的电荷分布产生极化效应,原子轨道变形,原来单一的“s”带有了部分的“p”轨道成分, “p”轨道带有了部分“d”轨道成分

初始H原子“s”轨道
基函数 6-31G*

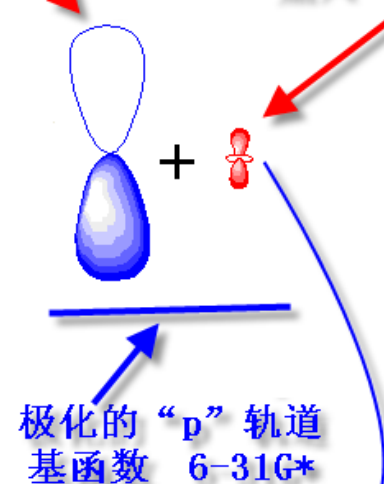
加入的“p”轨道成分



“s”轨道加入“p”成分

初始的“p”轨道
基函数 6-31G

加入“d”轨道成分



“p”轨道加入“d”成分

极化函数

- ❖ 角动量更大的函数添加到基组中时, 轨道在角度方向就有了更大的可变性
 - 比如对氢原子加上

函数, 对C原子加上d函数
 - 如果不加极化函数, 即使使用大基组, **Hartree-Fock**计算得到的NH₃的结构是平面型的
 - 没有极化函数时, 环丙烷的张力太大
- ❖ **6-31G(d)** (也写作 **6-31G***) —— 对非氢原子添加d函数
- ❖ **6-31G(d,p)** (也写作**6-31G****) —— 对氢原子添加p函数且对非氢原子添加d函数
- ❖ **DZP** —— 带极化函数的DZ

常用的极化函数举例

G(d,p) =** 重原子加**d**极化函数

H原子加**p**极化函数

G(2df,p) 重原子加**2**组**d**极化函数,**1**组**f**极化函数

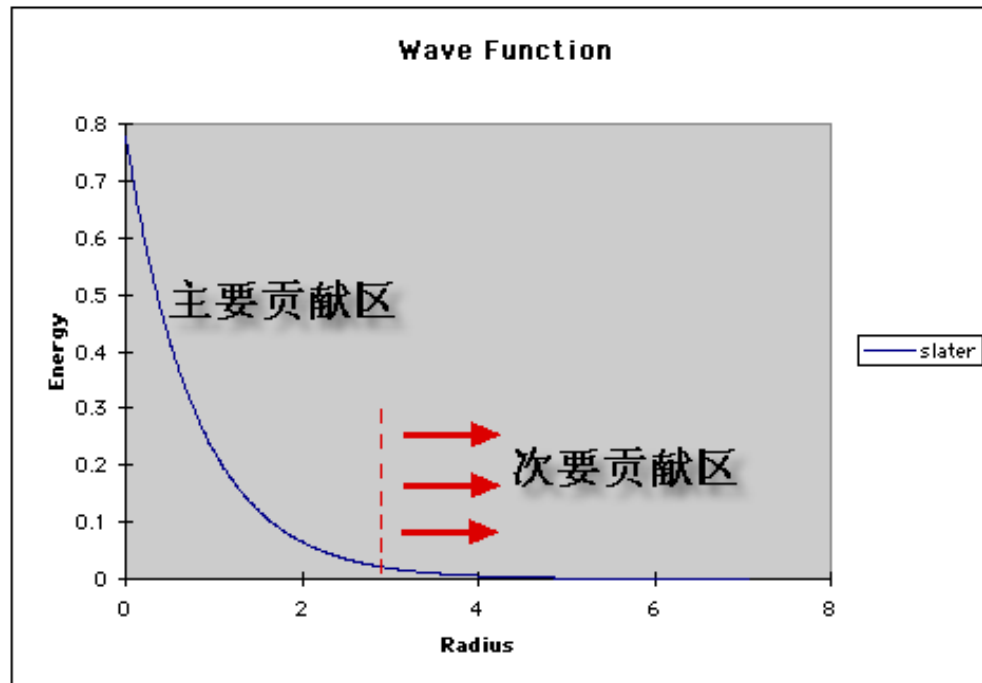
H原子加**p**极化函数

G(3df,2p) 重原子加**3**组**d**, **1**组**f**极化函数

H原子加**2**组**p**极化函数

注意：一些基组自身包含极化函数，如**CC-PVDZ**等

弥散函数



电子离核距离与其对体系能量贡献的关系

当体系对电子束缚较弱时，拖尾的区域变得比较重要，需加弥散函数补充

弥散函数

- ❖ 把指数很小的函数添加到基组中
- ❖ 需要的情形: 阴离子, 电负性高的原子 **F**, **Cl**, 计算电子亲和能和气相酸度, 弱作用(氢键, 范德华作用)
- ❖ **6-31+G** —— 对非氢原子添加弥散 **s** 和 **p** 函数
- ❖ **6-31++G** —— 对氢原子添加弥散 **s** 函数且对非氢原子添加弥散 **s** 和 **p** 函数

弥散函数的表示

+ 重原子**p**轨道加弥散函数

++ 重原子**p**轨道加弥散函数

H原子**s**轨道加弥散函数

AUG-cc-pvdz 每种使用的函数类型都

添加一个弥散函数

C. 相关一致性基组

- ❖ 一系列逐渐增大的基组,考虑了电子相关效应
- ❖ 其径向和角度两方面的近似是相互一致的,
- ❖ 可用它外推到基组极限
- ❖ **cc-pVDZ** —— **DZ** 且对非氢原子添加**d**函数, 对氢原子添加**p**函数
- ❖ **cc-pVTZ** —— 价层三重分裂函数, 且对非氢原子添加**2**个**d**函数和**1**个**f**函数, 对氢原子添加**2**个**p**函数和**1**个**d**函数
- ❖ **cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z**
- ❖ 还可以再添加弥散函数 (**aug-cc-pVXZ**)

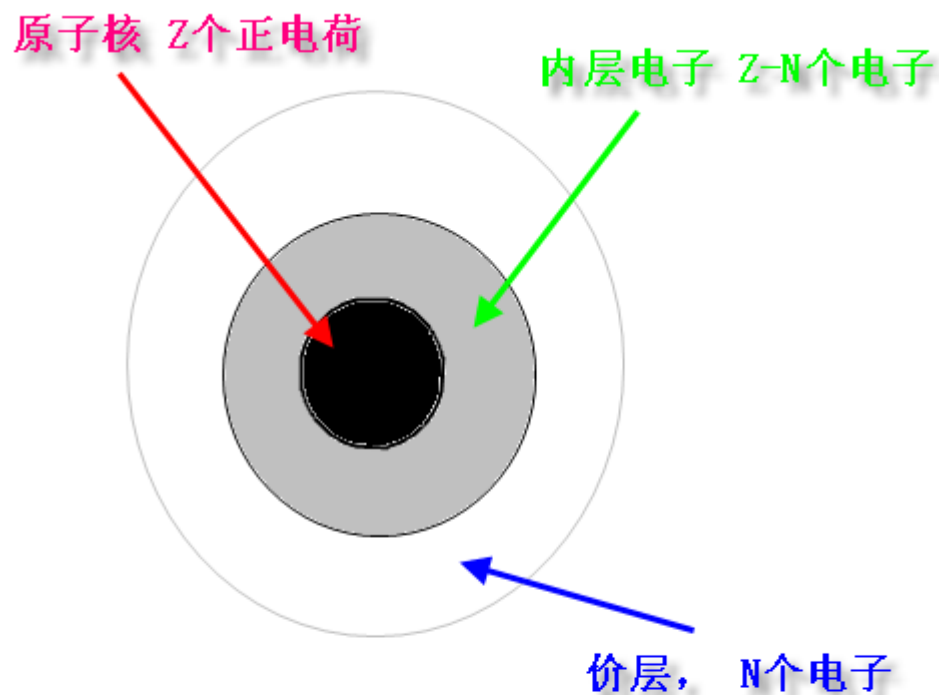
相关一致性基组的应用

- ❖ 为了更精确的近似到相关能,发展了相关型基组
- ❖ 这种基组的计算精度可以逼近完备基组
- ❖ **Aug-cc-pVnZ** [$n = D(2), T(3), Q(4), 5,]$
- ❖ 适用元素: 前三周期
- ❖ 用于小体系或弱作用的精确计算,可与实验值比较。

D. 有效势基组

- ❖ 在化学作用中, 内层轨道没有大的变化
- ❖ 价层轨道同时受到核和内层电子的作用
- ❖ 可以构造一个赝势, 来代替来自核和内层电子对价层电子的静电势
- ❖ 可以用更少的基函数来描写原子(但是却引入了其它近似)
- ❖ 对于重元素, 赝势可以把难以处理的相对论效应给包括进去, 改善了计算结果

有效核势ECP



解价层电子在内层电子和核构成的“有效核”
的势场下的薛定谔方程

有效势基组的应用

- ❖ 对于重元素，内层电子特别多，可以把它用有效势代替以降低计算量，包含进相对论效应等
- ❖ 常用基组：**LanL2DZ (H-Bi)**
- ❖ 对于重元素，其内层电子的相对论效应非常明显，使用有效势基组，可以把相对论效应暗含在有效势中，从而改善计算结果。

G03的ECP基组

Stephens/Basch/Krauss ECP基组

- ❖ CEP-4G
- ❖ CEP-31G
- ❖ CEP-121G

Alamos ECP 基组

- ❖ LANL2DZ (加DZ)
- ❖ LANL2MB (加MBS)

更多ECP基组:

<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>

<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials>

ECP基组输入注意事项

❖ ECP基组包括两个部分

1. 外层轨道基函数
2. 原子核和内层电子的赝势

❖ 先给出外层轨道基函数，然后空一行给赝势

❖ 用**iop(3/8=1)**结合**gfprint**查看输出文件中的过渡原子的赝势部分是否正确，电子数是否只包含外层电子。

廣勢基因组示例

#p HF/GenECP

Sp

0 5

Fe

Fe 0

CEP-4G

Fe 0

CEP-4G

基因组输入

(空行)

ECP输入

E. 基组选用的原则

- ❖ 初步寻找分子结构用小基组, 然后再用大基组进一步计算
- ❖ 一般必须包含极化基组, 这相当于中等基组
- ❖ 氢键、大 π 键或共轭相互作用, 应该包含弥散基组
- ❖ 为了提高速度, 可以对中心及其附近使用精度高的基组, 而外围用精度低的基组以降低计算量

常用的文献表述方式

理论等级/基组

- ❖ **HF/6-31G(d,p)**
- ❖ **MP2/Aug-cc-pVTZ**
- ❖ **B3LYP/6-31G(d,p)**

Contents

- I. 模型化学简介
- II. 选择合适的计算方法
- III. 基组的近似与选择
- IV. G03与GaussView**
- V. 模型化学的应用

IV. G03与GaussView

- ❖ **1. G03输入文件的结构**
 - 系统参数（计算机软、硬件设置）
 - 理论等级及基组
 - 分子信息（电荷,多重度和原子坐标）
 - 附加信息

- ❖ **2. GaussView与G03W图形界面**
 - 构建分子模型
 - 设置计算参数
 - 分析计算结果

1. G03输入文件的结构

% Resource management

Route card

← *blank line*

Title section

← *blank line*

Molecular coordinates

← *blank line*

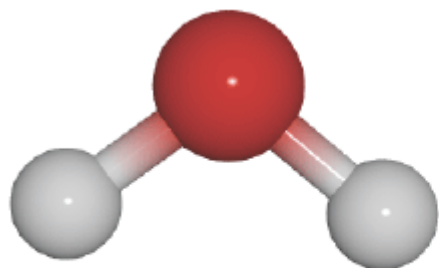
Geometric variables

← *blank line*

Other input options (isotope masses, include files, ...)

← *blank line*

示例：水分子的构型优化



Water Optimization Input File

```
%mem=32mb
```

← **system resources**

```
#p hf/6-31g opt
```

← **computational model
type of calculation**

```
hf/6-31g optimization of water
```

← **title**

```
0 1
```

← **charge & multiplicity**

```
o
```

```
h 1 oh
```

```
h 1 oh 2 ahoh
```

} ← **structure definition
(z-matrix)**

```
oh=0.9
```

```
ahoh=104.0
```

} ← **variable values**

软、硬件参数设置

❖ **%chk=aa.chk**

.chk文件包含了所有计算结果, 是**GaussView**分析结果的主要文件

❖ **%rwf=aa,2000MB,bb,2000MB.....**

.rwf文件是主要读写文件, 随体系增大, **32位**机上单个不能超过**2GB**, 可以分割为**2000MB**文件, 总体不能超过**16GB**。

❖ **%mem=600MB**

PC机上, **WinXP**系统总内存减去**400MB**; **Linux**系统减**200MB**

❖ **%nproc=2**

指定并行计算使用的**cpu**数

G03的计算参数

#[p] method/basis [keyword=(opt1,opt2)] [keyword2=(opt1[,opt2])]

- ❖ **# hf/6-31g***
- ❖ **#p B3LYP/cc-pvdz opt**
- ❖ **#MP2/cc-pvtz maxdisk=12gb**
- ❖ **# HF/6-311g(d,p) freq scf=direct nosymm opt**
- ❖ **#CCSD=(T,maxcyc=200)/6-31G* opt=ts**

任务类型、理论方法及基组

❖ 任务类型

单点能计算(**sp**), 几何优化(**opt**), 频率(**freq**), 反应过渡态(**irc**)

❖ 理论方法

HF, MP2, B3LYP, CCSD(T), CASSCF

❖ 基组

STO-3g, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), LanL2dz, Aug-cc-pVTZ, ...

G03常见的任务类型

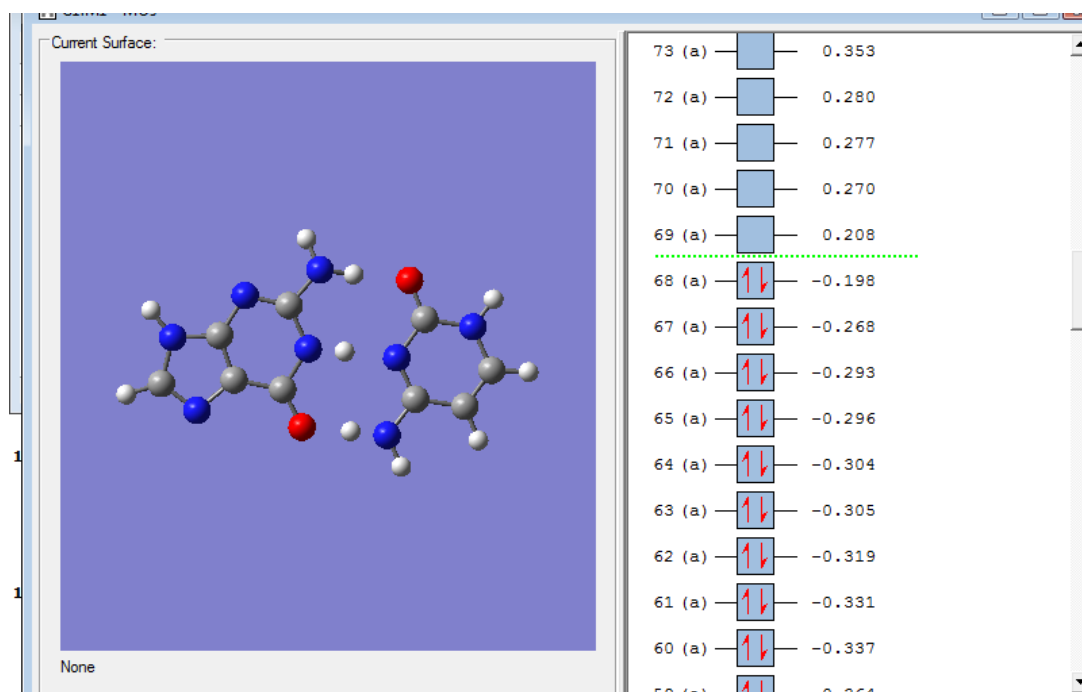
- SP (单点能计算, 默认)
- Opt (几何构型优化.)
- Freq (频率分析, IR.)
- IRC (内反应坐标.)
- Scan (势能面扫描.)

G03常见的理论方法

- HF (Hartree-Fock方法, 默认)
- B3LYP (用B3LYP杂化泛函做DFT计算)
- MP_x (在HF计算结果的基础上做MP_x微扰校正, x=2、3、4、5)
- CCD (双取代耦合簇方法)
- CCSD (单、双取代耦合簇方法)
- CID (双取代组态相互作用)
- CISD (单、双取代组态相互作用)
- AM1 (AM1半经验算法)
- PM3 (PM3半经验算法, 无需设定基组)

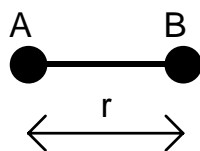
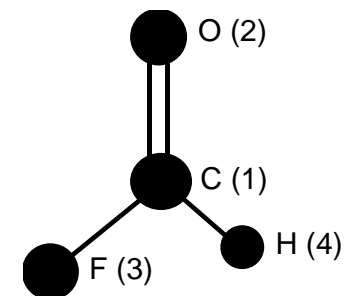
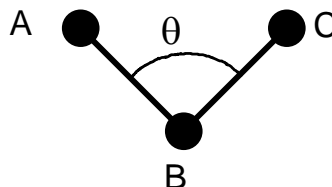
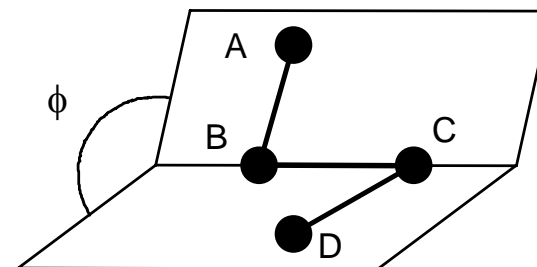
自旋多重度

自旋多重度 = $n + 1$ ，其中 n 是体系中单电子的数目

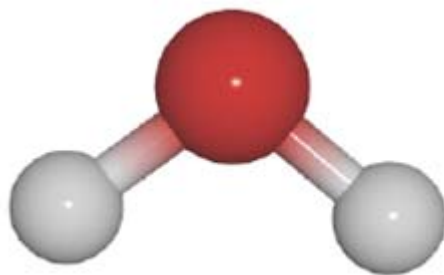


分子结构: Z-矩阵

C

O **1** 1.50F **1** 1.49 **2** 120.0H **1** 1.09 **2** 120.0 **3** 180.0atom distance r bond angle θ dihedral angle ϕ

Unix系统脚本格式



```
%chk=water.chk
%MEM=320MB
%nproc=2
# opt hf/sto-3g
```

Water.gjf

water opt

```
0 1
O  0.00  0.00  0.00
H  0.00  0.00  0.96
H  0.90  0.00 -0.32
```

```
#!/bin/sh
```

```
cd /home/user101/working/g03/water
```

```
JOBNAME=water
```

```
g03 <<END >$JOBNAME.log
```

```
%chk=$JOBNAME.chk
```

```
%MEM=320MB
```

```
%nproc=2
```

```
# opt hf/sto-3g
```

Water.com

water opt

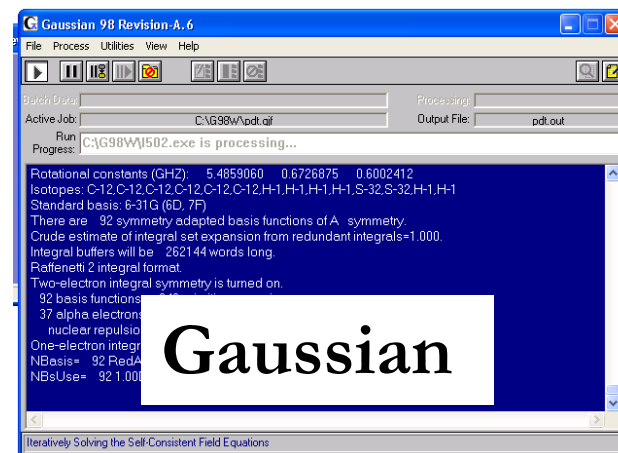
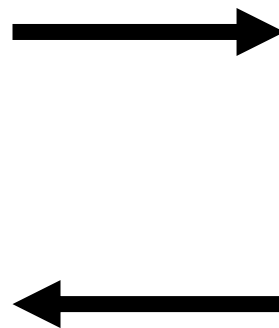
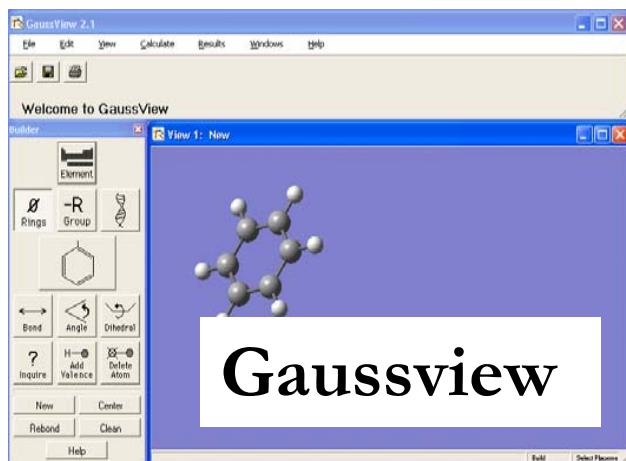
```
0 1
O  0.00  0.00  0.00
H  0.00  0.00  0.96
H  0.90  0.00 -0.32
```

```
END
```

```
mkdir -p $JOBNAME
```

```
mv ${JOBNAME}.* $JOBNAME
```

2. GaussView与G03W图形界面



Electronic Structure Calculations

G03W图形界面

Batch Data: Processing:

Active Job: Output File:

Run Progress:

```

-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
! Name  Definition              Value      Derivative Info.
-----
! R1    R(1,2)                  0.96      estimate D2E/DX2
! R2    R(1,3)                  0.96      estimate D2E/DX2
! A1    A(2,1,3)                109.5     estimate D2E/DX2
-----

Trust Radius=3.00D-01 FncErr=1.00D-07 GrdErr=1.00D-07
Number of steps in this run= 20 maximum allowed number of steps= 100.
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

```

Reorienting Coordinates, Calculating Symmetry, and Checking Variables

G03输入文件区域划分

Existing File Job Edit

File Edit Check-Route Set-Start

D:\G03W\H2O.gjf Additional Steps 0

% Section %chk=H2O.chk 系统参数

Route Section # opt hf/6-31+g(d,p) geom=connectivity 任务类型、理论方法、基组

Title Section Title Card Required 题目(任意)

Charge , Multipl. 0 1 总电荷与多重度

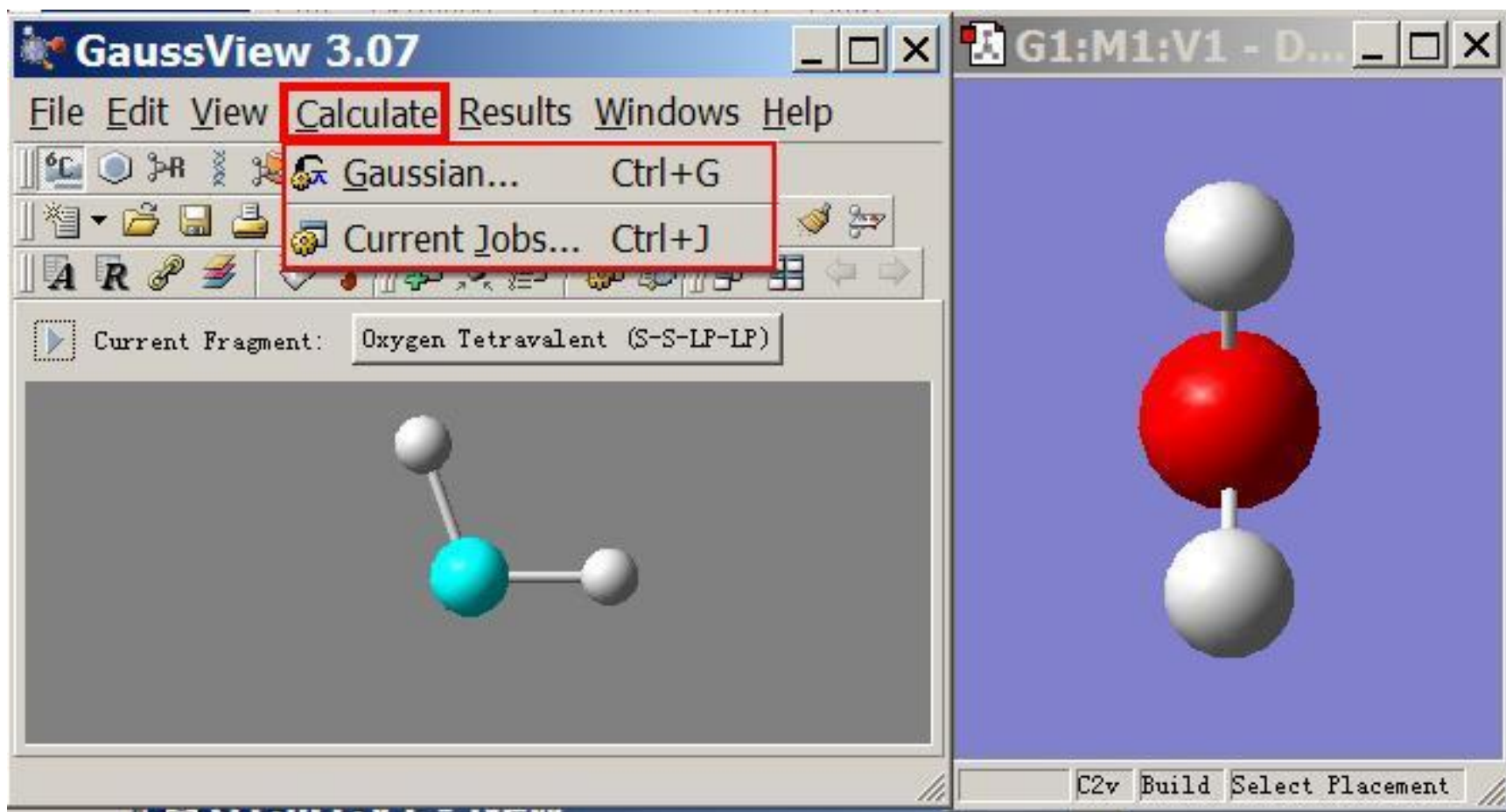
Molecule Specification

O				
H	1	B1		
H	1	B2	2	A1
B1	0.96000000			
B2	0.96000000			

分子坐标

笛卡尔坐标或内坐标

GaussView图形界面



GaussView: 构建分子模型

The image displays the GaussView 3.0 software interface, which is used for building molecular models. The main window shows a 3D ball-and-stick model of a molecule, with a yellow atom (likely sulfur) and a red atom (likely oxygen) highlighted. The interface includes a menu bar (File, Edit, View, Calculate, Results, Windows, Help) and a toolbar with various icons for file operations and molecular manipulation. A smaller window in the foreground shows a different view of the same molecule, with a cyan atom (likely selenium) highlighted. A periodic table is visible on the right side of the interface, with the selenium atom highlighted in blue. The interface also includes buttons for 'Delete Atom', 'Select Atom', 'Build', and 'Select Placement'.

1 Main window showing a 3D ball-and-stick model of a molecule. The interface includes a menu bar (File, Edit, View, Calculate, Results, Windows, Help) and a toolbar with various icons for file operations and molecular manipulation.

2 A smaller window showing a different view of the same molecule, with a cyan atom (likely selenium) highlighted.

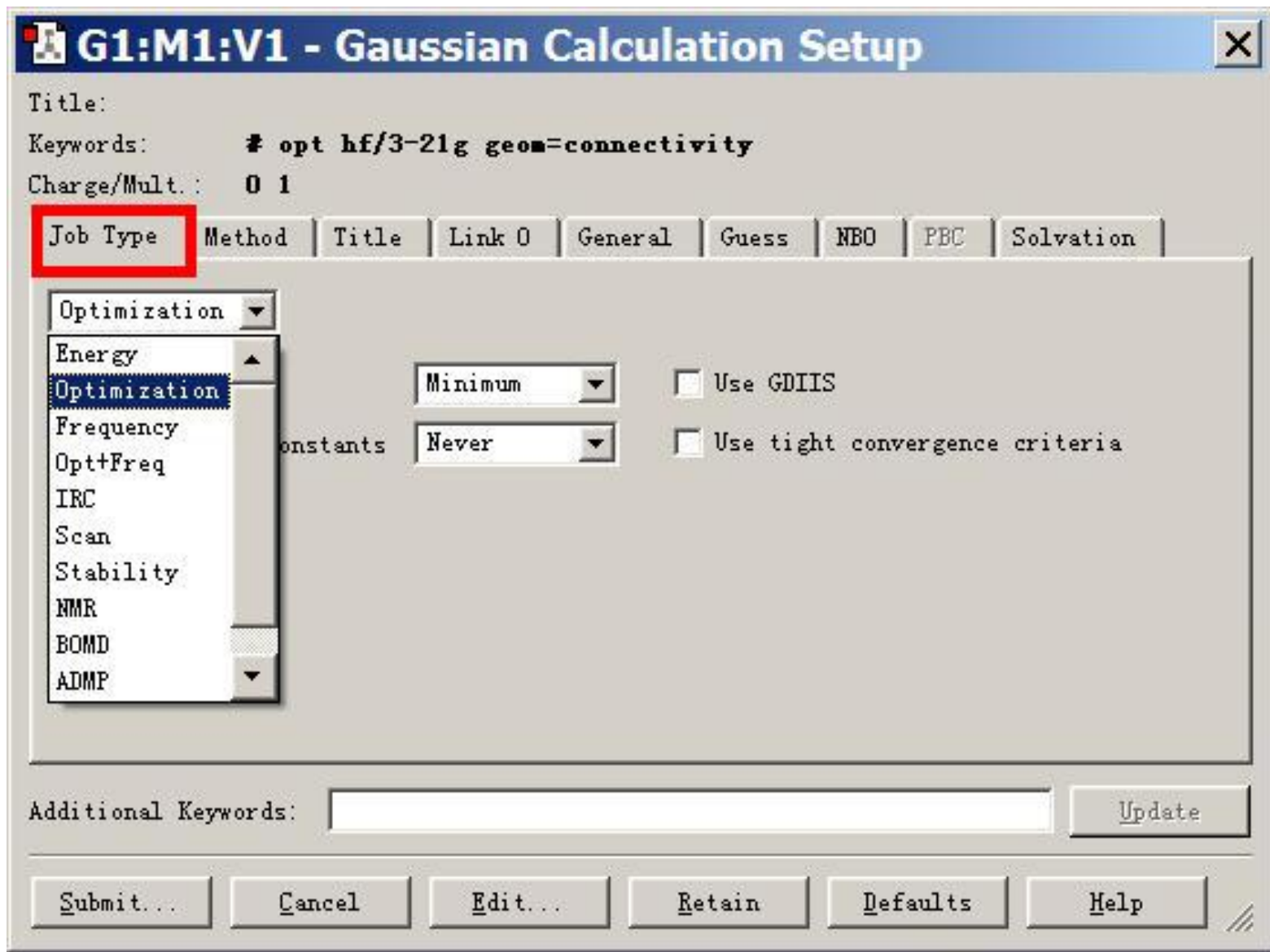
3 The main toolbar area, containing icons for file operations (New, Open, Save, Print, Export) and molecular manipulation (Delete, Copy, Paste, Undo, Redo, Rotate, Translate, Scale, etc.).

4 A periodic table of elements, with the selenium atom (Se) highlighted in blue. The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og).

Current Fragment: iso-indene

Buttons: Delete Atom, Select Atom, Build, Select Placement

任务类型



方法与基组

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup [X]

Title:

Keywords: **# opt hf/6-31g geom=connectivity**

Charge/Mult.: **0 1**

Job Type **Method** Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation

Multilayer ONIOM Model

Method: Ground State ▼ Hartree-Fock ▼ Default Spin ▼

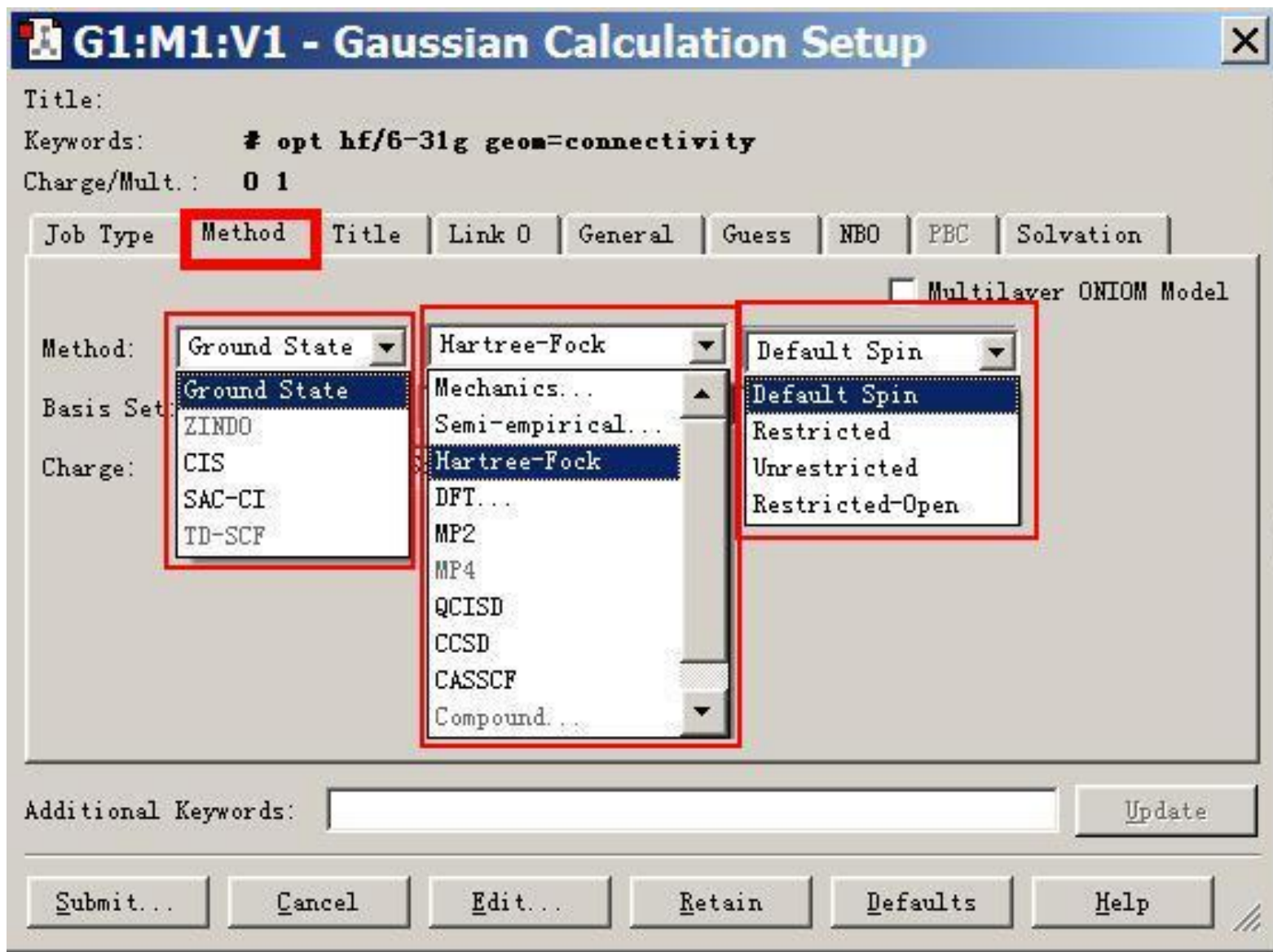
Basis Set: 6-31G ▼ (▼ , ▼)

Charge: 0 Spin: Singlet ▼

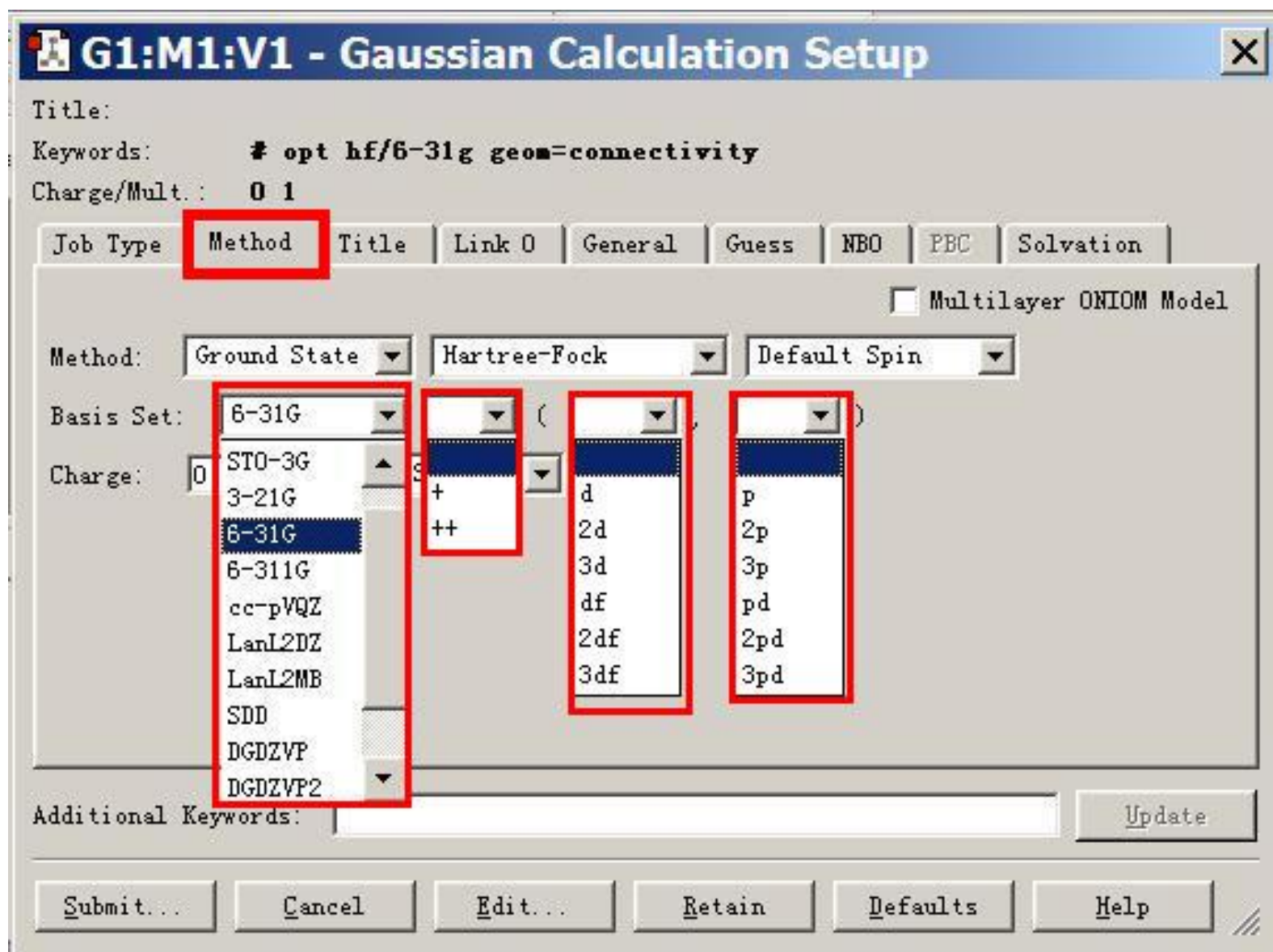
Additional Keywords: [] [Update]

[Submit...] [Cancel] [Edit...] [Retain] [Defaults] [Help]

理论方法



选择基组



自旋多重态

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup [X]

Title:

Keywords: **# opt hf/6-31g geom=connectivity**

Charge/Mult.: **0 1**

Job Type **Method** Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation

Multilayer ONIOM Model

Method: Ground State Hartree-Fock Default Spin

Basis Set: 6-31G ()

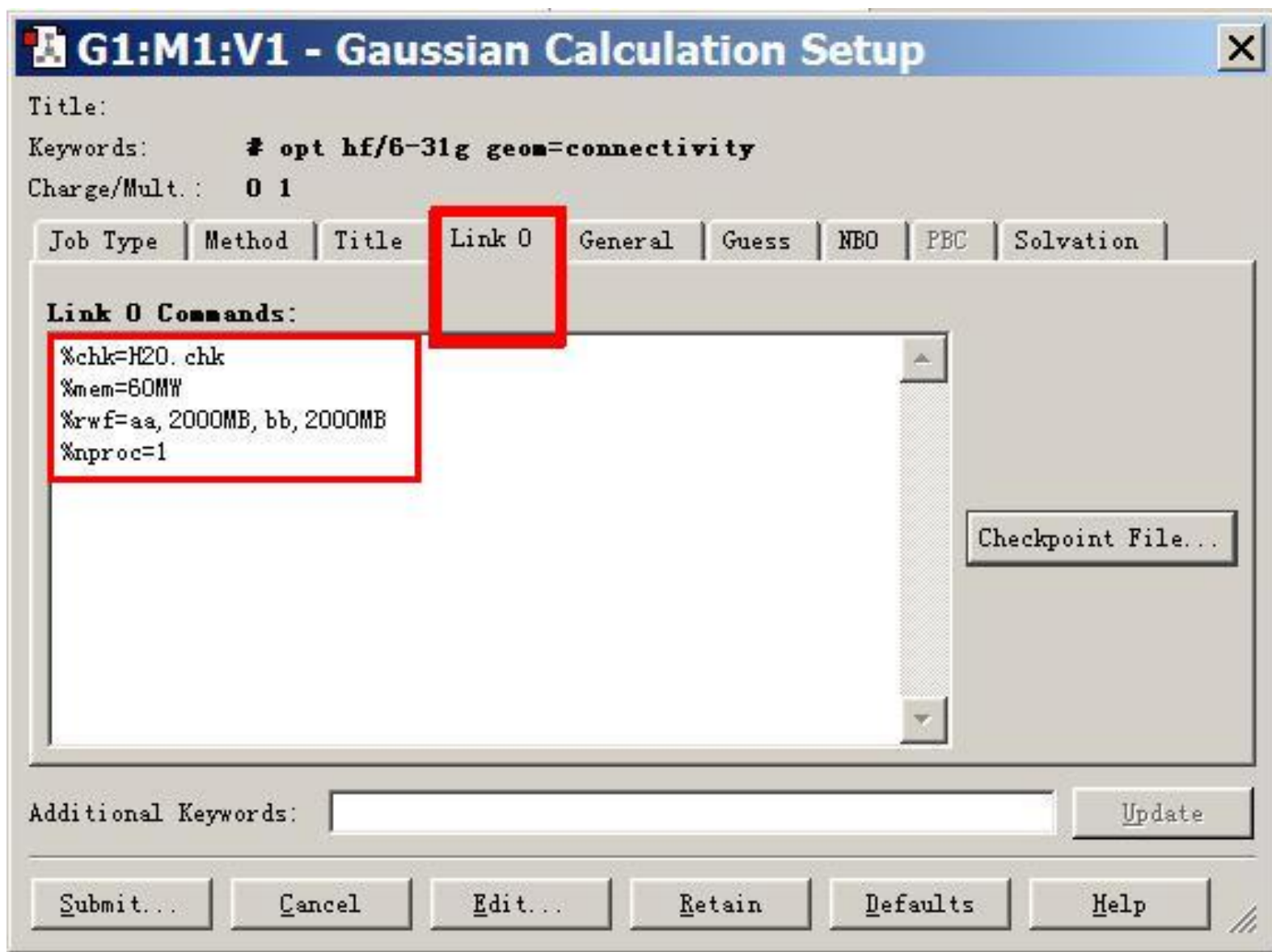
Charge: 0 Spin: Singlet

- Singlet
- Triplet
- Quintet
- Septet
- Nonet

Additional Keywords: [] [Update]

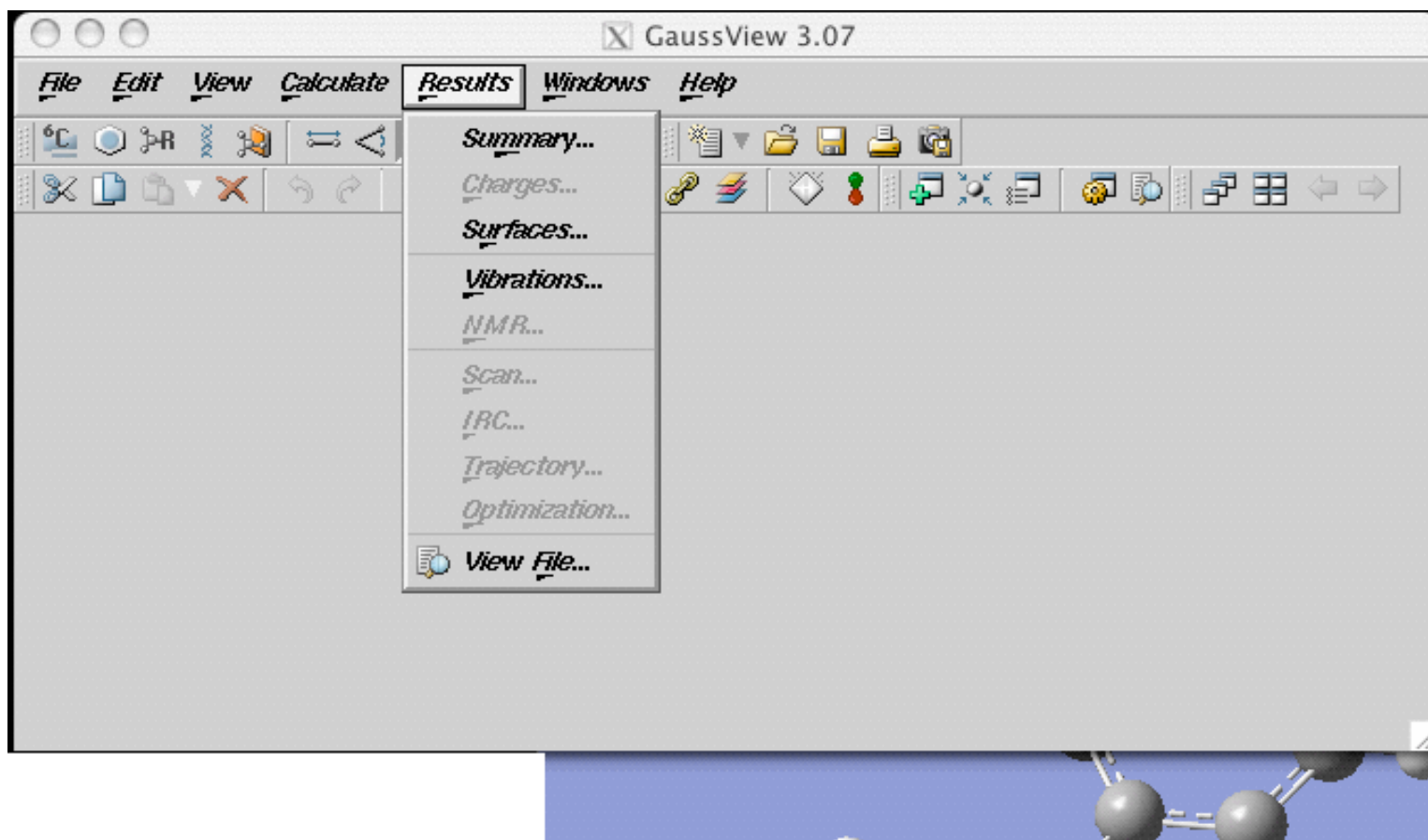
[Submit...] [Cancel] [Edit...] [Retain] [Defaults] [Help]

系统参数设置

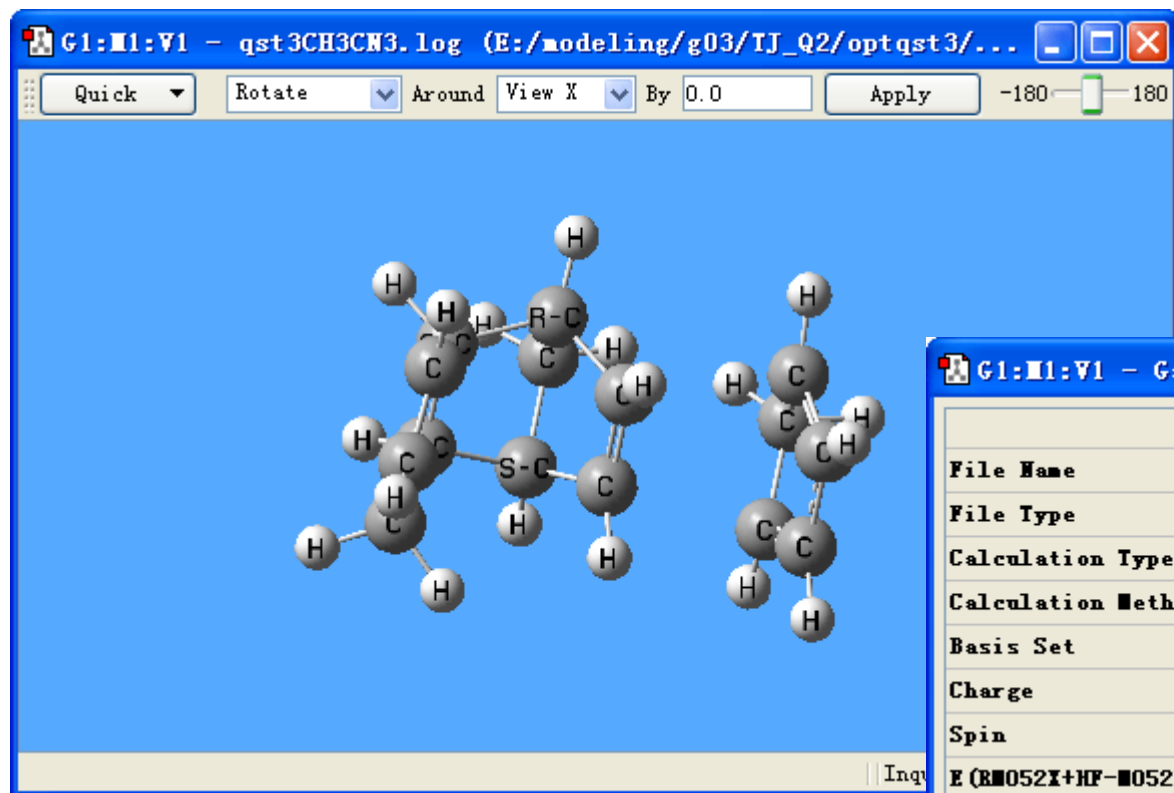


GaussView查看结果

打开G03计算的输出文件(.log 或 .out)



计算结果概要



G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

TS init		
File Name	qst3CH3CN3	
File Type	.log	
Calculation Type	FTS	
Calculation Method	RM052X	
Basis Set	STO-3G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E (RM052X+HF-M052X)	-575.58659809	a. u.
RMS Gradient Norm	0.00005041	a. u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.5832	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time: 0 days 2 hours 18 minutes 38.5 seconds.		

Ok View File Save Data

Summary

显示分子的三维数据

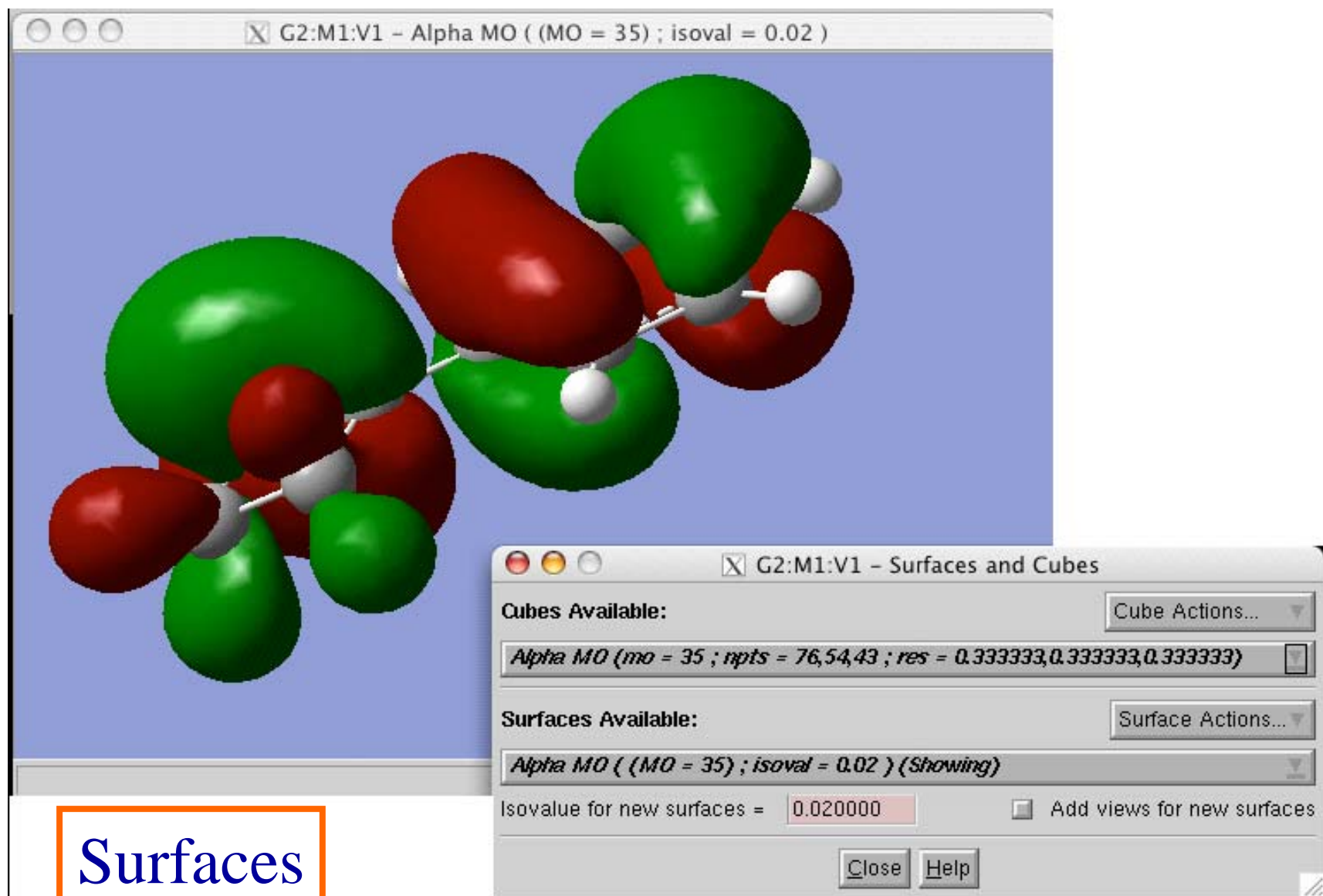
The image displays the GaussView 3.07 software interface. The main window shows a 3D ball-and-stick model of a molecule. Overlaid on this are two dialog boxes. The top dialog, titled 'G2:M1:V1 - Surfaces and Cubes', has sections for 'Cubes Available:' and 'Surfaces Available:', each with a list box and a 'Cube Actions...' or 'Surface Actions...' button. The bottom dialog, titled 'G2:M1:V1 - Generate Cubes', is open and shows the following settings:

- Kind: *Molecular Orbital* (selected in the dropdown menu)
- Orbitals: *HOMO* (selected in the dropdown menu)
- 35 Occ 75 Virt
- Grid: *Coarse* (selected in the dropdown menu)
- Alpha: *Alpha* (selected in the dropdown menu)
- Points: *Points* (selected in the dropdown menu)

Buttons for 'Ok' and 'Help' are visible at the bottom of the 'Generate Cubes' dialog.

Surfaces

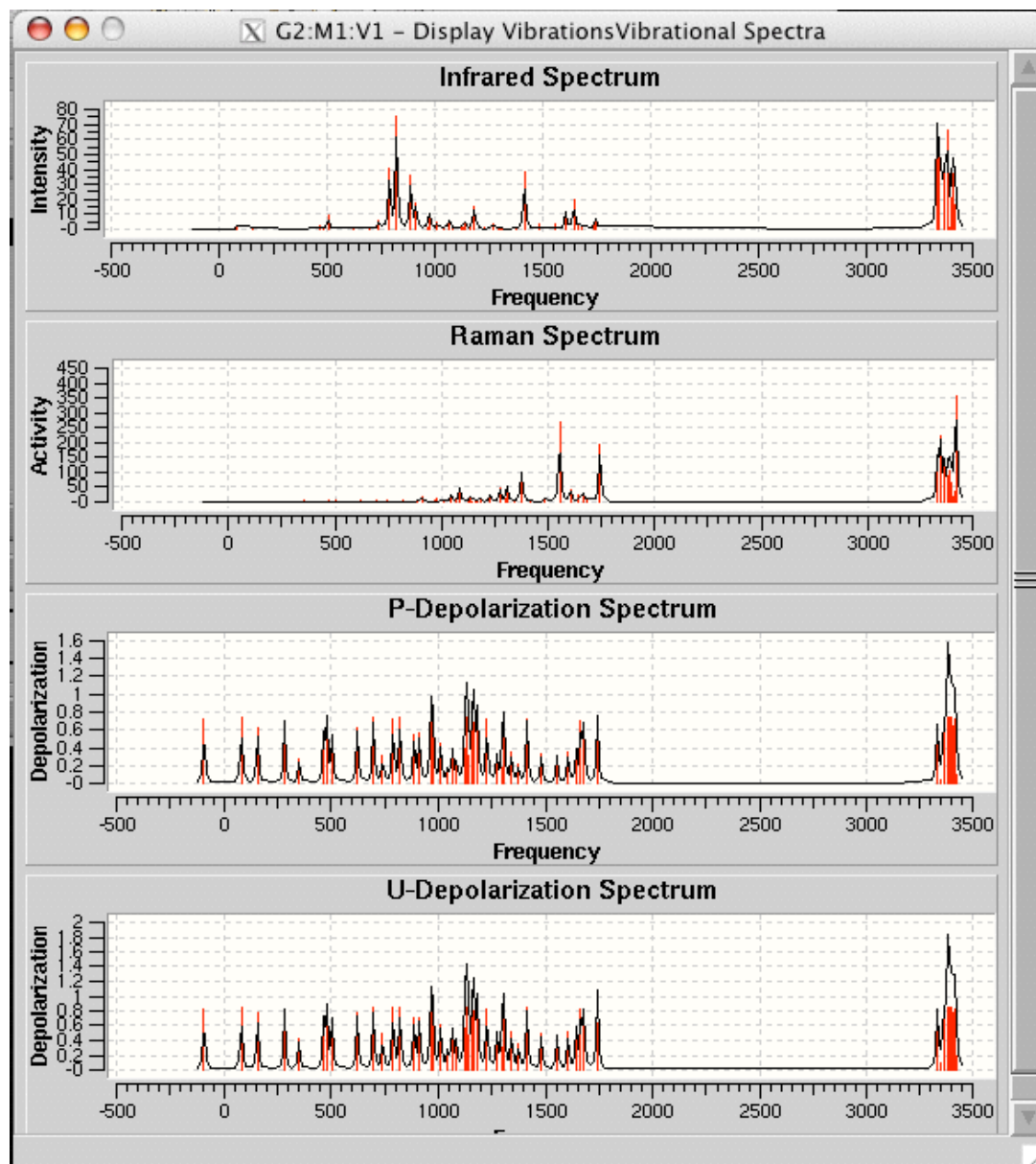
显示分子轨道



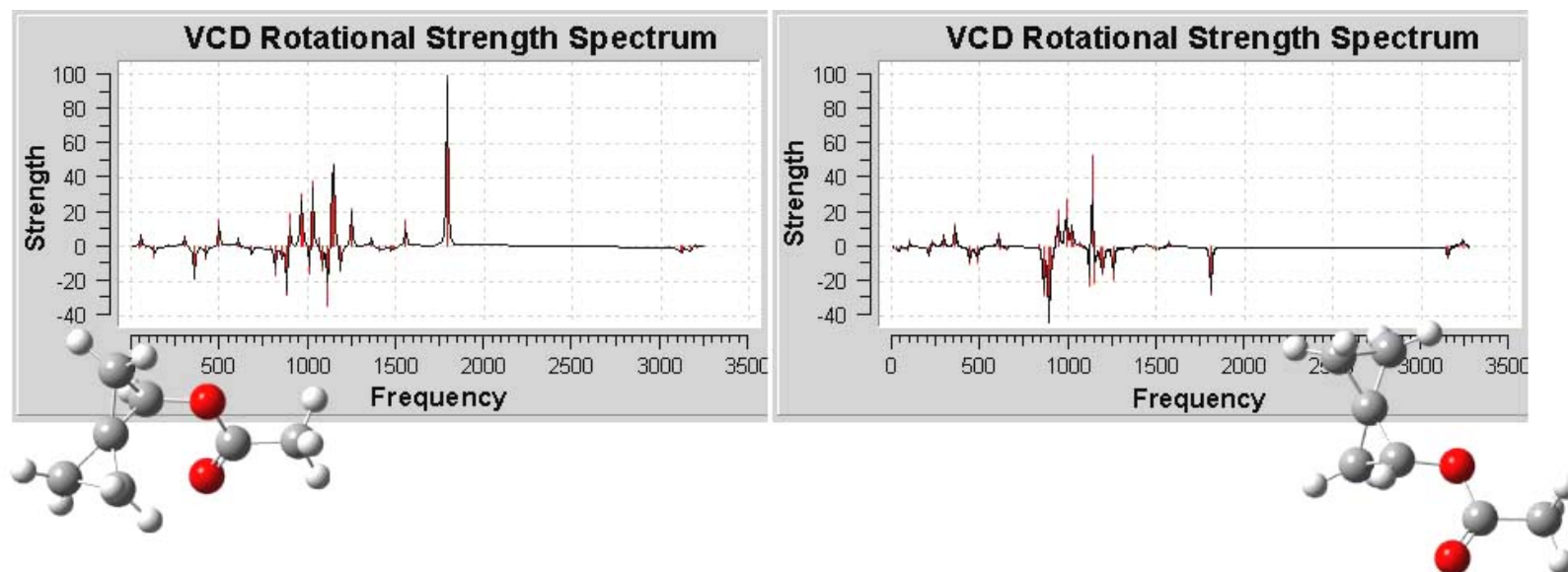
Surfaces

显示拟合的谱图

Vibrations



GaussView: VCD



GaussView can display a variety of computed spectra, including IR, Raman, NMR and VCD. Here we see the VCD spectra for two conformations of spiropentyl acetate, a chiral derivative of spiropentane. See F. J. Devlin, P. J. Stephens, C. Österle, K. B. Wiberg, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, *J. Org. Chem.* 67, 8090 (2002).

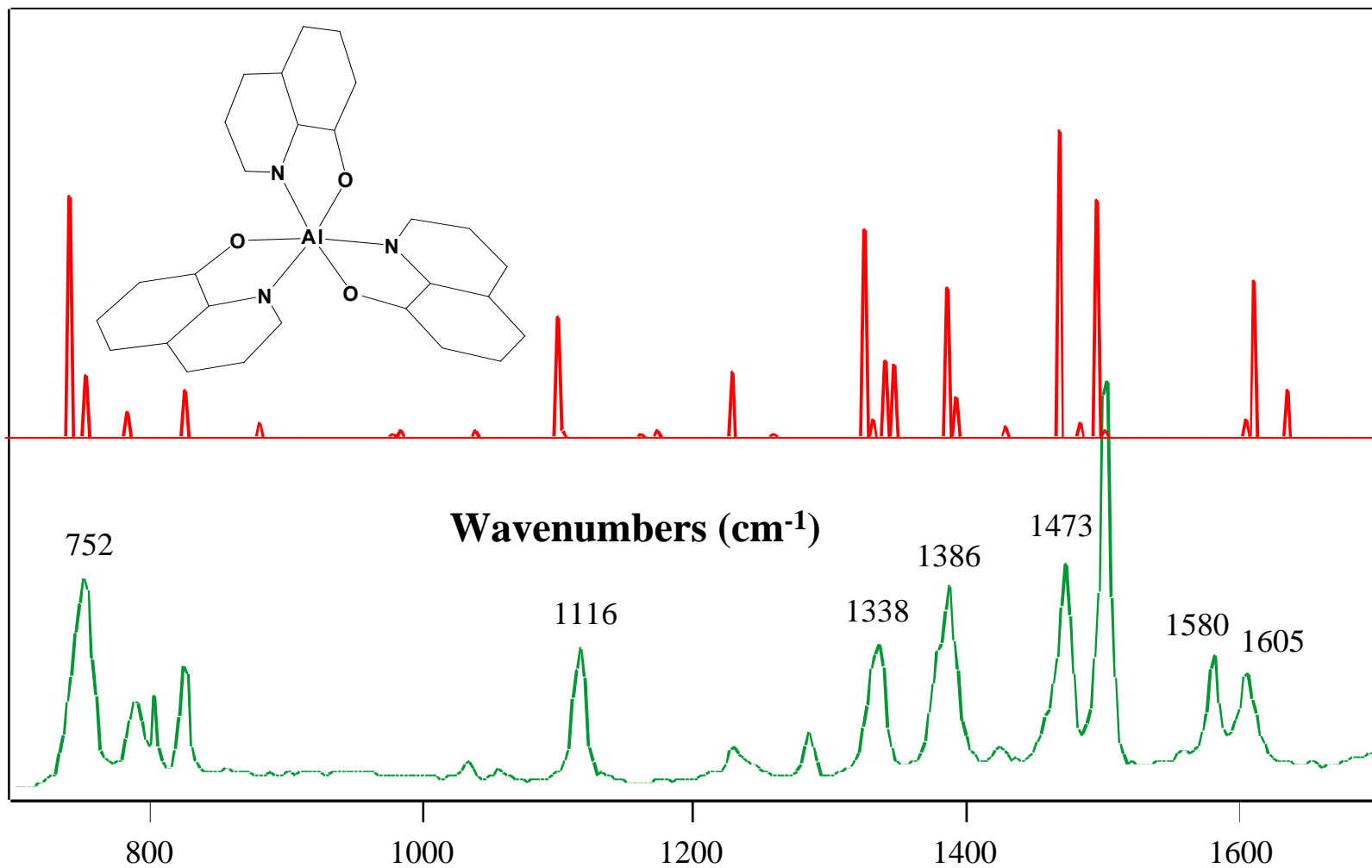
GaussView: IR

The screenshot displays the GaussView interface. The main window, titled "G2:M1:V1 - Display Vibrations", contains a table of vibrational data. The table has columns for mode number, frequency, infrared activity, Raman activity, and depolarization ratios. Mode 21 is highlighted in black. Below the table are controls for "Frames / Cycle" and "Displacement", along with checkboxes for "Show Displacement Vectors" (checked) and "Show Dipole Derivative Unit" (unchecked). A "Close" button is visible at the bottom left of the table area.

#	Freq	Infrared	Raman	Depolar-P	Depolar-U
20	1065.45	5.515	5.1725	0.3761	0.5466
21	1084.76	0.369E	43.4916	0.2113	0.3489
22	1126.59	0.936E	2.654	0.3501	0.5186
23	1127.71	0.3781	0.7197	0.3948	0.5661
24	1134.54				
25	1141.54				
26	1160.71				
27	1167.97				
28	1182.59				
29	1227.29				
30	1273.62				

The second window, titled "G2:M1:V1 - /home/bscl/pfast/work/gaussian/kass/test.chk", displays a 3D ball-and-stick model of a molecule. The atoms are represented by grey spheres (carbon), white spheres (hydrogen), and blue spheres (oxygen). Blue arrows indicate the displacement vectors for the selected vibrational mode. The molecule appears to be a complex organic structure with multiple rings and functional groups.

GaussView: IR Spectrum of AlQ3



技巧及建议

- ❖ 计算机配置：每个**CPU**配**1GB**或**2GB**内存
- ❖ 大计算量最好在**Linux**系统下进行
- ❖ **Gaussian03**可以直接多**CPU**并行(单节点), 但是必须采用**Linux**系统才能实现跨节点并行。
- ❖ 大体系几何优化先用最小基组进行优化, 再用大基组进行
- ❖ 尽可能构造小的模型进行计算

Contents

- I. 模型化学简介
- II. 选择合适的计算方法
- III. 基组的近似与选择
- IV. G03与GaussView
- V. 模型化学的应用

V. 模型化学的应用

- A. 模型的建立
- B. 分子的稳定构型
- C. 分子的各种谱图
- D. 化学反应机理
- E. **QM/MM**模型
- F. 分子中的化学键

A. 模型建立的步骤

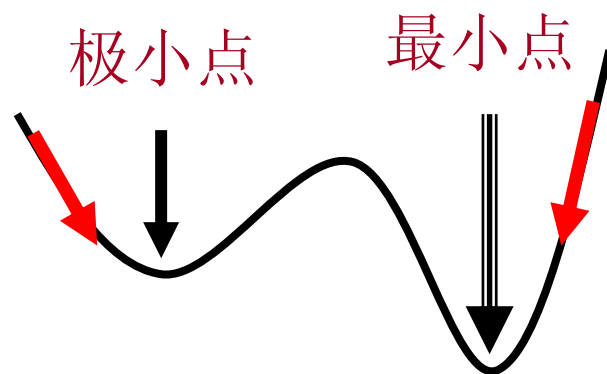
1. 简化体系，找出活性中心：配位中心，反应中心
2. 划定最感兴趣的区域：主要配体及官能团
3. 根据化学知识进行剪切断键，用类似原子或官能团补全：
用氢原子代替甲基等
4. 对削减太多的模型，至少建立两个层级的模型，互相比较结果以确定能反映本质的最小模型
5. 利用最小模型进行详细研究，解释实验结果和现象：结构稳定性，最稳构型等

分子结构的来源

1. 单晶结构, **cif**格式
2. 蛋白质数据库, **pdb**格式
3. 其它理论模拟的结果
如文献的**support information**
4. 手动构建
ChemDraw(2D) -> Chem3D(mol) -> GaussView

B. 分子的稳定构型

- ❖ 理论计算的第一步一般是先优化结构，得到目标模型的最稳定结构(理论上)!
- ❖ 确定分子的稳定结构就是找到分子的极小能量点，比较不同构形的能量差，确定最稳定构形。结构决定性能!
- ❖ 对于较大的分子，起始构型对最终的构型影响是很大的，比如此分子存在两个可能的稳定构型，对应于势能面上的两个极小点



计算稳定构型的热力学数据

- ❖ 体系总能量(电子能量+核排斥能)
- ❖ 零点振动能(从振动频率计算出)
- ❖ 从**0K**到**298K**的焓, 熵(按理想气体计算)

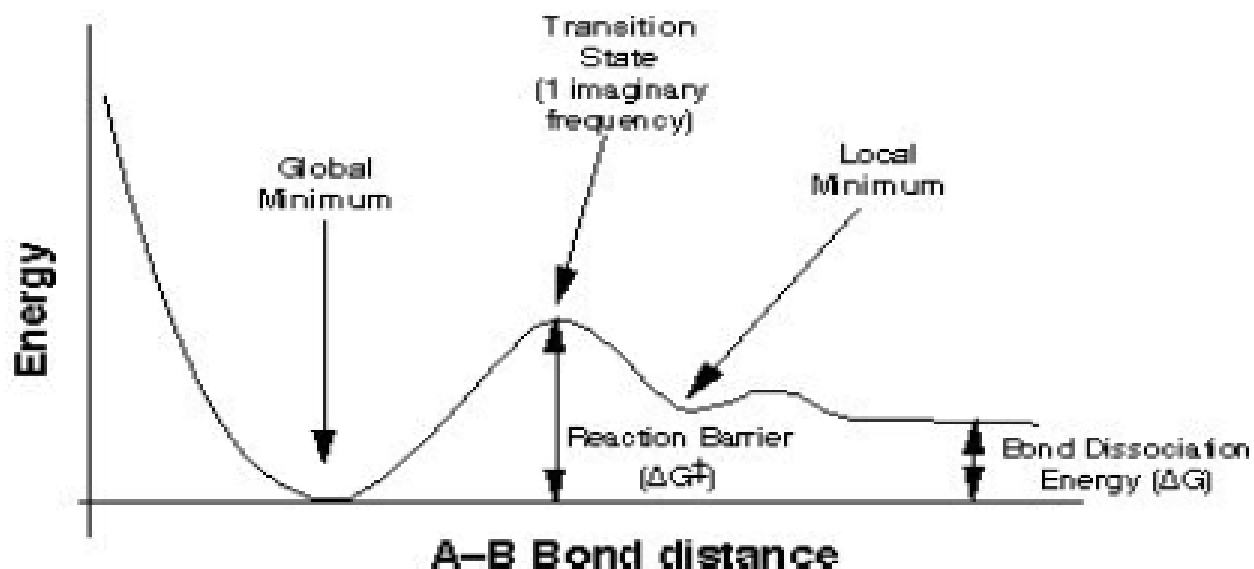
C. 分子的各种谱图

在得到分子的稳定结构后, 可以从其波函数得到相关的谱图, 并与实验进行对比

- ❖ 分子简正振动频率(红外和拉曼) (**IR**)
- ❖ 核磁共振屏蔽张量和磁化系数 (**NMR**)
- ❖ 振动圆二色性(**VCD**)
- ❖ 旋光性(**ROD**)

D. 化学反应机理

化学反应机理的研究主要在于确定其单步反应的过渡态, 即势能面上的鞍点。



过渡态搜索的目的

- 寻找势能面上的一级鞍点, 确定分子可能的稳定结构之间的变换可能经过的态
- 一级鞍点满足的条件:

$$F = -\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0, \quad \text{Only One } \frac{\partial^2 E}{\partial x_i^2} < 0$$

计算过渡态注意事项

- ❖ 寻找过渡态需要的时间，比寻找分子稳定结构要多很多
- ❖ 过渡态必须进行频率验证，确保振动频率中有且仅有一个简正振动频率为虚数。
- ❖ 一般过渡态都涉及到键的断裂与生成，因此即使是自旋多重度为**1**的体系，也应该用非限制性的理论方法来做。
- ❖ 设想一个键的均裂反应，原来成对的两个电子在反应过程中是要分别属于两个自由基的，不会占据同一个空间轨道了。

STQN方法

(Synchronous Transit-guided Quasi-Newton)

OPT=QST2 或 OPT=QST3

- ❖ **QST2**计算需要两个分子部分的输入，一个是反应物，另一个是产物；
- ❖ **QST3**计算需要三个分子部分的输入，分别是反应物，产物和过渡态的初始结构。
- ❖ **注意：**所有这些分子结构部分的原子顺序必须保持完全一致。

GaussView: QST2

G2:11:V1 - Gaussian Calculation Setup


Title: **reactant C10H12+C5H6 -> C15H18 ts search**
Keywords: **# opt=(qst2,loose) hf/sto-3g scrf=(iefpcm,solvent=ch3cn)**
Charge/Mult.: **0 1**

Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation

Optimization ▾

Optimize to a **TS (QST2)** ▾ Use GDIIS
Calculate Force Constants **Never** ▾ Use tight convergence criteria

Additional Keywords:

Scheme: ▾ 

G03: QST2脚本示例

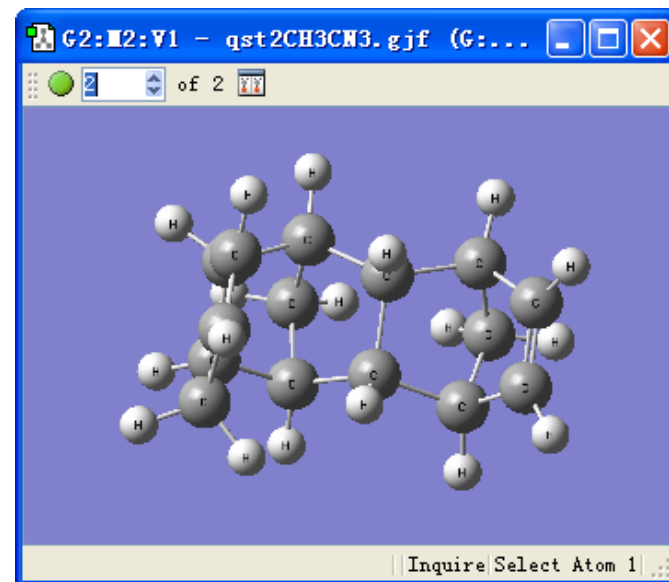
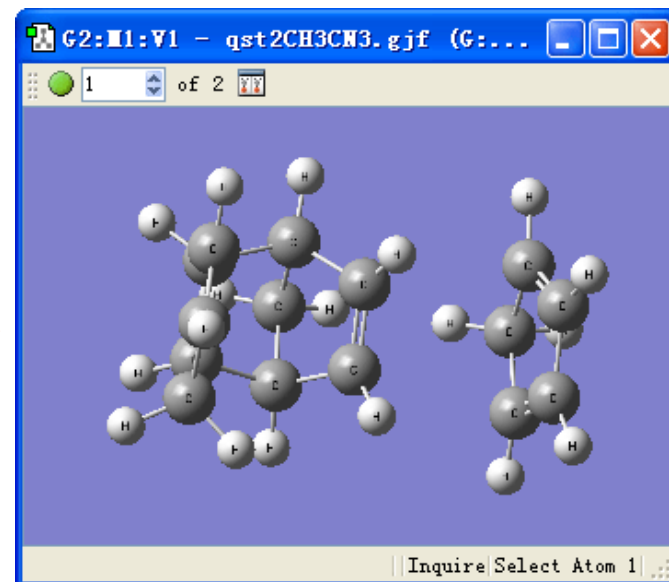
```
%chk=qst2CH3CN3.chk
%MEM=320MB
%nproc=2
# opt=(qst2,loose) m052x/sto-3g SCRF=(IEFPCM,solvent=CH3CN)
```

reactant C₁₀H₁₂+C₅H₆ -> C₁₅H₁₈ ts search

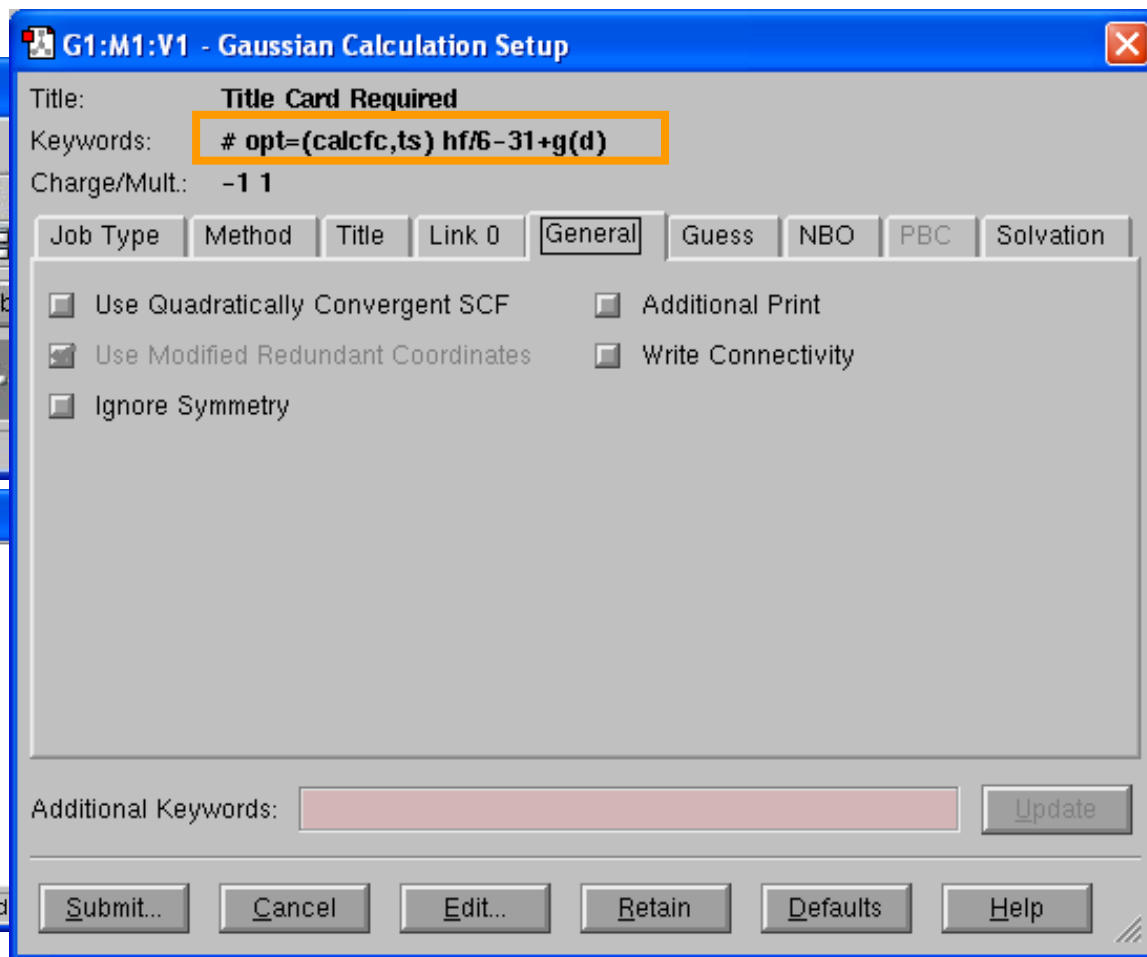
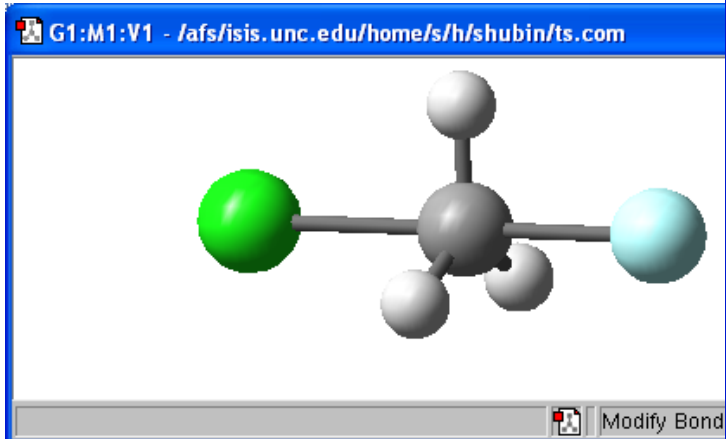
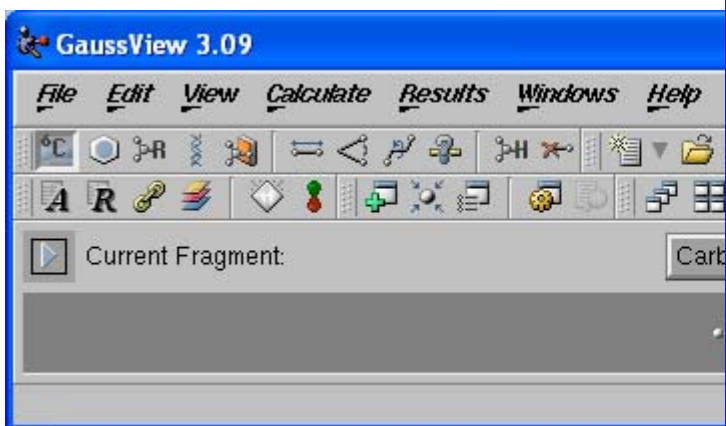
```
0 1
C 2.2475 4.4966 1.7443
C 2.3671 2.1834 1.6321
C 2.2834 4.0079 3.0030
.....
H -3.9388 3.2050 3.1497
```

product

```
0 1
C 1.5645 4.4443 1.4166
C 1.5293 2.1922 1.4493
C 1.8982 3.9996 2.8374
.....
H -3.6205 3.0735 3.2678
```



GaussView: 过渡态搜索



G03: 过渡态搜索脚本示例

```
%Chk=sn2.chk
# RHF/6-31+G(d) Opt=(CalcFC, TS) Freq
```

```
Title Cl...CH3...F- TS Opt
```

```
-1 1 <- charge -1
```

```
C1
```

```
Cl2,1,RCCI
```

```
H3,1,RCH,2,A3
```

```
H4,1,RCH,2,A3,3,120.
```

```
H5,1,RCH,2,A3,3,-120.
```

```
X6,1,1.,2,90.,3,180. <- dummy atom
```

```
F7,1,RCF,6,90.,2,180.
```

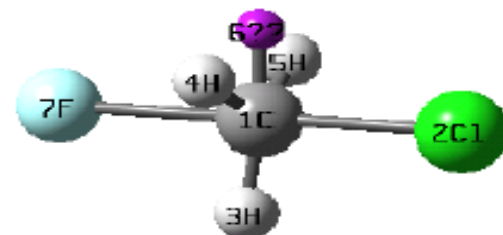
```
Variables:
```

```
RCCI=2.133
```

```
RCH=1.062
```

```
RCF=2.1260
```

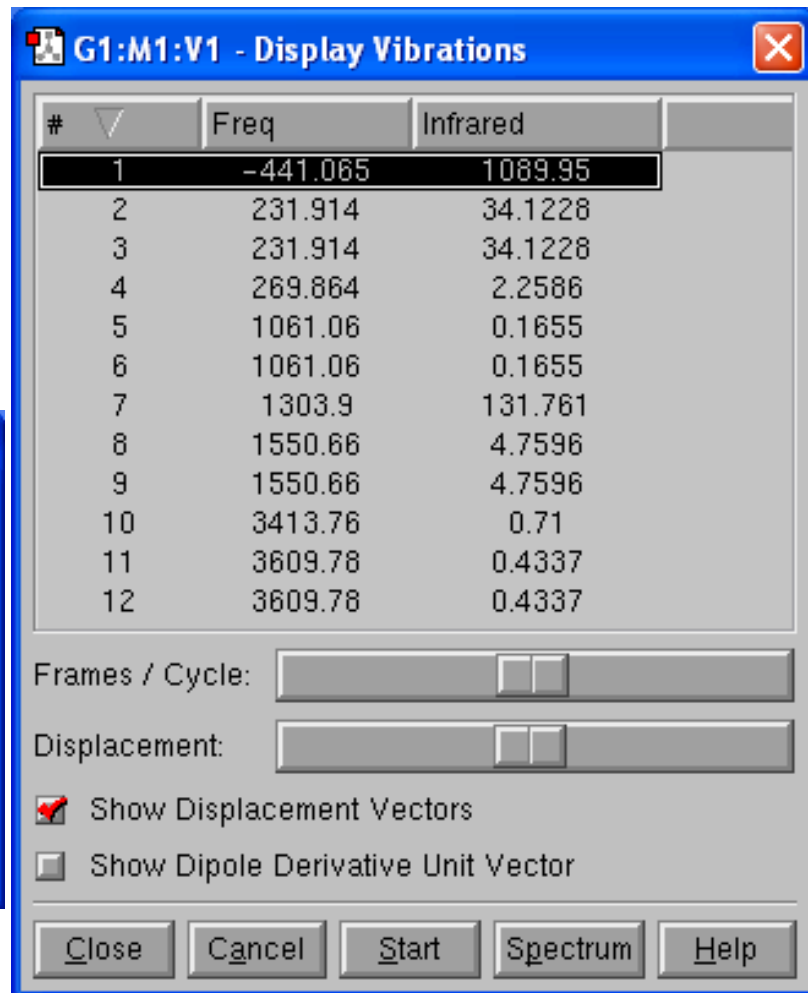
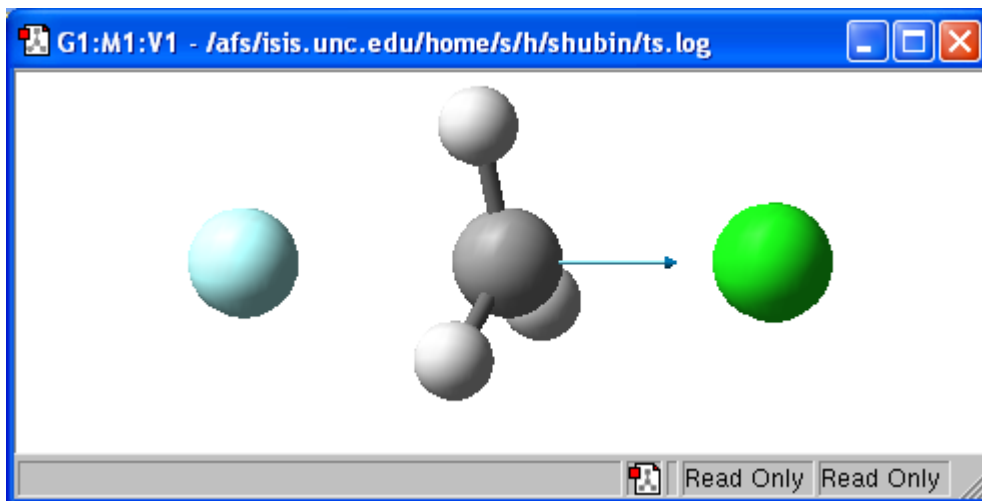
```
A3=97.3 <- somewhat bent away from Cl
```



: S_N2 reaction of CH₃Cl and F⁻

GaussView: 频率计算结果

❖ 检验虚频是否与设想的反应方向一致



#	Freq	Infrared
1	-441.065	1089.95
2	231.914	34.1228
3	231.914	34.1228
4	269.864	2.2586
5	1061.06	0.1655
6	1061.06	0.1655
7	1303.9	131.761
8	1550.66	4.7596
9	1550.66	4.7596
10	3413.76	0.71
11	3609.78	0.4337
12	3609.78	0.4337

G03: 分析频率计算结果

...

Full mass-weighted force constant matrix:

Low frequencies --- -441.1383 -0.0028 -0.0026 0.0025 3.3997 3.3998

Low frequencies --- 28.5818 231.9756 231.9756

***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),

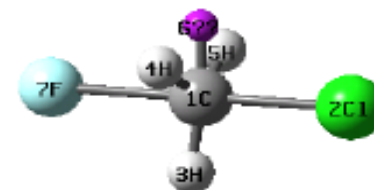
...

reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

	1	2	3
	A1	E	E
Frequencies --	-441.1383	231.9755	231.9755
Red. masses --	12.6369	4.2907	4.2907
Frc consts --	1.4489	0.1360	0.1360
IR Inten --	1090.5199	34.1154	34.1154

...

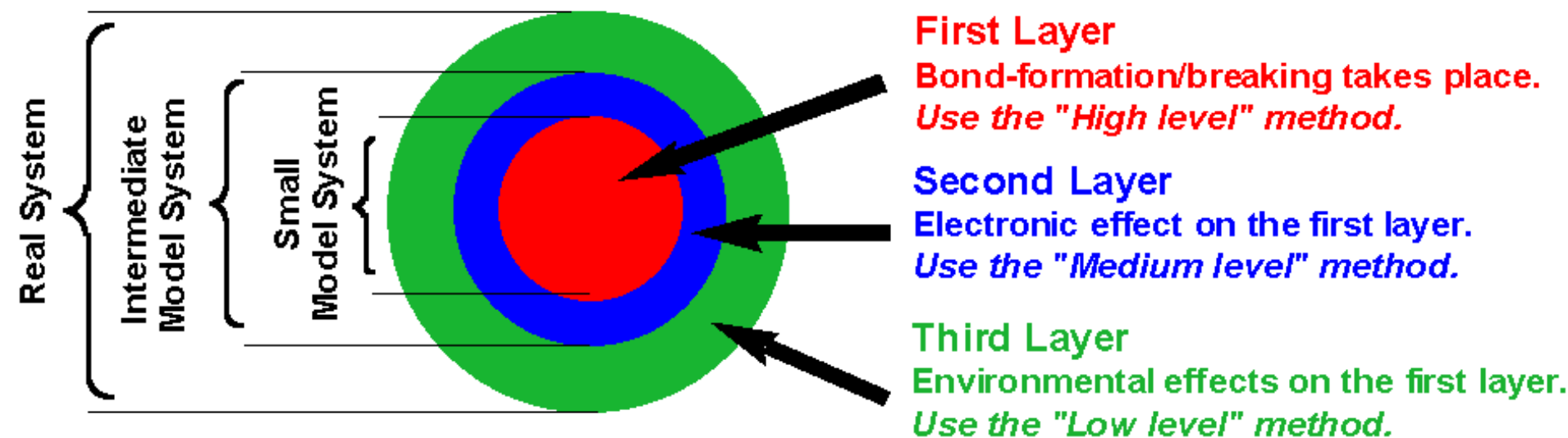
\PG=C03V[C3(F1C1Cl1),3SGV(H1)]\NImag=1\



Search for
"Nimag"

E. QM/MM: ONIOM模型

- ❖ 活性点用高精度**MO**理论处理，外围用低精度的半经验或者分子力学处理



QM/MM工作原理

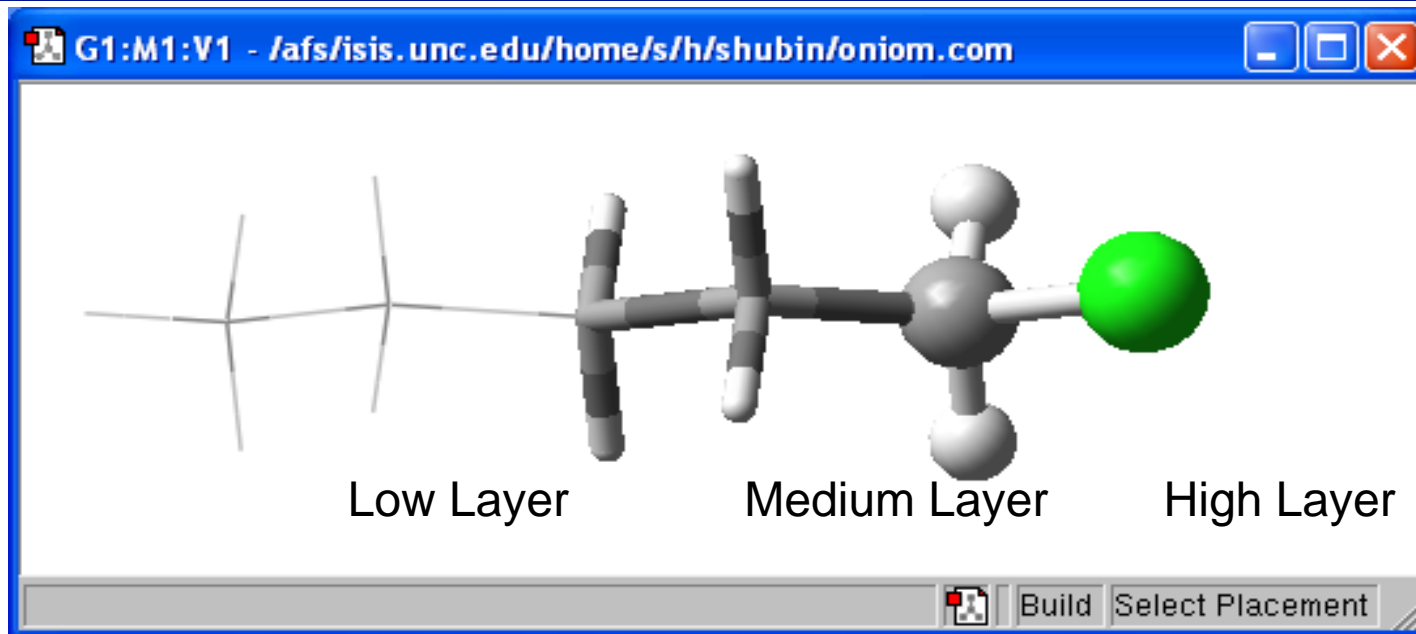
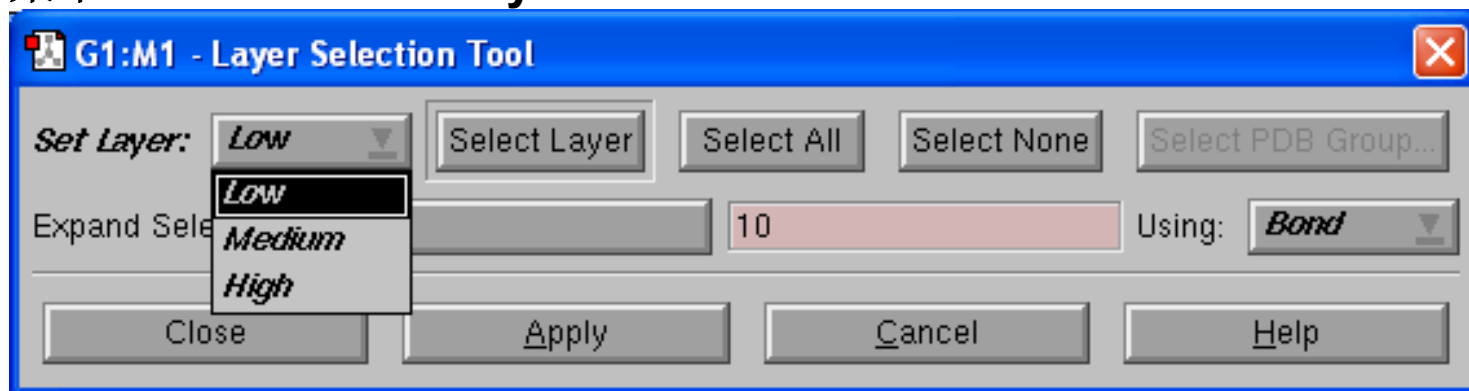
- ❖ 构造体系的**Hamilton量**, 由**QM区**和**MM区**组成

$$H = H_{QM} + H_{MM} + H_{QM/MM}$$

- ❖ **QM** 和 **MM** 区在力学方面和电子方面(静电和极化)都有相互作用
- ❖ 如果键在**QM**和**MM**区之间穿过分界线:
 - 用连接原子把**QM**区的键封住
 - 用冻结或杂化轨道来结束**QM**的键

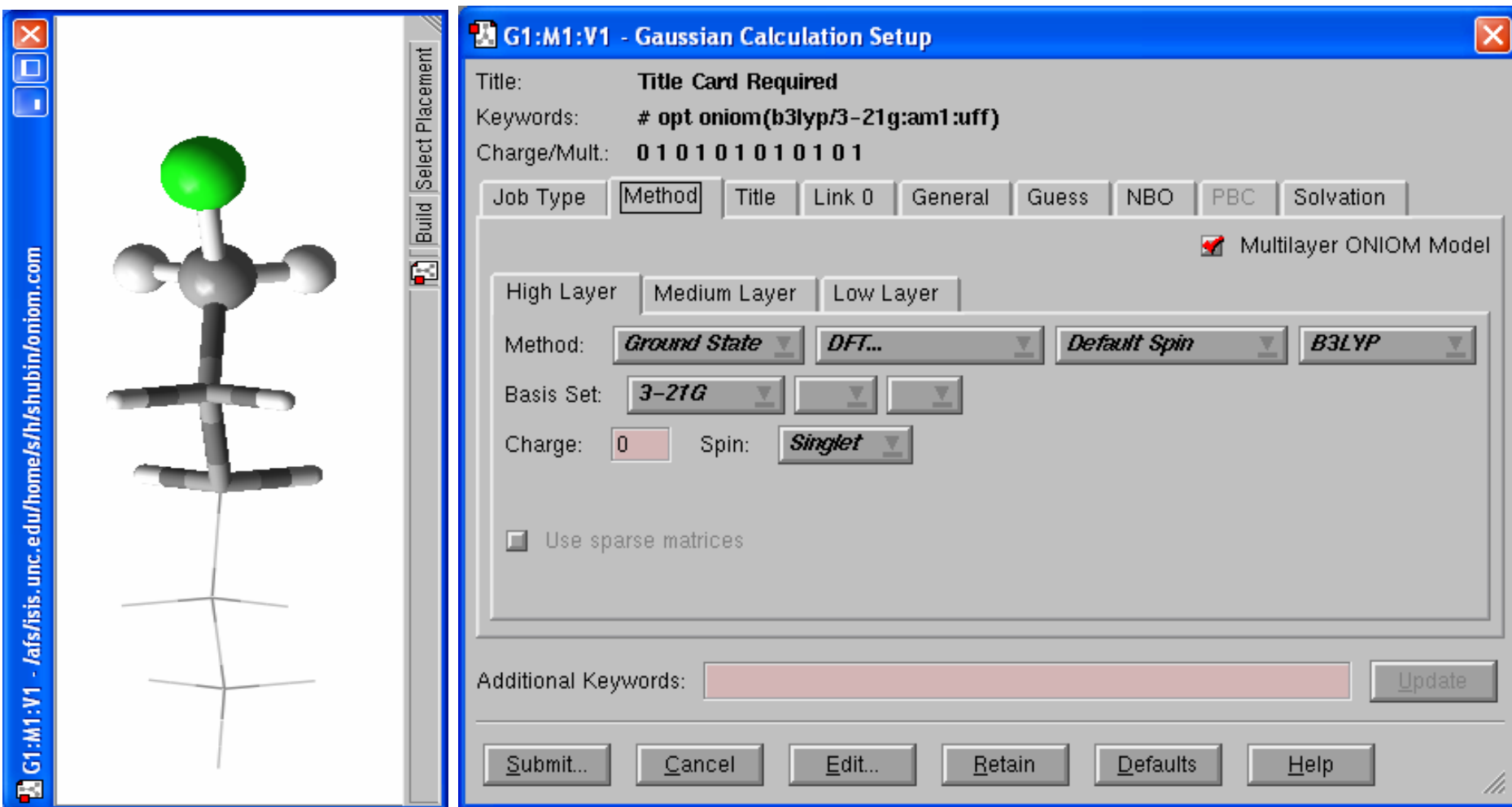
GaussView: QM/MM

菜单: Edit -> Select Layer



GaussView: QM/MM设置

菜单: Calculate -> Gaussian -> Method



The screenshot displays the GaussView interface. On the left, a 3D ball-and-stick model of a molecule is shown, with a prominent green sphere at the top. The main window is titled "G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup". The dialog box contains the following information:

- Title: Title Card Required
- Keywords: # opt oniom(b3lyp/3-21g:am1:uff)
- Charge/Mult: 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1

The "Method" tab is selected, showing the following settings:

- Job Type: Method
- Multilayer ONIOM Model:
- High Layer: Medium Layer
- Low Layer: Low Layer
- Method: Ground State, DFT..., Default Spin, B3LYP
- Basis Set: 3-21G
- Charge: 0, Spin: Singlet
- Use sparse matrices:

Additional Keywords: [Empty text box]

Buttons at the bottom: Submit..., Cancel, Edit..., Retain, Defaults, Help

GaussView: QM/MM设置

❖ 针对 **medium** 和 **low** 层，分别设置参数：

The image displays two side-by-side screenshots of the Gaussian Calculation Setup dialog box in GaussView, illustrating the configuration for QM/MM calculations.

Left Window (Standard Setup):

- Title: Title Card Required
- Keywords: # opt oniom(b3lyp/3-21g:am1:uff)
- Charge/Mult.: 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1
- Method: Ground State (High Layer), Semi-empirical... (Medium Layer)
- Charge: 0, Spin: Singlet
- Use sparse matrices:

Right Window (QM/MM Setup):

- Title: Title Card Required
- Keywords: # opt oniom(b3lyp/3-21g:am1:uff)
- Charge/Mult.: 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1
- Multilayer ONIOM Model:
- Method: Ground State (High Layer), Mechanics... (Medium Layer), UFF (Low Layer)
- Charge: 0, Spin: Singlet
- GEQ:
- Update button: Update

G03: QM/MM脚本示例

```

oniom.com - /afs/isis.unc.edu/home/s/h/shubin/
File Edit Search Preferences Shell Macro Windows Help
[!chk=oniom.chk
!mem=6MW
!nproc=1
# opt oniom(b3lyp/3-21g:am1:uff)

Title Card Required
0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1
C-C_3      0  -4.297459    0.896395   -0.100798 L
H-H_       0  -3.940786    1.400794    0.772853 L
H-H_       0  -3.940786    1.400794   -0.974450 L
H-H_       0  -5.367459    0.896409   -0.100798 L
C-C_3      0  -3.784143   -0.555537   -0.100798 L H-H_      8
H-H_       0  -2.714143   -0.555549   -0.100801 L
H-H_       0  -4.140818   -1.059936   -0.974448 L
C-C_3      0  -4.297483   -1.281492    1.156608 M
H-H_       0  -3.939210   -0.778224    2.030257 M
H-H_       0  -5.367481   -1.279783    1.157591 M
C-C_3      0  -3.786470   -2.734236    1.155200 M H-H_     14
H-H_       0  -2.716472   -2.735944    1.153770 M
H-H_       0  -4.145108   -3.237632    0.281775 M
C-C_3      0  -4.299283   -3.460006    2.412928 H
H-H_       0  -5.369280   -3.458280    2.414367 H
H-H_       0  -3.940628   -2.956622    3.286353 H
Cl-Cl      0  -3.715294   -5.120294    2.411302 H

```

F. 分子中的化学键

- ❖ 从化学家的角度解释各种分子体系的现象, 比如成键类型, 键的强弱, 电荷分布, 反应活性位点等
- ❖ 分子是由原子通过化学键结合而成的, 量子化学语言: **LCAO**→**MO**
 - 原子电荷: **Mulliken**布居分析, **Mayer**键级, 自然布居分析(**NBO**)
 - **HOMO**和**LUMO**成份

分子中电子的分布

因为**MO-LCAO**, 每个**AO**有一个自己中心, 按照其中心将电子分配给各个原子, 得到如下对称矩阵(即分子的**PS**矩阵):

A-B间电子数:
Mulliken键级

$$\begin{bmatrix} PS_A & PS_{A-B} & \cdots & PS_{A-Z} \\ PS_{A-B} & PS_B & \cdots & PS_{B-Z} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ PS_{A-Z} & PS_{B-Z} & \cdots & PS_Z \\ e_A & e_B & \cdots & e_Z \end{bmatrix}$$

各个原子上电子数

规则: 把两个原子之间的电子平均分给各个原子

Mulliken布居分析

- ❖ 原子上电荷=原子核电荷数-总电子数

$$q_A = Z_A - e_A$$

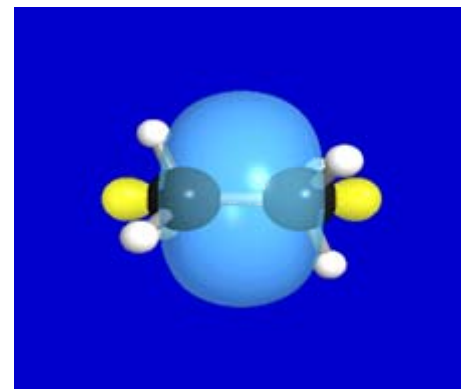
- ❖ 原子之间的共用电子数 PS_{A-B} 对应于原子之间的共价键强弱
- ❖ 优点: 容易计算, 有直观的化学含义
- ❖ 缺点: 受基组的影响非常显著, 所得到的结果有时候完全没有意义

Wiberg和Mayer键级

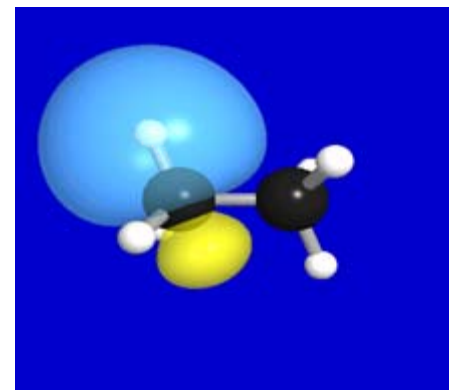
- 共价键的键级可以定量地反映键的强弱
- **Mulliken**键级与我们的经验键级没有定量的关系
- **Wiberg**键级及其推广**Mayer**键级, $(PS) \rightarrow (PS)^2$
- **Wiberg**键级与经验键级基本一致,
- **Mayer**键级与经验键级完全一致
- 例如: **H-H (1.0), C-H (0.99), C=C (2.01)**
- 对不同基组有一定的稳定性
- 应用: 近似估计原子之间共价键成份
- **Gaussian03**的**NBO**分析可以输出**Wiberg**键级

自然键轨道(NBO)分析

- ❖ 使用自然正交的轨道进行轨道分析
- ❖ 自然轨道与原子轨道只是定性相似
- ❖ 因为正交, 所以轨道之间没有重叠, 与化学键性质不符
- ❖ 所得到的电荷比较稳定, 与基组的关系不大
- ❖ 电荷, 键型, 杂化方向, 共振成份等

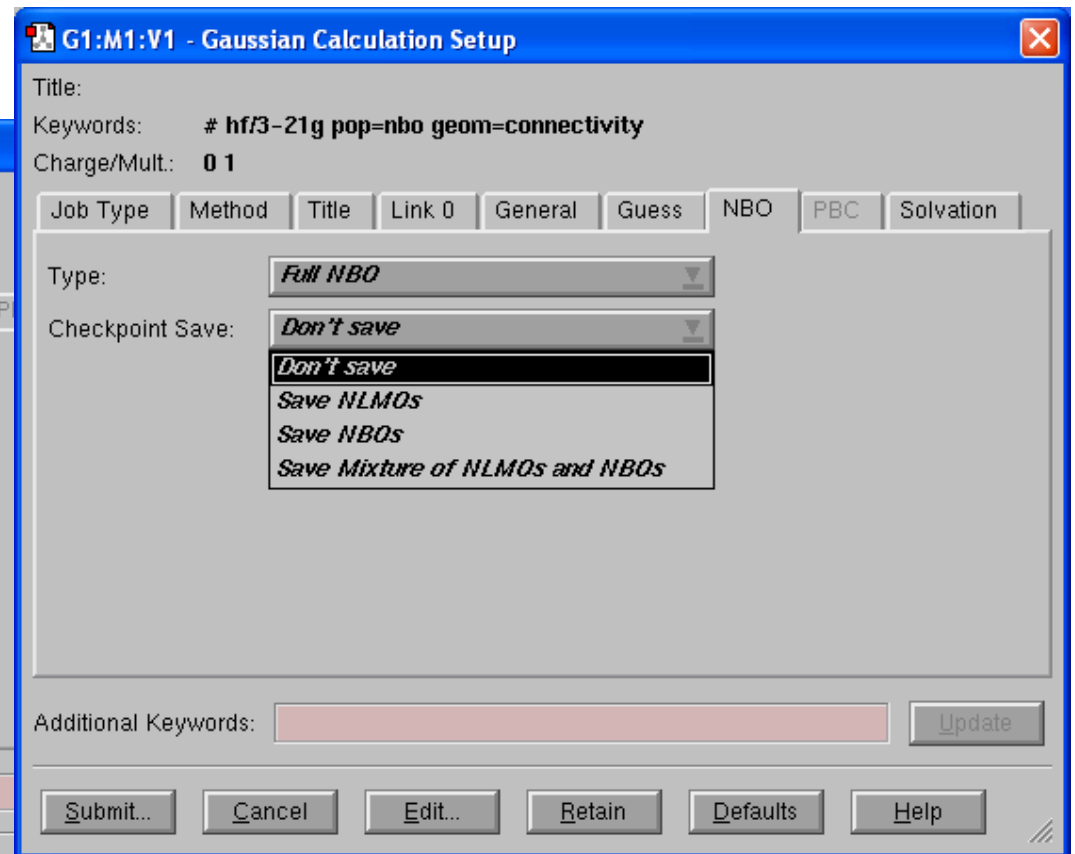
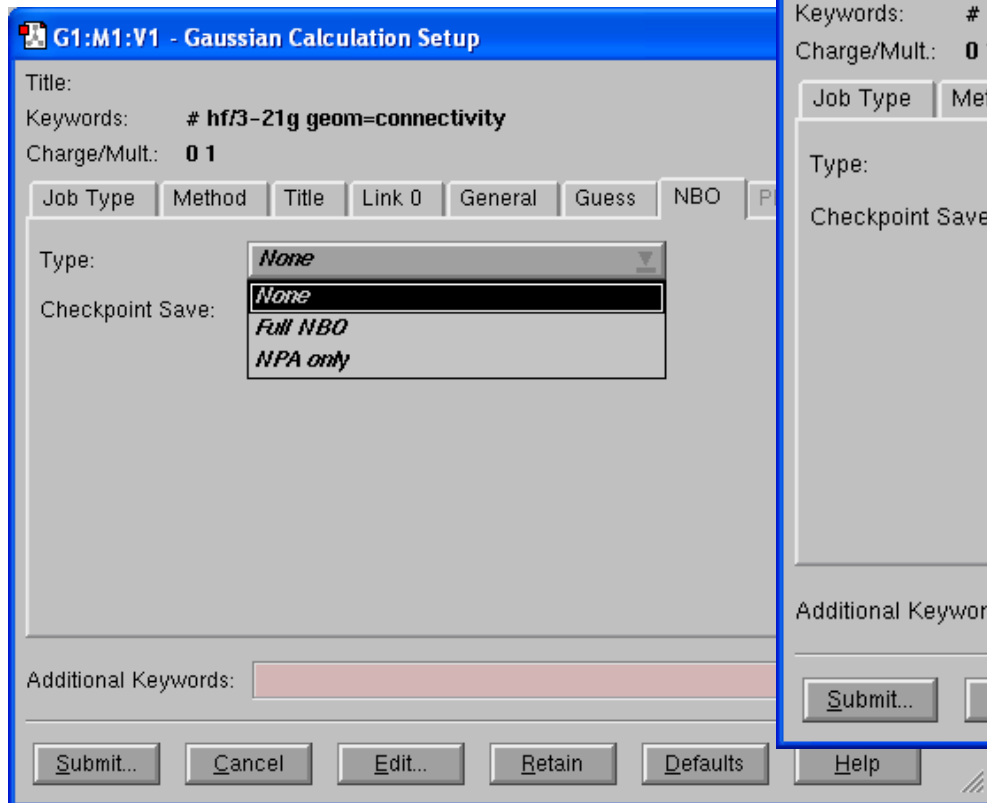


C-C Bond



C-H Bond

GaussView: NBO



G03: NBO脚本示例

#rhf/3-21g pop=nbo

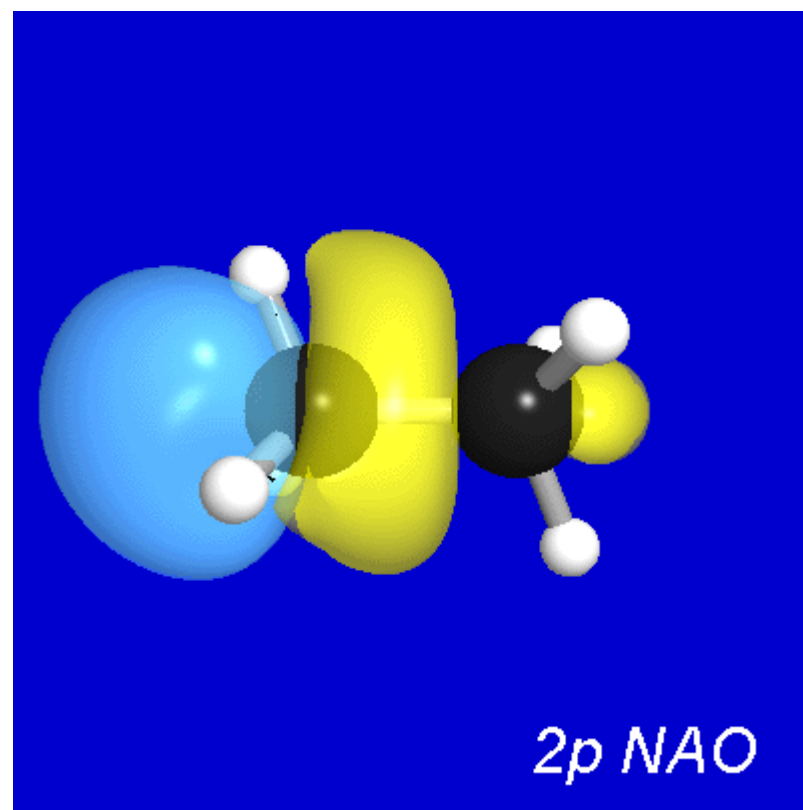
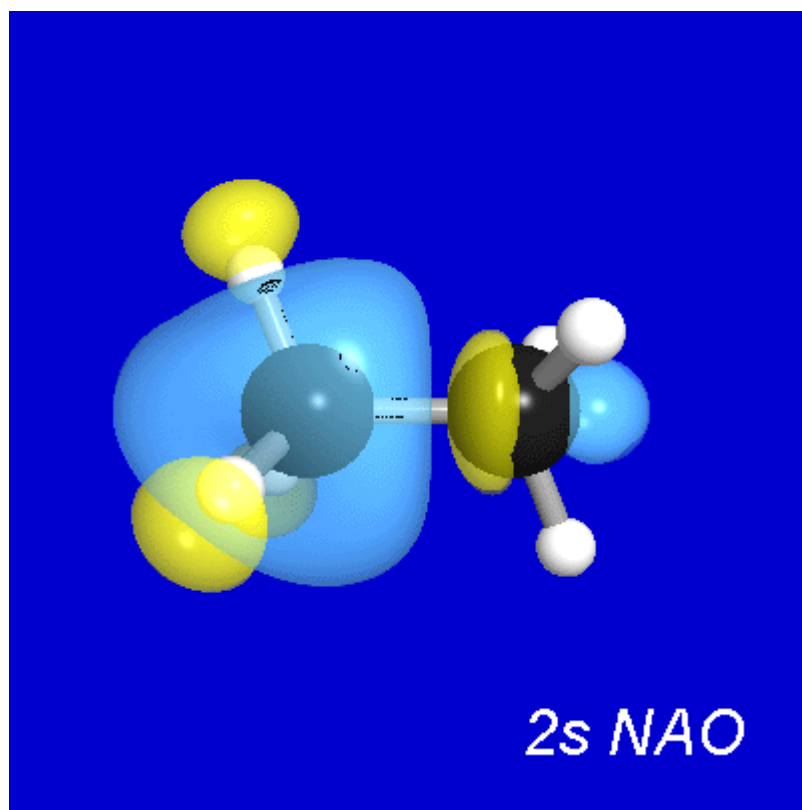
RHF/3-21G for formamide (H₂NCHO)

0 1

H	-1.908544	0.420906	0.000111
H	-1.188060	-1.161135	0.000063
N	-1.084526	-0.157315	0.000032
C	0.163001	0.386691	-0.000154
O	1.196265	-0.246372	0.000051
H	0.140159	1.492269	0.000126

乙烷的NBO轨道图形

B3LYP/6-311++G**



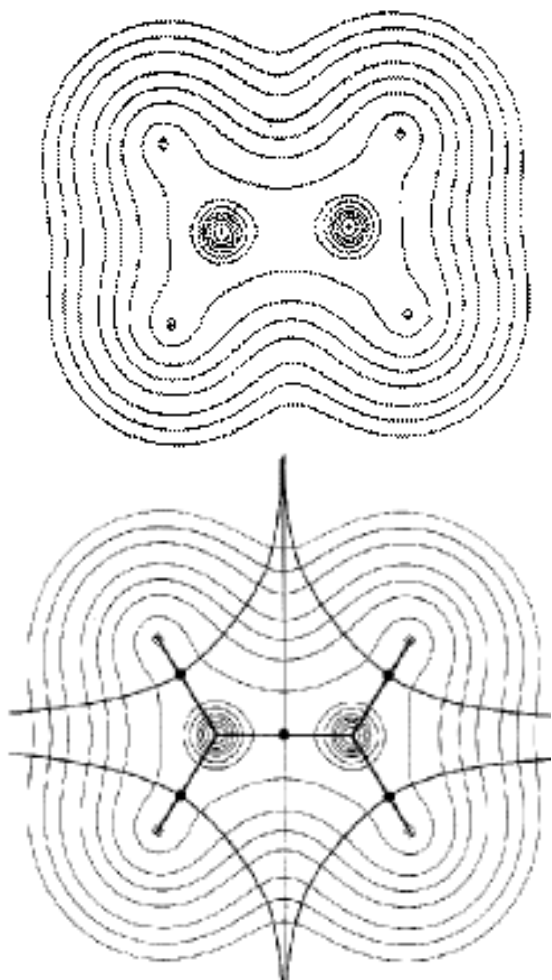
AIM(分子中的原子)方法

```
# b3lyp/6-31g(d,p) aim
```

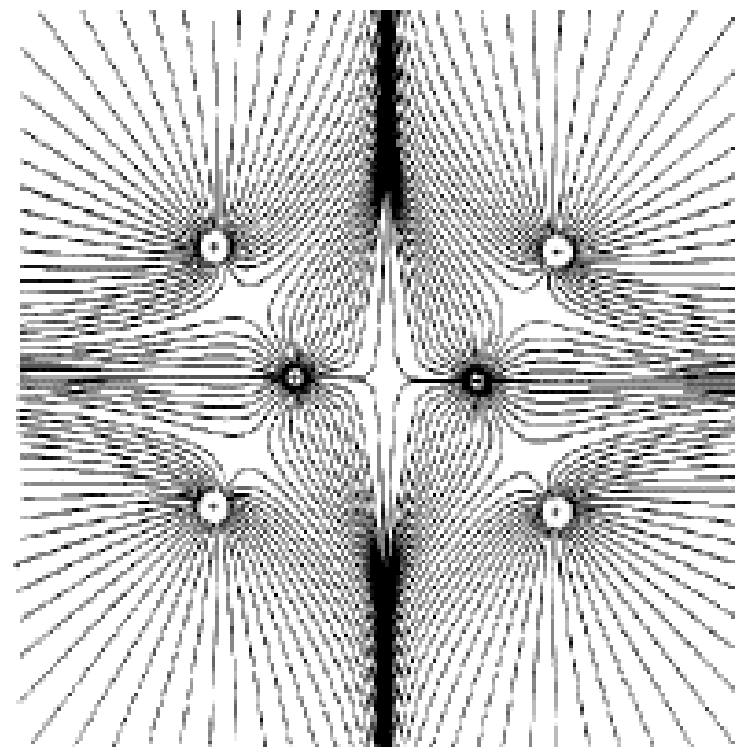
- ❖ 电子密度与波函数不同, 是一个可观测的真实量
- ❖ 体系中电子密度在空间中的变化是有规律的
- ❖ 电子密度函数在空间中的变化可以用其对空间坐标 (x,y,z) 的一阶和二阶微商来描写
- ❖ 根据电子密度函数的微商把电子划分为不同的区域, 归属于相应区域的核

乙烯AIM分析结果

电子密度



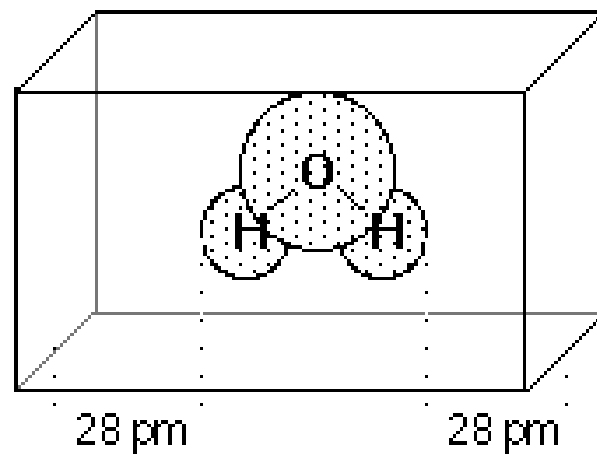
电子密度的梯度



按照电子密度梯度的零线划分电子密度给每个原子

来自静电势的原子电荷(CHelpG)

- ❖ CHELPG (= **C**Harges from **E**lectrostatic **P**otentials using a **G**rid based method)
- ❖ 原子电荷要拟合出分子周围一些点处的静电势,
- ❖ 首先计算分子的静电势**3pm**取点
- ❖ 按照分子大小再扩大**28pm**
- ❖ 抛弃在范德华半径内的点
- ❖ 对其它所有点进行拟合优化



VI. 操作实例

```
%chk=CH4
#P MP2/6-31G* OPT FREQ TEST
```

OPT And FREQ on CH4

```
0 1
C
H 1 r
H 1 r 2 a
H 1 r 2 a 3 120.
H 1 r 2 a 3 -120.
```

Variables

```
r 1.09
```

Constants

```
a 109.47122
```

! **Link0** 命令: **chk,rwf,nosave,mem,nproc**

! 作业命令行

! 空行

! 标题行

! 需要空行

! 电荷和多重度

! 用内坐标的分子描述

甲烷的结构优化和频率分析

! 变量，表示以下给变量赋值；也可以只空一行

! 常数，表示以下量的值计算中不变；也可以只空一行

! 空行，必须

输出文件的解释

输入方向: 以输入的坐标为准, 不做处理

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	0.000000	0.000000	1.090183
3	1	0	1.027835	0.000000	-0.363394
4	1	0	-0.513917	-0.890131	-0.363394
5	1	0	-0.513917	0.890131	-0.363394

标准方向: 将坐标原点放在分子的电荷中心上

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	0.629418	0.629418	0.629418
3	1	0	-0.629418	-0.629418	0.629418
4	1	0	-0.629418	0.629418	-0.629418
5	1	0	0.629418	-0.629418	-0.629418

X, **Y**和**Z**各方向上, 各原子的**z**坐标分量乘以自身核电荷后加和, 结果为零。

标准方向很重要, 很多计算的性质是对应于标准方向的, 如**Freq**计算中的分子振动方向

输出文件的解释

❖ 对称性:

Stoichiometry CH4

计量化学, 分子式

Framework group TD[O(C),4C3(H)]

所属分子对称群

Deg. of freedom 1

自由度数

Full point group TD NOp 24

点群

Largest Abelian subgroup D2 NOp 4

最大阿贝尔子群

Largest concise Abelian subgroup D2 NOp 4

输出文件的解释

❖ 基组:

- **Standard basis: 6-311G(d,p) (5D, 7F)**
- **There are 12 symmetry adapted basis functions of A symmetry.**
- **There are 10 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.**
- **There are 10 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.**
- **There are 10 symmetry adapted basis functions of B3 symmetry.**

(以上是各种对称性的基函数的个数)

- **Integral buffers will be 262144 words long.**
- **Raffenetti 1 integral format.**
- **Two-electron integral symmetry is turned on.**
- **42 basis functions, 64 primitive gaussians, 43 cartesian basis functions**

(基函数个数 (STOs) 和Gaussian型函数个数 (GTOs))

- **5 alpha electrons 5 beta electrons (Alpha电子数和Beta电子数)**
- **nuclear repulsion energy 13.4331323697 Hartrees. (核排斥能)**

输出文件的解释

❖ 初始猜测:

Initial guess read from the checkpoint file: CH4.chk

(这个作业的初始猜测是从上个优化步骤地**CHK**文件读取的; 不然的话, 缺省用**ZNDO**作为初始猜测)

Initial guess orbital symmetries: (初始猜测轨道的对称性)

Occupied (A1) (A1) (T2) (T2) (T2)

Virtual (A1) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (T2) (A1) (T2) (T2)

(T2) (A1) (E) (E) (T2) (T2) (T2) (T1) (T1) (T1)

(T2) (T2) (T2) (A1) (E) (E) (T2) (T2) (T2) (T2)

(T2) (T2) (A1) (T2) (T2) (T2) (A1)

输出文件的解释

SCF计算结果:

SCF Done: E(RHF) = -40.2089173552 A.U. after 1 cycles 自洽场收敛
Convg = 0.3754D-11 -V/T = 2.0014 自洽场收敛判据值和维里系数
S2 = 0.0000** 自旋平方

维里系数应该为**2**（一般计算的值都会接近这个数）
计算的自旋平方值应该很接近理论值，不然自旋污染会比较严重。

输出文件的解释

❖ **Condensed to atoms (all electrons):** 浓缩到原子上的电荷（所有电子）

	1	2	3	4	5
❖ 1 C	4.720460	0.410275	0.410275	0.410275	0.410275
❖ 2 H	0.410275	0.573213	-0.024626	-0.024626	-0.024626
❖ 3 H	0.410275	-0.024626	0.573213	-0.024626	-0.024626
❖ 4 H	0.410275	-0.024626	-0.024626	0.573213	-0.024626
❖ 5 H	0.410275	-0.024626	-0.024626	-0.024626	0.573213

对角线上表示分布在原子上的电子；

红色数值可以看出1-2, 1-3, 1-4, 1-5之间分布的电子，可以看出成键性

❖ **Mulliken atomic charges:**

❖ 1 C	-0.361558
❖ 2 H	0.090389
❖ 3 H	0.090389
❖ 4 H	0.090389
❖ 5 H	0.090389

Mulliken原子电荷(**Gv**显示的就是这个值)

该**C**原子上有净的负电荷

该**H**原子上有净的正电荷

输出文件的解释

Enter C:\G03W\I9999.exe)

```
1|1|UNPC-UNK|SP|RMP2|6-31G(d)|C1H4|PCUSER|20-May -2004|0||#P
MP2(FRZNGC)/6-31G*SP||SP||0,1|C|H,1,1.0901 8312|H,1,1.09018312,
2,109.47122063|H,1,1.09018312,2,
109.47122063,3,120.,0|H,1,1.09018312,2,109.47122063,4,120.,0||Versio
n=x86-Win32-G03RevB.05|State= 1-A1|HF=-40.1950547|MP2=-
40.3325524|RMSD=2.008e-009|PG=TD [O(C1),4C3(H1)]||@
```

Summary, 给出了计算方法、基组、作业类型、结果的总结输出。可以看出：

- ❖ 这是在**PC**上做的，**MP2 (FC) /6-31G***的单点能计算；
- ❖ 体系电荷是**0**，多重度是**1**；
- ❖ 内坐标可以看出是甲烷分子；
- ❖ 用的是**G03 B.05**版本
- ❖ 电子态是 **¹A1**；
- ❖ **MP2**能量是 **-40.3325524 Hartrees**；
- ❖ 点群是**Td**；

G03设定多步任务

Gaussian的多个任务可以组合在一起，成为一个输入文件。每次任务的输入可以用下面的形式与前面的任务步骤分开：

--Link1--

注意：“**--Link1--**”之前至少有一个空行，表示上一个计算的结束。

多步任务示例

```
%Chk=freq  
# HF/6-31G(d) Freq
```

```
Frequencies at STP
```

(分子说明)

```
--Link1--
```

```
%Chk=freq
```

```
%NoSave
```

```
# HF/6-31G(d) Geom=Check Guess=Read Freq=(ReadFC, ReadIsotopes)
```

```
Frequencies at 300 K
```

(电荷和自旋)

```
300.0 2.0
```

(定义同位素)

这是一个在两种不同温度和气压下计算振动频率和进行热化学分析的输入文件，第一个在 298.15 K 和一个大气压，第二个在 300 K 和两个大气压。

Reference

- ❖ **GaussView 4 Help: Tutorials**
- ❖ **Gaussian 03用户使用手册**
- ❖ **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, J. B. Foresman and A. Frisch (Gaussian Inc.)**
- ❖ **Gaussian原理与功能, 吕海港**
- ❖ **量子化学: 基本原理和从头计算法(中册), 徐光宪, 黎乐民**
- ❖ **Molecular Modeling – Principles and Applications, A. R. Leach (Addison Wesley Longman)**
- ❖ **A Chemist's Guide to Density Functional Theory, W. Koch and M. C. Holthausen (Wiley)**



论坛: <http://forum.hongcam.net>

邮件: zj@hongcam.com.cn

电话: 010-51261900-838

Thank You !

www.hongcam.com.cn