

# **Exploring Chemistry with Electronic Structure Method**

Second Edition

James B. Foresman

Aeleen Frisch

Gaussian, Inc

Pittsburgh, PA

2002 年 9 月 25 日

# 特别声明

本文转自南开大学 **BBS** 网站，在此对译者表示衷心感谢!!!!

## 用Gaussian研究化学问题

### 说明

接触 Gaussian 已经很久了，但真正用 Gaussian 做东西还是临近博士毕业时的事情。当时做计算的时候，就特别希望有一本具体怎么使用从头算的书，可惜一直没有找到。来到这里后，在新买的 Gaussian98 包中发现了这本书，感觉如获至宝，也希望能够提供给想用 Gaussian 做东西的朋友。我不是专门做量化的，很多术语不清楚怎么翻译，手头又没有中文的资料，错误的地方，只能希望内行来指点了。其实这本书里面介绍的东西，不止限于 Gaussian 程序的。对于从事从头算研究的都有帮助。内容中有很多计算实例，都是在 Gaussian94, 98 程序中提供的。

节译自 Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition,

作者 James B. Foresman, Eileen Frisch

出版社 Gaussian, Inc, USA, 1996

# 目 录

特别声明.....	1
用Gaussian研究化学问题.....	1
说明.....	1
前言.....	1
运行Gaussian.....	2
Unix/Linux平台.....	2
Windows平台.....	2
输出文件.....	2
<b>第一章 计算模型.....</b>	<b>4</b>
1.1 计算化学概述.....	4
分子力学理论.....	4
电子结构理论.....	4
密度泛函(Density Functional Methods).....	4
1.2 化学模型(Model Chemistries).....	5
定义化学模型.....	5
模型的组合.....	5
<b>第二章 单点能计算.....</b>	<b>6</b>
2.1 能量计算设置.....	6
路径.....	6
计算的名称.....	6
分子结构.....	6
多步计算.....	7
2.3 输出文件中的信息.....	7
标准几何坐标。.....	7
能量.....	7
分子轨道和轨道能级.....	7
电荷分布.....	7
偶极矩和多极矩.....	7
CPU时间和其他.....	7
2.4 核磁计算.....	8
<b>第三章 几何优化.....</b>	<b>10</b>
3.1 势能面.....	10
3.2 寻找极小值.....	10
收敛标准.....	10
几何优化的输入.....	11
检查优化输出文件.....	11

3.3 寻找过渡态.....	11
3.4 难处理的优化.....	11
<b>第四章 频率分析.....</b>	<b>14</b>
4.1 预测红外和拉曼光谱.....	14
频率计算的输入.....	14
频率和强度.....	14
校正因子和零点能。.....	15
简正模式.....	15
热力学.....	16
零点能(Zero Point Energy)和内能(Thermal Energy).....	17
极化率和超极化率.....	17
4.2 表征稳定点.....	17
下面列出了需要描述稳定点时必须考虑的问题.....	18
<b>第五章 基组的影响.....</b>	<b>21</b>
5.1 最小基组.....	21
5.2 分裂基组.....	21
5.3 极化基组.....	21
5.4 弥散函数(Diffuse Functions) .....	22
5.5 高角动量基组.....	22
5.6 第三周期以后的原子的基组.....	22
<b>第六章 选择合适的理论模型.....</b>	<b>25</b>
6.1 使用半经验方法.....	25
半经验方法的局限性.....	25
6.2 电子相关和后SCF方法.....	26
Hartree-Fock理论的限制 .....	26
MPn方法 .....	26
6.3 耦合簇(Coupled CLuster)和二次结构相关(Quadratic ConfigurationInteraction)方法 ..	27
密度泛函方法.....	27
6.4 资源的使用.....	29
<b>第七章 高精度能量模型.....</b>	<b>31</b>
7.1 预测热化学.....	31
原子化能.....	31
电子亲和势.....	31
离子化能.....	31
质子亲和能.....	31
7.2 理论模型的评价.....	32
7.3 G2 分子基(Molecule Set)以及缺陷及对缺陷的解释 .....	32
7.4 理论模型的相对精确性.....	32

7.5 组合方法.....	33
Gaussian-1 和 Gaussian-2 理论.....	33
完全基组方法(Complete Basis Set Motheds, CBS) .....	34
练习.....	35
<b>第八章 研究化学反应和反应性.....</b>	<b>36</b>
8.1 预测电子密度.....	36
8.2 计算反应焓变.....	36
8.3 研究势能面.....	37
8.4 势能面扫描.....	38
8.5 反应路径分析.....	38
运行IRC.....	38
8.6 势能面研究实例.....	39
甲醛的解离.....	39
优化过渡态.....	39
频率分析.....	39
IRC计算.....	40
计算活化能.....	40
1, 2 氢迁移反应.....	40
IRC的注意事项.....	40
8.7 等构反应(Isodesmic Reactions).....	41
等构反应的局限.....	41
<b>第九章 激发态计算.....</b>	<b>47</b>
9.1 运行激发态计算.....	47
9.2 激发态优化和频率分析.....	48
<b>第十章 溶液中的模型系统.....</b>	<b>55</b>
<b>10.1 反应场模型.....</b>	<b>55</b>
Onsager模型的局限.....	55
<b>10.2 运行SCRF计算.....</b>	<b>55</b>
<b>附录A.....</b>	<b>59</b>
<b>附录B.....</b>	<b>60</b>

# 全书结构

前言

运行 Gaussian

第一部分 基本概念和技术

第一章 计算模型；第二章 单点能计算；第三章 几何优化；第四章 频率分析；

第二部分 计算化学方法

第五章 基族的影响；第六章 理论方法的选择；第七章 高精度计算；

第三部分 应用

第八章 研究反应和反应性；第九章 激发态；第十章 溶液中的反应；

附录

附录 A 理论背景；附录 B Gaussian 输入方法简介

## 前言

Gaussian 可以做很多事情，具体包括：

- 分子能量和结构研究
- 过渡态的能量和结构研究
- 化学键以及反应的能量
- 分子轨道
- 偶极矩和多极矩
- 原子电荷和电势
- 振动频率
- 红外和拉曼光谱
- 核磁
- 极化率和超极化率
- 热力学性质
- 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。

# 运行Gaussian

## Unix/Linux平台

运行 Gaussian 前要设置好运行参数，比如在 C Shell 中，需要加这两句

**setenv g94root** directory    / directory 指程序的上级目录名

**source \$g94root/g94/bsd/g94.login**

然后运行就可以了。比如有输入文件 h2o.com，采用 C Shell 时的运行格式是：

g94 <h2o.com >h2o.log

在 Unix 系统中，输入文件是.com 为扩展名的，输出文件为.log；

## Windows平台

图形界面就不用多说了

输入输出文件介绍

在 Windows 系统中，输入文件是.gjf 为扩展名，输出文件为.out。

下面是一个输入文件

```
#T RHF/6-31G(d) Test
```

```
My first Gaussian job: water single point energy
```

```
0 1
```

```
O -0.464 0.177 0.0
```

```
H -0.464 1.137 0.0
```

```
H 0.441 -0.143 0.0
```

第一行以#开头，是运行的说明行，#T 表示指打印重要的输出部分，#P 表示打印更多的信息。

后面的 RHF 表示限制性 Hartree-Fock 方法，这里要输入计算所选用的理论方法。

6-31G(d)是计算所采用的基组，就是用什么样的函数组合来描述轨道。

Test 是指不记入 Gaussian 工作档案，对于单机版没有用处。

第三行是对于这个工作的描述，写什么都行，自己看懂就是了。

**第二行是空行，这个空行以及第四行的空行都是必须的。**

第五行的两个数字，分别是分子电荷和自旋多重度。

第六行以后是对于分子几何构性的描述。这个例子采用的是迪卡尔坐标。

分子结构输入完成后要有一个空行。

对于 Windows 版本，程序的图形界面把这几部分分得很清楚。输入时就不要添空行了。

## 输出文件

输出文件一般很长，对于上面的输入文件，其输出文件中，首先是版权说明，然后是作

者, Pople 的名字在最后一个。

然后是 Gaussian 读入输入文件的说明, 再将输入的分子坐标转换为标准内坐标, 这些东西都不用去管。当然, 验证自己的分子构性对不对就要看这个地方。

关键的是有 **SCF Done** 的一行, 后面的能量可是重要的, 单位是原子单位, Hartree, 1 Hartree=  $4.3597482 \times 10^{-18}$  Joules 或  $=2625.500$  kJ/mol= $27.2116$  eV; 再后面是布居分析, 有分子轨道情况, 各个轨道的本征值(能量), 各个原子的电荷, 偶极距。然后是整个计算结果的一个总结, 各小节之间用\分开, 所要的东西基本在里面了。

然后是一句格言, 随机有 Gaussian 程序从它的格言库里选出的(在 19999.exe 中, 想看的可以用文本格式打开这个文件, 自己去找, 学英语的好机会)。[1]

然后是 CPU 时间, 注意这不是真正的运行时间, 是 CPU 运行的时间, 真正的时间要长一些。如果几个工作一起做的话(Window 下好像不可能, Unix/Linux 下可以同时做多个工作), 实际计算时间就长很多了。

最后一句话, "Normal termination of Gaussian 94"很关键, 如果没有这句话, 说明工作是失败的, 肯定在什么地方出错误了。这是这里应该有出错信息。

根据输入文件的设置, 输出文件还要多一些内容, 上面的是基本的东西。



# 第一章 计算模型

计算化学的方法主要有分子力学理论(Molecular Mechanics)和电子结构理论(Electronic Structure Theory)。

两者的共同点是：

- 计算分子的能量，分子的性质可以根据能量按照一定的方法得到。
- 进行几何优化，在起始结构的附近寻找具有最低的能量结构。几何优化是根据能量的一阶导数进行的。
- 计算分子内运动的频率。计算依据是能量的二阶导数。

## 1.1 计算化学概述

### 分子力学理论

分子理论采用经典物理对分子进行处理，可以在 MM3, HyperChem, Quanta, Sybyl, Alchemy 等软件中看到。根据所采用的力场的不同，分子理论又分为很多种。

分子力学理论方法很便宜(做量化的经常用贵和便宜来描述计算，实际上就是计算时间的长短，因为对于要花钱上机的而言，时间就是金钱；对于自己有机器的，要想算的快，也要多在机器上花钱)，可以计算多达几千个原子的体系。其缺点是

- 每一系列参数都是针对特定原子得出的。没有对于原子各个状态的统一参数。
- 计算中忽略了电子，只考虑键和原子，自然就不能处理有很强电子效应的体系，比如不能描述键的断裂。

### 电子结构理论

这一理论基于薛定鄂方程，采用量子化学方法对分子进行处理。主要有两类：

#### 1. 半经验方法

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实验得来的参数，来帮助对薛定鄂方程的求解。

#### 2. 从头算

从头算，在解薛定鄂方程的过程中，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，在求解薛定鄂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的多，就是贵得多了。

### 密度泛函(Density Functional Methods)

密度泛函是最近几年兴起的第三类电子结构理论方法。它采用泛函(以函数为变量的函数)

对薛定鄂方程进行求解，由于密度泛函包涵了电子相关，它的计算结果要比 HF 方法好，计算速度也快。

## 1.2 化学模型(Model Chemistries)

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：

- 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，对于解薛定鄂方程来讲，分子结构本身就可以提供充分的信息。
- 一个理论模型是没有偏见的，指不依靠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), 简称化学模型(model chemistry)(这个翻译我可拿不准，在国内没听说过)。

### 定义化学模型

Gaussian 包含多种化学模型，比如

#### 计算方法

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 CI

#### 基组

基组是分子轨道的数学表达，具体见第五章

#### 开壳层，闭壳层

指电子的自旋状态，对于闭壳层，采用限制性计算方法，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，程序默认为是闭壳层。

一般采用开壳层的可能性是

- 存在奇数个电子，如自由基，一些离子
- 激发态
- 有多个单电子的体系
- 描述键的分裂过程

### 模型的组合

高精度的计算往往要几种模型进行组合，比如用中等算法进行结构优化，然后用高精度算法计算能量。

## 第二章 单点能计算

单点能计算是指对给定几何构性的分子的能量以及性质进行计算，由于分子的几何构型是固定不变的，只是"一个点"，所以叫单点能计算。单点能计算可以用于：

- 计算分子的基本信息
- 可以作为分子构型优化前对分子的检查
- 在由较低等级计算得到的优化结果上进行高精度的计算
- 在计算条件下，体系只能进行单点计算
- 单点能的计算可以在不同理论等级，采用不同基组进行，本章的例子都采用 **HF** 方法和中等级基组。

### 2.1 能量计算设置

计算设置中，要有如下信息：

- 计算采用的理论等级和计算的种类
- 计算的名称
- 分子结构

#### 路径

这里设置了计算要采用的理论方法，采用的基组，所要进行的计算的种类等信息。这一行，以#开头，默认的计算种类为单点能计算，关键词为 **SP**，可以不写。

这一部分需要出现的关键词有：

- 计算的理论，如 **HF**(默认关键词，可以不写)，**B3PW91**；
- 计算采用的基组，如 **6-31G**，**LANL2DZ**；
- 布局分析方法，如 **Pop=Reg**；
- 波函数自恰方法，如 **SCF=Tight**。

**Pop=Reg** 只在输出文件中打印出最高的 5 条 HOMO 轨道和最低的 5 条 LOMU 轨道，而采用 **Pop=Full** 则打印出全部的分子轨道。

**SCF** 设置是指波函数的收敛计算时的设定，一般不用写，**SCF=Tight** 设置表示采用比一般方法较严格的收敛计算。

#### 计算的名称

一般含有一行，如果是多行，中间不能有空行。在这里描述所进行的计算。

#### 分子结构

首先是**电荷和自旋多重度**

电荷就是分子体系的电荷了，没有就是 0，自旋多重度就是  $2S+1$ ，其中  $S$  是体系的总自

旋量子数，其实用单电子数加 1 就是了。没有单电子，自旋多重度就是 1.

然后是分子几何构型，一般可以用迪卡尔坐标，也可以用 Z-矩阵(Z-Matrix)

## 多步计算

Gaussian 支持多步计算，就是在一个输入文件中进行多个计算步骤。(见附录 B)

## 2.3 输出文件中的信息

例 2.1 文件 e2\_01 甲醛的单点能

### 标准几何坐标。

找到输出文件中 Standard Orientation 一行，下面的坐标值即输入分子的标准几何坐标。

### 能量

找到 SCF Done: E(RHF)= -113.863697598 A.U. after 6 cycles

这里的数值就是能量，单位是 hartree。在一些高等级计算中，往往有不只一个能量值，比如下一行：E2=-0.3029540001D+00 EUMP2=-0.11416665769315D+03

这里在 EUMP2 后面的数字是采用 MP2 计算的能量。MP4 计算的能量输出就更复杂了。

### 分子轨道和轨道能级

对于按照计算设置所打印出的分子轨道，列出的内容包括，轨道对称性以及电子占据情况，O 表示占据，V 表示空轨道；分子轨道的本征值，也就是分子轨道的能量，分子轨道的顺序就是按照能量由低到高的顺序排列的；每一个原子轨道对分子轨道的贡献。

这里要注意轨道系数，这些数字的相对大小(忽略正负号)表示了组成分子轨道的原子轨道在所组成的分子轨道中的贡献大小。

寻找 HOMO 和 LUMO 轨道的方法就是看占据轨道和非占据轨道的交界处。

### 电荷分布

Gaussian 采用的默认的电荷分布计算方法是 Mullikin 方法，在输出文件中寻找 Total atomic charges，可以找到分子中所有原子的电荷分布情况。

### 偶极矩和多极矩

Gaussian 提供偶极矩和多极矩的计算，寻找 Dipole momemt (Debye)，下面就是偶极矩的信息，再下两行是四极矩。偶极矩的单位是德拜

### CPU时间和其他

Job cpu time: 0days 0 hours 0 minuites 9.1 seconds。这里是计算的时间，注意是 CPU 时间。

## 2.4 核磁计算

### 例 2.2 文件 e2\_02 甲烷的核磁计算

核磁是单点能计算中另外一个可以提供的数据，在计算的工作设置部分，就是以#开头的一行里，加入 **NMR** 关键词就可以了，如：

```
#T RHF/6-31G(d) NMR Test
```

在输出文件中，寻找如下信息

```
GIAO Magnetic shielding tensor (ppm)
```

```
1 C Isotropic = 199.0522 Anisotropy = 0.0000
```

这是采用上面的设置计算的甲烷的核磁结果，所采用的甲烷构形是用 **B3LYP** 密度泛函方法优化得到的。

一般的，核磁数据是以 **TMS** 为零点的，下面是用同样的方法计算的 **TMS**(四甲基硅烷)的结果：  
1 C Isotropic = 195.1196 Anisotropy = 17.5214

这样，计算所得的甲烷的核磁共振数据就是-3.9ppm，与实验值-7.0ppm 相比，还是很接近的。

## 2.5 练习

### 练习 2.1 文件 2\_01 丙烷的单点能

练习要点：寻找分子的标准坐标，寻找单点能，偶极矩的方向和大小，电荷分布

### 练习 2.2 文件 2\_02a (RR), 2\_02b (SS), 2\_02c (RS) 1, 2-二氯-1, 2-二氟乙烷的能量

练习要点：比较该化合物三个旋光异构体的能量和偶极矩差异

### 练习 2.3 文件 2\_03 丙酮和甲醛的比较

练习要点：比较甲基取代氢原子后带来的影响，说明能量比较必须在有同样的原子种类和数量的情况下进行

### 练习 2.4 文件 2\_04 乙烯和甲醛的分子轨道

练习要点：寻找 HOMO 和 LUMO 能级，并分析能级的组成情况

### 练习 2.5 文件 2\_05a, 2\_05b, 2\_05c 烷，烯，炔的核磁共振比较

### 练习 2.6 文件 2\_06 C60 的单点能

练习要点：分析 C60 最高占据轨道

注意在收敛方法选择的时候，要有 **SCF=Tight**，否则有收敛问题。

### 练习 2.7 文件 2\_07 计算大小的 CPU 资源比较

本练习比较不同基组函数数量，SCF 方法对 CPU 时间，资源的占用情况。

比较传统 SCF 方法(SCF=Convergn)，直接 SCF 方法(Gaussian 默认方法)

基组函数数量	传统 SCF		直接 SCF
	int 文件大小(MB)	CPU 时间	CPU 时间
23	2	8.6	12.8
42	4	11.9	19.8
61	16	23.2	38.8

80	42	48.7	72.1
99	92	95.4	122.5
118	174	163.4	186.8
137	290	354.5	268.0
156	437	526.5	375.0
175	620	740.2	488.0
194	832	1028.4	622.1

很显然，基函数数量对资源占用和 CPU 时间都有很大影响，基函数越多，资源占用越大，CPU 时间越长。理论上讲，认为 CPU 时间和基函数数量的四次方成正比，但实际上没有这么高，在本例中，基本上和基函数数量的 2.5 次方成正比。

一般的讲，直接 SCF 方法的效率要比传统 SCF 方法要好，在本例中，当基函数数量比较大时，可以看到这一点。

#### 练习 2.8 文件 2\_08a (O2), 2\_08b (O3) SCF 稳定性计算

本例中采用 SCF 方法分析分子的稳定性。对于未知的体系，SCF 稳定性是必须要做的。当分子本身不稳定的时候，所得到的 SCF 结果以及波函数等信息就没有化学意义。

**SCF 稳定性分析是寻找是不是存在比当前状态能量更低的分子状态。关键词有：Stable** 检验分子的稳定性，放松对分子的限制，比如由闭壳层改为开壳层等。

**Stable=OPT** 这一选项设定，当发现不稳定的时候，对新的状态进行优化。这种做法一般是不推荐的，因为所得到的新的状态的几何形太接近原来的几何构形。

本例中首先计算闭壳层的单重态的氧分子。很显然，闭壳层单重态的氧分子不应该是稳定的。在输出文件中，我们可以找到这样的句子：

The wavefunction has an RHF --> UHF instability.

这表明存在一个 UHF 的状态，其能量要比当前状态低。这说明可能，能量最低的状态是单重态的，但不是闭壳层的；存在有更低能量的三重态；所计算的状态不是能量最低点，可能是过渡态。

在三重态情况下重新计算，也进行稳定性验证，可以看到如下的句子

The wavefunction is stable under the perturbations considered.

臭氧是单重态的，但有不一般的电子结构。采用 RHF Stable=Opt 可以发现一个 RHF-->UHF 的不稳定性，在所得到的 UHF 状态下进行稳定性检验，采用 UHF Stable=Opt，发现体系仍然不稳定。

The wavefunction has an internal instability

再在此基础上进行的优化，体系又回到了 RHF 的状态。这时，就需要在进行 SCF 前的构性初始电子状态猜测上进行改动，使用 Guess=Mix，在初始猜测中混合 HOMO 和 LUMO 轨道，从而消除空间对称性，然后进行的 UHF Guess=Mix Stable 表明得到了稳定的结构。

确定电子状态还可以采用 Guess=Alter 详见 Gaussian User's Reference

## 第三章 几何优化

前面讨论了在特定几何构型下的能量的计算，可以看出，分子几何构型的变化对能量有很大的影响。由于分子几何构型而产生的能量的变化，被称为势能面。势能面是连接几何构型和能量的数学关系。对于双原子分子，能量的变化与两原子间的距离相关，这样得到势能曲线，对于大的体系，势能面是多维的，其维数取决于分子的自由度。

### 3.1 势能面

势能面中，包括一些重要的点，包括全局最大值，局域极大值，全局最小值，局域极小值以及鞍点。极大值是一个区域内的能量最高点，向任何方向的几何变化都能够引起能量的减小。在所有的局域极大值中的最大值，就是全局最大值；极小值也同样，在所有极小之中最小的一个就是具有最稳定几何结构的一点。鞍点则是在一个方向上具有极大值，而在其他方向上具有极小值的点。

一般的，鞍点代表连接着两个极小值的过渡态。

### 3.2 寻找极小值

几何优化做的工作就是寻找极小值，而这个极小值，就是分子的稳定的几何形态。对于所有的极小值和鞍点，其能量的一阶导数，也就是梯度，都是零，这样的点被称为**稳定点**。所有的成功的优化都在寻找稳定点，虽然找到的并不一定就是所预期的点。

几何优化由初始构型开始，计算能量和梯度，然后决定下一步的方向和步长，其方向总是向能量下降最快的方向进行。大多数的优化也计算能量的二阶导数，来修正力矩阵，从而表明在该点的曲度。

### 收敛标准

当一阶导数为零的时候优化结束，但实际计算上，当变化很小，小于某个量的时候，就可以认为得到优化结构。对于 Gaussian，默认的条件是：

- 力的最大值必须小于 0.00045
- 均方根小于 0.0003
- 为下一步所做的取代计算为小于 0.0018
- 其均方根小于 0.0012

这四个条件必须同时满足，比如，对于非常松弛的体系，势能面很平缓，力的值已经小于阈值，但优化过程仍然有很长的路要走。对于非常松弛的体系，当力的值已经低于阈值两个数量级，尽管取代计算仍然高于阈值，系统也认为找到了最优点。这条规则用于非常大，非常松弛的体系。

## 几何优化的输入

Opt 关键字描述了几何优化

### 例 3.1 文件 e3\_01 乙烯的优化

输入文件的设置行为

```
#R RHF/6-31G(d) Opt Test
```

表明采用 RHF 方法，6-31G(d)基组进行优化

## 检查优化输出文件

优化部分的计算包含在两行相同的：GradGradGradGradGradGradGradGradGrad...之间，这里有优化的次数，变量的变化，收敛的结果等等。注意这里面的长度单位是波尔。

在得到每一个新的几何构型之后，都要计算单点能，然后再在此基础上继续进行优化，直到四个条件都得到满足。而最后一个几何构型就被认为是最优构型。

**注意**，最终构型的能量是在最后一次优化计算之前得到的。

在得到最优构型之后，在文件中寻找

```
--Stationmay point found.
```

其下面的表格中列出的就是最后的优化结果以及分子坐标。

随后按照设置行的要求，列出分子有关性质

### 例 3.2 文件 e3\_02 氟代乙烯的优化

## 3.3 寻找过渡态

Gaussian 使用 STQN 方法确定反应过渡态，关键词是 Opt=QST2

### 例 3.3 文件 e3\_03 过渡态优化

例中分析的是 H3CO --> H2COH 的变化，输入文件格式

```
#T UHF/6-31G(d) Opt=QST2 Test
```

```
H3CO --> H2COH Reactants
```

```
0, 2
```

```
structure for H3CO
```

```
0, 2
```

```
structure for H2COH
```

Gaussian 也提供 QST3 方法，可以优化反应物，产物和一个由用户定义猜测的过渡态。

## 3.4 难处理的优化

有一些系统的优化很难进行，采用默认的方法得不到结果，其产生的原因往往是所计算出的力矩阵与实际的相差太远。当默认方法得不到结果时，就要采用其他的方法。

Gaussian 提供很多的选择，具体可以看 User's Reference。下面列举一些。

**Opt=ReadFC** 从频率分析(往往是采用低等级的计算得到的)所得到的 checkpoint 文件中



读取初始力矩阵，这一选项需要在设置行之前加入 **%Chk= filename** 一句，说明文件的名称。

**Opt=CalCFC** 采用优化方法同样的基组来计算力矩阵的初始值。

**Opt=CalcAll** 在优化的每一步都计算力矩阵。这是非常昂贵的计算方法，只在非常极端的条件下使用。

有时候，优化往往只需要更多的次数就可达到好的结果，这可以通过设置 **MaxCycle** 来实现。如果在优化中保存了 **Checkpoint** 文件，那么使用 **Opt=Restart** 可以继续所进行的优化。

当优化没有达到效果的时候，不要盲目的加大优化次数。这是注意观察每一步优化的区别，寻找没有得到优化结果的原因，判断体系是否收敛，如果体系能量有越来越小的趋势，那么增加优化次数是可能得到结果的，如果体系能量变化没有什么规律，或者，离最小点越来越远，那么就要改变优化的方法。

也可以从输出文件的某一个中间构型开始新的优化，关键词 **Geom=(Check, Step=n)**表示在取得在 **Checkpoint** 文件中第 **n** 步优化的几何构型

## 3.5 练习

练习 3.1 文件 3\_01a (180), 3\_01b (0) 丙烯的优化

从两种丙烯的几何异构体进行优化，一个是甲基的一个氢原子与 CCH 形成 180 度二面角，另一个是 0。优化结果表明，二者有 0.003Hartree 的差别，0 度的要低。

练习 3.2 文件 3\_02a (0), 3\_02b (180), 3\_02c (actaald.) 乙烯醇的优化

乙烯醇氧端的氢原子与 OCC 平面的二面角可以为 0 和 180，优化得到的结果时，0 度的能量比 180 度的低 0.003Hartree，但同时做的乙醛的优化表明，乙醛的能量还要低，比 0 度异构体低 0.027hartree。

练习 3.3 文件 3\_03 乙烯胺的优化

运行所有原子都在同一平面上的乙烯胺的优化。

比较本章的例子和练习，可以看到不同取代基对乙烯碳碳双键的影响。

练习 3.4 文件 3\_04 六羰基铬的优化

本例采用 **STO-3G** 和 **3-21G** 基组，在设置行中加入 **SCF=NoVarAcc** 对收敛有帮助。

**3-21G** 基组的优化结果要优于 **STO-3G**

练习 3.5 文件 3\_05a (C6H6), 3\_05b (TMS) 苯的核磁共振

采用 **6-31G(d)**基组，**B3LYP** 方法优化几何构性，采用 **HF** 方法，**6-311+G(2d, p)**基组在优化的几何构型基础上计算碳的化学位移。注意，核磁共振的可靠程度依赖准确的几何结构和大的基组。输入文件如下

```
%Chk=NMR
#T B3LYP/6-31G(d) Opt Test
Opt
molecule specification
--Link1--
%Chk=NMR
%NoSave
#T RHF/6-311+G(2d, p) NMR Geom=Check Guess=Read Test
```

NMR

charg & spin

同样，还需要采用同样方法计算 TMS。下面是计算结果

绝对位移                      相对位移      实验值

TMS	Benzene		
188.7879	57.6198	131.2	130.9

练习 3.6 文件 3\_06a (PM3), 3\_06b (STO-3G) 氧化碳 60 的优化

C60 中有两种碳碳键，一是连接两个六元环的 6-6 键，另一是连接六元环和无元环的 5-6 键。氧化 C60 就有两种异构体。本例采用 PM3 和 HF/STO-3G 方法来判断那种异构体是稳定的，以及氧化后的 C-C 键的变化。

采用 **Opt=AddRedundant** 关键词可以在输出文件中打印所要求的键长，键角，这一关键词需要在分子构型输入结束后在增加关于所要键长键角的信息，键长用两个原子的序列号表示，键角则用三个原子表示。

计算结果显示，6-6 键的氧化，碳碳键仍然存在，接近环氧化合物，而 5-6 键已经打开。

采用不同的方法，得到的几何结构相差不多，但在能量上有很大差异。

在采用 MNDO, PM3, HF/3-21G 方法得到的能量数据中，5-6 键氧化的异构体的能量低，但采用 HF/STO-3G 得到的结果，确实 6-6 键氧化的能量低。

Raghavachari 在其进行的上述研究中阐述

- 动力学因素同样是重要的；
- 实验上还没有发现那个是能量最低的异构体；
- 应该进行更精确的计算

练习 3.7 文件 3\_07 一个 1, 1 消除反应的过渡态优化

分析反应  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ ，可以采用 **Opt=(QST2, AddRedundant)** 关键词来进行过渡态优化，同时特别关注过渡态结构中的某个键长

练习 3.8 文件 3\_08 优化进程比较

采用下述三种方法优化二环[2, 2, 2]

- 直接采用默认方式冗余内坐标优化 **Opt**
- 采用迪卡尔坐标优化 **Opt=Cartesian**
- 采用内坐标优化 **Opt=Z-Matrix**

结果显示，冗余内坐标优化的优化次数最短，内坐标优化的次数最多。

## 第四章 频率分析

频率分析可以用于多种目的:

- 预测分子的红外和拉曼光谱(频率和强度)
- 为几何优化计算力矩阵
- 判断分子在势能面上的位置
- 计算零点能和热力学数据如系统的熵和焓

### 4.1 预测红外和拉曼光谱

几何优化和单点能计算都将原子理想化了, 实际上原子一直处于振动状态。在平衡态, 这些振动是规则的和可以预测的。

频率分析的计算要采用能量对原子位置的二阶导数。HF 方法, 密度泛函方法(如 B3LYP), 二阶 Moller-Plesset 方法(MP2)和 CASSCF 方法(CASSCF)都可以提供解析二阶导数。对于其他方法, 可以提供数值二阶导数。

### 频率计算的输入

**Freq** 关键词代表频率分析。

频率分析只能在势能面的稳定点进行, 这样, 频率分析就必须在已经优化好的结构上进行。最直接的办法就是在设置行同时设置几何优化和频率分析。特别注意的是, 频率分析计算是所采用的基组和理论方法, 必须与得到该几何构型采用的方法完全相同。

#### 例 4.1 文件 e4\_01 甲醛的频率分析

例中采用的是已经优化好的几何构型, 输入格式

**# RHF/6-31G(d) Freq Test**

### 频率和强度

频率分析首先要计算输入结构的能量, 然后计算频率。Gaussian 提供每个振动模式的频率, 强度, 拉曼极化率。

以下是例 4.1 的输出文件中的前四个频率

	1	2	3	4
	B1	B2	A1	A1
Frequencies ---	1336.0041	1383.6449	1679.5843	2028.0971
Red. masses ---	1.3689	1.3442	1.1039	7.2497
IR Intensities ---	0.3694	23.1589	8.6240	150.1861
Raman Activities ---	0.7657	4.5170	12.8594	8.1124
Depolarizations ---	0.7500	0.7500	0.5908	0.3281

由于 HF 方法忽略的电子相关, 所得到的频率结果有系统误差, 大约在 10%-12%。一般

的，对于 HF 方法，采用计算的频率乘以矫正因子 0.8929，从而与实验值吻合。

本文的计算由于采用的是中等基组，误差要稍大一些，大约 15%。

计算得到的相对强度数值是可靠的。

## 矫正因子和零点能。

其他方法得到的频率同样存在系统误差，下面列出对于频率和零点能的矫正因子

方法	频率矫正因子	零点能矫正因子
HF/3-21G	0.9085	0.9409
HF/6-31G(d)	0.8929	0.9135
MP2(Full)/6-31G(d)	0.9427	0.9646
MP2(FC)/6-31G(d)	0.9434	0.9676
SVWN/6-31G(d)	0.9833	1.0079
BLYP/6-31G(d)	0.9940	1.0119
B3LYP/6-31G(d)	0.9613	0.9804

频率的矫正因子和用于计算热力学数据的零点能矫正因子之间有小的差异，但一般处理上，可以采用同样的因子，就是频率的矫正因子。

基组也对矫正因子产生影响，相关的数据就要差相应的参考书了。

## 简正模式

输出文件同时还提供振动的简正模式。比如对于如下的标准坐标  
(例 4.1)

Standard orientation:				
Center Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	-0.542500
2	8	0.000000	0.000000	0.677500
3	1	0.000000	0.940000	-1.082500
4	1	0.000000	-0.940000	-1.082500

其第一个振动模式是

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.17	0.00	0.00
2	8	-0.04	0.00	0.00
3	1	-0.70	0.00	0.00
4	1	-0.70	0.00	0.00

在标准坐标中，四个原子的 X 坐标都是零，分子在 YZ 平面上。

对于振动模式，其熟知的正负比大小要重要的多。在本例中，两个氢原子向 X 轴负方向有显著的振动，表明其偏离了 X 平面。这个振动产生的红外光谱在 1189cm-1(经过矫正)

## 热力学

频率分析也包括对体系的热力学分析。默认情况下，系统计算在 298.15K 和 1atm 下的热力学数值。

下面是输出的计算热力学的参数

-----

Thermochemistry

-----

Temperature 298.15 Kelvin。 Pressure 1.00000 Atm。

Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.000

.....

Molecular mass 30.01056 amu。

Gaussian 提供在指定温度和压力下的热力学数值计算。

	E(Thermal)	CV	S
	KCAL/MOL	CAL/MOL-KELVIN	CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	20.114	6.255	52.101
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	36.130
TOTAL	0.889	2.981	15.921
VIBRATIONAL	18.337	0.294	0.049

注意这里的热容是恒压热容。

热力学计算的方法可以参考有关统计热力学方面的书。

### 改变热力学参数

计算中可以设置温度和压力参数。采用 Freq=ReadIsotopes 关键词，并在分子结构输入完毕后，输入参数，包括温度，压力和同位素

temp pressure [scale]

isotope for atom 1

.....

isotope for atom N

温度单位是 K，压力为大气压，同位素采用整数，在计算时，程序会采用实际的值。

比如

400 3.0

12

16

1

1

## 零点能(Zero Point Energy)和内能(Thermal Energy)

热力学计算中也包括了零点能的输出, 零点能是对分子的电子能量的矫正, 计算了在 0K 温度下的分子振动能量。

当比较在 0K 的能量时, 需要在总能量中加上零点能。和频率一样, 理论模型本身也给零点能计算带来系统误差, 可以通过矫正因子修正来和实验值相符。如果没有设置 Freq=ReadIsotopes 关键词, 并且设置矫正因子, 那么就需要手工对所计算的能量进行修正。

为了计算在较高温度下的能量, 内能也要考虑到总能量中, 它包括平动能, 转动能, 和振动能。注意在计算内能的时候, 已经考虑了零点能。为了得到的结果能够直接和实验值进行比较, 在计算是必须设置 ReadIsotopes 关键词, 设置矫正因子。因为最终的能量只有一部分是需要矫正的。下面是一个计算实例

```
Temperature 298.15 Kelvin.      Pressure  1.0000 Atm.
Zero-point correction=           0.029201
Thermal corection to Energy=     0.032054
Thermal correction to Enthalpy=  0.032999
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.008244
Sum of electronic and zero-point Energies= -113.837130
Sum of electronic and thermal Energies= -113.834277
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -113.833333
Sum of electronic and thermal Free Energies= -113.858087
```

后面四行的四个能量分别为 E0, E, H, G。计算为

$$E0=E(\text{elec}) + \text{ZPE}$$

$$E=E0 + E(\text{vib}) + E(\text{rot}) + E(\text{transl})$$

$$H=E + RT$$

$$G=H - TS$$

## 极化率和超极化率

频率分析还可以计算极化率和超极化率, 一般在输出文件的末尾出极化率的输出是

Exact polarizability: 6.478 0.000 12.979 0.000 0.000 17.641

Approx polarizability: 6.257 0.000 10.136 0.000 0.000 16.188

所列出的值是对应标准坐标的下三角型格式 xx, xy, yy, xz, yz, zz

超极化率列出的是下四角顺序(lower tetrahedral order), 但采用的坐标是内坐标。

## 4.2 表征稳定点

频率分析的另外一个用处是判断稳定点的本质。稳定点表述的是在势能面上力为零的点, 它即可能是极小值, 也可能是鞍点。

极小值在势能面的各个方向都是极小的。而鞍点则是在某些方向上是极小的, 但在某一个方向上是极大的, 因为鞍点是连接两个极小值的点。

在输出文件中可以从两个方面寻找有关鞍点的信息。

- 负的频率；
- 频率相应简正振动的模式

鞍点存在有负的振动频率，可以定义存在  $n$  个负的频率的结构是  $n$  阶鞍点。

要注意发现了一个鞍点并不意味着找到了和反应性能等有关的信息。鞍点是连接两个极小值的点，但这两个点不一定是反应物和产物。

当一个结构产生负的振动频率时，可以表明在该振动方向可能存在着能量更低的结构。判断所得鞍点是不是需要的鞍点的方法，就是察看它的简正振动模式，分析是不是可以导向所需要的产物或反应物。

进一步的，更好的办法是通过 IRC 计算来判断反应物，产物与得到的鞍点是否有关系。将在第八章讨论。

## 下面列出了需要描述稳定点时必须考虑的问题

目的	虚频数	显示	应该
寻找极小值	0 个	是极小值	比较其他异构体，得到最小值
寻找极小值	1 个	不是极小值	继续寻找，尝试改变对称性，或按虚频的振动模式修正分子结构
寻找过渡态	0 个	是极小值	尝试 Opt=QST2 或 QST3 寻找过渡态
寻找过渡态	1 个	是过渡态	判断其是否与反应物，产物相关
寻找过渡态	多个	是高阶鞍点，不是连接两点的过渡态	尝试 QST2，或者检查虚频对应的振动模式，其中之一可能是指向反应物和产物，在该点的过渡态方向下修正分子，重新计算

### 例 4.2 文件 e4\_02a (0), e4\_02b (180), e4\_02c (cis), e4\_02d (TS)

稳定点的表征

现在讨论 C3H5F，氟取代丙烯的势能面。

考虑其三种异构体，反式异构体，顺式异构体(HCCH 二面角 0)以及顺式异构体(HCCH 二面角 180)。能量比较如下

trans(0)	-215.92046
trans(180)	-215.91694
cis	-215.92147

180 度顺式异构体只比 0 度顺式异构体能量高 2.5kcal/mol，其能量比 CC 双键的旋转所需要的键能要小很多。

注意 180 度顺式异构体具有  $C_s$  对称性，其振动有两种对称性  $A'$  和  $A''$ 。对其进行频率分析，可以发现其存在虚频，对称性为  $A''$ ，其频率为 -226，不算大，说明其分子的扭曲程度不大。其代表的振动模式，是甲基三个氢原子的振动。

察看该简正振动模式的另一种形式，eigenvector of the Hessian，其给出的是内坐标的振动模式，明显看出，有六个二面角有最大的变化趋势，其对应的是甲基的旋转。注意该振动

具有 A<sup>∞</sup>对称性，在 Cs 点群分子中，代表反对称的，就是说，体系有降低对称性，取得更低的能量的趋势。

从上述分析，可以看到，该点代表了两个极小点的连接，而这两个极小点之间的变化是通过甲基的旋转完成的。

要寻找顺式异构体与反式异构体的转换的过渡态，自然要寻找和 CC 双键有关的振动模式，就是说，包括烯上的两个碳原子和碳上的氢原子，氟原子的二面角的振动。

给出的另一个过渡态，得到的虚频达到-1517，其对应的振动模式是包括双键上碳原子的二面角的变化。这是要寻找的过渡态。

这一过渡态的能量达到了-215.76438，产生了一个高达 86.61cal/mol 的势垒。

这个数值和预计的相当，但偏高。关于双键旋转的计算往往需要高等级的理论模型，如 CASSCF 来得到精确的值。

关于该分子势能面的进一步讨论将在练习 4.6 中进行。

#### 练习 4.1 文件 4\_01a (180), 4\_01b(0) 乙烯醇异构体的频率分析

对上一章讨论的 HOCC 二面角分别为 0 和 180 的两个异构体进行频率分析。

两者均没有虚频，说明都是极小点。0 度异构体的能量要低。

那么，可以猜测，CCOH 二面角为 90 度的可能是过渡态。

分析这两个构型的频率，可以发现，其大部分的峰的位置和强度都差不多，但是，二者的第一个简正振动模式，有显著的差异。观察这两个振动的振动模式，可以发现，这两个振动，都是连在氧原子上的氢原子向平面外的振动。由于这两个氢原子的位置有很大差异，自然振动频率也有差异了。

#### 练习 4.2 文件 4\_02a, 4\_02b 平面氨基乙烯的分析

判断在上一章中讨论的共平面结构的氨基乙烯是不是极小点。

对平面型的氨基乙烯的频率分析，表明其有一个虚频，说明不是极小点，而是过渡态。

为了寻找极小点，我们来观察其虚频的简正振动模式。

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.02
2	6	0.00	0.00	0.02
3	1	0.00	0.00	-0.03
4	1	0.00	0.00	0.01
5	1	0.00	0.00	-0.01
6	1	0.00	0.00	-0.13
7	1	0.00	0.00	0.57
8	1	0.00	0.00	0.81

可以看出，在这一振动模式中，氨基的氮和氢原子都在分子平面外，说明，如果改变氨基的结构，就可能找到极小值。

在此基础上调整输入文件，就可以得到极小值，频率分析可以验证其是极小的。

#### 练习 4.3 文件 4\_03a (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 4\_03b (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F), 4\_03c (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 乙烯系列的频率分析。



目的：在输出文件中查找频率和相应振动，分析比较乙烯的振动频率。

练习 4.4 文件 4\_04a (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), 4\_04b (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O), 4\_04c (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClO), 4\_04d (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), 4\_04e (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClO), 4\_04f (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) 羰基的振动

目的：分析比较羰基的振动频率

高级练习 4.5 文件 4\_05a, 4\_05b 环状分子

目的：分析比较振动的共同点。注意频率的红外和拉曼活性。

高级练习 4.6 文件 4\_06a (min.) 4\_06b (TS) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F 的 1, 3 氢迁移势能面

本练习是例 4.2 的继续。顺 1-氟丙烯的另一个转变是 1, 3 氢迁移。本练习讨论其过渡态结构。

3-氟代丙烯的计算表明其不是过渡态。

对于甲基上的氢处于两端的碳的中间的过渡态(氢原子与 1, 3 碳相连), 采用 UHF, Opt=(TS, CalcFC) 进行计算, 可以发现优化的结构存在一个虚频, 其对应的振动模式表明是正在迁移的氢的振动。

## 第五章 基组的影响

基组是体系内轨道的数学描述。大的基组由于对电子在空间上有小的限制而具有更大的精确性。

用于电子结构计算的标准的基组使用线性的高斯函数来模拟轨道。

Gaussian 提供大量的已经定义好的基组。

### 5.1 最小基组

最小基组包含了描述轨道的最少的函数数量。

H: 1s

C: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

STO-3G 是最小基组(虽然不是可能的最小基组), 每一个基本函数中含有三个高斯函数, 于是就有了 3G 的名称。STO 代表 Slater 形的轨道, 这样, STO-3G 就表示采用三个高斯函数来描述 Slater 轨道。

### 5.2 分裂基组

增大基组的第一个方法就是增加每个原子基函数的数量。分裂基组, 比如 3-21G 和 6-31G, 对于价键轨道都用两个函数来进行描述, 比如

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2px, 2py, 2pz, 2px', 2py', 2pz'

其中的主要轨道和非主要轨道在大小上不同。

双 zeta 基组, 如 Dunning-Huzinaga 基组(D95), 采用每个原子的两种不同大小的函数的线性组合来描述分子轨道。同样的, 三重分裂基组, 如 6-311G, 采用三个不同大小的收缩函数来描述轨道。

### 5.3 极化基组

分裂基组允许轨道改变其大小, 但不能改变形状。极化基组则取消了这样的限制, 增加了角动量。比如在碳原子上增加 d 轨道的成分, 在过渡金属上增加 f 轨道成分。有些在氢原子上增加 p 轨道成分。

一般的, 常用的极化基组是 6-31G(d), 这个基组来源与 6-31G 基组, 并在其基础上, 对于重原子增加了 d 轨道的成分。由于这个基组是中等大小的基组, 在计算中很常用。

这个基组也被称为 6-31G\*。另一个常用的极化基组是 6-31G(d, p), 也称为 6-31G\*\*, 在前一个极化基组的基础上, 在氢原子轨道中加入了 p 的成分。

注意, d 轨道含有 6 个迪卡尔形式, 表示的是五个纯粹的轨道。

迪卡尔: d(x<sup>2</sup>), d(y<sup>2</sup>), d(z<sup>2</sup>), d(xy), d(xz), d(yz)

纯粹轨道： $d(z^2-r^2)$ ,  $d(x^2-y^2)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(xz)$ ,  $d(yz)$

## 5.4 弥散函数(Diffuse Functions)

弥散函数是 s 和 p 轨道函数的大号的版本。他们允许轨道占据更大的空间。对于电子相对离原子核比较远的体系，如含有孤对电子的体系，负离子，以及其他带有明显负电荷的体系，激发态的体系，含有低的离子化能的体系，以及纯酸的体系等，弥散函数都有重要的应用。

6-31+G(d) 基组表示的是 6-31G(d) 基组在重原子上加上弥散基组，6-31G++(d) 基组表示对于氢原子也加上弥散函数。这两者一般在精度上没有大的差别。

### 例 5.1 文件 e5\_01 甲醇和甲氧基负离子的优化。

采用 6-31G 和 6-31+G 分别对二者进行优化。对于甲醇的结构，弥散函数没有明显的作用，而对于甲氧基负离子，弥散函数的使用明显改善了优化结果。

## 5.5 高角动量基组

现在使用的更大的基组，是在分裂基组基础上增加多个角动量。比如 6-31G(2d) 就是在 6-31G 基础上增加两个 d 轨道的函数，而 6-311++G(3df, 3pd) 则增加了更多的极化函数，包括三个分裂的价键基组，在重原子和氢原子上加的弥散函数，在重原子上加的三个 d 函数和一个 f 函数，在氢原子上加的三个 p 函数和一个 d 函数。这样的基组在电子相关方法对于描述电子之间的作用有很重要意义。这些基组一般不用于 HF 计算。

一些大的基组根据重原子的周期数而增加不同的极化函数。如 6-311+(3df, 2df, p) 基组在第二周期以及以上都采用三个 d 函数和一个 f 函数的极化，而对于第一周期采用两个 d 函数和一个 f 函数的极化。注意一般从头算所说的周期是没有氢原子所在的周期的。即碳处于第一周期。

### 例 5.2 文件 e5\_02 磷氧键的键长

采用 B3LYP 方法，不同基组优化磷氧键键长，结果如下。

6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d)	6-311G(2df)	6-311G(3df)
1.4986	1.4914	1.4818	1.4796	1.4758

实验值是 1.476。在这个体系中，三重分裂基组和多极化基组都是必须的。

## 5.6 第三周期以后的原子的基组

第三周期以上的原子的基组很难处理。由于存在非常大的核，原子核附近的电子通过有效核电势方法(ECP)进行了近似，这一处理同时也包含了相对论效应。这其中，LANL2DZ 是最有名的基组。

常用基组总结如下：

基组	应用原子	描述与说明
STO-3G	[H-Xe]	最小的基组，适用于较大的体系
3-21G	[H-Xe]	
6-31G(d) (6-31G*)	[H-Cl]	在重原子上增加极化函数，用于大多数情况下计算
6-31G(d, p) (6-31G**)	[H-Cl]	在氢原子上增加极化函数，用于精确能量计算
6-31+G(d)	[H-Cl]	增加弥散函数，适用于孤对电子、阴离子和激发态
6-31+G(d, p)	[H-Cl]	在氢原子上增加 p 函数，6-31G(d, p)基础上增加弥散函数
6-311+G(d, p)	[H-Br]	三 ZETA，在 6-31+G(d)基础上加额外的价函数，如果需要也可通过加上一“+”来实现对氢原子加上弥散函数
6-311+G(2d, p)	[H-Br]	对重原子加上 2df 函数，并加上弥散函数，对氢重原子加上 1p 函数
6-311+G(2df, 2p)	[H-Br]	对重原子加上 2d 和 1f 函数，并加上弥散函数，对氢重原子加上 2p 函数
6-311++G(3df, 2pd)	[H-Br]	对重原子加上 3d 和 1f 函数，对氢重原子加上 2p 和 1d 函数，并且二者都加上弥散函数

## 练习 5.1 文件 5\_01 HF 键长

键长实验值为 0.917。在 MP4 等级进行优化(因为这一体系的电子相关很重要)，比较不同基组。结果如下

```
6-31G(d) 6-31G(d, p) 6-31+G(d, p) 6-31++G(d, p)
0.93497 0.92099 0.94208 0.92643
6-311G(d, p) 6-311++G(d, p) 6-311G(3df, 3pd) 6-311++G(3df, 3pd)
0.91312 0.91720 0.91369 0.91739
```

几乎所有的计算都表明 6-311G 基组可以得到很精确的结果。在其基础上加上弥散函数能够得到更精确的结果，加上极化函数没有太大的改善。

## 练习 5.2 文件 5\_02 过渡金属羰基化合物的周期效应

采用 HF 等级，LANL2DZ 基组计算六羰基铬，钼，钨。

三个结构在几何上是很相似的。

## 练习 5.3 文件 5\_03a (C6H6)，5\_03b(TMS) 基组对核磁共振的影响。

采用 B3LYP/6-31G(d)进行优化，采用 HF 方法，不同基组计算核磁共振

	TMS	Benzene	Relative
HF/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d)	195.120	72.643	122.5
HF/6-31G(d, p) // B3LYP/6-31G(d)	196.625	72.913	123.7
HF/6-31G+(d, p) // B3LYP/6-31G(d)	196.064	72.494	123.6

HF/6-31G++(d, p) // B3LYP/6-31G(d) 197.138 72.744 124.4

HF/6-311G+(2d, p) // B3LYP/6-31G(d) 188.788 57.620 131.2

实验值为 130.9.

#### 高级练习 5.4 文件 5\_04 N, N 二甲基甲酰胺的优化

采用 HF 方法, STO-3G, 6-31G(d), 6-31++G(d, p) 基组优化其结构, 做频率分析。

三个结果都得到相似的平面结构, 键长, 键角, 二面角的优化结构都比较接近实验值。

检查频率分析时, 有很大差别。STO-3G 的结果中出现了虚频! 其相应振动表示的是氮原子偏出三个碳原子组成的平面。

这里我们看到了一个经常遇到的现象, 一个较简单的模型却能够得到更加好的结果。对于这样体系的研究, 就要依赖于更加精确的理论模型了。

#### 高级练习 5.5 文件 5\_05 基组的定义

**GFPrint** 可以打印出所用的基组

其他略

#### 高级练习 5.6 文件 5\_06 比较 6-31G(d) 和 6-31G+

6-31G+ 基组在完全基组中定义(详见第七章), 这个基组试图弥补 6-31G(d) 基组的不足。

比较两者的基组组成。

## 第六章 选择合适的理论模型

本章讨论理论化学的另一部分，处理系统的理论方法。

本章分析各种理论的特长和缺点，本章最后一部分考虑各种方法对 CPU 时间，内存和磁盘资源的影响。

第七章中将讨论其他的精确的方法。

### 6.1 使用半经验方法

半经验方法采用了来自实验的一些参数，从而简化了对薛定鄂方程的处理。这样，它们就相对便宜，可以应用于非常大的体系。最有名的半经验方法是 AM1, PM3 和 MNDO。Gaussian 包括了这些方法，在 AMPAC, MOPAC, HyperChem, Spartan 中也有这些方法。这些方法用于下列体系：

- 非常大的系统
- 处理大系统的第一步，比如，可以现采用半经验方法处理大的体系，然后再进行 HF 或 DFT 方法的优化。
- 对于一些半经验方法可以得到很好结果的体系，比如一些简单有机分子。
- 为了得到一些分子的定性研究，比如分子轨道，原子电荷，振动简正模式等。

#### 例 6.1 文件 e6\_01 TPP 的分子轨道

本例对四苯基卟啉(TPP)用 AM1 进行处理，分析其分子轨道，最高占据轨道，最低空轨道。

### 半经验方法的局限性

本经验方法只能处理已经有了良好的参数的体系，此外，半经验方法还有很多缺点，比如不能处理氢键，过渡态，以及不能处理没有良好参数的原子。

#### 例 6.2 文件 e6\_02 HF 二聚体

下表列出 AM1, PM3, HF/6-31+G(d)和 MP2/6-311++G(2d, 2p)优化的构型。

	AM1	PM3	HF	MP2
R(H-F)	0.83	0.94	0.92	0.92
R(H4-F2)	2.09	1.74	1.88	1.84
R(F-F)	2.87	2.65	2.79	2.76
A(F-H4-F)	159.3	159.8	168.3	170.6
A(H3-F-F)	143.8	143.1	117.7	111.8

所有的半经验方法都远离高精度计算得到的结果，特别是键角的差距很大，AM1 方法的键长也有很大差距。注意 HF 方法得到的结果与 MP2 方法很相近。从 PM3 得到的结构为初始，用 HF 方法用了 20 步才得到结果，说明半经验方法不一定是 HF 方法好的初始结构。

## 6.2 电子相关和后SCF方法

HF 方法可以解决很多问题，但是 HF 方法也有缺陷。HF 方法在理论上没有考虑电子相关，自然电子相关对能量的贡献就没有考虑。在一些电子相关很重要的体系，HF 方法的缺点就显现出来了。

考虑一些电子相关的理论有很多种。一般的，这些方法被称为后 SCF 方法，因为都是在 Hartree-Fock 方法上增加了电子相关的因素。在 Gaussian 中，这些方法有：

- Moller-Plesset 微扰由二级到五级的关键词是 MP2, MP3, MP4, MP5. 提供优化方法的有 MP2 和 MP3, MP4(不包括 MP4SDQ), 频率分析提供 MP2.
- 二次 CI, 一般包括三重和四重 QCISD, QCISD(T), QCISD(TQ), QCISD 提供优化。
- 6.3 耦合簇方法。包括二倍(能量和优化), 单倍和二倍(能量)以及可选的三倍 CCD, CCSD, CCSD(T)
- Bruecker 二倍能 包括三重和四重方法 BD, BD(T), BD(TQ), 提供能量计算基于密度泛函的方法也包含电子相关。

在一般情况下，常用的后 SCF 方法有 MP2, MP4, QCISD 和 QCISD(T)

### Hartree-Fock理论的限制

Hartree-Fock 方法对于稳定的分子和一些过渡金属的处理能够得到很好的结果，是一个很好的基本的理论方法，但是由于其忽略了电子相关，在一些特殊体系的应用上，就显得不足。

#### 例 6.3 文件 e6\_03 HF 键能

有很多体系，电子相关是很重要的。最简单的例子就是氟化氢。我们在前面检验过其键长。在这里，我们采用 HF 以及后 SCF 方法计算其键能，方法是氟化氢的能量键去氢原子和氟原子的能量之和。结果如下

HF/STO-3G	73.9
HF	97.9
MP2	144.9
MP3	137.9
MP4(SDTQ)	141.8
QCISD	138.8
QCISD(T)	140.6
实验值	141.2

没有表明基组的采用的是 6-311++G(3df, 2pd)。

可以看到，HF 方法的结果与实验值有很大的差距，

### MPn方法

在密度泛函方法得到广泛应用之前，MP2 方法是考虑电子相关的最便宜的方法，它可以成功应用于很多领域，一般都能得到很精确的结果，是理论化学中非常有力的工具。

当然，MP2 也有不能应用的地方，一般的，体系越特殊，所需要的计算理论说明就越高。

在 MP2 不能得到好的结果的时候，就可以使用高等级的 MP 方法，在实践上，只有 MP4 得到比较广泛的应用。MP3 对于 MP2 处理不好的体系一般也没有好的结果。

基于与 MP3 同样的原因，MP5 也很少被使用。虽然 MP4 比 MP2 昂贵很多，但其在 MP2 所不能解决的问题方面，的确能得到很精确的结果。

例 MP 方法的收敛

下面是对一些 MP 方法的比较

	HCN	CN-	CN
MP2	-91.82033	-91.07143	-91.11411
MP3	-91.82242	-91.06862	-91.12203
MP4	-91.82846	-91.07603	-91.13538
MP5	-91.83129	-91.07539	-91.14221
MP6	-91.83233	-91.07694	-91.14855
MP7	-91.93264	-91.07678	-91.15276
MP8	-91.83289	-91.07699	-91.15666
Full CI	-91.93317	-91.07706	-91.17006
dE<0.001 at	MP6	MP6	MP19
Full CI-MP4	-2.96	-0.65	-21.76
(kcal/mol)			

这些计算都采用 STO-3G 基组。对于 HCN 和 CN<sup>-</sup>，MP 方法迅速收敛，在 MP6 等级，能量差就小于 0.001，而对于自由基 CN，要在 MP19 的等级上，等级之间的能量差才小于 0.001。

## 6.3 耦合簇 (Coupled Cluster) 和二次结构相关 (Quadratic Configuration Interaction) 方法

耦合簇方法和 QCI 方法提供高于 MP4 等级的处理电子相关的方法，一般能提供更高的精度。Gaussian 程序中提供了 CCSD，CCSD(T)，QCISD(T) 和 QCISD(TQ) 方法。

### 例 6.4 文件 e6\_04 臭氧分子的优化

在电子结构领域中，臭氧的优化是著名的问题，在耦合簇和 QCI 出现之前，一直没有得到精确的描述。下表列出一些方法的优化结果

	MP2	QCISD	QCISD(T)	实验
R(O-O)	1.307	1.311	1.298	1.272
A(O-O-O)	113.2	114.6	116.7	116.8

一般所说的精确结构，指键长与实验值的差距在 0.01-0.01 埃之内，键角差距在 1-2 度。在本例中，只有 QCISD(T) 能够提供精确的结构数据。

## 密度泛函方法

最近几年，密度泛函方法 (Density Functional Theory Methods, DFT) 得到了广泛的应用。好的 DFT 方法可以得到比 HF 方法精确的解，但仅仅使用中等程度的价格，对于中型，大型



体系，远低于 MP2 方法。

DFT 方法通过泛函来计算电子相关，其将电子能量分为几个部分，动能，电子-核相互作用，库仑排斥，以及其余部分的交换相关项，最后一部分又根据密度泛函方法分解为交换和相关项。

目前有大量的泛函，一般根据其处理相关和交换项的方法分类。

- 局域交换和相关项，只包括电子自旋密度的值，Slater 和 Xalpha 是著名的局域交换泛函，VWN 方法是广泛应用的局域泛函方法。
- 梯度修正泛函(Gradient-corrected functionals)包含了电子自旋密度和其梯度，其中的一些泛函也被称为非局域泛函。最普遍应用的梯度修正交换泛函是 1988 年 Becke 提出的泛函，最广泛应用的梯度修正相关泛函是 Lee, Yang, Parr 提出的 LYP 泛函。这两个方法的结合，就是 Gaussian 中的 BLYP 方法。Perdew 也提出了重要的泛函，如 Perdew86 和 perdew-Wang 91 混合泛函。混合泛函将交换泛函定义为 Hartree-Fock, 局域, 和梯度修正交换项的线性组合，这样得到的泛函就是局域和非局域泛函的组合，Gaussian 提供的最有名的方法是 B3LYP 和 B3PW91。

#### 例 6.5 文件 e6\_05a (HF), e6\_05b (SVWN), e6\_05c (SVWN5), e6\_05d (BLYP), e6\_05e (B3LYP), e6\_05f (B3PW91), e6\_05g (MP2)二氧化碳的结构和原子化能

原子化能一般很难得到精确结果，Hartree-Fock 方法一般是不适用的。本例采用不同的密度泛函方法计算二氧化碳的原子化能。原子化能的计算方法是三个原子的能量之和，减去二氧化碳能量和零点能之和。结果如下

	R(C-O)	D0(kcal/mol)	dE
HF	1.143	234.7	147.2
SVWN	1.171	472.1	-90.2
SVWN5	1.172	464.2	-82.3
BLYP	1.183	392.8	-10.9
B3LYP	1.169	377.8	4.1
B3PW91	1.180	391.0	0.9
MP2	1.162	378.8	3.1
实验	1.162	381.9	

上述计算采用的基组是 6-31G(d)基组。

键长的结果基本上都是好的，但不同方法得到的原子化能的差距很大，其中两个混合泛函方法得到最好的结果。由混合泛函和 MP2 方法得到的结果都是很精确的，其中 B3PW91 方法得到了最佳结果。

#### 例 6.6 文件 e6\_06 F3-结构和频率

本例采用 D95V+(d)基组，不同密度泛函方法优化  $F_3^-$ ，分析频率。

	R	对称伸缩	弯曲	不对称伸缩
HF	1.646	501	315	522i
SVWN5	1.706	448	278	524
BLYP	1.777	390	255	477

B3LYP	1.728	425	268	441
MP2	1.733	392	251	699
实验		440+-10	260+-10	535+-20

DFT 和 MP2 方法得到的结构相似，而 HF 方法在结构和频率两方面的结果都很糟糕。本例中，SVWN5 泛函得到的频率分析结果是最接近实验值的。

## 6.4 资源的使用

越是精确的计算，就越需要大的资源，就越昂贵。一般的，体系的大小用总基组函数数量(N)表示，也有的方法取决于占据轨道和非占据轨道的基组函数数量(O 和 V)。

下表列出不同方法理论上的资源消耗( $N^4=N^4$ )

		正常的		实际消耗	
	CPU	内存	磁盘	CPU	磁盘
传统 SCF	$N^4$	$N^2$	$N^4$	$N^{3.5}$	$N^{3.5}$
直接 SCF	$N^4$	$N^2$	-	$N^{2.7}$	$N^2$
MP2 能量					
传统	$ON^4$	$N^2$	$N^4$	$ON^4$	$N^4$
直接	$ON^4$	OVN	-	$O2N^3$	$N^2$
半直接	$ON^4$	$N^2$	$VN^2$	$O2N^3$	$VN^2$
MP2 梯度					
传统	$ON^4$	$N^2$	$N^4$	$ON^4$	$N^4$
直接	$ON^4$	$N^3$	-	$O2N^3$	$N^2$
半直接	$ON^4$	$N^2$	$N^3$	$O2N^3$	$N^3$
MP4, QCISD(T)	$O3V4$	$N^2$	$N^4$	$O3V4$	$N^4$
全 CI (CPU)	$((O+V)!/O!V!)^2$				

对于小的体系，其计算成本差别是不大的，只有处理大的体系时，其差别才显现出来。

## 6.5 练习

### 练习 6.1 文件 6\_01a (AM1), 6\_01b (PM3), 6\_01c (HF) 丁烷-异丁烷异构化能

采用 AM1, PM3, HF/6-31G(d)方法计算丁烷-异丁烷异构化能。结果如下

AM1	PM3	HF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)	实验
+1.76	-0.47	-0.63	-2.02	-1.64

AM1 方法甚至连正确的符号都没有给出。

### 练习 6.2 文件 6\_02a (半经验), 6\_02b (HF)正丁烷的旋转势垒。

结果如下：

AM1	PM3	HF/6-31G(d)	实验
1.53	1.67	3.65	~3.4

HF 方法已经能够得到很到的结果

### 练习 6.3 文件 6\_03, 6\_03x 马来醛的优化

PM3 和 HF 方法的几何优化结果都与实验值有很大差距，注意特别是内氢键的键长差距明显。MP2 方法得到了相当精确的结构。

采用 B3LYP/6-31G(d)也能够得到与 MP2 同样精确的结果。

#### 练习 6.4 文件 6\_04 FOOF 的优化

历史上，对于 FOOF 结构的优化曾被认为是成功的理论模型的挑战，它有着不同寻常的长的 OF 键，代表着很弱的相互作用。甚至 MP2 方法的结果都很不好，对其进行的 CCSD 方法或 QCI 方法是必须的。

B3LYP/6-31G(d)方法与 CCSD 方法的结果是相似的。

#### 练习 6.5 文件 6\_05a, 6\_05b 乙醛和环氧乙烷的异构化能。

所有的结果都表明乙醛有低的能量，包含电子相关的方法都得到了较好的异构化能数值，其中，MP2 方法比一些等级高的方法结果好。但增大计算的基组，MP2 方法反而得不到更好的结果。

#### 高级练习 6.6 文件 6\_06a ~ 6\_06e 杂原子取代乙烯自由基的自旋极化率

所有优化结果都很相似，但对于自旋极化率，HF 和 MP2 方法得到的结果与实验值都有很大差距，而 B3LYP 和 QCISD 方法则有比较好的结果。

#### 高级练习 6.7 文件 6\_07a~c M+F3-的结构和频率

HF 方法得到很差的结果，MP2 得到的结构要好些，但得到的频率分析结果远离实验值。

对于 Cs, K, 所有 DFT 方法都得到相似的结构，所得的频率要低于实验数据。

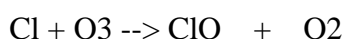
B3LYP 得到的结果是最好的。

#### 高级练习 6.8 文件 6\_08 超精细耦合常数

本例计算 HNCN 自由基的超精细耦合常数，来考察不同理论模型对核出电子自旋的影响，关键词 Density=Current。

比 QCISD 等级低的方法得到的结果都与 QCISD 方法的结果有很大差距。

#### 高级练习 6.9 文件 6\_09 氯原子取代臭氧



计算反应的焓变方法是将反应式右边的焓的和减去左边的焓的和。

结果是，没有合适的方法得到精确的结果，有的方法能够得到一些好的生成焓的结果，但最终结果都步令人满意。这样的体系需要更精确的方法，将在第七章讨论

## 第七章 高精度能量模型

前两章中，我们讨论了不同理论方法和基组的计算精度，也讨论了各自的优缺点，本章讨论得到非常精确结果的方法。

高精度模型的建立，能够是关于能量的计算精度达到 2kcal/mol 的差距。一般的，达到这样的精度需要一个庞大的 QCISD(T)计算，甚至对于小分子的处理，其运算量也是惊人的。

G2, CBS-4, CBS-Q 方法是包括了一系列采用特别方法处理的计算的组合，可以提供更为精确的结果。

### 7.1 预测热化学

我们主要讨论的是原子化能，电子亲和势，离子化能和质子亲和能。

#### 原子化能

原子化能是分子与组成分子的原子能量差，如对于 PH<sub>2</sub>，其原子化能为  $E(P) + 2(E(H)) - R(PH_2)$

##### 例 7.1 文件 e7\_01 PH<sub>2</sub> 的原子化能

采用 B3LYP/6-31G(d)优化几何构型，计算零点能(校正因子 0.9804)，用 B3LYP/6-31+G(d,p)计算能量。

得到的原子化能为 148, 3kcal/mol，实验值为 144, 7，误差 3.6kcal/mol

#### 电子亲和势

电子亲和势指体系增加一个电子后能量的变化，计算方法为中性分子和其阴离子的能量差。同上例中计算方法得到的 PH<sub>2</sub> 电子亲和势为 1.24eV，实验值 1.26eV，误差 0.02eV，大约 0.5kcal/mol

#### 离子化能

离子化能指体系减少一个电子的能量变化，计算方法为中性分子和其阳离子的能量差距。同上两例计算方法得到的离子化能为 9.95eV，实验值 9, 82eV，误差 -0.13eV 约 -2.9kcal/mol。

#### 质子亲和能

质子亲和能为体系增加一个质子后的能量变化，计算方法为分子与在其基础上增加一个质子的体系能量差距。同上例计算方法得到的质子亲和能为 185.9kcal/mol，实验值为 187.1kcal/mol，差距 1.2kcal/mol。

## 7.2 理论模型的评价

理论模型一般采用上面的热力学数据来评价

## 7.3 G2 分子基(Molecule Set)以及缺陷及对缺陷的解释

G2 分子基是在 55 个原子化能, 38 个离子化能, 25 个电子亲和势和 7 个质子亲和能的基础上发展的。

这个分子基有很多优点, 使得其能够得到精确的热力学结果, 其优点如下:

- 热力学数据一般是很难模拟的, 误差产生于模型假设中的缺陷
- 实验值也是有误差的
- 该分子基包含了大量的原子
- 该分子基包含了大量的特殊体系, 如离子, 开壳层体系等

其缺点是:

- 其所处理的分子体系小, 推广到大的体系是必须要小心
- 不是所有的键型都支持的, 比如不包括环状分子, 没有 C-F 键
- 只能研究前两周期原子, 推广到其他原子, 如过渡金属可能会有问题
- 由于其产生于非常精确的热力学数据, 其本身是武断的, 甚至对于一些一二周期原子的双原子分子不能全部得到精确结果

这一点本身很重要, 因为从一小部分分子的某个热力学数据得到的理论模型在应用上必须小心。

## 7.4 理论模型的相对精确性

通过对半经验(AM1), HF 方法, MP(MP2), DFT(B3LYP, SVWN)等理论方法的比较, 统计, 有如下结论

- 最精确的方法是 B3LYP/6-311+G(3df, 2df, 2p)//B3LYP/6-31G(d), 注意其表示用后一种方法优化结构, 用前一种方法计算能量及性质。这不是最昂贵的计算方法。
  - 一般的, 由中等级理论进行优化, 再进行高等级计算的方法比完全采用高等级方法的结果要好。采用高等级的计算, 不能够为几何优化带来更为精确的结果。基组大小的增加对于几何优化是不必须的, 只是对能量的精确描述上有必要
  - 半经验方法与 Hartree-Fock 方法比较, 其绝对平均误差要小, 但最大误差要大, 说明其经验值中包含了一些电子相关, 但对于一些体系的处理明显不好, 比如离子化能和质子化能的计算在 B3LYP 水平上进行的计算结果, 在几何优化上有明显的优势
- 这些结论显示:

- 如果可能, 使用 B3LYP/6-31G(d)进行几何构型和零点能计算, 使用 B3LYP 的最大基组进行能量计算
- 一些研究者推荐使用 HF/6-31G(d)零点能和热力学矫正, 对于一些大的体系, 进行, HF 优化和频率分析, 然后进行 B3LYP/6-31G(d)能量计算比使用 B3LYP/6-31G(d)要

有效率

- 当 B3LYP/6-31G(d)太昂贵而无法进行优化和频率分析时, 可以使用 HF/3-21G 进行优化和单点能及矫正
- 使用 AM1 进行优化的体系, 进行 B3LYP 的单点能计算也能明显提高最终结果精度

## 7.5 组合方法

一些组合方法用于得到更为精确的结果。这里讨论 Gaussian-n 方法和完全基组方法(CBS)

### Gaussian-1 和 Gaussian-2 理论

Gaussian-1 和 Gaussian-2 方法是在优化好的结构上对能量进行修正。

下面是 Gaussian-1 (G1)方法的处理步骤

第一步: 采用 HF/6-31G(d)产生初始的几何构型和频率分析得到零点能 ZPE, 矫正因子 0.8929

第二步: 从上一步的优化结果开始, 采用 MP2(Full)/6-31G(d)进行几何优化。所得几何构型用于后面的计算

第三步: 计算基态能量 Ebase, 在上一步得到的几何结构上采用 MP4/6-311G(d, p)计算。得到的数值在后面进一步矫正

第四步: 增加弥散函数, 采用 MP4/6-311G+(d, p)计算基态能量, 与上一个数值比较得到 dE+

第五步: 增加高级极化函数, 采用 MP4/6-311G(2df, p)计算基态能量, 与第三步的数值比较得到 dE2df。如果该数值为正, 则设该项为零

第六步: 采用 QCISD(T)/6-311G(d, p)计算基态能量, 差值为 dEQCI

第七步: 矫正第六步的结果,  $dEHLC = -0.00019n_a + -0.00595n_b$ , 其中  $n_a$ ,  $n_b$  是处于 alpha 和 beta 自旋状态的电子的数目

这样, 就得到的 G1 能量

$$EG1 = E_{base} + dE_{+} + dE_{2df} + dEQCI + dEHLC + ZPE$$

这样得到的 EG1 和 QCISD(T)/6-311+G(2df, p)得到的结果近似, 但速度要快的多。

#### G2 方法

在 G1 的基础上, 增加处理步骤

第八步: 运行 MP2/6-311+G(3df, 2p)能量计算,

$$dEG2 = dE_{+2df} - dE_{+} - dE_{2df} + dE_{3d2p}$$

将 G1 方法中的 2df 项进行修正, 由于所需要的 MP2 计算可以在前面找到, 最终的 dEG2 的计算可以表示为

$$dEG2 = E(8) - E(5, MP2) - E(4, MP2) + E(3, MP2)$$

其中数字代表进行的步骤, 后面的方法为该步骤中该理论的能量值。

第九步: 将 G1 中的 dEHLC 修正, 增加  $0.00114n_b$ , 记为 dHLC

$$G2 \text{ 能量为 } EG2 = EG1 + dEG2 + dHLC$$

#### 例 7.5 文件 e7\_05 PH3 质子化能(PA)的 G2 计算

结果如下

方法	G1	G2	G2(MP2)	实验
PA	186.10	186.14	186.80	187.1
CPU	682.4	829.1	607.5	

其中 G2(MP2)方法是在 G2 基础上的更为廉价的方法。差距均在 2kcal/mol 以下。

下面是对三种方法的统计结果

方法	平均绝对误差	最大误差
G1	1.53	7.4
G2	1.21	4.4
G2(MP2)	1.58	6.3

G2 方法是最精确的，也是最昂贵的方法，G2(MP2)在三种方法中是较为经济而且结果也较好的。注意随体系的增加，G2 方法的特点就更为明显

## 完全基组方法(Complete Basis Set Methods, CBS)

这个名字本身代表了对从热力学头算方法的最大误差来源-对基组的切断的修正。

和 G2 理论一样，该方法的能量也是有一系列的修正得到的。计算方法基于如下的原理：

- 对总能量的连续的贡献随着微扰的等级升高而降低，比如对于氧分子体系解离能的计算，精确到 0.001Hartree，用 SCF 方法需要 6 个描述，而 MP2 方法需要 3 个，更高等级的微扰只需要 2 个。CBS 方法基于此而随着计算理论等级的增加采用较小的基组。
- CBS 方法采用成对中性轨道扩张的渐进收敛，从有限元基组外推建立完全基组

CBS 方法一般包括大基组的 HF 计算，中等基组的 MP2 计算，以及一个中等略低等级基组的高精度计算，见下表

	CBS-4	CBS-Q
几何优化	HF/3-21G(d)	MP2/6-31G(d)
ZPE(校正因子)	HF/3-21G(d) (0.91671)	HF/6-31G (0.91844)
SCF 能量	HF/6-311+G(3d2f, 2df, p)	HF/6-311+G(3d2f, 2df, 2p)
二级修正	MP2/6-31+G	MP2/6-311+G(3d2f, 2df, 2p)
CBS 外推	$\geq 5$ 个构造	$\geq 10$
高等级校正	MP4(SDQ)/6-31G	MP4(SDQ)/6-31+G(d(f), d, f) QCISD(T)/6-31+G
经验校正	单或双电子高等级校正 自旋校正	双电子高阶校正 自旋校正，对钠的核校正

CBS-4 比其他两个方法要便宜，另外的 CBS 方法是 CBS-APNO，更加精确也更加昂贵

### 例 7.6 文件 e7\_06 PH3 质子化能的 CBS 计算

结果如下

方法	CBS-4	CBS-Q	实验
PA	189.25	186.24	187.1

CPU      256.7    708.7

两个方法都得到很好的结果。当得到同样精度结果时，当然便宜的方法是好的。

下面是 CBS 和 G2 方法的统计结果

方法	绝对平均误差	最大误差	相对 CPU 时间		
			PH3	F2CO	SiF4
CBS-4	1.98	7.0	1.0	1.0	1.0
G2(MP2)	1.58	6.3	2.4	10.3	11.5
CBS-Q	1.01	3.8	2.8	8.4	12.7
G2	1.21	4.4	3.2	25.9	59.1

能够达到误差小于 2kcal/mol 的精确标准，CBS-4 是最便宜的。CBS-Q 有比 G2 好的结果，同时也便宜很多

## 练习

练习 7.1 文件 7\_01a~d CBS-4 的热力学数据

计算水的四个热力学数据，在原子化能和电子亲和势方面有很精确的结果，其他两项也符合很好

练习 7.2 文件 7\_02a~c 臭氧的氯化解离

练习 6.9 中讨论过该反应，当时没有得到好的结果，下面是高精度计算的结果

	dH	CPU
G2	-33.1	6172.3
CBS-4	-41.4	1109.4
CBS-Q	-38.4	3384.4
实验	-39.1	

很显然 CBS-Q 方法得到了很好的结果



## 第八章 研究化学反应和反应性

本章讨论应用电子结构理论研究化学反应。我们将从电子密度开始，然后回顾第四章中有关反应势垒的讨论，再讨论反应研究中的更复杂的技术，最后，通过对相应反应的计算，来研究未知体系的反应热。

本章将引入两种新的计算方法

- 势能面
- 反应路径分析

### 8.1 预测电子密度

将电子密度或静电势可视化是研究一个分子体系的反应性的重要的第一步。

例 8.1 文件 e8\_01a, e8\_01b 取代苯的电子密度

在有机化学中，亲电芳香取代反应的定位效应是已经被深入研究的课题。

在这里，我们采用电子密度对这一现象进行研究。

已经知道氯苯和硝基苯的硝化是基于同样的反应机理：苯环首先受  $\text{NO}^{2+}$  的攻击，产生各种异构体的阳离子异构体。当硝化完成后，产物分布如下。

	邻位	间位	对位
氯硝基苯	29%	1%	70%
二硝基苯	7%	88%	1%

我们在这里检验间位和对位异构体的中间体。

分子采用 B3LYP/6-31G(d) 进行优化，电子密度在 HF/6-31G(d) 等级计算。将电子密度按照平行苯环平面的方向切片，得到不同厚度位置的电子密度图。

间位的氯硝基苯和对位的二硝基苯的电子密度分布显示，其保留了有较大共振范围的电子结构，相反，另两个构型的电子密度分布显示其电子分布相对局域化，并且向苯环外的方向集中。

通过电子密度的图形，可以定性的理解电子密度和反应性的关系，在得到结论之前，检查这个体积的电子密度是必要的。关于这方面的进一步资料可以参见 Gaussian 出版的白皮书 Visualizing Results from Gaussian。

### 8.2 计算反应焓变

例 8.2 文件 e8\_02 水解反应

现在分析水解反应  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

目的是计算标准反应焓变  $\Delta H_{298}$ 。其计算方法可以表示为

$$\Delta H_{298} = \Delta E_{298} + \Delta(PV)$$

$$\Delta E_{298} = \Delta E_{\text{e}0} + \Delta(\Delta E_{\text{e}})_{298} + \Delta E_{\text{v}0} + \Delta(\Delta E_{\text{v}})_{298} + \Delta E_{\text{r}298} + \Delta E_{\text{t}298}$$

其中

dEe0:	0K 时产物与反应物的能量差;
d(dEe)298:	0K 到 298K 电子能量的变化。对于这个反应, 这一项可以忽略;
dEv0:	0K 时反应物和产物的零点能之差;
d(dEv)298:	0K 到 298K 振动能量的变化;
dEr298:	产物和反应物的旋转能之差;
dEt298:	产物和反应物的平动能之差;
d(PV):	由于有一摩尔分子消失, $PV=-RT$ 。

dEe0 由单点能得到, 本例采用的计算方法是 B3LYP/6-311+G(2df, 2p)。其他的各项都要考虑内能校正, 通过频率分析得到。这样, 所要做的工作就是进行优化然后进行频率分析得到所需数值。采用 B3LYP/6-31G(d)就能够得到足够精确的结果。

这里注意我们不用计算 H<sup>+</sup>, 由于没有电子, 它的电子能量显然是 0; 由于只有一个原子, 其振动, 转动能显然也是零, 这样, 其只有平动能, 其值为  $1.5RT = 0.889\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(详见统计热力学)。

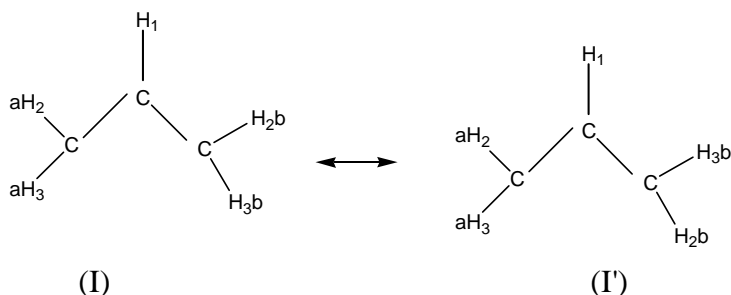
最终计算得到  $dH_{298} = -163.3\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验值为  $-165.3 \pm 1.8\text{kcal/mol}$ 。

两者符合的相当好。

### 8.3 研究势能面

对于势能面的研究对反应路径分析来讲, 可能产生出人意料的好的结果。本节中, 我们通过实例研究势能面的应用方法。

考虑丙烯基正离子的旋转异构体的变化,



曾经认为两个异构体之间的变化是通过一个具有  $C_s$  对称性的过渡态完成的, 在该构型中, H2b-C-H3b 组成的平面垂直与碳原子平面。采用 HF/6-311++G(d, p)能够找到这样的过渡态, 但是进一步的采用 MP2 和 QCISD 以及同样基组的研究却没有得到过渡态, 而得到了极小值!这个新的具有  $C_s$  对称性的结构中, H1 迁移到了端位的碳原子上。这个新结构的能量比势能面中平衡结构的能量高  $10\text{kcal/mol}$ 。

这样就有了另一条反应路线:

- 中间碳上的氢迁移到端位的碳原子上;
- 新形成的甲基旋转;
- 旋转后的甲基上的一个氢原子迁移回中间碳原子。

在这个例子中, 应用了 IRC 计算来确定过渡态的确是连接产物与反应物的。

本章后面将对这一方法进行讨论。

HF 方法的研究得到了假的过渡态, 原因是, 由于 HF 方法本身的限制, 其计算的亚甲基

旋转的势垒要低于氢原子迁移的势垒。

## 8.4 势能面扫描

势能面扫描可以研究一个区域内的势能面。一般的扫描都是由一系列的在不同结构上的单点能计算组成的。当进行势能面扫描时，要设置分子结构的变量，设置需要变化的结构的范围和步长。

在 Gaussian 中，势能面扫描是自动进行的，下面是一个进行势能面扫描的算例。

**#T UMP4/6-311+G(d, p) Scan Test**

CH PES Scan

0 2

C

H 1 R

R 0.5 40 0.04

该算例要求一个对于 CH 的势能面扫描，所用的关键词是 **scan**，变量的设置格式是：

**名称 初始值 [点数 步长]**

当只有一个参数时，变量在整个扫描中是不变的，当三个参数都设定时，变量将在一定范围内变化。当有多个变量时，所有的可能构型都要计算。所有等级的计算结果都在输出文件中列出，比如进行的 MP2 的势能面扫描也将列出 HF 方法的结果。根据得到的扫描结果，可以得到所要的势能面，通过它，可能得到极小值的可能位置。势能面扫描过程中不进行几何优化。

## 8.5 反应路径分析

在第四章中我们提到，得到一个过渡态机构不能说明它就是连接产物和反应物的结构。分析其是不是所需过渡态的一个方法是分析虚频的简正振动状态。有时，对振动的分析也不能够确定。本节讨论更为精确的方法。

IRC 方法检验过渡态分子的趋势。计算从过渡态开始，根据能量降低的方向来寻找极小值，就是说，寻找过渡态所连接的两个极小值。

反应路径是连接反应物与产物的，但是连接反应物和产物可以有不止一条路径，通过不同的过渡态连接，通过 IRC 计算，以寻找真正的反应路径，也就是能量最低的反应路径。

反应路径计算可以确认得到的过渡态就是连接反应物和产物的过渡态，一旦确认，还可以计算活化能(注意零点能校正)。

### 运行IRC

在 Gaussian 中，运行 IRC 的关键词是 IRC。需要注意的是，IRC 计算是从过渡态开始的，在两个反应方向上各进行固定步骤的计算(默认是 6 步)。

IRC 计算的方法是这样的：

- 优化过渡态

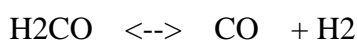
- 进行频率分析，确认所得到的是过渡态，计算零点能，生成进行 IRC 计算的力矩阵运行 IRC，在鞍点的能量下降方向，寻找极小值。一般的，需要增大寻找的次数，从而尽可能的接近极小值。方法是设置 MaxPoints。

确定反应势垒，一般还要进行更多的工作，

- 对过渡态的高等级的能量计算
- 对反应物和产物进行优化和频率分析，得到零点能，进行高等级能量计算

## 8.6 势能面研究实例

我们现在用 Gaussian 的反应路径分析来研究甲醛的势能面。这个势能面上有很多极小值，包括甲醛，羟基卡宾，以及 H<sub>2</sub> 和 CO。每一组之间都可以组合成不同的反应物产物对。这里研究两个反应



### 甲醛的解离

我们要确定反应过渡态的结构，预测反应的活化能。为此，我们需要以下信息：

- 甲醛，氢分子，一氧化碳分子的考虑零点能的能量。
- 过渡态的几何构型和零点能校正的能量。

计算在 HF/6-31G(d)水平进行，结果如下

	SCF 能量	零点能	总能量
H <sub>2</sub>	-1.12683	0.00968	-1.11716
CO	-112.73788	0.00508	-112.7280
H <sub>2</sub> + CO			-113.84996
H <sub>2</sub> CO	-113.86633	0.02668	-113.83966

计算过渡态的能量，方法是

- 过渡态几何构型优化，计算 SCF 能量
- 频率分析，计算零点能
- IRC 计算，确认过渡态

### 优化过渡态

例 8.3 文件 e8\_03 CH<sub>2</sub>O --> H<sub>2</sub> + CO IRC

首先考虑氧原子垂直于 CHH 平面的构型，同时增大 OCH 夹角。计算中设置 Opt=(TS, CalcFC)。CalcFC 一般对于过渡态的优化是有帮助的。

得到的该点几何构型与猜测的结构接近，SCF 能量-113.69352

### 频率分析

频率分析表明其有一个虚频，零点能 0.01774(校正后)，总能量-113.68578

## IRC计算

IRC 计算需要优化好的过渡态和相应的力矩阵，得到的方法是

- 从临时文件中获得(IRC=RCFC)，或
- 在 IRC 计算的初始进行计算(IRC=CalcFC)

IRC 计算在输出文件末尾对计算进行总结，列出能量和优化的变量的值。第一个值和最后一个值是整条路径的起点和终点。

在起点上，我们得到了一个类似甲醛分子的结构，可以认定该反应路线是通向甲醛的，在终点上，得到了一个 C-H 键伸长的结构，C-O 键略微缩短，也表明这条反应路线是通向解离分子的。

## 计算活化能

IRC 计算确认了所得到的就是我们所要的过渡态，下面就可以计算活化能了。

	能量	活化能(kcal/mol)
过渡态	-113.67578	
反应物	-113.83966	102.8(正向)
产物	-113.84996	109.3(反向)

计算表明两个反应方向的势垒相似。

注意 IRC 得到的产物的能量不一定等于两个单独的体系的和，因为当 IRC 计算得到分子配合物的极小值，与两个分离体系的能量和有些差别

## 1, 2 氢迁移反应

现在用同样的步骤研究第二个反应。

反式氢基卡宾的包含零点能的总能量是-113.75709，计算方法是 RHF/6-31G(d)。

### 寻找过渡态

猜测过渡态在碳原子上有一个氢原子象氧原子方向迁移，处于同时与碳原子和氧原子作用的位置，对其进行的频率分析表明其为一阶鞍点，包含零点能的总能量为-113.67941

### 反应路径分析

IRC 分析得到的两个结构，一个类似于 HCOH，一个类似于 H<sub>2</sub>CO，说明该结构为该反应的过渡态。

### 活化能预测

计算得到的活化能为 100.6(正向)和 48.7(反向)kcal/mol

## IRC的注意事项

虽然实际的反应结构如极小点，极大点，鞍点等在势能面上存在几何的和数学的意义，但不能简单推广到物理的和化学的意义。实际的分子是有动能的，这样它就可以不遵循反应路径。当然，计算得到的结果提供了最经济的反应途径。

## 8.7 等构反应(Isodesmic Reactions)

等构反应是指反应前后各种键的数量不变的反应，比如乙醛与乙烷生成丙酮和甲烷的反应，反应前后，各种价键的数量都没有变化。

由于这一特点，对这样体系的研究可以得到相当精确的结果。

例 8.5 文件 e8\_05 等构反应的反应焓变化

本例计算上面提到的反应的反应焓变，步骤如下：

- 在 HF/6-31G(d)水平优化结构
- 进行频率分析计算零点能
- 在 B3LYP/6-311+G(3df, 2p)水平计算单点能

结果得到反应焓变-9.95kcal/mol，实验值-9.9+-0.3kcal/mol。

例 8.6 文件 e8\_06 通过等构反应确定二氧化碳分子生成焓

本例中利用等构反应  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{CO}$  来确定二氧化碳分子的生成焓。

原理如下：

$$\text{dHcalc} = 2 \text{E0}(\text{H}_2\text{CO}) - (\text{E0}(\text{CO}_2) + \text{E0}(\text{CH}_4))$$

$$\text{dHf}(\text{CO}_2) = -(\text{dHcalc} - \text{dHf}(\text{CH}_4) + 2\text{dHf}(\text{H}_2\text{CO}))$$

甲烷和甲醛的生成焓实验值分别为-16.0 和-25.0kcal/mol(0K)

计算方法同上例，所得到的反应焓变为 60.64kcal/mol，这样计算得到的二氧化碳的生成焓为-94.64kcal/mol。实验值为-93.96kcal/mol。

### 等构反应的局限

等构反应对于反应体系和生成焓的研究非常重要，但其也有明显的缺点，如下：

- 必须依赖良好的实验数据，实验数据不准确，得到的生成焓自然也不可信
- 该技术不能推广到活化势垒方面
- 该技术不能用于实际上发生不了的等构反应
- 不同的等构反应可以得到不同的生成焓数值。

例 8.7 文件 e8\_07 等构反应的局限

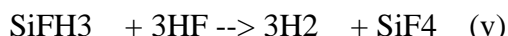
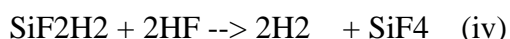
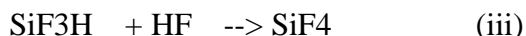
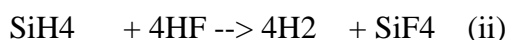
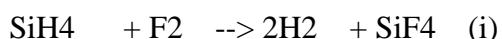
本例通过两个不同的等构反应计算乙烷的生成焓，研究理论

MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d)

反应一 丙烷 + 氢  $\rightarrow$  乙烷 + 甲烷

反应二 乙烷 + 氢  $\rightarrow$  2 甲烷

另外通过 6 个反应计算 SiF<sub>4</sub> 的生成焓，研究方法 MP2/6-31G(d, p)//HF/6-31G(d)



结果如下

乙烷生成焓实验值	-20.0+-0.1 kcal/mol
反应一	-17.361
反应二	-22.258
SiF4 实验值	-386.0+-0.3 kcal/mol
(i)	-375.983
(ii)	-366.588
(iii)	-380.506
(iv)	N/A
(v)	-376.112
(vi)	-385.379

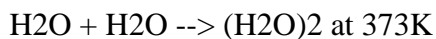
虽然得到的乙烷生成焓和实验值比较吻合，但两个结果之间竟然有高达 5kcal/mol 的差距，对于这样的简单的烃的体系仍然有这样大的差异，在使用这一方法是就不得不小心了。

对于 SiF4，不同反应得到的数据差别也很明显，虽然也有很符合的结果，但最大的差距竟然达到 20kcal/mol。同时注意这些硅化合物的生成焓本身的可靠性不高。

## 8.8 练习

### 练习 8.1 文件 8\_01a~c 水和反应

计算两个反应的反应焓



两个反应的实验值分别是-34.0+-0.2kcal/mol 和-3.6+-。5kcal/mol

计算方法是 B3LYP/6-311+G(2df, 2p)//B3LYP/6-31G(d)

由于本例中要计算 298.15K 和 373K 两个温度的水分子的热力学数据，所以，可以在一个计算中完成，输入文件如下

```
%Chk=water
#T RHF/6-31G(d) Freq=ReadIso
...
--Link1--
%Chk=water
%Nosave
#T RHF/6-31G(d) Geom=Check Freq=(ReacFC, ReadIso) Guess=Read Test
.....
373.0 1.0 0.9135
16
1
1
```

计算得到的第一个反应反应焓变为-34.0kcal/mol。注意对 Li+不能进行频率分析，其焓的校正为 1.5RT(只有平动能)对于第二个反应，注意由于 DFT 方法在处理弱作用体系上有些困难，要确认所得到的分子是真正的极小值，而不是过渡态。本例中需要采用 Opt=CalcAll 来进行优化。

计算结果为反应焓-2.9kcal/mol

## 练习 8.2 文件 8\_02a, 8\_02b 键的解离

本例中通过势能面扫描研究键的断裂过程，研究的体系是 CH 键

CH UMP4/6-311+G(d, p) 键长范围 0.2-2.5Å

CH4 RQCISD(T)/6-311++G(d, p) 和 键长范围 0.75-3.15Å

UQCISD(T, E4T)/6-311++G(d, p)

UQCISD 的 E4T 选项进行的是在 MP4(SDTQ)水平进行 MP4 计算，而不是默认的 MP4(SDQ)。

计算中还需要设置的关键词有

IOP(2/16=1)表示在扫描中忽略对称性变化

Guess=(Always, Mix)表示将 HOMO 和 LUMO 轨道混合来消除自旋对称性的影响，并且在每一个点都重新计算新的猜测波函数。

下面是检查势能面扫描数据的方法

- 将 HF, MP2, MP4, QCISD(T)不同水平计算的键能对键长作图
- 利用这些图来分析键解离：
  - 限制性和非限制性方法的比较
  - 电子相关
  - 三重态对 QCISD 水平的贡献

对于 CH, UHF 曲线在其他曲线之上，相对而言，HF 的结果是最差的。MP2 的曲线比 MP3 和 MP4(SDTQ)曲线要高些，但三者相差不多。

对于 CH4, UHF 得到的曲线远高于其他结果，MP2 的结果也比其他结果要高些，而其他各个计算方法得到的曲线基本相似。每一次提高微扰的次数，能量曲线就向低的方向移动。

QCISD 曲线与 MP4 曲线很接近，在对于整个曲线的描述上，QCISD(T)比 MP4(SDTQ)的结果要好很多。

限制性方法和非限制性方法得到的结果只在键分裂之后才显现出来，RHF 方法得到的曲线趋势就是错误的，因为其得到的结果是，当原子进一步远离时，能量继续上升，实际上当两个原子距离达到一定程度后，能量将基本保持不变。而对于 QCISD(T)方法，两者的差别不大，限制性方法得到的曲线在键解离后要略高于非限制性方法的结果。这说明，在描述键解离的过程时，非限制性方法的结果要比限制性方法好，特别是在采取低等级计算模型时。

## 练习 8.3 文件 8\_03 H2CO 的势能面

我们以前研究过 H2CO 的两个反应的势能面，得到了五个稳定点：其中三个极小值，甲醛，反式羟基卡宾以及一氧化碳和氢分子；两个过渡态分别连接甲醛和另外两个产物。现在要做的，就是研究这两个产物之间的变化途径。反应分两步：

反式羟基卡宾 <--> 顺式羟基卡宾 <--> 一氧化碳 + 氢



在 HF/6-31G(d)水平研究这一问题，研究步骤是：

- \* 寻找过渡态
- \* 确定得到的稳定点是过渡态，计算零点能
- \* 确定这一过渡态连接的两个极小值

一个可能的连接顺式和反式结构的过渡态就是 HCO 平面与 COH 平面成 90 度的二面角。我们采用 Opt=QST3，分别给出两个异构体和这一猜测的构型。然后进行 IRC 计算，得到的是接近顺式和反式异构体的构型，说明这个过渡态结构就是所要找的过渡态。

用同样的方法，可以得到有顺式异构体到一氧化碳和氢的反应的过渡态。  
反应的活化能为

	正向	反向
反式 <--> 顺式	25.8	20.5
顺式 <--> 解离	68.0	131.6

这样就得到了关于 H<sub>2</sub>CO 的新的势能面。

#### 练习 8.4 文件 8\_04 原子电荷分析

这个练习采用非 Mulliken 布局分析方法计算原子电荷，考察这些结果。

原子电荷计算并不是有量子化学理论推导出来的，所有的计算原子电荷的方法都是武断的。

练习采用的方法有

- Mulliken 布局分析(默认)
- Natural 布局分析(Pop=NPA)
- 采用 CHelpG 方法的 Breneman 静电势衍生电荷
- 采用 Merz-Kollman-Singh 方法的静电势衍生电荷

计算方法为 MP2/6-31G(d)。为了节省计算时间，在计算第二个以及后面的几个算例时可以采用在临时文件中的电子密度，Geom=CHelpoint

Density=(Checkpoint, MP2)，同时注意在第一个算例中加入 Density=MP2 从而采用 MP2 方法得到的电子密度来计算原子电荷，默认方法为 HF 方法。

计算的分子是丙烯阳离子。

Mulliken 方法得到的原子电荷，三个碳原子上都有一定的负电荷；

Natural 方法的结果是，中间碳原子上是负电荷，其余原子上均为正电荷；

CHelpG 和 MKS 方法得到的结果，也只有中间的碳原子上有负电荷。后面三个方法得到的中间碳原子上负电荷的值越来越少。

#### 练习 8.5 文件 8\_04 基团电荷

计算上例中的 CH<sub>2</sub> 和 CH 基团的电荷，结果如下

	Mulliken	NPA	CHelpG	MKS
CH	+0.18	-0.05	-0.10	+0.09
CH <sub>2</sub>	+0.41	+0.52	+0.47	+0.45

#### 练习 8.6 文件 8\_06 分子中的原子电荷和键级

分子中的原子理论(theory of atoms in molecules)，提供了另外的更加复杂的计算原子电荷

和相关性质的方法。

这一理论利用图论和电子密度函数来定义化学性质，如键和原子电荷。这样的理论有清楚的量子化学意义。

Gaussian 中的 AIM 关键词涉及到这一算法。

这里用 AIM=BondOrders 来计算丙烯正离子的原子电荷和键级。

计算的碳碳键键级为 1.4，碳氢键键级为 0.9。

所有原子上都是正电荷。

### 练习 8.7 文件 8\_07 Si<sup>+</sup> 和硅烷的势能面

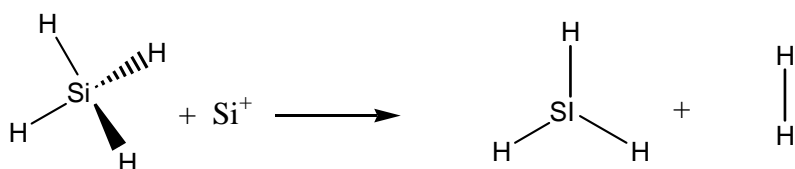
硅簇反应是一个新的领域，非常值得用电子结构方法研究。

这个练习检验硅正离子进攻硅烷(SiH<sub>4</sub>)的势能面。这个反应是硅簇反应的中心：

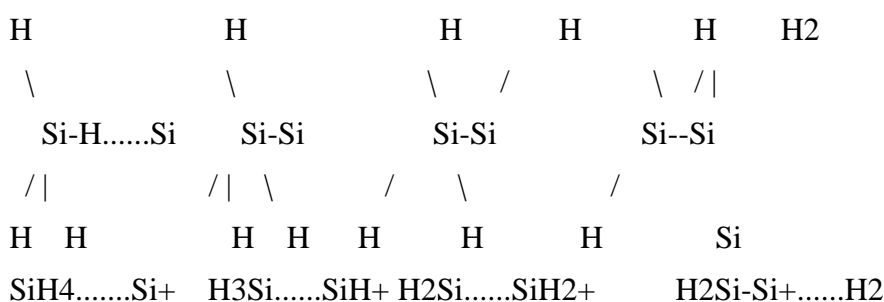


每一步反应都生成氢

我们只研究第一个反应

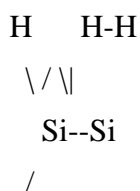


在 Krishnan Raghavachari 的研究中，发现了如下的极小值



最右边的结构是产物配合物，结合能 1kcal/mol，在我们的研究中可以认为是反应的终点。

另外还有如下过渡态



H

确定哪一个是连接过渡态和的极小值就可以确认反应势垒。

计算采用 HF/6-31G(d)进行频率分析和 IRC，采用 MP4 方法进行能量计算，

IRC 计算中要包含下列关键词

IRC=(RCFC, StepSize=30, MaxPoints=15) SCF=QC

这样的设置增加了两端搜索的点的数量。

具体的计算方法是

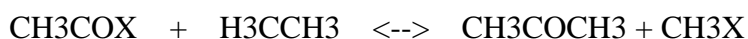
- \* 进行频率分析，计算零点能，准备 IRC
- \* IRC 计算，确定与过渡态相连接的极小值
- \* UMP4/6-31G(d, p)计算能量

最终确认该过渡态连接的是 H<sub>3</sub>Si-SiH<sub>3</sub>和 H<sub>2</sub>Si-Si+.....H<sub>2</sub>

其他的极小值当然与其他的过渡态相连。有兴趣的可以继续寻找其他的过渡态，完成整个反应的势能面。

### 练习 8.8 文件 8\_08 等构反应

这里研究等构反应



X = H, F, Cl

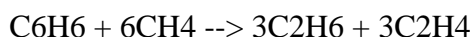
计算反应焓变，方法为 B3LYP/6-311+G(3df, 2p)//B3LYP/6-31G(d)

结果为-9.95, 16.71, 7.14; 实验值-9.9+-0.3, 17.9+-1.3, 6.6+-0.3

采用其他方法，HF 方法的结果很糟糕，MP2 方法过分考虑了电子相关，MP3 方法的结果也比较好。对于 AM1 方法，结果比 HF 方法还要差。

### 练习 8.9 文件 8\_09a~b 通过等构反应计算生成焓

通过等构反应研究氟代甲烷和苯的生成焓。所用反应为



结果为-54.27 和 23.89, 实验值-55.9+-2.0, 24.0+-0.2

### 练习 8.10 文件 8\_10 一个 SN2 反应

研究 SN2 反应 Cl<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>CF → ClCH<sub>3</sub> + F<sup>-</sup>

方法如下

- 过渡态结构优化
- 过渡态频率分析
- 从过渡态的 IRC 分析
- 寻找中间体两个极小值的几何结构
- 频率分析计算零点能

得到的过渡态是 Cl.....CH<sub>3</sub>.....F

两个极小值是 F-.....CH<sub>3</sub>Cl 和 CH<sub>3</sub>F.....Cl-

## 第九章 激发态计算

本章探讨激发态的计算。激发态是指分子体系的稳定的，高能级的电子结构状态。

比如在紫外可见光谱中的激发态的分子。激发态在化学的很多领域都有用，包括光化学，电子光谱。

对于激发态分子的模拟是困难的，因为很难避免体系向基态变化。模拟激发态的理论很少，在 Gaussian 中，提供的是结构相关方法(Configuration Interaction approach)，采用 Hartree-Fock 单置换，所以也被称为 CI-Singles。这一方法被认为是很多分子激发态的零级处理的有效方法。在定性上有比较好的结果，但在定量方面，并不总是好的。

和 Hartree-Fock 方法一样，CI-Singles 方法也不昂贵。

### 9.1 运行激发态计算

下面是激发态计算的关键词

CIS	进行 CI-Singles 激发态计算，这是方法关键词，在其前面可以加上 R 和 U 作为闭壳层分子和开壳层分子的标识。
CIS=(Root=n)	确定研究哪一个激发态，默认为 1
CIS=(NStates=n)	确定研究的激发态的数量。默认为 3
CIS=50-50	同时计算单重态和三重态。Triplets 选项为计算单重态，默认为单重态。当选择 Triplets 时，一定要设置 NStates 数量。
CIS=Read	从临时文件中读入初始猜测。用于利用前一个工作中的结果进行计算，与 Guess=Read 和 Geom=Check 一起使用。
Density=Current	要求计算激发态的布局分析
Pop=Reg	要求较详细的布局分析结果，包括分子轨道系数

#### 例 9.1 文件 e9\_01 乙烯的激发态

本例计算乙烯的最低四个激发态。

乙烯的激发态已经有了很好的研究，最低四个如下

	多重度	Modern 标记	Mulliken 标记	跃迁
1	3	B1u	T	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	3	B3u	TR	$\pi \rightarrow 3s$
3	1	B3u	R	$\pi \rightarrow 3s$
4	1	B1u	V	$\pi \rightarrow \pi^*$

计算设置如下

```
# RCIS=(NStates=2, 50-50)/6-31+G(d) Test
```

由于即需要单重态，也需要三重态，所以设置 50-50，每个状态计算两个。

注意这里使用了弥散基组，弥散基组在计算过渡态方面有好的结果。

输出文件中有

Excited State 1: Triplet-B1U 3.7768eV 328.27 nm f=0.000

多重度 对称性 激发能 振荡强度

8 --> 11 0.52952

跃迁轨道数 激发态波函数系数

8 --> 17 -0.45942

This State for optimization and/or second-order correction:

Total Energy, E(Cis) = -77.8969983928

激发态能量

Copying the Cisingles density for this state as the

1-particle RhoCI density。

计算结果是

	1	2	3	4
对称性	3B1u	3B3u	1B3u	1B1u
能量	3.78	7.43	7.83	7.98
实验值	4.36	7.66	6.98	7.15

总的说计算的结果与实验值符合的不错，更加精确的结果就需要大的基组计算了。

## 9.2 激发态优化和频率分析

在 Gaussian 中可以进行激发态的优化和频率分析。步骤是，首先进行能量计算得到激发态，然后在此结构基础上进行结构优化和频率分析

### 例 9.2 文件 e9\_02 甲醛的激发态优化

下面是输入文件

```
%Chk=es_form
```

```
#T RCIS/6-31+G(d) Test
```

```
Formaldehyde Excited States
```

```
0 1
```

```
Ground state molecule specification
```

```
--Link1--
```

```
%Chk=se_form
```

```
%NoSave
```

#T RCIS(Root=1, Read)/6-31+G(d) Opt Freq Geom=Check Guess=Read Test 第一个步骤计算最低的三个激发态，第二步是利用其结果进行结构优化和频率分析

在本例的计算中，得到的激发态出现了虚频，其结构显示碳原子要离开原子平面。

由于原来的分子结构中，所有原子都在同一平面上，所以，也得到一个共平面的激发态结构。这样，就要设法产生一个正确的几个结构。(激发态的结构优化目前没有包含内坐标冗余，所以在初始结构中定义一个平面结构，得到的激发态结构也就是共平面的)。我们将在练习 9.2 中继续讨论。

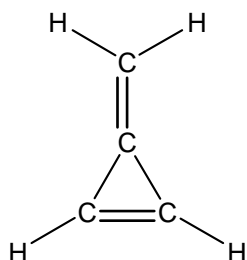
## 练习

### 练习 9.1 文件 9\_01 亚甲基环丙烯的激发态

亚甲基环丙烯在二十世纪八十年代中期发现的，其紫外光谱有三个峰，

位置(nm)	对称性	能量(ev)	相对面积
309	1B2	4.01	0.2
242	1B1	5.12	0.01
206	1A1	6.02	1.5

该分析结构如下



半经验方法的计算结果显示在 1A1 下面另一个 1B1 的激发态，最初的解释为其可能被 206 峰掩盖了。

在 MP2/6-31G(d)水平进行结构优化，然后进行激发态计算

# RCIS(NStates=5)/6-31+G(d) Density=All Test

得到了五个激发态，如下

状态	对称性	能量(eV)	强度
1	1B2	5.48 4.01	0.05
2	1B1	5.91 5.12	0.02
3	1A2	6.30	0.0
4	1B1	6.38	0.03
5	1A1	6.41 6.02	0.37

得到的一，二，五三个激发态都与实验符合。

对于第三个和第四个，第三个激发态的强度为零，自然观测不到，第四个激发态的强度很弱，而且与第五个激发态位置相近，也被其掩盖了。

下面得到的是偶极矩和原子电荷

方法	偶极矩	C1	C2	C3	C4
SCF	-2.39z	-0.5	-0.2	-0.1	-0.1
CI 1-Particle	4.75z	-0.004	-0.06	-0.4	-0.4
CI	2.56z	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3

两个激发态偶极矩计算的结果都表明偶极矩的符号变化，其中 CI 1-particle 方法夸大了这一变化，这表明了在激发态电子密度的迁移。

这一计算偶极矩的方法仍然利用了传统的方法，由于其根据波函数的平方来进行计算，就倾向于产生这样的趋势。据此，我们强烈推荐采用波函数的解析导数来进行偶极矩计算。设置为 Density=CI 或在 CI-Silgles 中的 Density=Current

## 练习 9.2 文件 9\_02 甲醛的激发态优化

确定甲醛第一激发态的结构，比较红外光谱。

下面是分子的 Z-矩阵

C

O 1 RCO

X 1 1.0 2 ACO

H 1 RCH 3 ACH 2 90.

H 1 RCH 3 ACH 2 -90.

RCO=1.25

RCH=1.08

ACO=145.0

ACH=60.

这里使用了虚原子，使得对于分子的描述更加简单，这个分子也不再是共平面的结构。

计算采用校正因子 0.8929，结果如下

	计算值	校正值	实验值
平面外弯曲	495	442	683
CH2 摇摆	978	873	898
CH2 剪式	1426	1273	1290
CO 伸缩	1647	1471	1173
对称 CH 伸缩	3200	2857	2847
反对称 CH 伸缩	3295	2942	2968

基本与实验值相符

## 练习 9.3 文件 9\_03 丙烯醛的激发态优化

丙烯醛的激发态结构仍然是平面结构

## 练习 9.4 文件 9\_04a~b 苯的激发态优化

在 CI-Singlets 方法的研究过程中，有这样的文字，

进一步，我们可以得出结论，CI-Singlets 方法的成功很大程度上依赖所选用的基组，弥散的激发态往往需要在分裂的价键轨道基组上增加弥散函数。

苯是这一结论的好的例子。

苯的激发态研究也显示了如下两点

\* 理论预测必须与高精度的实验比较。允许跃迁可以与普通的单光子光谱结果比较，但禁阻跃迁要有多光子实验证明。

\* 当需要确定预测的和观测的状态时，必须应用激发态的对称性。一般的，Gaussian 提供激发态的对称性，但当不能提供时，需要检验跃迁的波函数。

本例中，没有使用弥散基组得到的激发态与实验结果相差较大，缺少了三个低能量的激发态，而使用弥散基组的计算结果与实验吻合较好。

## 练习 9.5 文件 9\_05a~b 使用 CASSCF 方法研究激发态

练习使用 CASSCF(Complete Active Space Multiconfiguration SCF)方法。

研究体系为练习 9.3 研究的丙烯醛。这练习 9.3 中，第一激发态的能量相差较大，本练习试图寻找减小误差的办法。

CASSCF 计算在 SCF 计算基础上增加了完全电子相关计算。由于 SCF 计算有倾向基态的趋势，CASSCF 是其改进。

关键词就是 CASSCF，需要两个参数，活性空间的(Active Space)电子数量和轨道数量。活性空间指 CI 计算中的轨道。活性空间的电子从 HOMO 轨道中取得，轨道由活性空间电子的 HOMO 轨道和一些 LUMO 轨道组成。

例如一个单重态体系的 CASSCF(4, 6)，表示活性空间由两个 HOMO 轨道(4 个电子)，和 4 个 LUMO 轨道组成。

Guess=Alter 用于指定组成活性空间的轨道。一个快速的 Guess=Only 和/或 Pop=Full 计算用于生成具体的轨道信息，来确定参与活性空间的轨道。

采用 CASSCF 方法确定丙烯醛的第一激发态能量，需要如下步骤，运行 UHF/STO-3G Pop=NaturalOrbitals 计算三重态丙烯醛的初始轨道和对称性，选择将要组成活性空间的轨道。由于第一激发态电子由氧原子的孤对电子跃迁到 CO 键的 pi 轨道，所需要的组成活性空间的轨道就要包括氧的孤对电子以及羰基的 pi 轨道。

在 6-31G(d)基组确定基态和激发态的能量。由于 CASSCF 波函数很难收敛，我们需要做如下工作

- 运行 CASSCF(6, 5, UNO)/STO-3G Guess=(Read, Alter)计算三重态丙烯醛，改进临时文件中的轨道。之所以采用三重态，是因为它比较容易收敛。
- 从 STO-3G 的波函数，6-31G(d)基组进行第二个计算。
- 采用 6-31G(d)基组计算能量，然后，在前一个计算得到的波函数基础上，设置多重度为 1，Geom=Check，进行计算，这里需要给出 NRoot=2 来确定激发态。
- 运行另一个 CASSCF(6, 5)/6-31G(d)计算得到基态能量，方法与得到激发态结果的方法相同。

**CASSCF方法不再是个黑箱子，它需要使用者的参与，而且必须很小心，很有耐心。**

**注意从默认的猜测进行的CASSCF计算几乎肯定是要失败的。选择合适的活性空间轨道需要对所研究的体系有深刻的认识。**

下面是计算的具体方法

首先是第一组计算，检验轨道，确定活性空间组成。

```
%Chk=acro_cas
```

```
#T UHF/STO-3G Test Pop=NaturalOrbitals
```

```
UHF on triplet acrolein at CAS(6, 5) 6-31G(d) geometry
```

```
0 3
```

```
molecule specification
```

```
--Link1--
```

```
%Chk=acro_cas
```

```
#T CAS(6, 5, UNO) Guess=(Read, Only) Test Geom=Check
```

```
.....
```



下面是从第二次得到的收敛的波函数的对称性。

#### Orbital Symmetries:

Occupied (A') (A') (A') (A') (A') (A'') (A') (A') (A')

(A') (A') (A') (A'') (A') (A'')

Virtual (A'') (A') (A') (A') (A') (A') (A') (A')

活性空间将要由 4 个最高占据轨道和一个最低空轨道组成。我们需要四个 A'' 和一个 A' 轨道，这样，我们就必须讲第 6 号轨道与 13 或 15 号轨道置换。这样，我们就必须检验这些轨道究竟代表什么，在分子的什么地方。这里，15 号轨道在氧原子的 2px, 2py 轨道上有很大的系数，而其他几乎为零，所以需要保留这条轨道。

这样，就要置换 6 和 13 号轨道，输入文件如下

```
%Chk=acro_cas
```

```
#T CAS(6, 5, UNO)/STO-3G Test Geom=Check Guess=(Read, Alter)
```

```
CAS 6, 5 Using triplet UNO orbitals
```

```
0 3
```

```
! Bring A'' into the active space
```

```
6 13
```

这个计算的输出文件就是新的三重态的 CASSCF 表述。我们要用这个结果进行进一步的计算，首先是更大基组的 CASSCF 计算，然后是单重态的 CASSCF 计算。

```
--Link1--
```

```
%Chk=acro_cas
```

```
#T CAS(6, 5)/6-31G(d) Test Geom=Check Guess=Read
```

```
CAS 6, 5 in extended basis set
```

```
0 3
```

```
--Link1--
```

```
%Chk=acro_cas
```

```
#T CAS(6, 5, NRoot=2)/6-31G(d) Test Geom=Check Guess=Read)
```

```
Singlet n-pi state (should have similar orbitals)
```

```
0 1
```

最后是基态的能量计算

```
--Link1--
```

```
%Chk=acro_cas
```

```
%NoSave
```

```
#T CAS(6, 5)/6-31G(d) Test Geom=Check Guess=Read
```

```
Ground state starting from excited state orbitals
```

```
0 1
```

最终得到的能量差是 4.035eV，与实验值 3.71eV 比较，已经很接近了。

#### 练习 9.6 文件 9\_06a~d CASSCF 方法研究丁二烯光化学

当光照射丁二烯分子时，分子由基态升至激发态，然后激发态又要通过一个非辐射(不发

射光子)衰减回到基态势能面。

这个非辐射衰减有两个方法解释。传统观点认为分子从激发态的势能面通过其和基态势能面的最接近的点转到基态的势能面，这一点上，激发态的势能面仅比基态势能面高一点。另外的观点认为，存在一个区域，两个势能面相交，跃迁在相交的区域完成。

具体描述可以是，丁二烯(包括顺式和反式，我们这里讨论的是顺式)首先受激跃迁至第一激发态，这一激发态是单重态的  $1B_u$  状态，表示的是  $\pi$  体系的 HOMO 到 LUMO 的跃迁。第二激发态是  $1A_g$  状态，表示的是 HOMO 到 LUMO 的双重跃迁，这两个激发态的顺序并不清楚，但是  $1B_u$  在飞秒的时间内很快转换到  $1A_g$ 。然后反应从  $1A_g$  状态的势能面变化到接近，穿过基态的势能面，在接近或穿过基态势能面的时候，分子降到基态。

本练习只研究这个体系的一小部分，在基态结构下研究三个状态的相对能量，并确定两个势能面相交的点。

对于基态，完成如下步骤，

- 在 RHF/3-21G 水平检验轨道，来确定活性空间。这里将采用 4 电子空间，6 条活性轨道。轨道要包括  $\pi$  轨道，并且具有  $A_2$ ,  $B_1$  对称性(对应两个激发态的对称性)

使用选区的活性空间，在基态进行一系列态平均(State Average)4, 4 CAS 计算，一般的，CAS 计算优化轨道和所研究状态的波函数，而态平均计算提供符合所需要的群的所有轨道的最佳描述。

在这个计算中，需要定义 NRroot 选项，在其所指定的状态和基态之间的所有状态都将被平均化。同时，各个状态的权重也需要提供。

这里我们关心最低的三个状态，所以，NRroot=3，设权重=0.333333.我们将在 3-21G, 4-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d)四个基组水平上运行平均化。

在最后一个计算的设置行设定#P 选项来输出各个状态的表述。表述如下

VERTOR EIGENVALUES      CORRESPONDING EIGENVECTOR

1   -154.87477374   0.95038483   -0.32993992E-01 .....

状态序号   能量                  各个电子结构的系数

下面是 4, 4 CAS 计算中的前两个激发态结构

PRIMARY BASIS FUNCTION=1   2   1   2

2                                  SYMMETRY TYPE=0

结构序号

1      2

1      3

活性空间中的电子位置

3                                  SYMMETRY TYPE=0

1      3

1      3

结构 2 是单重激发态，一个电子从活性空间的第二条轨道跃迁到第三条轨道，结构 3 是双重激发态，活性空间第二轨道中的两个电子都跃迁到第三轨道

\* 计算完成后，表征两个激发态，比较能量

\* 可以进行第二系列的 4, 6CAS 计算, 考察结果的变化

研究相交点, 步骤如下

- 以已经得到的结构为起点, 设置

**UHF/STO-3G Guess=Mix Pop=NaturalOrbitals NoSymm**

计算, 检验轨道

- 建立好的 CAS 体系, 运行两次 4, 4CAS 态平均计算, 在第一次运算中采用 STO-3G 基组, 设置 UNO, NoFullDiog 和 CASSCF 关键词; 第二个计算中采用 4-31G 基组。两个计算都有 NoSymm 关键词
- 运行 CAS Opt=Conical, Nosymm, iop(1/8=5)确定相交点
- 在优化的相交点的结构上运行态平均计算, 采用 4-31G 基组,

部分结果如下

方法	激发态 1	激发态 2	能量差
CAS(4, 4)/6-31+G(d, p)	2 1Ag	1 1Bu	0.03702
CAS(4, 6)/6-31+G(d, p)	2 1Ag	1 1Bu	0.00540

两个结果中, 1Ag 的能量都比 1Bu 低, 随着方法的改善, 能差减小。增加 MP2 计算可以进一步缩小这个差距。

这个寻找相交点的计算还是成功的, 这一结构上得到的基态和激发态的差距仅有 0.00014Hartree。

## 第十章 溶液中的模型系统

到目前为止，我们所研究的体系都是气相的。气相体系可以是很多体系的近似，但是对于溶液中的反应就不合适了。实际上，在气相和溶液中的分子性质，过渡态等都有区别。比如，溶液产生的静电场的作用就会给分子性质带来很大影响。

### 10.1 反应场模型

非水溶液体系的一个理论模型是自洽反应场模型(Self-Consistent ReactionField, SCRF)。这个方法将溶剂描述为连续的，均一的，介电常数  $\epsilon_{\text{solv}}$  反应场。

溶质处于溶剂内的空穴中。按照对空穴和反应场的定义而有了不同的理论模型。

最简单的模型是 Onsager 反应场，这一模型中，溶质占据了溶剂场内的一个固定的球形的空穴，半径  $a_0$ 。分子的偶极诱导中间体的偶极，溶剂偶极产生的电场与分子偶极相互作用。关键词 SCRF=Dipole。

Tomasi 的极化统一模型(Polarized Continuum Model, PCM)定义的空穴，由一系列互相连接的原子球组成，溶液的极化作用采用数字积分，而不是 Onsager 方法中的解析积分。另外两个等密度方法采用的也是数字积分。这一方法关键词为 SCRF=PCM。

等密度 PCM 方法(Isodensity PCM, IPCM)将空穴定义为分子的等密度面，这个等密度面通过迭代产生，直到其形状不再发生变化。SCRF=IPCM。

等密度面是由分子的形状产生的，是空穴的自然的，直接的表述。但是，等密度面与电子密度也有必要进行耦合，自洽等密度极化统一场模型(Self-consistent Isodensity Polarized Continuum Model, SCI-PCM)考虑了这一点，它在等密度面的迭代过程中考虑了溶剂的影响，包含了溶剂能，而溶剂能本身又与等密度面相关。关键词 SCRF=SCIPCM。

#### Onsager模型的局限

偶极矩为 0 的体系中，溶剂对这一模型没有任何贡献，其计算的结果与气相的结果是一样的。

### 10.2 运行SCRF计算

Gaussian 中的 SCRF 关键词表示了 SCRF 计算。进行 SCRF 计算需要输入溶剂的参数。各个方法所需要的参数如下。

模型	所需参数	举例
SCRF=Dipole	$a_0(A)$ $\epsilon_{\text{solv}}$	2.92 2.0
SCRF=PCM	$\epsilon_{\text{solv}}$ pts/sphere	2.0 100

SCRF=IPCM            epson                            2.0

SCRF=SCIPCM        epson                            2.0

epson 是溶剂的介电常数，本例中采用的是环己烷的数值 2.0.

分子体积计算

Gaussian 为 SCRF=Dipole 计算提供了分子体积计算。在运行单点能计算时使用 Volume 关键词将计算 a0.如，下面是甲醛 RHF/6-31+G\*计算得到的结果

Recommended a0 of SCRF calculation = 2.92 angstrom (5.51 bohr)

考虑到周围溶剂分子的范德华半径，这一结果比实际计算的值大 0.5 埃。

### 例 10.1 文件 e10\_01a~b 溶剂中二氯乙烷旋转异构体的能量差异

研究反式和偏转异构体在不同环境中的能量差异。

计算偏转异构体在环己烷(epson=2.0)中的 SCRF 单点能，分别采用 HF 和 MP2 等级的 Onsager 模型(a0=3.65)，采用 B3LYP 水平的 IPCM 模型。所用基组为 6-31+G(d)。

也计算在气相中的能量以及反式异构体的 IPCM 计算。(由于反式异构体偶极矩为 0，没有必要进行 Onsager 计算)。

在计算 SCRF 的同时，输出文件也给出气相的结果。

- 气相结果在第一个 IPCM 迭代计算中给出。
- 在 IPCM 计算中，溶液中的能量在 SCF 描述部分给出，寻找含有 Convergence Achieved 的信息。
- 对于 Onsager 模型计算，溶液中的能量标识为 Total energy(include solvent energy)。在 SCF 计算中，溶液中的能量在 SCF 迭代中产生，但对于 MP2 计算，只有

在 SCF 总结描述部分的能量包含了所有信息。

本例中，要求设置 SCF=Tight。

下面是计算结果。

气相				
	HF	MP2	B3LYP	
反式	-997.03286	-997.55740	-999.02324	
偏转	-997.02974	-997.55499	-999.02043	
环己烷				
	Onsager	Onsager	IPCM	
	HF	MP2	B3LYP	
反式	-	-	-	
偏转	-997.03075	-997.55583	-999.02254	
能量差(偏转-反式)(kcal/mol)				
				实验
气相	1.96	1.51	1.76	1.20
环己烷	1.32	0.99	1.46	0.91
溶剂效应	-0.64	-0.52	-0.30	-0.29

IPCM 方法得到最佳结果。这一体系的气相研究中已经显示，电子相关有很大的作用，因此包含电子相关的方法得到好的结果也就可以理解了。

### 例 10.2 文件 e10-02a~c 甲醛在乙腈中的振动频率。

乙腈具有很高的介电常数，达到 35.9，对溶质往往产生很大影响。

研究方法如下：

- 在 HF/6-31+G(d)水平的基态优化
- 分子体积计算
- SCRF 结构优化
- SCRF 频率分析

采用的方法分别是 Onsager 和 SCIPCM 方法

得到的空穴半径 3.65.

乙腈对分子结构没有大的影响，O-C-H 键角有 0.3-0.4 度的变化，下面是频率比较

	B1	B2	A1	A1	A1	B2
气相计算	1190	1227	1489	1792	2829	2896
实验	1167	1249	1500	1746	2782	2843
溶液 Onsager	1202	1222	1488	1766	2848	2924
SCIPCM	1205	1223	1485	1757	2860	2934
实验		1247	1503	1723	2797	2876

计算的结果基本与实验值吻合，溶剂对溶质的主要振动产生了明显的作用。

## 练习

### 练习 10.1 文件 10\_01a~c 二氯乙烷旋转异构体的能量差异

在液态二氯乙烷( $\epsilon=10.1$ )和乙腈( $\epsilon=35.9$ )中研究旋转异构体的能量差异实验值分别为 0.31 和 0.15kcal/mol。

分别采用 Onsager(HF, MP2)和 IPCM(B3LYP)模型，6-31+G(d)基组

### 练习 10.2 文件 10\_02 甲醛的振动频率

研究环己烷溶液中甲醛的振动频率

### 练习 10.3 文件 10\_03a~f 溶液中的羰基振动

研究甲醛，乙醛，丙烯醛，乙酰胺，丙酮，乙酰氯，乙酸甲酯中羰基振动频率在乙腈溶液中的变化

### 练习 10.4 文件 10\_04a~c N-甲基-2-硝基-乙烯基胺在溶液中的旋转势垒

计算 C=C 键在邻二氯苯( $\epsilon=9.9$ )中的旋转势垒。步骤如下

- 采用 Onsager 方法，RHF/6-31G(d)基组优化溶液中的结构
- 确定连接两个极小值的过渡态。注意在溶液中进行优化
- 进行频率分析计算
- 在 B3LYP/6-31+G(d)水平下，采用同样 SCRF 方法计算能量
- 计算旋转势垒。实验值 21.10kcal/mol

计算得到的 Z-型到 E-型的势垒为 29.54kcal/mol。在气相中势垒为 41.8kcal/mol。

### 练习 10.5 文件 10\_05a~b 利用呋喃康醛比较 SCRF 方法

在乙醚溶液中比较两种呋喃康醛构型的能量差异。实验值为-0.53kcal/mol。

结果为

HF/6-31+G(d) SCRF=Dipole	-0.13
MP2/6-31+G(d) SCRF=Dipole	-0.60
B3LYP/6-31+G(d) SCRF=IPCM	-0.39
B3LYP/6-31+G(d) SCRF=SCIPCM	-0.10

# 附录A

附录 A 部分公式比较多，而且是纯理论，就不写了，在 Gaussian 的帮助文件中有相关的文献目录，感兴趣的可以自己看。



## 附录B

附录 B 部分是输入文件的详细描述，有一些图形，不好用文本表达，好在 Gaussian 的帮助文件里面有，多研究几个例子，也应该不是问题。

实际上对于大多数人来讲，完全可以把 Gaussian 或者什么其他的量子化学程序当作黑箱子，用不着理解是什么原理，反正输入结构，等结果就是了。

可能很多人一听到量子化学头就大了，学量子化学的时候觉得容易的人没有几个，但这并不影响去使用它，难道看电视时非要弄明白信号怎么传送，图形怎么显示的吗？搞清楚怎么开，怎么关，怎么选台，怎么调音量就是了。量子化学计算也一样，当然要比看电视复杂，要了解量子化学的一些基本知识，要有一些空间几何概念，明白怎么写输入文件，怎么选择方法，怎么读输出文件，怎么利用得到的数据，基本上就足够了。

量子化学计算是一种很好的表征手段，相对便宜，可靠，可信度高，而且，有量子化学计算的文章，也容易上档次。毕竟这是化学学科里面唯一的从数学引申的东西。用计算得到的结果来解释实验现象要比从经验判断直接的多，也可信的多。

希望能有更多的人对这个方便的表征手段感兴趣。

想到写这些东西，是因为临近毕业的时候，向很多兄弟推荐做量子化学计算，学校里没有关于计算方法选择的书，也没有从头算应用的书，很多东西自己摸索是很难的，很费时间。所以找到了本好书，也就想推荐给大家了。但毕竟我不是做量子化学研究的，可能很多词的翻译不准确，有的地方描述的有问题，希望明白人指点，免得因为我的错误耽误了别人的工作。

想到一个建议，其实可以开量子化学应用的课，例子多一些，介绍现代的量子化学能够解决什么问题，可能就不会有太多的人觉得量子化学可怕了。这本书本来就可以作为教材使用的，但是太局限于 Gaussian 本身了。

最后声明一下，这个东西我是保留版权的，转载或用于其他目的是要经过我允许的。

## 特别声明

本文转自南开大学 BBS 网站，在此对译者表示衷心感谢!!!!

1. Wayne P. Anderson<sup>1</sup> WDEaMCZ. A comparison of theoretical models for interpreting the photoelectron spectrum of borazine. *Chemical Physics Letters* 1982;88:185-92.

1. Paola Cattaneo, m.P., *An ab initio study of the photochemistry of azobenzene*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999. **1**(1): p. 4739-4743.