



北京大学

物理化学实验报告

题目： 量子化学计算方法及 Gaussian 程序的使用

姓 名：	王宇哲
学 号：	1800011828
组 别：	11 组
实验日期：	2020.9.23
室 温：	296.65 K
大气压强：	102.17 kPa

摘 要 本实验通过量子化学计算方法，利用 Gaussian03W 软件对指定分子进行量化计算，得到了正丁醇的偶极矩、萘和甘菊环的能量差 $\Delta E_{total} = -1.4 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， O_2 的键能 $E_{bond} = 522 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比较了不同分子中羰基的强弱，对不同计算方法和基组进行了对比，从而初步了解了量化计算的基本原理和方法。

关键词 量子化学计算；Gaussian03W；GaussView；基组

1 引言

量子化学利用量子力学理论处理与化学相关的问题，通过对于电子和核量子行为的描述，原则上能够处理几乎所有化学现象，包括密度和颜色等经典物理量、各类光电子能谱等明显具有量子特性的量以及原子尺度下电子密度的分布等实验上难以测量的量。为解决实际问题，量子化学需要在精度和效率中做权衡，其重要研究内容就是如何发展适宜的方法、程序，近似求解方程，从而应用于实际体系。

随着相关研究的进展，量子化学领域发展了多种求解电子和核运动方程的方法。根据近似程度，量子化学方法可大致分为三大类，即包含 MNDO、AM1、PM3 等的半经验方法、包含 HF、MPn 等的从头算方法和基于电荷密度自洽的 DFT 方法。基于以上方法，开发了量子化学的商用软件 Gaussian 程序，具有各种近似解量子力学方程的功能。

本次实验利用 GaussView 软件生成和优化指定分子，利用 Gaussian03W 软件对指定分子进行量化计算，得到指定分子的偶极矩、能量、化学键键能、不同分子中羰基强弱等实验数据，并对不同的计算方法和基组进行了比较。通过本次实验，可以初步了解量子化学计算的基本原理和方法，学习使用 Gaussian 软件；通过计算手段，定量比较官能团稳定性等化学性质，从而更充分地认识到量化计算的重要意义。

2 实验部分

2.1 软件程序

GaussView 和 Gaussian09W

2.2 实验内容

2.2.1 计算正丁醇分子偶极矩

使用 GaussView 软件生成正丁醇分子；分别使用 AM1、HF、B3LYP 方法进行结构优化 (opt)，其中 HF 和 B3LYP 方法选择 3-21G 和 6-31G(d) 两种基组；分别从结果文件中记录偶极矩值和计算时间，对实验结果和文献值加以对比。

2.2.2 计算萘和甘菊环分子能量

分别使用 GaussView 软件生成萘 (naphthalene) 和甘菊环 (azulene) 分子；使用 B3LYP/6-31G(d) 进行结构优化和频率计算 (opt-freq)；分别从结果文件中记录两个分子的总能量、电子能、平动能、转动能和振动能；计算两分子的能量差。

2.2.3 计算 O_2 分子键能

分别使用 GaussView 软件生成 O_2 分子和 O 原子，自旋多重度均为 3；使用 B3LYP/6-31G(d)(Unrestricted) 进行结构优化 (opt)；分别从结果文件中记录 O_2 分子和 O 原子的能量；计算能量差，得到 O_2 分子的键能。

2.2.4 比较乙酸、乙醛、丙酮羰基强弱

分别使用 GaussView 软件生成乙酸、乙醛、丙酮分子；使用 B3LYP/6-31G(d) 进行结构优化和频率计算 (opt-freq)；分别从结果文件中记录 3 个分子羰基的振动基频，分析 3 个分子中羰基的强弱。

2.2.5 计算 Zn、Cu 原子吸收峰波长

分别使用 GaussView 软件生成 Zn、Cu 原子；分别使用 B3LYP/6-311++G(2d,2p) 和 B3LYP/cc-pVTZ 进行 TDDFT 计算，从结果文件中记录两原子的第一激发态能量和对应吸收峰波长。

3 数据与结果

3.1 实验数据记录及处理

3.1.1 计算正丁醇分子偶极矩

使用 GaussView 画出正丁醇分子优化后的三维结构如图 1 所示。

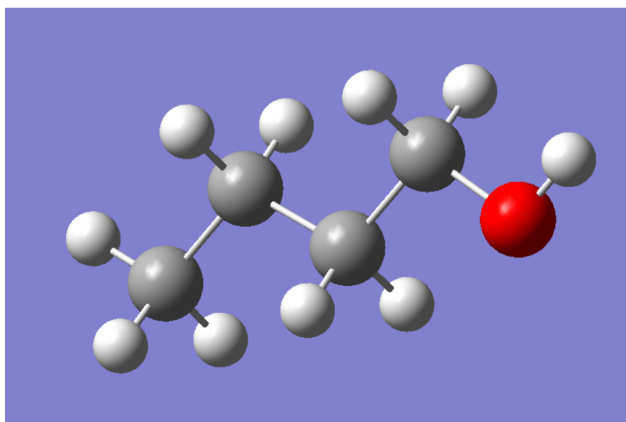


图 1 正丁醇分子优化后的结构

Fig. 1 Optimized structure of n-butanol molecule

计算正丁醇偶极矩的相关数据如表 1 所示。

表 1 正丁醇的偶极矩 μ Table 1 Dipole moment μ of n-butanol molecule

序号	方法及基组	偶极矩 μ / D	计算时间 t / s
1	AM1	1.5211	3.0
2	HF / 3-21G	1.8715	7.0
3	HF / 6-31G(d)	1.6940	31.0
4	B3LYP / 3-21G	1.6277	61.0
5	B3LYP / 6-31G(d)	1.5223	110.0

3.1.2 计算萘和甘菊环分子能量

使用 GaussView 画出萘和甘菊环分子优化后的三维结构如图 2 所示, 其中 (a) 为萘分子, (b) 为甘菊环分子。

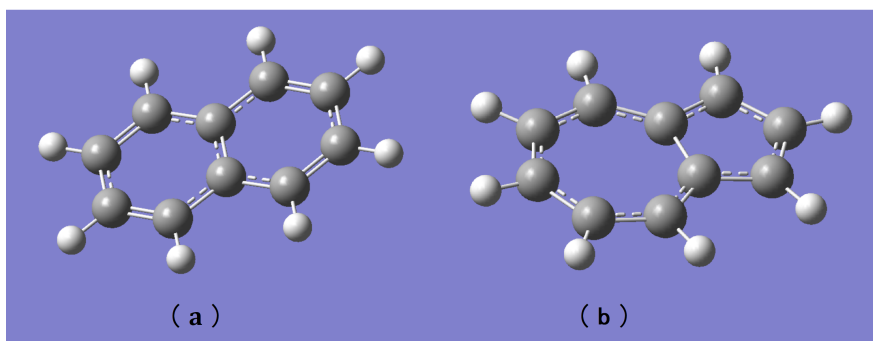


图 2 萘和甘菊环分子优化后的结构

Fig. 2 Optimized structure of naphthalene and azulene molecules

计算萘和甘菊环分子能量的相关数据以及处理结果如表 2 所示; 表中 E_{trans} 、 E_{rot} 、 E_{vib} 、 E_{elec} 、 E_{total} 分别为分子的平动能、转动能、振动能、电子能和总能量, 且有

$$E_{total} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$$

通过单位换算 $1 \text{ a.u.} = 2625.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.18585 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算得到的能量已被转换成标准单位。

表 2 萘和甘菊环分子的能量

Table 2 Energy of naphthalene and azulene molecules

序号	方法及基组	分子	E_{trans} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{rot} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{vib} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{elec} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E_{total} / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	B3LYP / 6-31G(d)	萘	3.72	3.72	398.71	-1.01316×10^6	-1.01275×10^6
2	B3LYP / 6-31G(d)	甘菊环	3.72	3.72	396.14	-1.01302×10^6	-1.01261×10^6

计算两分子的能量差

$$\Delta E_{total} = E_{total}(\text{nap}) - E_{total}(\text{azu}) = -1.4 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.1.3 计算 O₂ 分子键能

使用 GaussView 画出 O₂ 分子优化后的三维结构如图 3 所示。

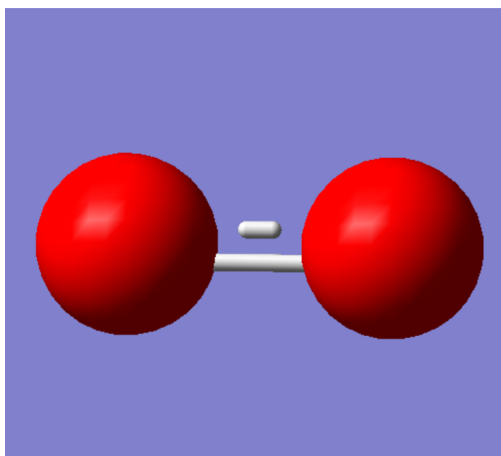


图 3 O₂ 分子优化后的结构

Fig. 3 Optimized structure of O₂ molecule

计算 O₂ 分子键能的原始数据如表 3 所示。

表 3 O₂ 分子的键能

Table 3 Bond energy of O₂ molecule

序号	方法及基组	物种	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	B3LYP / 6-31G(d) (Unrestricted)	O ₂	-3.94665×10^5
2	B3LYP / 6-31G(d) (Unrestricted)	O	-1.97072×10^5

根据表 3 数据，计算 O₂ 分子键能

$$E_{bond} = 2E(\text{O}) - E(\text{O}_2) = 522 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.1.4 比较乙酸、乙醛、丙酮羰基强弱

使用 GaussView 画出乙酸、乙醛、丙酮分子优化后的三维结构如图 4 所示，其中 (a) 为乙酸，(b) 为乙醛，(c) 为丙酮。

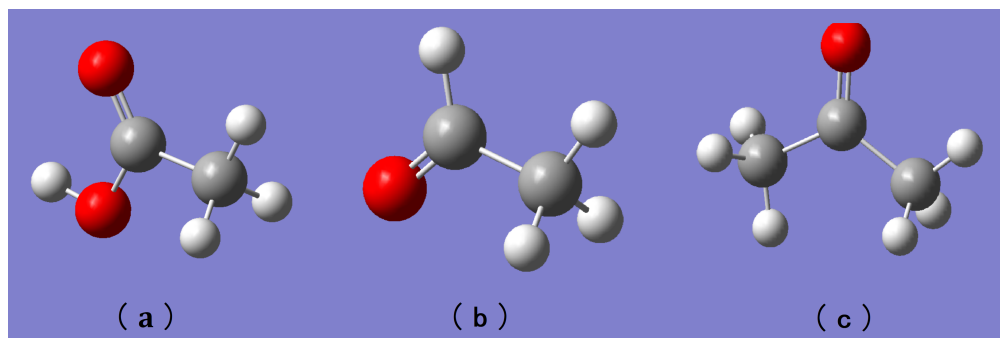


图 4 乙酸、乙醛、丙酮分子优化后的结构

Fig. 4 Optimized structure of acetic acid, acetaldehyde and acetone molecules

计算乙酸、乙醛、丙酮分子羰基振动基频的相关数据如表 4 所示。

表 4 乙酸、乙醛、丙酮分子羰基强弱

Table 4 Carbonyl strength of acetic acid, acetaldehyde and acetone molecules

序号	方法及基组	分子	羰基振动基频 $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
1	B3LYP / 6-31G(d)	乙酸	1858.11
2	B3LYP / 6-31G(d)	乙醛	1837.45
3	B3LYP / 6-31G(d)	丙酮	1822.03

3.1.5 计算 Zn、Cu 原子吸收峰波长

计算 Zn、Cu 原子第一激发态能量和对应吸收峰波长的相关数据如表 5 所示。

表 5 Zn、Cu 原子的第一激发态能量和吸收峰波长

Table 5 The first excited state energy and absorption peak wavelength of Zn, Cu atoms

序号	方法及基组	原子	第一激发态能量 E / eV	吸收峰波长 λ / nm
1	B3LYP / 6-311++G(2d, 2p)	Zn	5.6577	219.14
2	B3LYP / cc-pVTZ	Zn	5.6213	220.56
3	B3LYP / 6-311++G(2d, 2p)	Cu	1.5572	796.18
4	B3LYP / cc-pVTZ	Cu	1.4055	882.11

3.2 实验结果及分析

3.2.1 计算正丁醇分子偶极矩

本实验通过使用不同方法和基组、使用 Gaussian 软件进行结构优化 (opt)，从结果文件中得到偶极矩的计算值和计算时间如表 1；

比较表 1 中不同方法和基组的计算时间 t ，可以发现计算所消耗的时间

$$\text{B3LYP/6-31G(d)} > \text{B3LYP/3-21G} > \text{HF/6-31G(d)} > \text{HF/3-21G} > \text{AM1}$$

即 B3LYP 方法耗时最多, HF 方法次之, AM1 方法耗时最少; 对于 B3LYP 和 HF 方法, 基组增大, 计算耗时也显著增加;

比较偶极矩 μ 的计算值与参考值¹ $\mu = 1.66 \text{ D}$, 可以发现计算正丁醇偶极矩的精度

$$\text{B3LYP/3-21G} \approx \text{HF/6-31G(d)} > \text{B3LYP/6-31G(d)} \approx \text{AM1} > \text{HF/3-21G}$$

其中 AM1 和 B3LYP 方法计算值偏小, HF 方法计算值偏大。

3.2.2 计算萘和甘菊环分子能量

本实验通过使用 Gaussian 软件进行结构优化和频率计算 (opt-freq), 从结果文件中得到萘和甘菊环分子的各项能量如表 2, 算得两分子能量差 $\Delta E_{total} = -1.4 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

比较表 2 中萘和甘菊环分子的各项能量, 可以发现总能量中不同能量项的贡献

$$|E_{elec}| \gg E_{vib} > E_{trans} \approx E_{rot}$$

萘分子总能量低于甘菊环分子; 分析表 2 数据, 两分子平动能 E_{trans} 、转动能 E_{rot} 几乎完全相同, 萘的振动能 E_{vib} 甚至略微高于甘菊环, 而电子能 E_{elec} 则有较大差别, 故该能量差异主要来自萘分子较低电子能 E_{elec} 。

3.2.3 计算 O_2 分子键能

本实验通过使用 Gaussian 软件进行结构优化 (opt), 从结果文件中得到相关数据如表 3, 算得 O_2 的键能 $E_{bond} = 522 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.2.4 比较乙酸、乙醛、丙酮羰基强弱

本实验通过使用 Gaussian 软件进行结构优化和频率计算 (opt-freq), 从结果文件中得到乙酸、乙醛、丙酮分子的羰基振动基频如表 4;

比较表 4 中乙酸、乙醛、丙酮分子的羰基振动基频, 有

$$\tilde{\nu}(\text{acetic acid}) > \tilde{\nu}(\text{acetaldehyde}) > \tilde{\nu}(\text{acetone})$$

根据以上结果, 可以判断三个分子中羰基的强弱顺序为: 乙酸 > 乙醛 > 丙酮。

3.2.5 计算 Zn、Cu 原子吸收峰波长

本实验通过使用 Gaussian 软件进行 TDDFT 计算, 从结果文件中得到 Zn、Cu 两原子的第一激发态能量和对应吸收峰波长如表 5; 相比实验值^{2,3}

$$E_{\text{Zn}} = 5.80 \text{ eV} \quad E_{\text{Cu}} = 1.39 \text{ eV}$$

可以发现 cc-pVTZ 和 6-311++G(2d, 2p) 两个基组计算 Zn 的第一激发态能量的精度相近, 均略小于实验值; 而基组 cc-pVTZ 计算 Cu 的第一激发态能量十分接近实验值, 精度远高于基组 6-311++G(2d, 2p)。

4 讨论与结论

4.1 实验讨论

4.1.1 同一分子结构优化得到不同构象的原因分析

在对正丁醇分子进行结构优化并计算偶极矩时, 组内有成员计算结果与参考值有明显的差异, 进一步分析发现该组员使用 Gaussian 程序进行结构优化所得构象明显非能量最低构象。经组内讨论, 分析可能的原因是在 GaussView 中生成正丁醇分子的初始构象不同, 导致通过梯度下降法进行结构优化的结果落入不同的局部极小, 从而获得不同的构象。查阅相关文献了解到, 输入的初始结构对结构优化的计算结果有很大影响, 对于较为复杂的体系, 初始结构的轻微扰动常使结构收敛到不同的能量极小点, 从而导致分子几何优化结果的重现性较差。⁴

在实际计算中, 为避免结构优化落入局部极小, 对于较为简单的分子, 可以使用 Gaussian 进行势能面扫描, 从而直观看出能量最小值所对应的分子构象; 也可以使用 Chem3D 等软件对分子的初始结构进行预优化, 再利用 Gaussian 程序进行计算, 使得计算结果更大概率为能量全局最小; 对于较复杂的体系, 相关研究人员开发了粒子群优化 (Particle Swarm Optimization) 等方法⁵ 对体系进行全局能量最小化搜索, 从而有效跳出局部极小, 得到全局最小的结果。

4.1.2 量化计算方法和基组选取的讨论

在实际计算中, 选取量化计算方法和基组既要考虑计算体系的情况, 又要考虑算力、耗时和精度要求。本次实验可以发现, 对于大多数体系, B3LYP 等 DFT 方法的精度都显著高于半经验方法和 HF 等从头算方法, 但其耗时也明显高于后两者; 随着基组的增大, 在一些体系上计算精度得到相当程度的提高, 但计算耗时也大幅上升。因此, 对于简单分子结构优化等精度要求不高的问题, 可以使用精度较低的方法和较小的基组以节约计算时间; 对于计算分子光谱等对精度要求较高的问题, 则应当适当增大基组, 否则所得结果很可能误差过大。

4.2 实验结论

本实验通过量子化学计算方法, 利用 Gaussian03W 软件进行量化计算, 得到了正丁醇分子的偶极矩、萘和甘菊环分子的各项能量、O₂ 分子的键能、乙酸、乙醛、丙酮分子中羰

基的振动基频，并对不同的计算方法和基组进行了对比，从而初步了解了量子化学计算方法的基本原理、应用以及 Gaussian 程序的使用方法；通过对比，可发现量化计算所得结果与实验参考值及定性规律具有很好的一致性，充分证明了量化计算的可靠性与强大威力。

作为成熟的量子化学商用软件，Gaussian 程序内置了大量适用于不同量化计算领域的基组，而弥散函数、极化函数等的广泛使用使得量化计算方法与基组的选取具有相当程度的技巧性。本次实验初步探究了不同量化计算方法与基组的差异，而本实验中的计算体系如何选取最优的计算方法和基组，类似的经验性规律值得进一步学习、研究与思考。

参考文献

- [1] Dean, J. A., et al. *Lange's handbook of chemistry*; McGraw-Hill New York, 1992; Vol. 15.
- [2] Bast, R.; Jensen, H. J. A.; Saue, T. Relativistic adiabatic time-dependent density functional theory using hybrid functionals and noncollinear spin magnetization. *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, *109*, 2091–2112.
- [3] Konecny, L.; Repisky, M.; Ruud, K.; Komorovsky, S. Relativistic four-component linear damped response TDDFT for electronic absorption and circular dichroism calculations. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *151*, 194112.
- [4] Williams, C. I.; Feher, M. The effect of numerical error on the reproducibility of molecular geometry optimizations. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **2007**, *22*, 39–51.
- [5] Call, S. T.; Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. Global minimum structure searches via particle swarm optimization. *Journal of Computational Chemistry* **2007**, *28*, 1177–1186.