



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

樊建芬

量子化学

第9章

# 《量子化学》

## 第9章 量子化学计算相关软件介绍

## Chapter 9 Introduction of the Softwares Used in Quantum Chemistry Computations

樊建芬



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY





# Contents

## 9.1 Gaussian软件使用入门

9.1.1 从头计算程序框架

9.1.2 Gaussian程序的输入格式

9.1.3 Gaussian 计算功能

## 9.2 辅助工具软件简介及其应用

9.2.1 HyperChem

9.2.2 ChemOffice

9.2.3 GaussView

9.2.4 EditPlus

9.2.5 Origin 6.0

9.2.6 辅助工具软件应用举例

## 9.3 计算实例

9.3.1 分子构型优化

9.3.2 IR光谱的计算





## 9.1 Gaussian软件使用入门

### 9.1.1 从头计算程序框架

MO从头计算程序经过几十年的发展，程序不断完善，功能逐版增多。目前国际上流行的从头计算程序有 **Gaussian**和**Gamess**。

从头计算程序复杂，为了便于程序的编写与扩充，采用**树结构**，按几个主要方面分成几大块(**Overlap**)，每一块又分成许多小块(**Link**)。例如**自洽迭代放在第五层**，其中的闭壳层(RHF)、开壳层(UHF)、限制开壳层(ROHF)等分别位于Link501、502、504，可在不同计算中调用。通过增补Link实现其它功能的扩展。



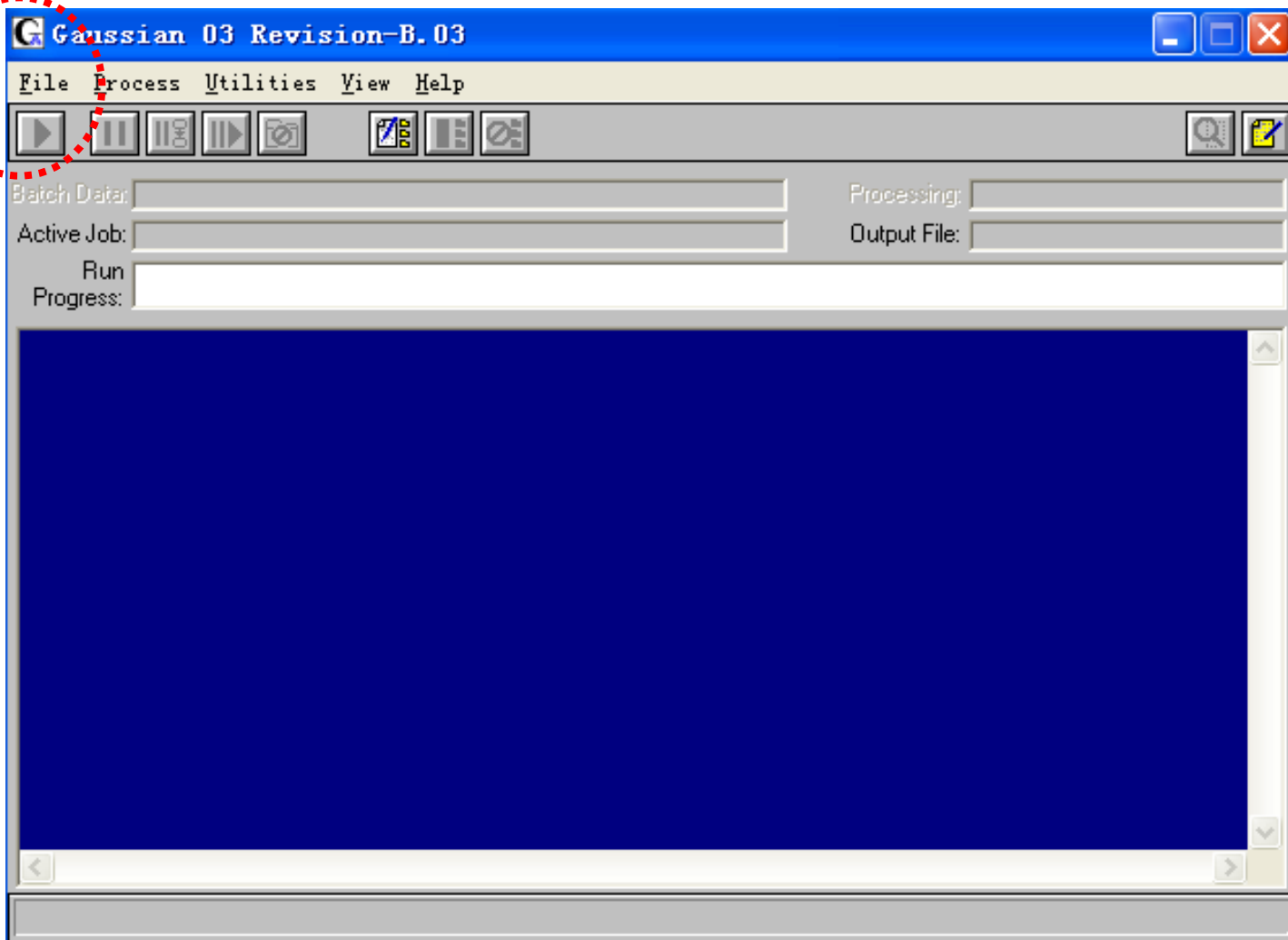


## 9.1.2 Gaussian程序的输入格式

- Line 1 %Link Command
- 2 **#Route Section:** Specifies the job type and method chemistry
- 3 Blank line
- 4 Title section: describe the job for the output.
- 5 Blank line
- 6 **Molecular specification:** gives the structure of the molecule to be study.
- 7 Blank line
- 8 variable section: Specifies values for the variables used in the molecule specification
- 9 Blank line

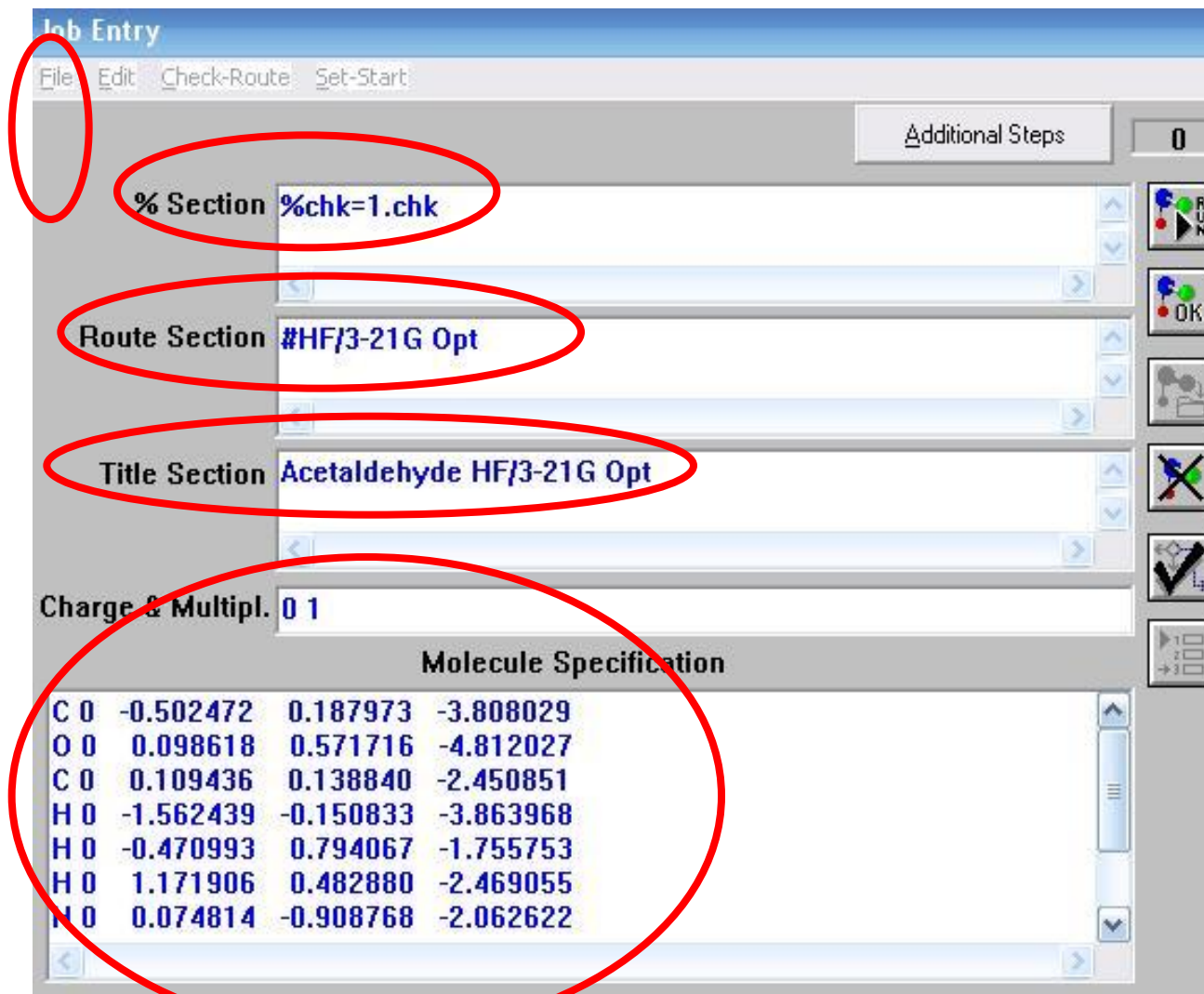


点击“开始” → “程序” → “Gaussian”，此时会出现如图11-2所示的Gaussian主程序对话框。





点击“File”→“Open”，从指定目录中选择某分子的输入数据文件\*.gjf，再点击“打开”，如下图所示。



计算对象的数据文件也可在下拉“File”菜单下的“New”即时输入各项内容，然后，“Save Job”，存输入数据文件为\*.gjf。



## Line 1. %Link Command

格式: %CHK="filename"

例: %CHK="water"

目的是将计算过程中的中间结果存储在chk文件中,使中断后的计算能随时继续,或用于后续的计算。通常文件很大,故一旦计算完成,要随时删去。

## Line 2. #Route Section:

格式: #method/basis set [other keywords]

例: #MP2/6-311G\*\* Fopt

控制计算及其输出。告诉计算机用什么方法及基组,作何种计算,如何输出等。



## Gaussian程序常用的Keywords:

(1) **method**: HF, MP2, MP3, MP4, B3LYP等。

(2) **basis set**: STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p),  
6-31+G(d), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p)

(3) **Fopt**: Fully optimizes the molecular geometry.

(4) **Freq**: Performs frequency calculations,  
可以获得光谱, 零点能, 热力学参量等。





(5) **Pop=Reg**

Displays the molecular orbitals and some other information, which are not included in the output by default.

(6) **Geom=Checkpoint**

Tells the program to take the molecule specification from the checkpoint file for the new job.

(7) **SCF=tight** 或 **SCF=verytight** 提高收敛精度。

(8) **SCRF=(PCM, Solvent=water)**

PCM法计算水的溶剂效应。



## Line 3. Molecular specification

格式: **charge spin multiplicity (as two integers).  
Molecular structure**

### (1) charge

The charge is a positive or negative integer specifying the total charge on the molecule. 所算体系的电荷。如中性分子为0;  $2^+$ 阳离子为2;  $3^-$ 阴离子为-3。



## (2) spin multiplicity

The spin multiplicity is given by the equation  $2S+1$ , where  $S$  is the total spin for the molecule.

Paired electrons contribute nothing to this quantity. They have a net spin of zero since an  $\alpha$  electron has a spin of  $+1/2$  and a  $\beta$  electron has a spin of  $-1/2$  to  $S$ .



Thus,

**A singlet** —a system with no unpaired electrons has a spin multiplicity of **1**;

**A doublet** (one unpaired electron) has a spin multiplicity of **2**;

**A triplet** (two unpaired electrons) has a spin multiplicity of **3**, and so on.



### (3) Specifying Molecular structures

{ Cartesian coordinates  
Z-matrix format (internal coordinates)

① Cartesian coordinates 比较简单, 输入坐标即可。

格式为: element p x y z

例: H<sub>2</sub>O分子:

O	-0.464	0.177	0.0
H	-0.464	1.137	0.0
H	0.441	-0.143	0.0





## 14



Line 1 %Chk=ethanol

2 #HF/3-21G

3 空行

4 Optimization of ethanol,Fan,2010.6

5 空行

6 0 1

1号原子

H

2

O 1 0.97

3

C 2 1.4 1 105.0

4

H 3 1.09 2 109.5 1 0.0

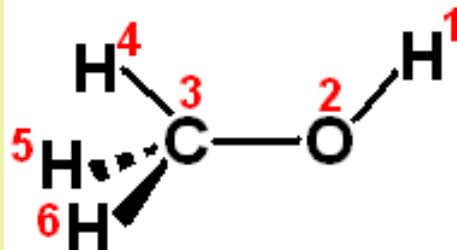
5

H 3 1.09 2 109.5 1 -120.0

6

H 3 1.09 2 109.5 1 120.0

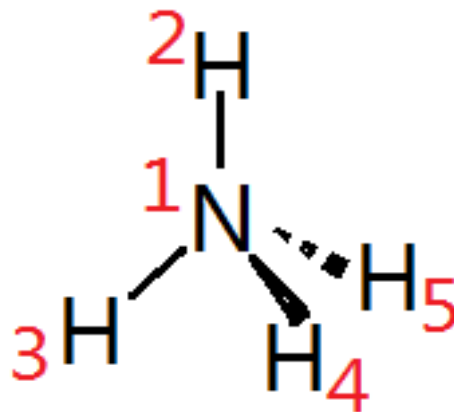
空行结束





例：对铵离子（ $\text{NH}_4^+$ ）实施**B3LYP/6-311++G\***水平下的分子构型优化及频率计算，并且希望输出分子轨道波函数的相关信息，试构建输入数据文件Ammonium.gjf，其中分子构型采用**内坐标**的格式，即：

“元素  $p$      $i$     键长     $j$     键角     $k$     二面角”。







输入数据文件 Ammonium.gjf 格式如下:

%Chk= ammonium

#B3LYP/6-311++G\* Opt Pop=Reg Freq

空行

Optimization, Mo, frequency, ammonium

空行

1 1

N

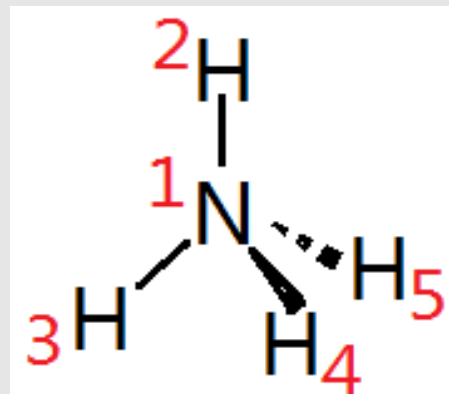
H 1 1.01

H 1 1.01 2 105.0

H 1 1.01 2 109.5 1 120.0

H 1 1.01 2 109.5 1 -120.0

空行结束





## 9.1.3 Gaussian 计算功能

**Gaussian program is capable of predicting many properties of molecules and reactions, including:**

- ① Molecular energies and structures;**
- ② Energies and structures of transition states;**
- ③ Bond and reaction energies;**
- ④ Molecular orbitals;**
- ⑤ Multipole moments;**
- ⑥ IR and Raman spectra;**
- ⑦ Vibrational frequencies;**
- ⑧ Polarizabilities and hyperpolarizabilities;**
- ⑨ Thermochemical properties;**
- ⑩ Reaction pathways.....**





## 9.2 辅助工具软件简介及其应用

### 9.2.1 HyperChem

软件功能：

#### (1) 结构输入和对分子操作。

利用HyperChem软件创建分子结构图、经优化，可输出**内坐标格式的结构文件**，经修改后可用作Mopac和Gaussian软件的输入数据文件。

#### (2) 显示分子。

利用HyperChem软件观测Mopac和Gaussian软件的优化结构的构型。



### (3) 化学计算。

#### (a)量子化学计算

半经验方法（AM1，PM3等），UHF，RHF和CI和7.0版新增加的密度泛函。可进行单点能，几何优化，分子轨道分析。

#### (b)分子力学计算

新的力场方法：Amber 2，Amber 3；  
用于糖类的Amber，Amber 94，Amber 96。



## (4) 研究的分子特性

同位素的相对稳定性；生成热；活化能；原子电荷；HOMO-LUMO能量间隔；电离势；电子亲和力；偶极矩；电子能级；MP2 电子相关能；CI 激发态能量；过渡态结构和能量；非键相互作用能；UV-VIS 吸收谱；IR 吸收谱；同位素对振动的影响；对结构特性的碰撞影响；团簇的稳定性。





## 9.2.2 ChemOffice

ChemOffice Ultra 2004包含：

**(1) ChemDraw Ultra 8.0：化学结构绘图**

它是世界上最受欢迎的化学结构绘图软件，是各论文期刊指定的格式。

**(2) Chem3D Ultra 8.0：分子模型及仿真**

它能提供工作站级的3D分子轮廓图及分子轨道特性分析，并和数种量子化学软件结合在一起。由于Chem3D提供完整的界面及功能，已成为分子仿真分析最佳的前端开发环境。



(3) ChemFinder Pro 8.0: 化学信息搜寻整合系统

(4) 此外还加入量化软件MOPAC、Gaussian和GAMESS的界面.

分子计算的方法有AM1、PM3、MNDO、MINDO/3和新的MINDO/d。



## 9.2.3 GaussView

目前最新版本GaussView 3.0。

GaussView是Gaussian03的图形用户界面，用于观察分子，设置和提交Gaussian计算任务，显示结果。

GaussView 功能：

### (1) 简单快速地构造分子

可以使用原子，环，基团和氨基酸；从其它程序获取结构；对PDB文件自动加氢；用鼠标检查和修改结构参数；放大和缩小功能；平滑地三维旋转，即使是对大分子；四种显示模式：线形，管型，球棍，以及连接球。





## (2) 设置Gaussian的计算

支持Gaussian的全部主要计算功能；自动确定电荷和自旋多重度；定义任务类型和化学模型；简单设置ONIOM计算；自动设置适当的Link 0命令；随时监测计算。

## (3) 显示Gaussian的计算结果

优化的结构；分子轨道；振动频率的简正模式；原子电荷；电子密度曲面；静电势曲面；NMR屏蔽密度；曲面可以用实面，半透明和网格形式显示；曲面可以按照不同的特性着色。

## (4) 出版质量的输出

支持PostScript, JPEG, PNG, 以及TIFF格式。





## 9.2.4 EditPlus

**EditPlus**是一款由韩国人写的小巧但是**功能强大**的**文本和HTML编辑器**，拥有无限限制的Undo/Redo功能，其强劲的英文拼字检查、自动换行、列数标记、搜寻功能，让你全面体验记事本所没有的超强功能；它可以同时编辑多种文件类型。





## 9.2.5 Origin 6.0

Origin软件有两大功能：**绘图和分析数据。**

可以用Origin提供的二维 / 三维模板绘图，也可以用自定义的模板绘制符合用户特殊要求的图形。

Origin的数据分析功能包括数值计算、统计、傅里叶变换、曲线拟合等。



## 9.2.6 辅助工具软件应用举例

### (1) 利用辅助软件创建分子构型输入数据文件

例如，利用HyperChem、ChemDraw和Chem3D构建硝基苯分子初始结构，经EditPlus编辑得输入数据文件。

ChemDraw中的图形存 \*.mol(直角坐标)  
将ChemDraw中的图形拷贝至Chem3D,  
再存 \*.gjc (直角坐标)  
存 \*.mop (内坐标)



29

30

(2) 用 GaussView和EditPlus监视计算进展及最终结果。

(3) 利用计算结果做\*.mop文件，用Chem3D查看优化构型

(4) 利用计算结果做\*.zmt文件，用HyperChem查看优化构型





## 硝基苯经Chem3D生成的 \*.gjc文件(直角坐标)

```
0 1
C 0 -1.946854 -0.000015 0.013062
C 0 -1.236862 -1.229767 0.013062
C 0 0.183121 -1.229767 0.013062
C 0 0.893112 -0.000015 0.013062
C 0 0.183121 1.229752 0.013031
C 0 -1.236862 1.229736 0.013046
N 0 2.389038 -0.000015 0.000153
O 0 2.960312 0.989426 0.000153
O 0 3.046829 -1.139572 -0.022598
H 0 -3.046814 0.000000 0.022598
H 0 -1.786850 -2.182343 0.003540
H 0 0.733093 -2.182343 0.003540
H 0 0.733078 2.182343 0.003479
H 0 -1.786850 2.182327 0.022568
```

等等.....



# 硝基苯经Chem3D生成的 \*.mop文件 (内坐标)

nb.MOP

原子  
符  
号

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
C	1.419983	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
C	1.419983	1	119.999756	1	0.000000	0	2	1	0
C	1.419983	1	119.999756	1	0.000000	1	3	2	1
C	1.420013	1	120.001495	1	0.000000	1	4	3	2
C	1.419983	1	119.999756	1	0.000000	1	1	2	3
N	1.495987	1	119.998000	1	180.548538	1	4	3	2
O	1.142517	1	119.999756	1	179.684021	1	7	4	3
O	1.315979	1	119.998000	1	0.632965	1	7	4	3
H	1.100006	1	119.998000	1	180.548538	1	1	2	3
H	1.099991	1	119.998000	1	180.548538	1	2	1	6
H	1.099976	1	119.998000	1	180.548538	1	3	2	1
H	1.099991	1	119.999756	1	180.548538	1	5	4	3
H	1.100006	1	119.998000	1	180.548538	1	6	1	2
<i>p</i>	键长	键角	二面角				<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>



## 9.3 计算实例

### 9.3.1 分子构型优化

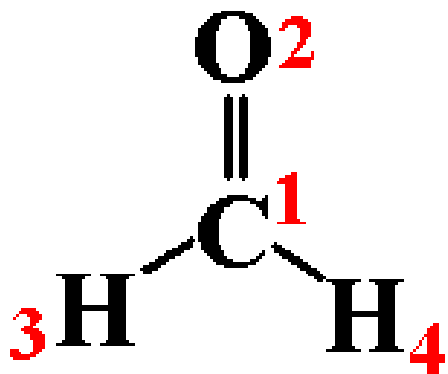
例：优化甲醛的分子构型

Gaussian软件利用分子能量对坐标的一阶导数获得分子势能面上的最低点（即能量最低构型），可以完成基态、中间体、过渡态以及激发态的优化构型。分子如果有几个构象时，所获得的优化构型属何种构象，与分子的初始输入构象相关。

获得分子的优化构型时，可同时给出分子能量、分子轨道及其能级、电荷分布等信息。



# 1. 输入数据文件: formaldehyde\_1.gjf



初始输入构型

```
%Chk=formaldehyde
#RHF/STO-3G Fopt
Optimization of formaldehyde

0 1
C      0.0      0.0      0.0
O      0.0      1.22     0.0
H      0.94     -0.54     0.0
H     -0.94     -0.54     0.0
空行结束
```





## 2. 输出文件: formaldehyde\_1.out

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998 Gaussian, Inc. All Rights Reserved.....

This software contains proprietary and confidential information, including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.....

有关版权的说明

Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6,  
Pittsburgh, PA 15106 USA.....

\*\*\*\*\*

Gaussian 98: x86-Win32-G98RevA.7 11-Apr-1999  
04-Apr-2003

\*\*\*\*\*

Gaussian版本



%Chk=formaldehyde

Default route: MaxDisk=2000MB

-----  
#RHF/STO-3G Fopt

-----  
Optimization of formaldehyde

-----  
Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

C	0.	0.	0.
O	0.	1.22	0.
H	0.94	-0.54	0.
H	-0.94	-0.54	0.

} 输入数据



GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGr

Berny optimization.

Initialization pass.

-----  
! Initial Parameters !  
! (Angstroms and Degrees) !  
-----

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.22	estimate D2E/DX2	!
! R2	R(1,3)	1.0841	estimate D2E/DX2	!
! R3	R(1,4)	1.0841	estimate D2E/DX2	!
! A1	A(2,1,3)	119.876	estimate D2E/DX2	!
! A2	A(2,1,4)	119.876	estimate D2E/DX2	!
! A3	A(3,1,4)	120.248	estimate D2E/DX2	!
! A4	L(3,1,4,2,-2)	180.	estimate D2E/DX2	!

由直角坐标，转化成内坐标



标准坐标，用于  
内部计算过程。

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.542500
2	8	0	0.000000	0.000000	0.677500
3	1	0	0.000000	0.940000	-1.082500
4	1	0	0.000000	-0.940000	-1.082500



经过多个循环的自恰迭代 .....

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000013	0.000450	YES
RMS Force	0.000007	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000038	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000027	0.001200	YES
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

4个” YES”表示  
自恰迭代收敛



甲醛的最优化构型

! **Optimized Parameters** !  
! (Angstroms and Degrees)!

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.2167	-DE/DX = 0.	!
! R2	R(1,3)	1.1014	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(1,4)	1.1014	-DE/DX = 0.	!
! A1	A(2,1,3)	122.7361	-DE/DX = 0.	!
! A2	A(2,1,4)	122.7361	-DE/DX = 0.	!
! A3	A(3,1,4)	114.5279	-DE/DX = 0.	!
! A4	L(3,1,4,2,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!



最优化构型的标准坐标

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.533908
2	8	0	0.000000	0.000000	0.682807
3	1	0	0.000000	0.926454	-1.129505
4	1	0	0.000000	-0.926454	-1.129505



Population analysis using the SCF density.

**Orbital Symmetries:**

Occupied (A1) (A1) (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) (B2)

Virtual (B1) (A1) (B2) (A1)

**Alpha occ. eigenvalues** -- -20.31271 -11.12507 -1.33744

**Alpha occ. eigenvalues** -- -0.80775 -0.63291 -0.54553

**Alpha occ. eigenvalues** -- -0.44320 -0.35438

**Alpha virt. eigenvalues** -- 0.28199 0.62861 0.73440

**Alpha virt. eigenvalues** -- 0.91295





## Total atomic charges:

1 C 0.074984

2 O -0.187952

3 H 0.056484

4 H 0.056484

Mulliken  
电荷分布

Sum of Mulliken charges= 0.00000

偶极矩

Dipole moment (Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -1.5369 Tot= 1.5369

Job cpu time: 0 days 0 hours 2 minutes 30.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF=6 Int=0 D2E=0 Chk=3 Scr=1

Normal termination of Gaussian 98.

Gaussian正常计算



## 9.3.2 IR光谱的计算

例：计算甲醛分子的振动频率

**Gaussian软件利用分子能量对坐标的二阶导数计算分子的振动频率**，可以完成基态、中间体、过渡态以及激发态的振动光谱计算。基态分子不能有虚频，过渡态则有且仅有一个虚频。

除了可以计算振动频率及其强度外，**可同时给出振动零点能、焓、Gibbs自由能和熵等热力学参量。**



# 1. 输入数据文件: formaldehyde\_2.gjf

%Chk=formaldehyde

**#RHF/STO-3G Freq**

Frequency of formaldehyde

0 1

6 0.000000 0.000000 -0.533908

8 0.000000 0.000000 0.682807

1 0.000000 0.926454 -1.129505

1 0.000000 -0.926454 -1.129505

甲醛分子的  
优化构型

空行结束





## 2. 输出文件: formaldehyde\_2.out

有关版权的说明

有关Gaussian的版本说明

输入数据

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Harmonic frequencies (**cm<sup>-1</sup>**), IR intensities (KM/Mole),

Raman scattering activities (A<sup>4</sup>/AMU), Raman

depolarization ratios, reduced masses (AMU), force

constants (mDyne/A) and normal coordinates:



振动频率

		1	2				
		B1	B2				
<b>Frequencies</b>	--	1278.8500	1397.6473				
<b>Red. masses</b>	--	1.3684	1.3449				
<b>Frc consts</b>	--	1.3186	1.5479				
<b>IR Inten</b>	--	6.1553	29.5855				
<b>Raman Activ</b>	--	0.0074	3.0455				
<b>Depolar</b>	--	0.7500	0.7500				
<b>Atom</b>	<b>AN</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
1	6	0.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
2	8	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00
3	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.27	-0.64
4	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.27	0.64

振动方式



		3			4		
		A1			A1		
<b>Frequencies</b>	--	1767.2958			2099.8759		
<b>Red. masses</b>	--	1.1633			5.0552		
<b>Frc consts</b>	--	2.1407			13.1335		
<b>IR Inten</b>	--	4.1572			8.4679		
<b>Raman Activ</b>	--	16.3949			6.7134		
<b>Depolar</b>	--	0.7073			0.0756		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.47
2	8	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	-0.32
3	1	0.00	-0.36	-0.60	0.00	-0.52	-0.25
4	1	0.00	0.36	-0.60	0.00	0.52	-0.25



5

6

A1

B2

Frequencies	--	3498.7205			3645.6733		
Red. masses	--	1.0643			1.1152		
Frc consts	--	7.6760			8.7330		
IR Inten	--	1.8217			19.8942		
Raman Activ	--	38.6905			24.5361		
Depolar	--	0.1865			0.7500		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.07	0.00	0.10	0.00
2	8	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
3	1	0.00	0.59	-0.38	0.00	-0.59	0.38
4	1	0.00	-0.59	-0.38	0.00	-0.59	-0.38



-----  
**- Thermochemistry -**  
-----

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.  
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000  
Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491  
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783  
Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783  
Molecular mass: 30.01056 amu.

零点能

**Zero-point vibrational energy 81872.8 (Joules/Mol)**  
**19.56807 (Kcal/Mol)**

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 51.0 seconds.  
File lengths (MBytes): RWF=6 Int=0 D2E=0 Chk=3 Scr=1

**Normal termination of Gaussian 98.**