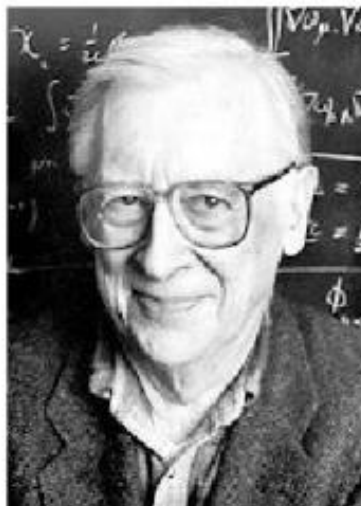


# Gaussian 09 基本介绍和使用

# Gaussian的由来

历史悠久



The Nobel Prize in Chemistry 1998

J. A. Pople (1925-2004)

Gaussian-系列程序

GAUSSIAN程序是John A. Pople和他在Carnegie-Mellon大学的课题组在1970年发布的，最初版本是Gaussian 70,目前已经有四十多年的历史。

Gaussian软件的发展、普及和应用对计算化学的发展做出了巨大贡献

GAUSSIAN 70,  
GAUSSIAN 76,  
GAUSSIAN 80,  
GAUSSIAN 82,  
GAUSSIAN 86,  
GAUSSIAN 88,  
GAUSSIAN 90,  
GAUSSIAN 92,  
GAUSSIAN 94,  
GAUSSIAN 98,  
GAUSSIAN 03,  
**GAUSSIAN 09**

**GAUSSIAN 16**

# Gaussian的由来

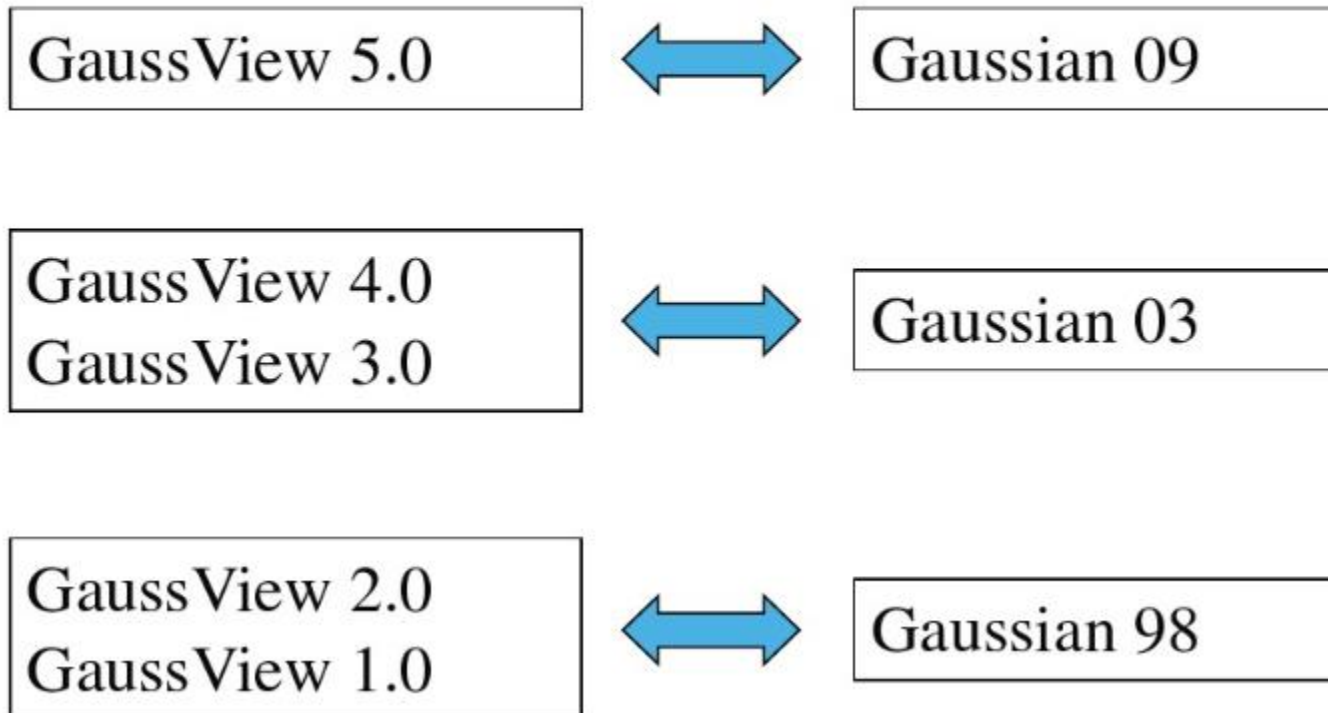
## Nature杂志的评价 实验研究者全新的工具

Nature, 2008, 455, 309-313.

- “It was the release of Gaussian 70 (a general-purpose, *ab initio* computer program that has developed into today's Gaussian 03 software) and the advent of minicomputers, both in the 1970s, that **brought the tools of quantum mechanics to organic chemists.**”

# GaussView & Gaussian

➤ GaussView是Gaussian软件的图形用户界面



# Gaussian的由来

为什么叫Gaussian?

# Gaussian的由来

## 为什么叫Gaussian?

- 软件使用高斯型（Gaussian-type orbitals, GTO）基组代替斯莱特型（Slater-type orbitals, STO）来提升计算的速度。



使用GTO



使用STO



# Gaussian的功能

## 研究范围

- 各种物质形态，如气相、液相、固相、多相
- 各种物质形式，如无机物、有机物、生物分子、晶体等
- 各种尺度，如分子尺度、纳米尺度、介观尺度
- 周期性与非周期性体系
- 基态与激发态

## 研究内容

- 分子的平衡结构及过渡态结构
- 化学反应机理
- 分子间相互作用
- 分子性质
- 光谱

# Gaussian的功能

## 对化学反应的全面研究

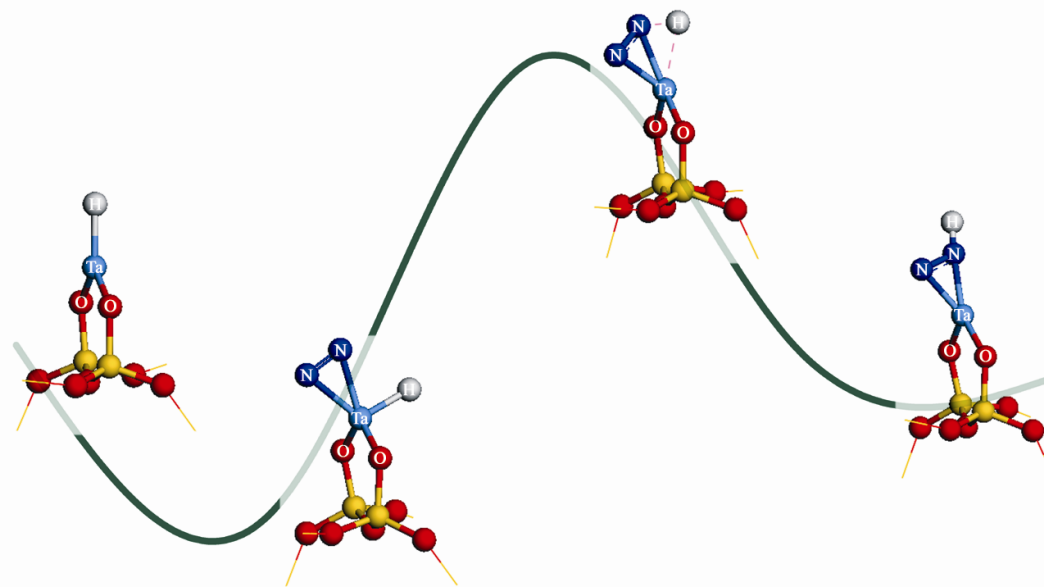
使用Gaussian 09 研究您感兴趣的化学问题

- 快速可靠地得到分子稳定结构
- 预测过渡态结构
- 确定局域稳定点是稳态还是过渡态
- 通过内禀反应坐标（IRC）来追踪反应路径，从而确定一个特定的过渡态连接的是哪个反应物和产物。一旦得到反应的势能面图像，反应热和能垒就能够被精确的预测。
- 研究反应机理
- 更多相关信息：
- [http://www.gaussian.com/g\\_prod/g09b.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/g09b.htm)



# 化学反应的机理研究

## ➤ 基态有机金属络合物催化反应



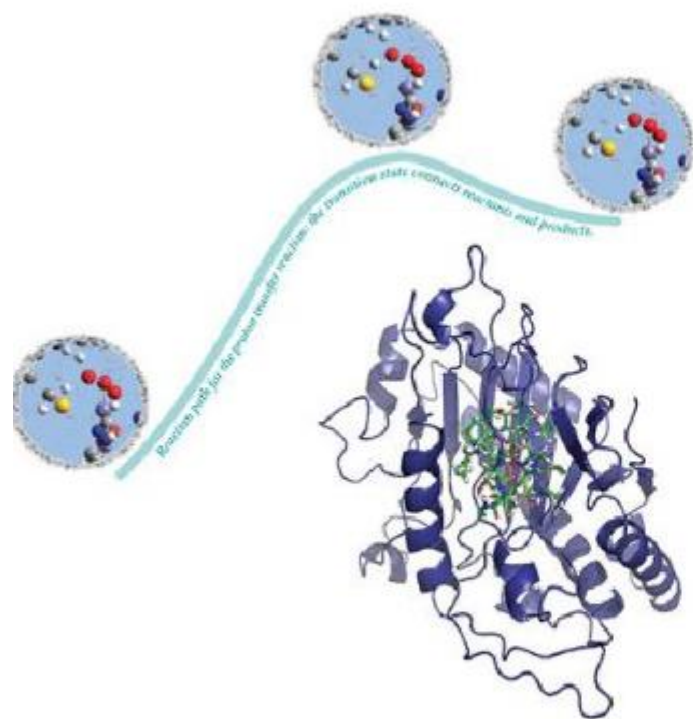
在单金属Ta上 $N_2$ 的活化机理

*J. Li, S. Li\* Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8040*

# 化学反应的机理研究

## ► 基态酶催化反应

QM/MM方法计算过渡金属酶催化反应机理



异青霉素N合成酶

### ONIOM模型

- 专为大体系设计的理论化学模型
- 支持Gaussian 09的所有计算方法与分子性质预测

Lundberg, et al., *JCTC*, 5, 222 (2009)

# 化学反应的机理研究

## ► 基态酶催化反应

QM/MM方法计算过渡金属酶催化反应机理

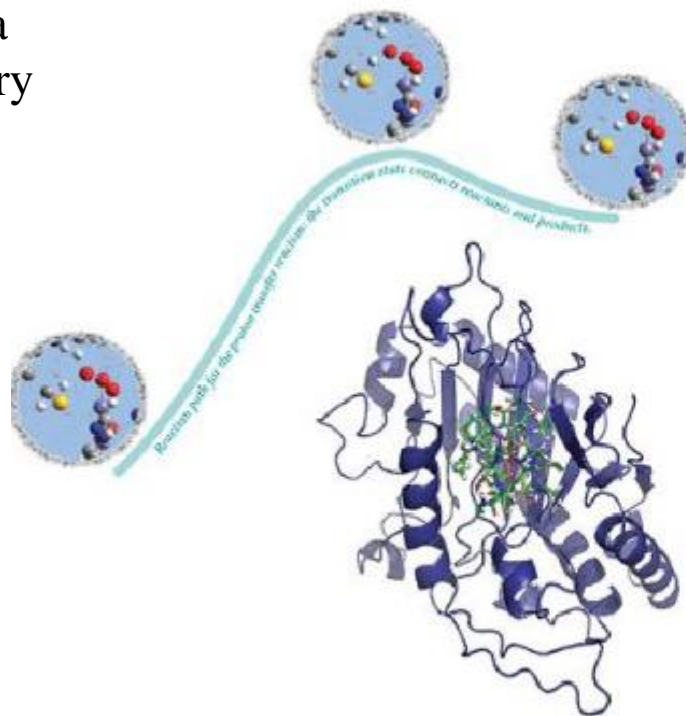


Keiji Morokuma  
京都大学, Emory  
(passed away)



Photo: A. Mahmoud  
Martin Karplus

2013  
Nobel Prize



异青霉素N合成酶

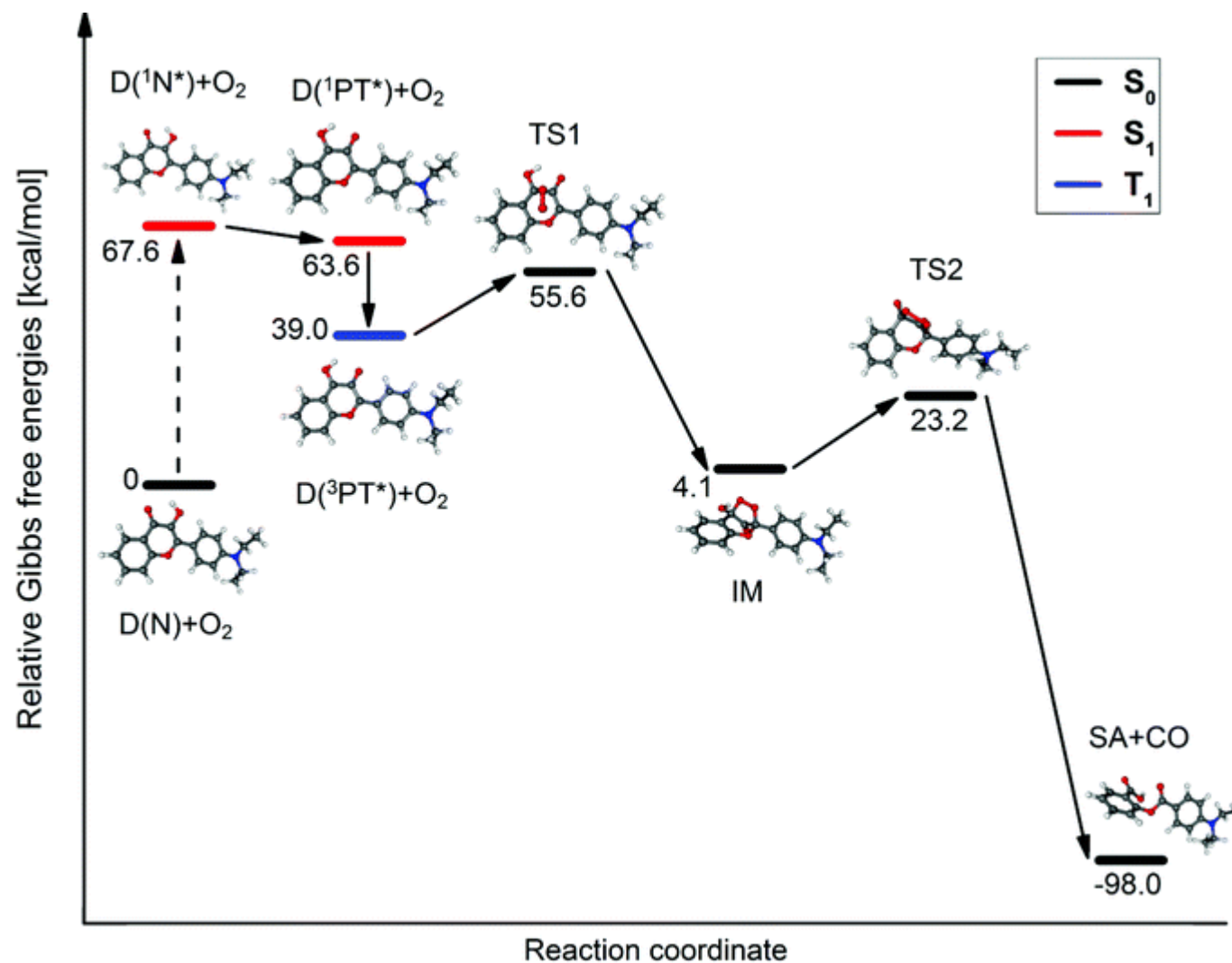
### ONIOM模型

- 专为大体系设计的理论化学模型
- 支持Gaussian 09的所有计算方法与分子性质预测

Lundberg, et al., *JCTC*, 5, 222 (2009)

# 化学反应的机理研究

## ➤ 激发态化学反应



# Gaussian支持的模型化学方法

- 分子力学方法
- 基态半经验方法
- 自洽场方法(SCF-HF)
- 密度泛函方法(DFT)
- 电子相关方法
- 组合式自动高精度能量计算方法
- 各种解析基组和密度拟合基组

# Gaussian支持的模型化学方法

- 分子力学方法
- 基态半经验方法
- 自洽场方法(SCF-HF)
- 密度泛函方法(DFT)
- 电子相关方法
- 组合式自动高精度能量计算方法
- 各种解析基组和密度拟合基组

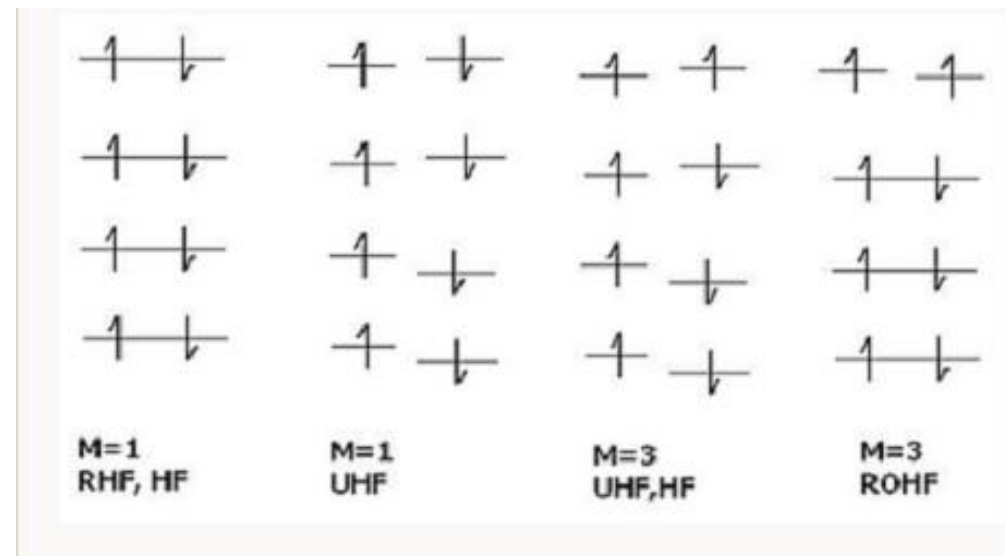


# 密度泛函方法 (DFT)

- 可以使用所有支持的DFT方法进行闭壳层和开壳层的能量、梯度和频率；限制性开壳层方法(RO)计算能量和梯度；
- 交换泛函：
  - Slater, Xa, Becke 88, Perdew-Wang 91, Barone-modified PW91, Gill 96, OPTX, **TPSS, BRx, PKZB, wPBEh, PBEh**, etc.
- 相关泛函：
  - VWN, VWN5, LYP, Perdew 81, Perdew 86, Perdew-Wang 91, PBE, B95, TPSS, **KCIS, BRC, PKZB**, etc.

# 密度泛函方法 (DFT)

- 可以使用所有支持的DFT方法进行闭壳层和开壳层的能量、梯度和频率；限制性开壳层方法(RO)计算能量和梯度；
- 交换泛函：
  - Slater, Xa, Becke 88, Perdew-Wang 91, Barone-modified PW91, Gill 96, OPTX, **TPSS**, **BRx**, **PKZB**, **wPBEh**, **PBEh**, etc.
- 相关泛函：
  - VWN, VWN5, LYP, Perdew 81, Perdew 86, Perdew-Wang 91, PBE, B95, TPSS, **KCIS**, **BRC**, **PKZB**, etc.



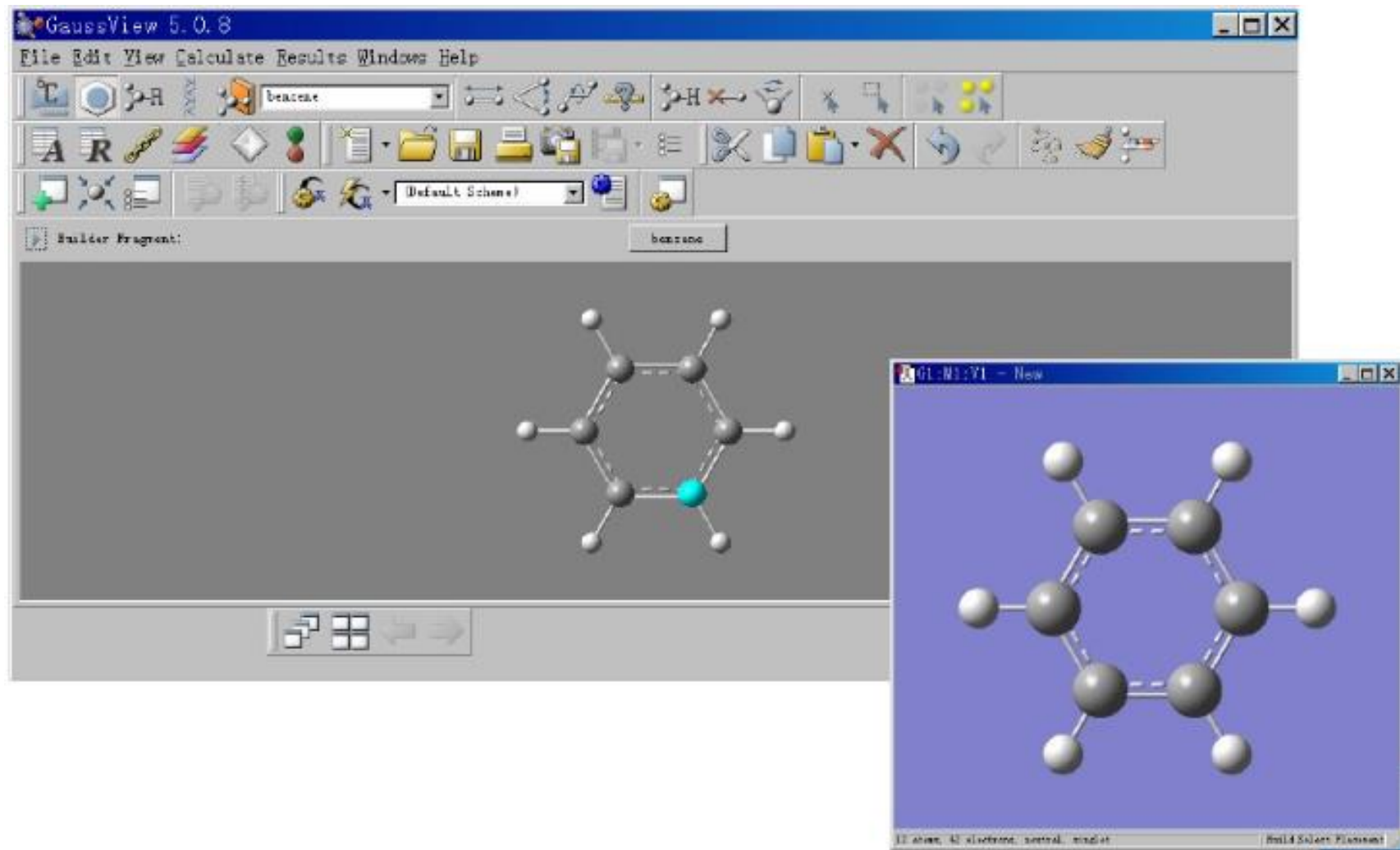
# 密度泛函方法 (DFT)

- 其它纯泛函：
  - VSXC、HCTH系列
- 杂化泛函：
  - B3LYP, B3P86, P3PW91, B1及其变体, B98, B97-1, B97-2, PBE1PBE, HSEh1PBE, O3LYP, TPSSh, BMK, M05 & M06及其变体, X3LYP; 用户可自定义杂化方式;
- 经验弥散：
  - B97D
- 长程(LC)校正：
  - LC-wPBE, CAM-B3LYP, WB97XD及其变体; Hirao的通用LC校正.

# GaussianView 简介

- GaussView 的窗口组成
- GaussView 鼠标键盘操作
- 构建工具面板 **【Builder】**
- 文件工具栏 **【File】**
- 坐标工具栏 **【Coordinates】**
- 视图工具栏 **【View】**
- 文件窗口工具栏 **【Windows】**
- 计算工具栏 **【Calculate】**
- 查看计算结果 **【Results】**


# GaussianView的窗口组成





# 鼠标和键盘的操作

## \* 鼠标的操作

1. 在窗口内任意位置点击鼠标**左**键并按住，此时移动鼠标，窗口内所有分子跟随转动。
2. 在窗口内任意位置点击鼠标**右**键并按住  
上下移动鼠标：分子会放大缩小  
左右移动鼠标：分子沿垂直屏幕的轴转动。
3. 在窗口内任意位置点击鼠标**中**键（或者滚轮）并按住，此时移动鼠标，屏幕内的所有分子将跟随平移。
4. 使用**滚轮**前后滚动，当前窗口内分子放大缩小.



# 鼠标和键盘的配合

➤ 当窗口中有多个分子, 只想转动或者移动其中一个分子, **按住**键盘 **【Alt】** 键

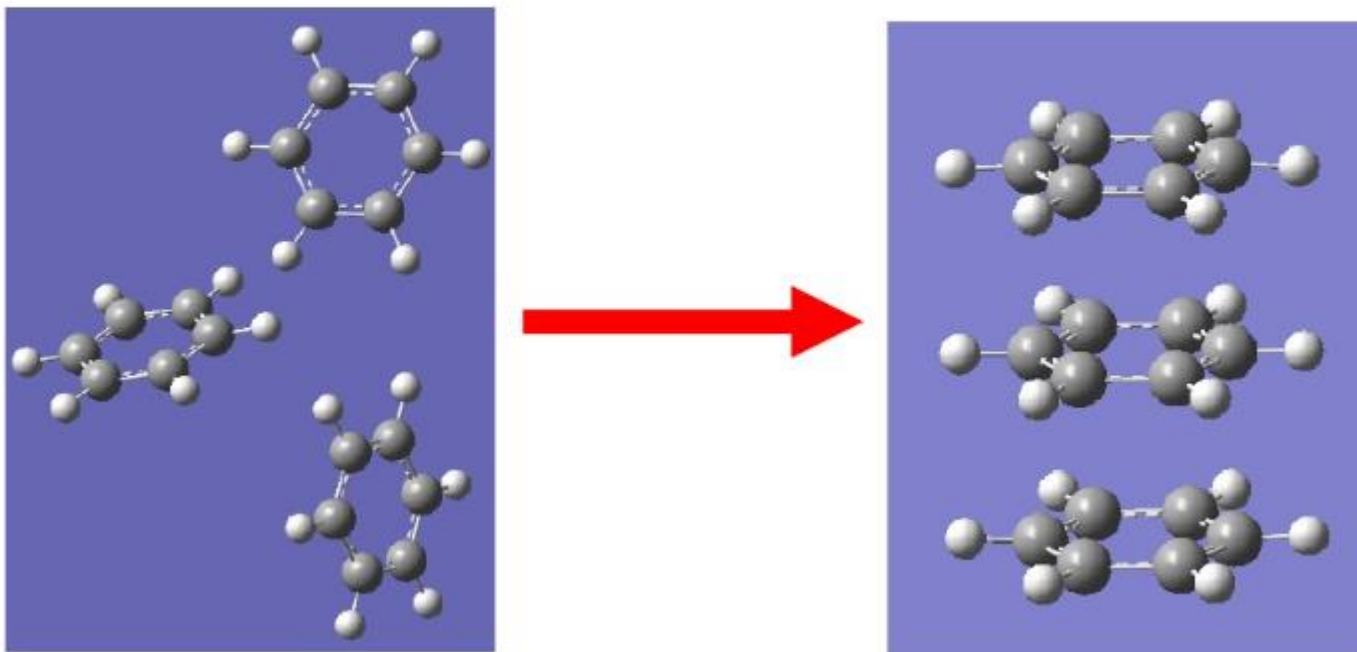
1. 用鼠标**左**键点击某个分子并按住, 此时移动鼠标, 只有被点击的分子会转动;
2. 用鼠标**中**键 (或滚轮) 点击某个分子并按住, 移动鼠标只有被点击的分子会跟随鼠标移动
3. 用鼠标**右**键分子点击某个分子并按住, 左右移动鼠标, 只有被点击的分子会沿一个垂直屏幕的轴转动;
4. 如果鼠标没有中键/滚轮, 或者使用中失效的处理:

**按住【Alt】 + 【Shift】** 键, 用鼠标**左**键点击你要转动的分子并按住, 只有被点击的分子会跟随鼠标移动



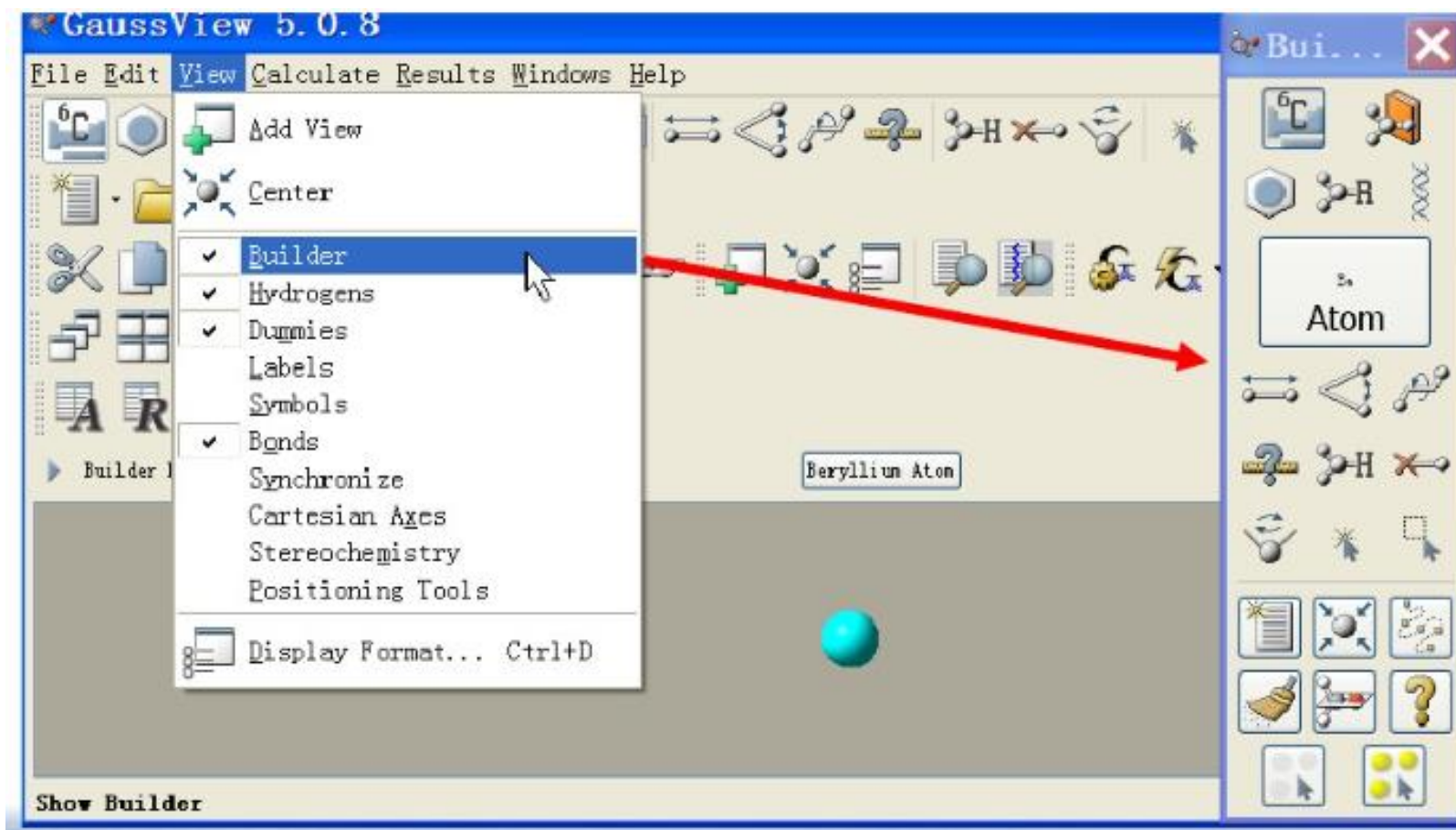
# 练习一

使用刚才讲述的键盘鼠标操作知识  
将三个苯环摆到相互重叠的位置

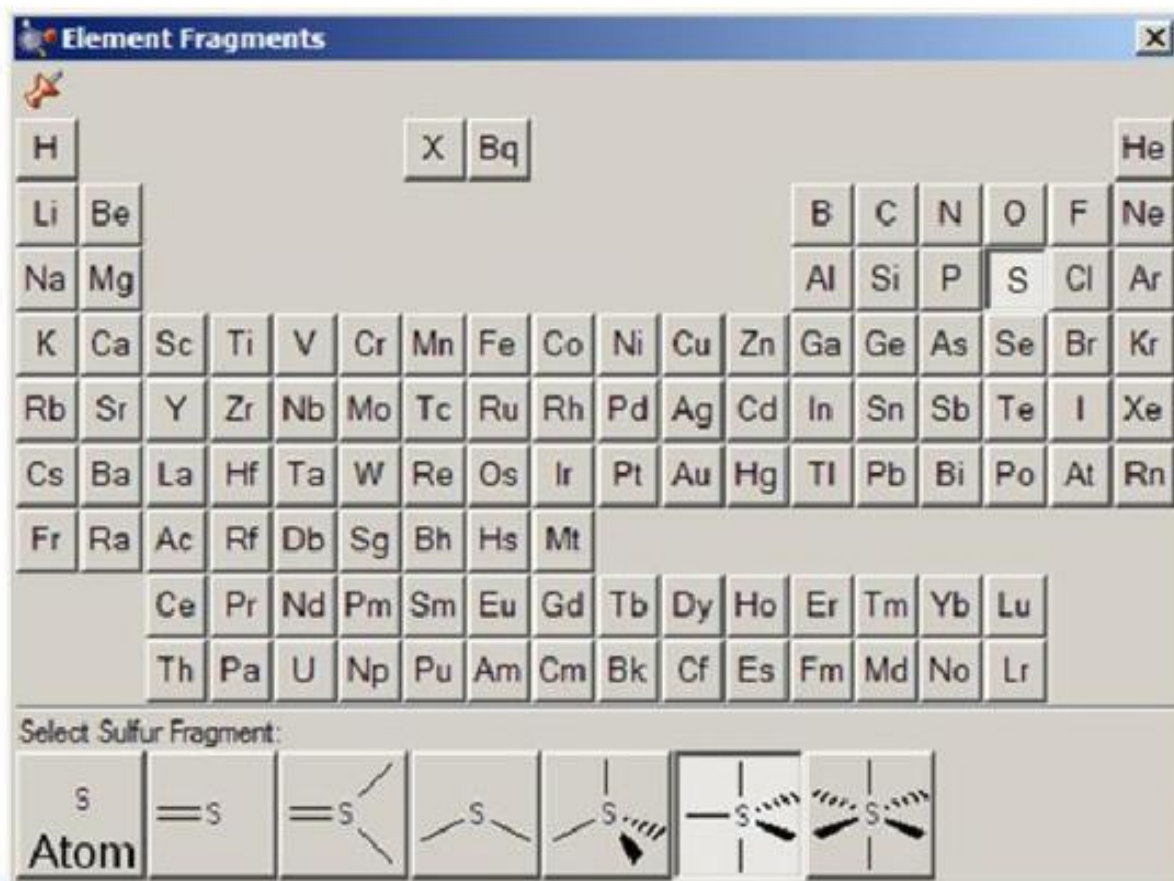


# 调出独立的Builder面板

点击【View】菜单中的【Builder】即可调出独立的



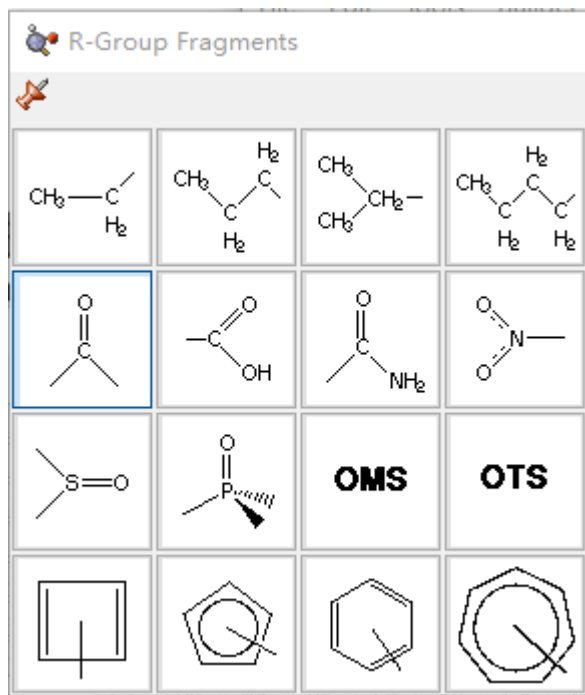
## ◆ 元素工具



# 工具栏“图钉”

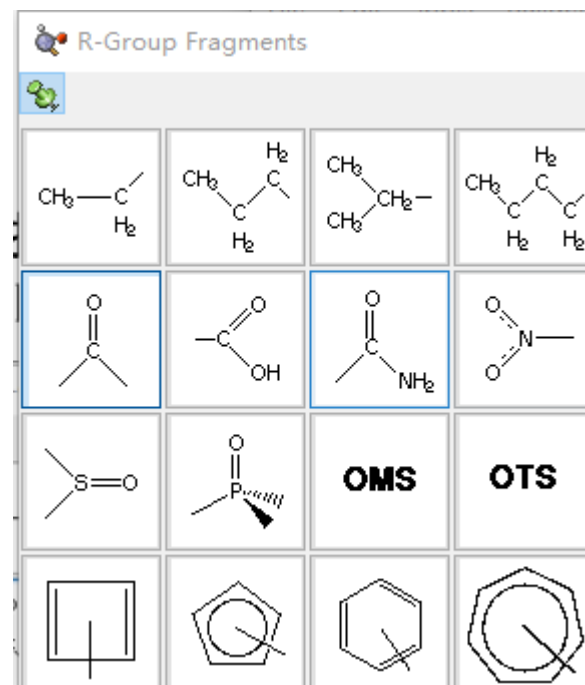
“图钉” 未按下

选择了需要的元素片段后  
窗口会关闭



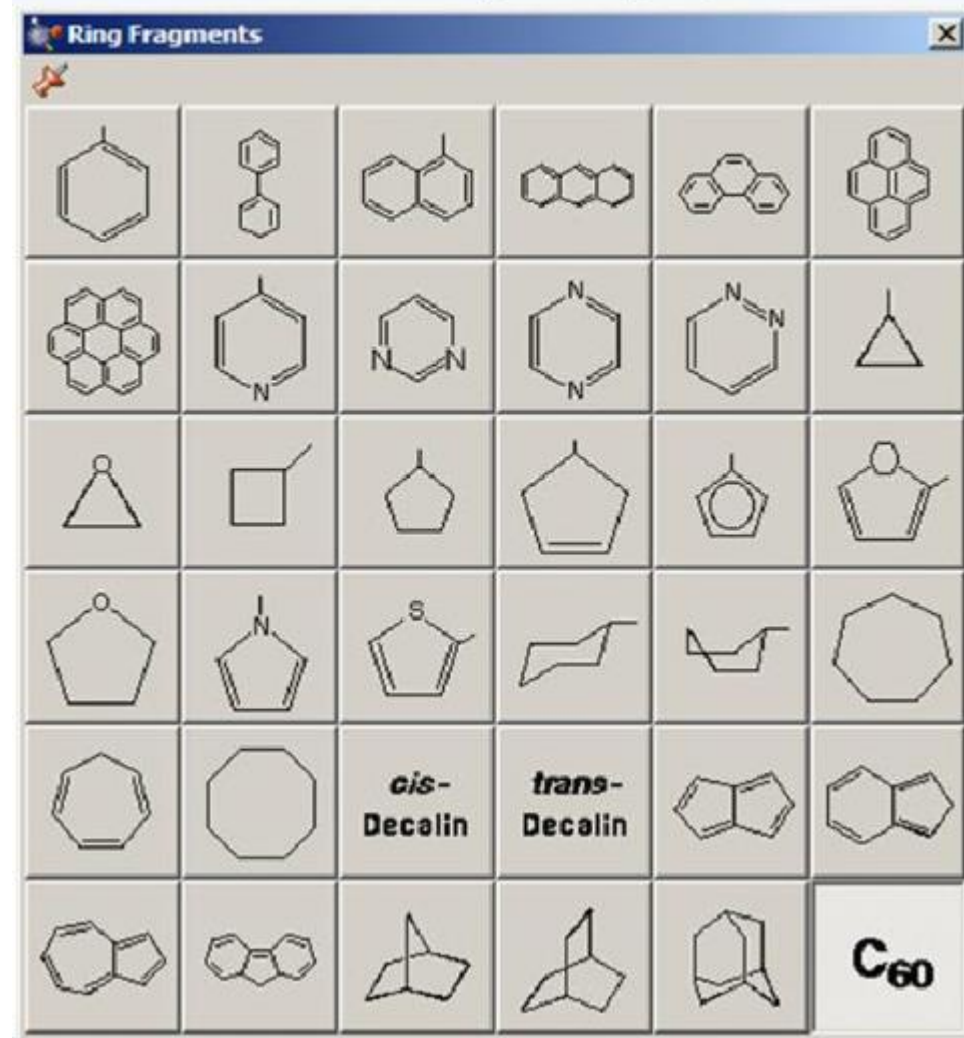
“图钉” 已按下

选择了需要的元素片段后  
窗口不关闭



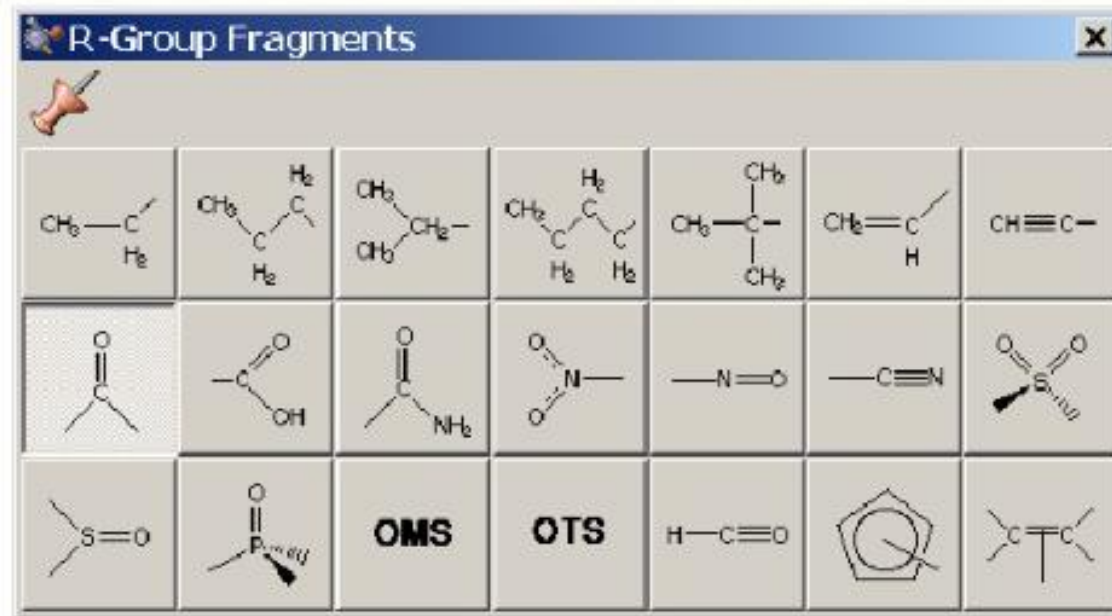


# 环工具





# 常见分子片断和生物分子残基

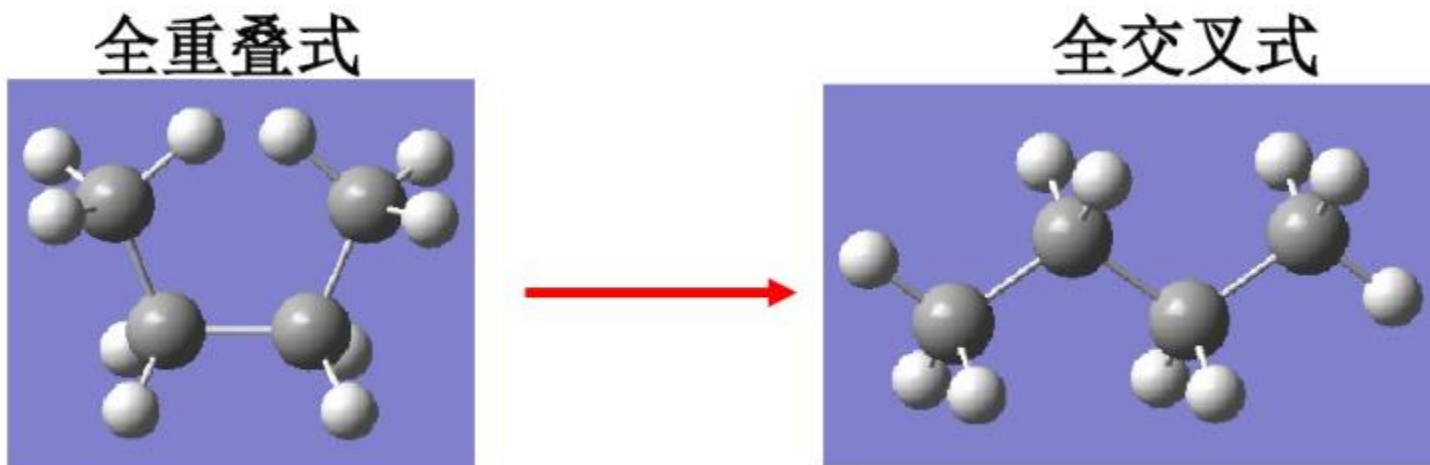


# 键长、键角、二面角



## 练习二

❖ 通过转动二面角将全重叠式丁烷转成全交叉式



## *Builder* 面板一些图标的意义



查询



重新键和



添加一个键合原子  
(默认添加H)



删除一个原子



选择所有的原子



不选择任何原子



选择单个原子

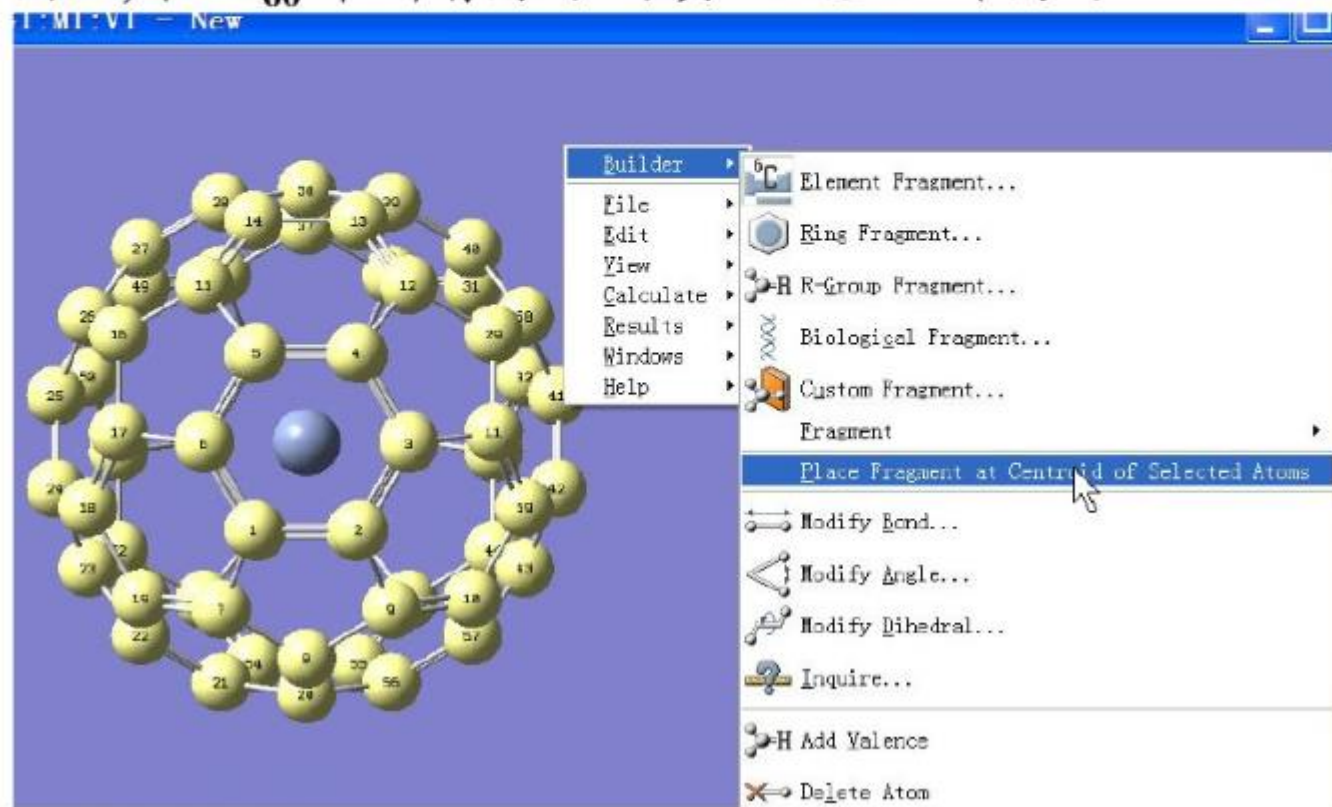


选择多个原子

# 在质心添加一个原子/碎片

## GaussView 5.0新增功能

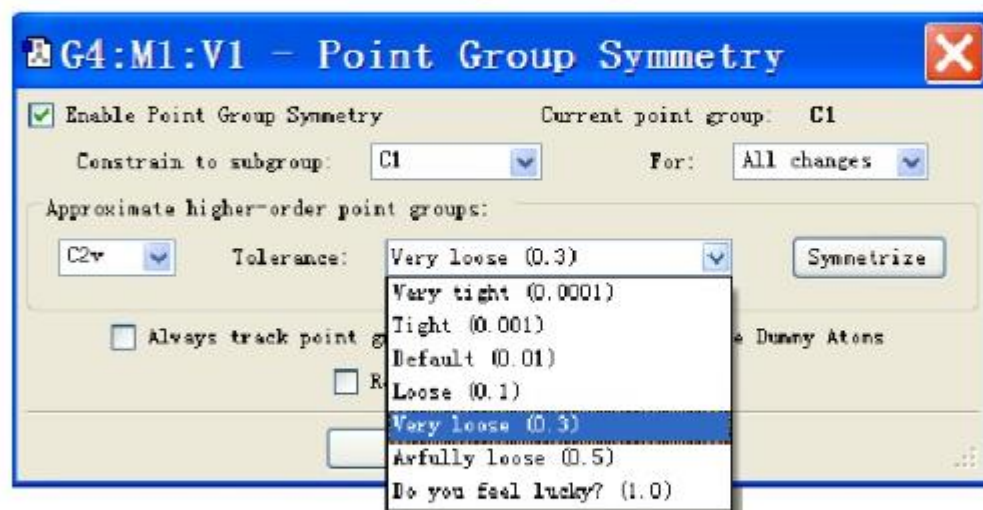
例如, 在  $C_{60}$  中所有原子的质心放置一个原子



# 点群对称性

Tools

→ 【Point group】

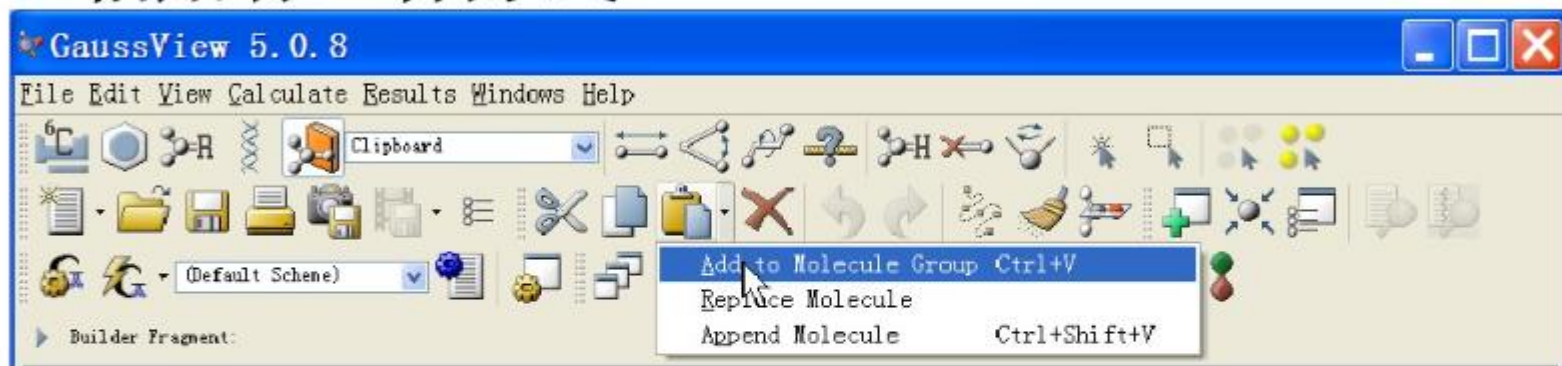


- 有对称性的分子，在计算中使用对称性能极大的提升计算速度。



# 剪切、复制、粘贴、删除

## ■ 粘贴有三种方式：



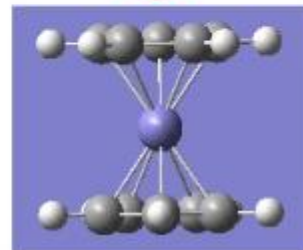
1. 添加到同一个分子集合中的新的分子
2. 替换当前视图中的分子（不可恢复，慎重使用！）
3. 附加到当前视图中

## ■ 删除执行后不可恢复，慎重使用！

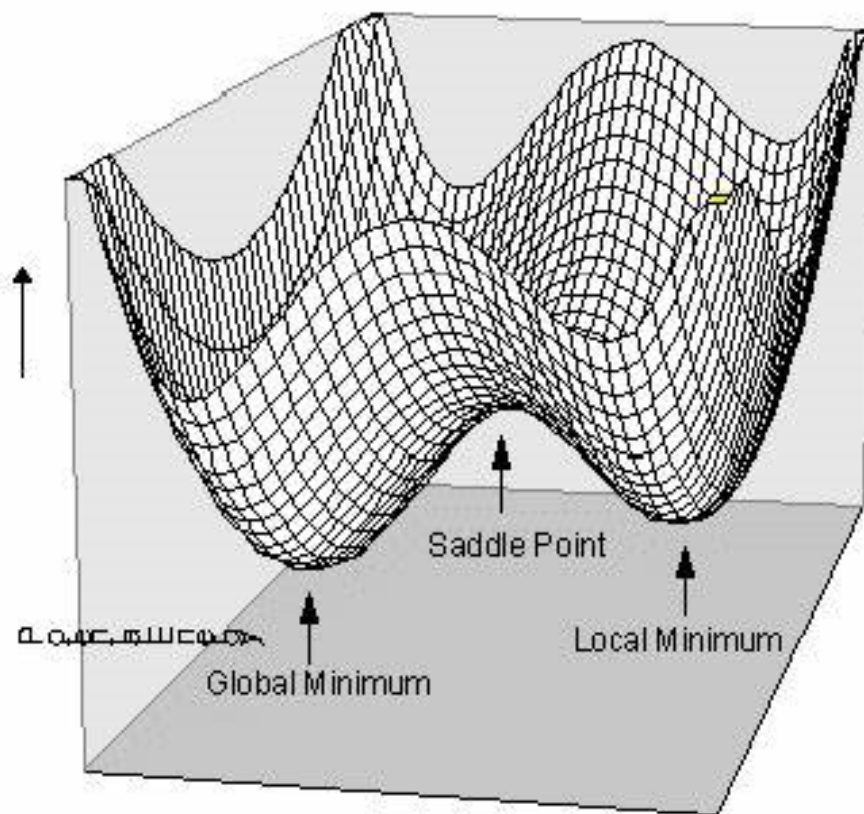
## 练习

❖ 从头构建二茂铁分子，并将分子对称化到 $D_{5d}$ 。推荐步骤如下：

1. 搭建茂环 ( $D_{5h}$   $C_5H_5$ )
2. 将搭建好的茂环append一份到窗口中，然后将两个茂环放置为堆积状态，调整环间距离约3.3埃
3. 旋转其中一个环，使两个茂环处于交叉构象，并使用点群对称化。
4. 用在质心加入原子的方法加入铁原子并对称化。
5. 调整键长到标准距离并定义联接关系。



# 化学反应势能面



实际应用中，优化结构就是找local minimum 和 saddle point

# Gaussian软件的使用

- 分子优化 (minimum 和 transition state)
- 频率计算(确认)
- 内禀坐标(IRC)计算—确认TS



福井谦一  
1981, Nobel Prize



赵成大，东北师范  
1986年引入IRC



# 高斯输入文件结构

主要由五部分组成:

1. Link 0命令段
2. Route部分
3. Title部分
4. 分子说明部分
5. 额外输入部分

|           |   |                                |
|-----------|---|--------------------------------|
| Link 0命令段 | → | %mem=2GB                       |
|           |   | %chk=C2H4.chk                  |
|           |   | %nprocshared=12                |
| Route部分   | → | # B3LYP/6-31G(d,p) Pop=NBORead |
| 空行        | → |                                |
| Title部分   | → | Example of NBO bond orders     |
| 空行        | → |                                |
|           |   | 0 1                            |
|           |   | C 0.000000 0.665676 0.000000   |
|           |   | H 0.919278 1.237739 0.000000   |
|           |   | H -0.919239 1.237787 0.000000  |
| 分子说明部分    | → | C 0.000000 -0.665676 0.000000  |
|           |   | H -0.919278 -1.237739 0.000000 |
|           |   | H 0.919239 -1.237787 0.000000  |
| 空行        | → |                                |
| 额外输入部分    | → | \$nbo bndidx \$end             |
| 空两行以上     | → |                                |



# 1. Link 0 命令段

这部分每行以%开头，用来控制Gaussian的计算资源分配。

## 1. 检查点文件

`%chk=filename.chk`

这是一个二进制文件，其中包含了大量在输出文件中没有包含的更细节的计算结果，也常常用于作业的重启，若不写，则不生成检查点文件。

## 2. 内存分配

`%mem=100MW`

可分配给该任务的最大内存，对于并行作业，是所有进程的内存之和，这和其他某些用MPI或PVM等来实现并行的程序不同。单位MW表示兆word，一个word为8个字节。也可使用我们熟悉的MB、GB等单位。

## 3. 进程数控制

`%nprocshared=12`

表示使用12个核并行。注意，对于开启了超线程技术的计算机，不建议使用超过实际物理核数的线程数。

以上是三个最常见的命令，对于更高级的比如指定临时文件目录、分不同位置存储临时文件、是否保存临时文件等功能，可参考官方手册。

## 2. Route 部分

- 以#开头，若想在输出文件中看到更多信息，比如Hartree-Fock计算的每一步能量，可以用#p。后面指定计算所用的方法、基组、方法控制相关的关键词、要计算的性质、计算的算法等等。
- 高斯的关键词书写不分先后，比如opt和freq，程序会自动先优化结构再计算频率。
- 这一部分可以写在连续的几行中，最后以一个空行结束，通用的格式为  
#p        method/basis        keyword1=(option1,option2)        keyword2=  
(option1,option2, ...) ...

## 3-4. Title & 分子说明 部分

### 3. Title部分

这一行内容随意，可以写一些类似编程时的注释语句，比如说明这是什么体系，计算目的等等，尽量不要使用特殊字符，不要使用control+字母的组合。可连续多行书写，最后以空行结束。

### 4.分子说明部分

- **电荷与自旋多重度** 两者成对出现，在某些特殊计算如BSSE计算、ONIOM模型计算中可能有多套电荷和多重度。

- **分子结构**

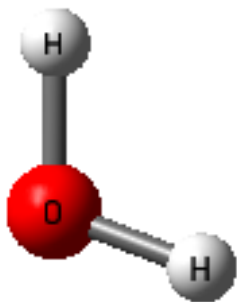
- 这部分可用**直角坐标**也可用**内坐标**，内坐标相对复杂。注意这部分的**数字必须有小数点**。分子结构可来源于实验数据或使用GaussView等建模软件获得。

这部分一定要以空行结束。若不在结尾空一行，程序将无法运行。

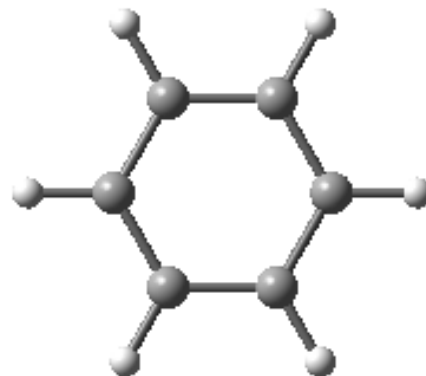
## 5. 额外输入信息

对于一些特殊的计算任务，常常会有一些额外的输入信息，与Route部分的关键词配合使用，例如混合基组的使用，自定义基组的使用，溶剂模型参数等等。

# 优化和频率计算



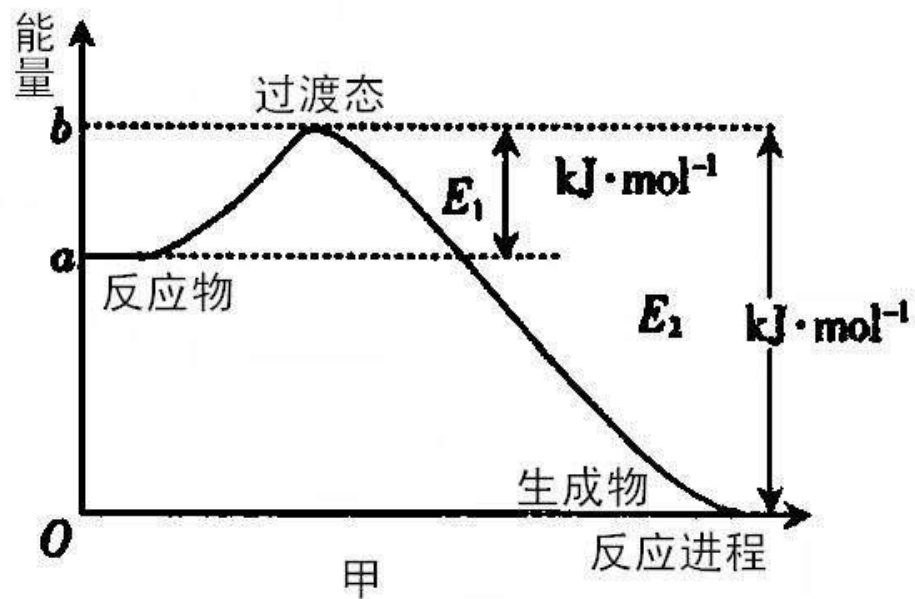
H<sub>2</sub>O



Benzene

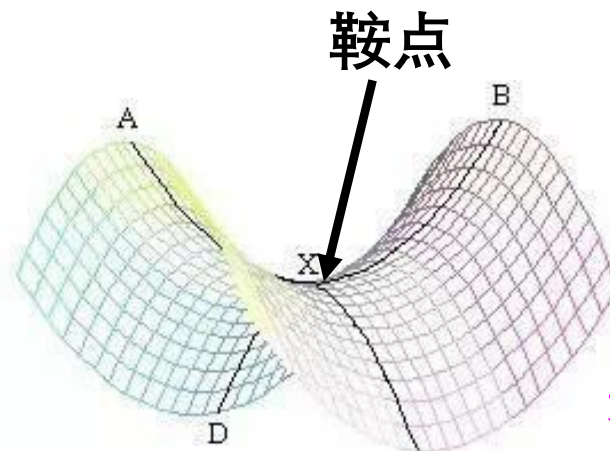
Keywords: opt freq

# 过渡态的优化



$E_1$ : 反应能垒

$E_2$ : 反应能



- ◆ 在一个方向极大
- ◆ 在其他任何方向极小



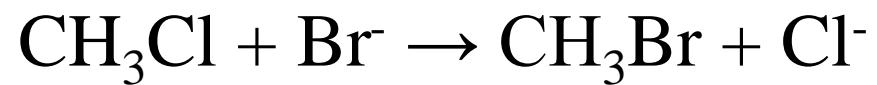
有且只有一个负的本征值

options:

1. `opt=(ts,noeigen,calcFC) freq`
2. `Opt=(ts, noeigen,calcFC, recalcFC=20)`
3. `Opt=(ts,noeigen,modredundant)` 配合额外输入信息使用
4. `Fix scan`



# Text 01



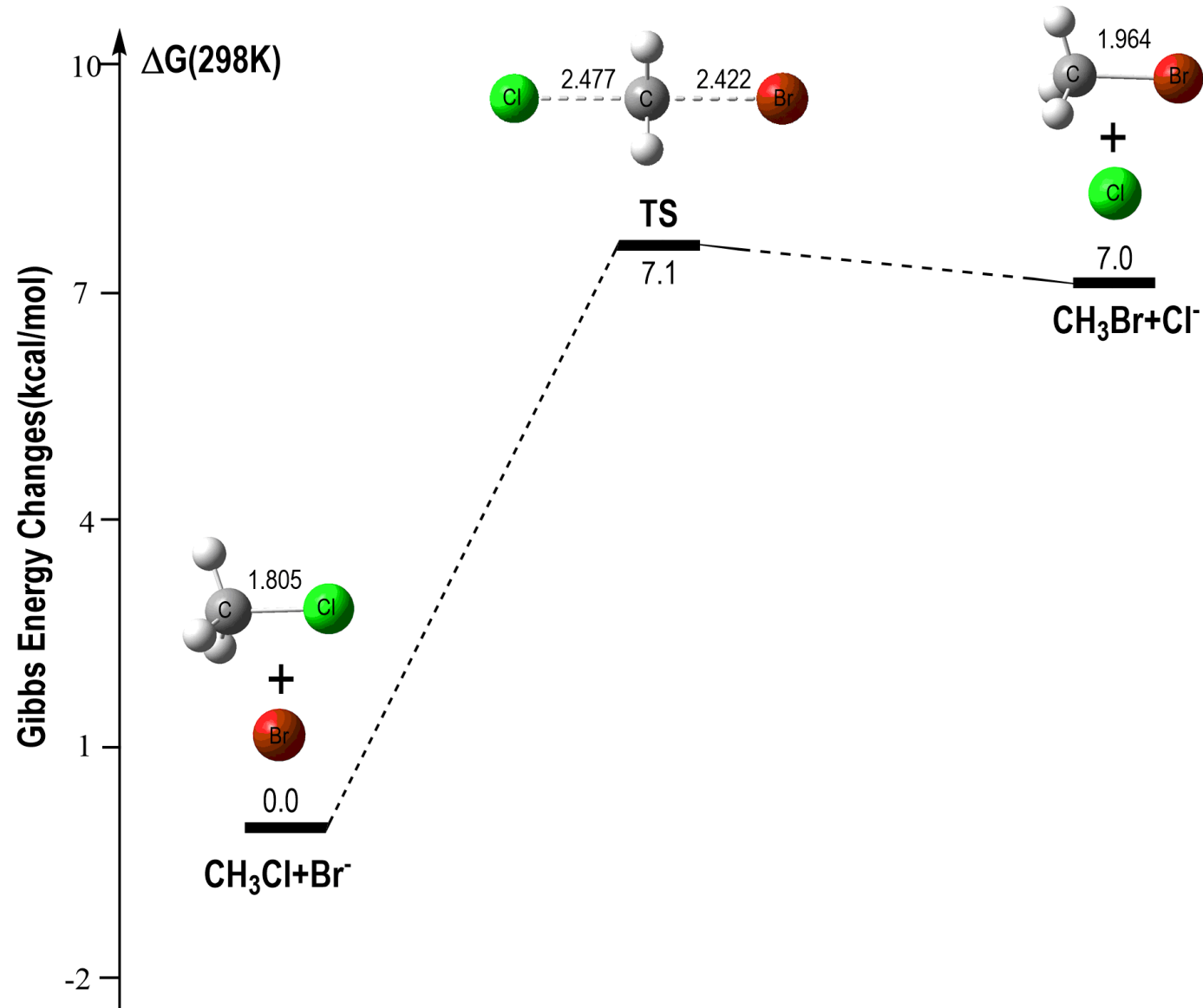
$\text{S}_{\text{N}}2$  反应

**Method** : DFT--b3lyp

**Basis Sets:** 6-31+G\*

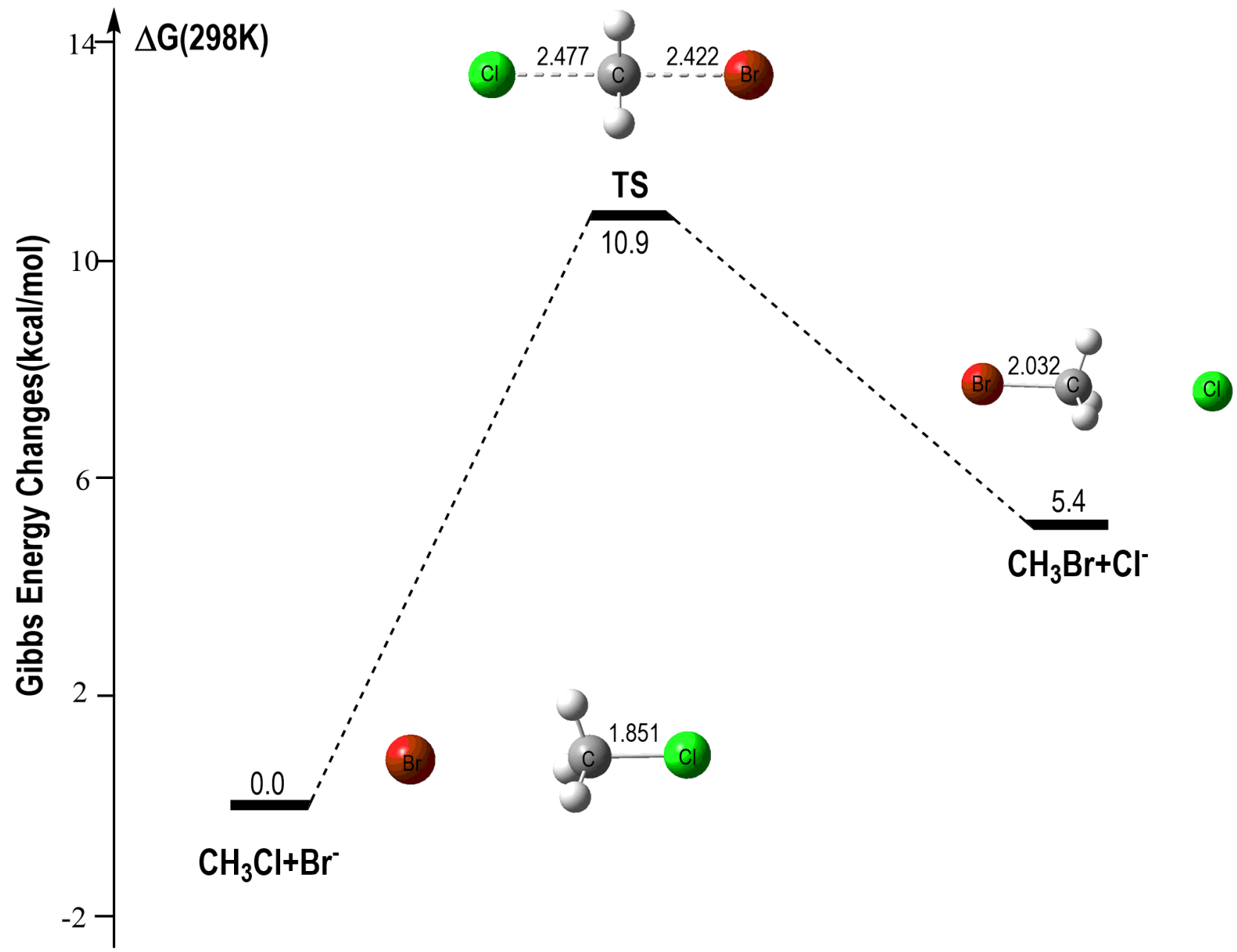
# Gibbs Energy profile

## ① Separated calculation



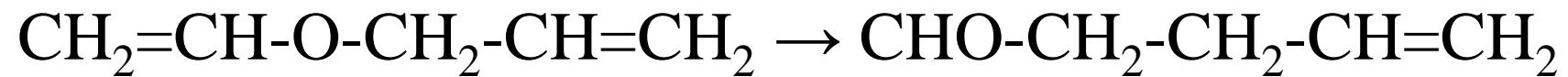
(Distances are in Å )

② Incorporated calculation



(Distances are in Å )

# Text 02

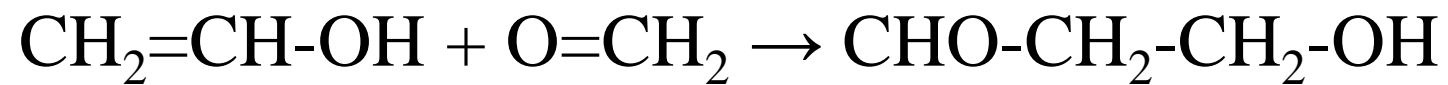


克莱森重排

**Method** : DFT--b3lyp

**Basis Sets:** 6-31+G\*

# Text 03



calculate method: DFT b3lyp

basic set: 6-311+G\*







Input

Input orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z         |
| 1                | 8                | O              | 0.000000                | 0.000000  | 0.127140  |
| 2                | 1                | H              | 0.000000                | 0.757983  | -0.508561 |
| 3                | 1                | H              | 0.000000                | -0.757983 | -0.508561 |

Distance matrix (angstroms):

|   |   | 1        | 2        | 3        |
|---|---|----------|----------|----------|
| 1 | O | 0.000000 |          |          |
| 2 | H | 0.989270 | 0.000000 |          |
| 3 | H | 0.989270 | 1.515966 | 0.000000 |

Stoichiometry H2O

Framework group C2V[C2(O),SGV(H2)]

Deg. of freedom 2

Full point group C2V NOp 4

Largest Abelian subgroup C2V NOp 4

Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2

Standard orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z         |
| 1                | 8                | O              | 0.000000                | 0.000000  | 0.127140  |
| 2                | 1                | H              | 0.000000                | 0.757983  | -0.508561 |
| 3                | 1                | H              | 0.000000                | -0.757983 | -0.508561 |