



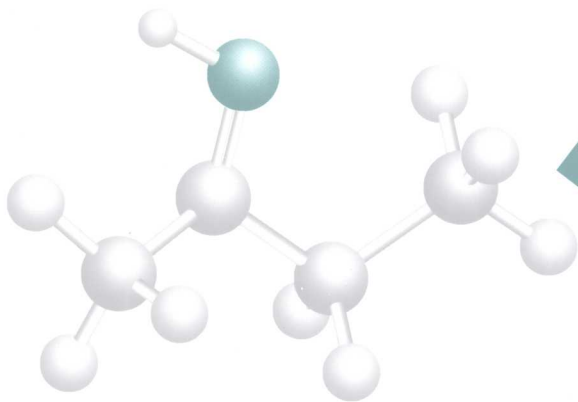
新世纪高等学校教材

化学专业实验系列教材

胡红智 马思渝 编

北京师范大学化学实验教学中心 组编

# 计算化学实验



JISUAN  
HUAXUE  
SHIYAN



北京师范大学出版集团  
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP  
北京师范大学出版社

新世纪高等学校教材

化学专业实验系列教材

# 计算化学实验

JISUAN HUAXUE SHIYAN

胡红智 马思渝 编

北京师范大学化学实验教学中心 组编



北京师范大学出版集团  
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP  
北京师范大学出版社

---

**图书在版编目(CIP) 数据**

计算化学实验 / 胡红智, 马思渝编. —北京: 北京师范大学出版社, 2008.6

新世纪高等学校教材

ISBN 978-7-303-09332-8

I. 计… II. ①胡…②马… III. 计算化学—化学实验—高等学校—教材 IV. 06-04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 082890 号

---

---

出版发行: 北京师范大学出版社 [www.bnup.com.cn](http://www.bnup.com.cn)

北京新街口外大街 19 号

邮政编码: 100875

印 刷: 北京强华印刷厂

经 销: 全国新华书店

开 本: 170 mm × 230 mm

印 张: 13

字 数: 204 千字

印 数: 1~2 000 册

版 次: 2008 年 7 月第 1 版

印 次: 2008 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 21.00 元

---

责任编辑: 范 林

装帧设计: 高 霞

责任校对: 李 菡

责任印制: 马鸿麟

**版权所有 侵权必究**

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-58800825

新世纪高等学校教材  
化学系列教材编写指导委员会

|    |     |     |     |     |  |
|----|-----|-----|-----|-----|--|
| 顾问 | 刘伯里 | 刘若庄 | 刘知新 |     |  |
| 委员 | 方维海 | 黄元河 | 刘正平 | 王科志 |  |
|    | 欧阳津 | 成莹  | 朱琳  | 王磊  |  |

化学专业实验系列教材  
编写委员会(按拼音顺序排名)

|     |     |     |     |     |  |
|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| 胡劲波 | 蒋福宾 | 贾志谦 | 李华民 | 李君  |  |
| 李奇  | 马思渝 | 申秀民 | 祖莉莉 | 张站斌 |  |

## 北京师范大学化学实验教学中心简介

北京师范大学化学实验教学中心成立于 1998 年,主要承担化学学院、生命科学学院、环境学院、资源学院、材料科学与工程系五个院系本科生的化学实验教学。“中心”成立以来,对化学实验教学进行大胆改革,本着“厚基础、宽口径、求创新”的实验教改原则,将原来依附于四大化学理论课的实验融会贯通,实验独立设课,构建了“一体化、多层次”的实验教学新体系。“中心”有雄厚的师资和现代化的实验教学设施,实验教学课程由“中心”统一安排,每年担任实验教学的教师超过 50 人,其中三分之一以上为教授,三分之二以上具有博士学位。教学资源统一管理,实现了科学高效的基础化学实验教学管理系统。2002 年通过了北京市教委“化学基础教学实验中心”实验室评估的合格鉴定,2006 年被评为北京市化学实验教学示范中心。实验教学改革项目“本科化学专业实验课程体系改革——课程建设、教学改革及实验中心建设”2005 年获北京市高等教育教学成果奖一等奖。2007 年被批准为国家级实验教学示范中心建设单位。

## 序

北京师范大学化学学院从 1998 年成立化学实验教学中心开始,对实验教学体系进行全面改革,在一级学科平台上建立了实验教学的新体系。本着“厚基础、宽口径、求创新”的原则,按照“一体化、多层次”的实验教学模式,对实验课程独立设课,将原来依附于四大化学理论课的实验,融合贯通,设为三个层次的实验课程。第一层次为“化学基础实验”,以基本操作训练为主;第二层次为“化学合成实验”和“化学测量与计算实验”,是在第一层次基础上的提高;第三层次为“化学综合设计实验”,以研究性和设计性实验为主,教学重点进入到初步了解化学研究前沿领域以及与化学密切相关学科交叉领域,学习科学研究的基本思路和方法,熟练掌握各种实验技能,应用多种大型仪器进行实验结果测试分析,全面提高学生的综合素质。新的实验教学体系为培养学生的创新意识和创新能力搭建了一个广阔的平台,经过近十年的教学实践,已经取得了丰硕的成果。

实验教学改革过程中,教材建设是不可缺少的重要组成部分。北京师范大学化学实验教学中心在参编了普通高等教育“十五”国家级规划教材《化学基础实验》和《化学合成实验》之后,又组织编写了北京师范大学化学专业实验系列教材:《化学综合实验》《基础化学实验操作规范》《计算化学实验》《化学测量实验》《新编化学合成实验》《有机波谱分析及实验》《化学工程基础实验》。

该化学专业实验系列教材由北京师范大学化学学院一批长期承担化学实验教学的教师积多年实验教学经验编写而成,较全面地涵盖了化学专业的学生在大学四年学习期间所必须掌握的化学实验相关知识和实验技能,同时还涉及部分当今化学研究的前沿领域和与化学密切相关的交叉学科的内容。这套系列教材不仅适合于综合性大学和高等师范院校类的化学专业本科生和研究生使用,也可供从事化学科学研究的人员以及与化学密切相关的交叉学科的研究人员参考。

该化学实验系列教材是实验教学改革成果,改革是一个不断完善的过程。希望通过实验教学的改革、实验教材的建设,进一步提高高等院校的实验教学水平,培养更多的综合素质好、实验技能高的化学专业人才。

方维海

2007.5

## 内 容 提 要

本书是根据教育部关于“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革”精神而设计的针对大学本科生的一门全新课程。试图推广通过计算机程序求解分子波动方程,从而进行理论预测和科学研究新手段的应用。

全书由实验、理论和计算工具 3 个部分及 1 个附录——“自洽场过程的数学方法”组成。实验部分含 10 个独立的计算设计,从基本的分子构型优化与过渡态计算技术出发(前 2 个实验),本着使用不同的量子化学方法,涉及不同专业的研究思路设计而成,希望成为利用计算化学手段进行化学信息的理论预测和科学研究的示范。从初学者角度,各实验除对相关计算技术详细介绍外(以 Gaussian 的使用为主),对涉及的计算原理也进行了定性的描述。理论部分则是系统地对量子化学计算的理论方法进行定量描述,以满足阅读者进一步求知的愿望。计算工具部分主要是对计算机程序使用的介绍,除 Gaussian 程序外,还介绍了 GAMESS、Spartan 等重要程序以及一些辅助程序如 GaussView 和 Chem3D 等用图形界面建构分子坐标输入的功能等。附录是对 HF(Hartree-Fock 方法,计算化学理论框架的基础)求解的数学过程介绍,还强调了其中的原子轨道线性组合(LCAO)近似中由原子轨道展开系数构成的密度矩阵的重要的物理意义——分子中电荷分布及其变化情况的揭示,正是分子性质及其变化的本质原因。

本书可作为化学专业以及相关的生命科学、环境科学、材料学、药学、农学和林学等的本科生和研究生教材,也可供相关专业的科研人员参考。

## 前 言

“计算化学实验”将“计算化学”与“实验”相结合,是我们首次提出。其本质是对分子体系薛定谔方程所代表的化学理论通过大型计算机程序的求解,模拟化学的各种实验研究。“计算化学实验”在大学化学本科的实践也属于首创,至今已进入第8年,仍未见国内外有同类课程的报道。课程的提出与发展的脉络如下:

1998年,诺贝尔化学奖颁给了美国科学家 Kohn 和英国科学家 Pople。他们的成果及其获奖对整个化学学科是一个标志性的事件。瑞典皇家科学院在颁奖公报中称:量子化学已经发展成为广大化学家使用的工具,它将化学带入一个新时代,化学不再是纯实验科学。20世纪90年代快结束时我们看到,化学理论和计算的研究有了很大的发展,其结果使整个化学正经历着一场革命性的变化。这一变化的核心是化学界对计算化学学科地位的重新认识,宣告了化学的三大支柱(实验、形式理论和计算)的时代已经来临,计算化学融形式理论与计算于一身,成为创造科学概念的新途径。

这一颁奖宣言给我们以启示。同时看到,随着化学理论的发展,化学计算(大型程序化)的发展,特别是计算机(PC机的普及)性能的迅猛发展,“计算化学实验”作为集理论与计算于一身的一门新课程,其应运而生的时机已经成熟。它不需要传统化学实验的仪器、设备、试剂和药品,是纯粹的电脑模拟,建立在理论的、演绎思维的基础上,通过对涵盖若干公理的一个系统方程的求解,解决化学的所有问题。它不仅可以独立地促进化学学科的发展,其对传统化学实验的指导与结合,更会起到事半功倍的作用。

这些思想认识统一后,我们当年就萌生了在大学本科开设该课程的想法,并在很短的时间拿出了课程构想。一方面着手准备课程细节,一方面向系教学委员会请示。限于当时计算机条件及一些其他因素,直到第3年(2001年)才正式列入系本科综合实验的教学体系。开课的初衷是想立竿见影地培养本科生运用这一化学的新手段进行科学研究的能力,后几经调整,课程已渐趋成熟。其间有意识地将课程与本科生毕业论文相结合,其效果也极大地坚定了我们的信心。

作为一门实验课程,除具备以上认识与实践条件外,还具备以下优势:从计算角度,以刘若庄院士为代表的群体30年来积累了比较丰富的经验和一

些典型的算例，不同年龄层次的人才仍活跃在学科前沿。从学科发展角度，(1)理论框架的发展，从 20 世纪 60 年代到 20 世纪末(以 1998 年为标志)已趋于完备。(2)成熟的大型计算机程序紧随化学学科的新成果而在不断的完善之中。(3)向本科生以及非化学专业的普及，其难度的本质是技术的。主要是计算和程序使用的技术问题。(4)设备要求比较简单，“一台电脑就是一个小型的实验室”。(5)实验的本质是研究型的(除少数基础性训练外，实验设计均来自自身的科研成果)，方法本身又是理论的，体现了加强理论教学与实践相结合的原则。

这些优势使我们有信心建设好这门课程。为了学科的发展，为了大学化学教学体系尽快适应化学所经历的革命性的变化，使学生的知识与技能结构完整，以适应现代化建设的需求，我们有责任与义务对教材建构进行尝试。

本书由实验、理论和计算工具 3 个部分及 1 个附录——“自洽场过程的数学方法”组成。实验的选择考虑了使用不同理论方法解决化学主要问题的算例。具体说有 Hartree-Fock 从头算和半经验方法，以及密度泛函和超 HF 的多体微扰(MP2)与完全活化空间自洽场(CASSCF)方法；研究的问题包括分子构性关系、化学反应动力学和分子激发态与光化学反应等。通过这些算例，主要想解决 3 个问题：研究思想(Idea)与计算模型的建立，各种计算技术与程序使用技术，以及如何在化学的广泛领域中开展科学研究。通过一个个实验，循序渐进地加深对上述问题的理解，特别对模型涉及的复杂理论方法，也首先结合具体实验给予定性的描述，再参照理论部分的定量介绍加深理解。相信这对初学者和非计算化学专业的师生尽快掌握这个理论手段会起到事半功倍的作用。计算工具部分主要是对计算机程序使用的介绍，除 Gaussian 程序外，还介绍了 GAMESS, Spartan 等重要程序以及一些辅助程序如 GaussView 和 Chem3D 等用图形界面建构分子坐标输入的功能等。

本书的完成，首先感谢研究所同人的帮助。特别是方德彩教授，多年来参加本课程的教学实践，对教材的完成与不断的修正提出了宝贵的意见。事实上，他还是实验二的设计与完成者。丁万见老师对实验十的设计也倾注了大量心血。另外，刘若庄院士和黄元河教授对全书的构思及一些细节的处理提出了指导性意见。最后，还要感谢北京师范大学出版社范林老师对本书的出版所提出的建议和所给予的帮助。

该书是一种新的尝试，难免有不妥与错误之处，恳请读者批评指正。

作者

2007-10-10

# 目 录

## 第一部分 实验部分

|      |                                   |       |
|------|-----------------------------------|-------|
| 实验一  | Gaussian 程序使用：分子结构计算的输入 .....     | (3)   |
| 实验二  | Gaussian 程序使用：过渡态计算 .....         | (14)  |
| 实验三  | 2-亚氨基丁烷的稳定构象及其异构化的理论研究 .....      | (22)  |
| 实验四  | 3-亚氨基戊烷稳定构象及其异构化的理论研究 .....       | (39)  |
| 实验五  | N-3-丁烯基硝酮分子内环加成反应产物选择性的理论研究 ..... | (49)  |
| 实验六  | 乙烯酮亚胺衍生物扭曲失共轭本质的理论研究 .....        | (64)  |
| 实验七  | 氯代环丙烷振动光谱和简振模分析的理论研究 .....        | (71)  |
| 实验八  | 吡吩内氢迁移反应机理的理论研究 .....             | (79)  |
| 实验九  | 磷原子团簇 $P_5$ 稳定结构的理论计算 .....       | (88)  |
| 实验十  | 硫代羰基化合物激发态结构及光化学反应的理论研究 .....     | (95)  |
| 参考文献 | .....                             | (107) |

## 第二部分 理论部分

|      |                            |       |
|------|----------------------------|-------|
| 第一章  | 量子化学从头算(ab initio)方法 ..... | (117) |
| 第二章  | 半经验分子轨道法 .....             | (136) |
| 第三章  | 包含电子相关的分子轨道理论 .....        | (142) |
| 第四章  | 密度泛函理论(DFT) .....          | (153) |
| 参考文献 | .....                      | (162) |

## 第三部分 计算工具部分

|      |                    |       |
|------|--------------------|-------|
| 第一章  | G03W 使用简介 .....    | (165) |
| 第二章  | GAMESS 使用简介 .....  | (177) |
| 第三章  | Spartan 使用简介 ..... | (182) |
| 参考文献 | .....              | (188) |

|      |                  |       |
|------|------------------|-------|
| 附录   | 自洽场过程的数学方法 ..... | (189) |
| 参考文献 | .....            | (198) |

# 第一部分

---

## 实验部分



# 实验一 Gaussian 程序使用：分子结构计算的输入

## 1.1 实验目的

作为一门实验课程，主要目的是从实际操作出发，掌握程序的使用，以便得到预期的结果。对于所涉及的理论和方法，只要求结合程序的演算能够定性予以理解。本实验作为开始，如标题所言，其涉及的程序操作技术如下：

(1) 程序的控制性文件设置，通过一个叫 Link 0 的子程序完成。

(2) 作业类型设定，即通过一个或一组关键词指定程序要做的作业。其中最重要的关键词，是本实验要用到的 HF (Hartree-Fock 自洽场分子轨道) 方法和一些简单的基组。本实验的后面将会对其予以定性描述，更为详细的介绍参见理论部分，供有兴趣的同学进一步学习参考。

(3) 分子输入，即用内坐标(用键长、键角、二面角这 3 个变量定义分子中原子核的位置)方法为目标分子设定计算的坐标。

(4) 计算结果的解读，包括两方面的内容：其一是对计算过程的正确理解，我们在本实验后附了一个水分子优化算例输出的要点提示，可参照该算例的具体输出加以理解；其二是正确采集有用的结果数据，我们将在实验报告要求中给出具体的要求。

## 1.2 关于 Gaussian 程序

目前有许多很好的计算化学的程序，Gaussian ([www.gaussian.com](http://www.gaussian.com)) 程序是一个最普及的程序，它最早的版本是 1970 年的 Gaussian 70，最新的版本是 Gaussian 03。它可以进行各种类型的从头算、半经验和密度泛函(DFT)计算，而且有 PC 机的版本，很容易使用。

此外，GAMESS ([www.msg.ameslab.gov/GAMESS](http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS)) 是另一个被普遍使用的程序，而且是免费的非商业软件。Spartan ([www.wavefun.com](http://www.wavefun.com)) 是一个很便利的程序，被有机和有机金属化学家广泛使用。Q-Chem ([www.q-chem.com](http://www.q-chem.com)) 和 Spartan，多用于超出 HF 水平的计算。MOPAC ([www.schrodinger.com](http://www.schrodinger.com)) 和 AMPAC ([www.semichem.com](http://www.semichem.com)) 是两个主要进行半经验计算的软件。HyperChem

(www.hyper.com)则是一个廉价的可用于 PC 的分子模拟与可视化的软件。这些程序的基本理论框架是一致的,各自有局部的发展与特色,使用起来与 Gaussian 也大同小异。

Gaussian 程序可以预言分子和化学反应的许多性质,如分子能量和结构、过渡态的能量和结构、电子密度分布、热力学性质、振动频率、红外和拉曼光谱、NMR 化学位移、极化率和静电势等。本实验教材的重点在于,通过驻点(分子和反应势能面上的极小点和鞍点)的优化和性质计算,进行结构与性质关系的预测和化学反应动力学包括反应速率和反应机理的预测。

Gaussian 程序还可以进行一些更复杂的涉及学科前沿问题的计算,例如关于激发态的计算,包括激发态结构、光化学反应的基态与不同激发态势能面的交叉等。关于溶剂化效应的计算,包括以连续介质模型考虑溶剂影响以及超分子模型(具体考虑溶剂分子与反应体系的相互作用)等。

### 1.3 输入的基本组成部分(sections)

Gaussian 输入文件的基本结构包括几个不同的部分:(1) Link 0(子程序)命令:设置和命名一些 scratch 文件;(2) 作业类型(route section):组成作业的命令串;(3) 分子说明:分子坐标;(4) 选择的附加说明。每一部分由一行或若干行组成,并用一空行结束。

### 1.4 关于 Link 0

Gaussian 程序中有一个文件夹,叫 Scratch,在其中定义几个运行过程中要用到的文件(设置和命名):

%chk=name.chk

%rwf=name.rwf

%int=name.int

%d2e=name.d2e

check: 此文件将记录过程信息和结果信息,作业如果正常完成,它将记录计算的结果;作业如果非正常中断,它也会记录中断前的中间结果,可以在此基础上继续完成作业。

rwf(读写文件):一个复杂的计算过程,程序要不断地读取和写入信息(数据),rwf 就是记录这些读写的文件。

int(积分文件):记录双电子积分结果的文件。

d2e(微分文件):记录二阶导数的文件。

作为缺省(default), 这些文件在成功的作业运行之后, 将被自动删除, 但我们总希望保留 check 文件, 以便利用它所记录的信息做其他的作业。

这些文件不能被直接打开, 一般情况下我们仅定义 check 文件, 后面 3 个文件都是很大的文件, 及时地自动被删除, 可以节省磁盘空间。

### 1.5 内存使用的控制

%mem=n, 控制运行过程内存空间的大小, 放在定义的 Scratch 文件之前。缺省状态为 6 Mw (6 兆字长)=48 Mb (兆字节)。例如:

%mem=8000000 字长=64 Mb (Million bytes)

一般说, 如果要求的内存比实际可得的更高, 程序将不能有效地运行。

### 1.6 关于 Route Section

作业类型部分总是必需的, 它以第一行的第一列用符号“#”开始, 此行的其余部分是自由格式。在大多数作业中, 所有信息可放在一行中, 但如果超过一行, 第二行及其他行也被允许。这部分必须以一个空行结束。

#n 正常打印输出(缺省);

#p 输出较多的信息;

#t 输出最基本的信息和结果。

Gaussian 的执行信息包含在大量的关键词命令之中, 这些关键词指出要使用的量子力学方法、基函数以及执行程序的其他方面。每个关键词可以同一定的选择项相联系:

Keyword

Keyword=option 或 Keyword(option)

Keyword=(option1, option2, ...) 或 Keyword(option1, option2, ...)

例如:

#p HF/STO-3G opt

#p HF/STO-3G opt=(ts, readfc)

关于关键词与基组的详细内容, 后面再进行介绍。

### 1.7 标题输入部分

这一部分也是必需的, 但程序并不执行, 它出现在最后结果中, 起标示和说明作用, 应该是作业的特征信息。该部分也以一个空行结束。

## 1.8 分子输入

这一部分第一行是分子的电荷和自旋多重度。例如，闭壳层中性分子输入“0 1”，带电的负离子自由基为“-1 2”。其余的行说明原子核的相对位置，用内坐标输入最方便。所谓内坐标，是用键长、键角和二面角定义原子核的位置。例如：

```
(1)H2O
```

```
#p HF/STO-3G
```

```
Water energy
```

```
0 1
```

```
O
```

```
H 1 0.956
```

```
H 1 0.956 2 104.5
```

这是 H<sub>2</sub>O HF/STO-3G 基态的单点计算(固定核坐标)，未引入变量。若优化这些参数，则：

```
#p HF/STO-3G opt=z*-matrix
```

```
Water STO-3G structure
```

```
0 1
```

```
O
```

```
H 1  $r_1$ 
```

```
H 1  $r_2$  2  $a_1$ 
```

```
 $r_1=0.96$ 
```

```
 $r_2=0.97$       变量说明
```

```
 $a_1=104.5$ 
```

这是一个优化过程，优化键长  $r_1$ 、 $r_2$  和键角  $a_1$ ，并极小化 HF/STO-3G

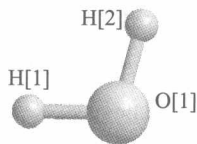


图 1.1-1 H<sub>2</sub>O 分子结构式

---

\*  $z$  为矩阵符号，但在计算机程序中对字体格式无要求，因此所有行文中不加注格式。以后类似情况不再说明。

能量。如果分子说明写成：

```
0 1
```

```
O
```

```
H 1 r
```

```
H 1 r 2 a
```

```
r=0.96
```

```
a=104.5
```

两个键长为同一变量，意味优化受到限制。通过变量限制可控制分子对称性(此例为  $C_{2v}$ ，上例为  $C_s$ )。如果分子说明写成：

```
0 1
```

```
O
```

```
H 1 r
```

```
H 1 r 2 a
```

```
r=0.96
```

```
a=104.5
```

这里仅键长是变量，由于键角前空一行，键角是常量，也可像第一例一样，直接将这个常量放在  $z$ -matrix 中。注意， $\text{opt}=\text{z-matrix}$  为内坐标优化，缺省则隐含  $\text{opt}=\text{redundant}$ ，意为考虑更多的内坐标，输出的结果也不同。

(2)  $C_2H_4$  ( $D_{2h}$ )

```
# p HF/STO-3G opt=z-matrix
```

```
C2H4 opt
```

```
0 1
```

```
C
```

```
C 1 r1
```

```
H 1 r2 2 a1
```

```
H 1 r2 2 a1 3 180.0 (平面分子
```

```
H 2 r2 1 a1 3 0.0 二面角)
```

```
H 2 r2 1 a1 4 0.0
```

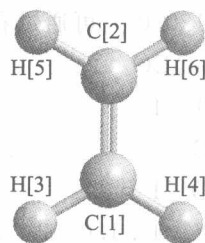


图 1.1-2  $C_2H_4$  分子结构式