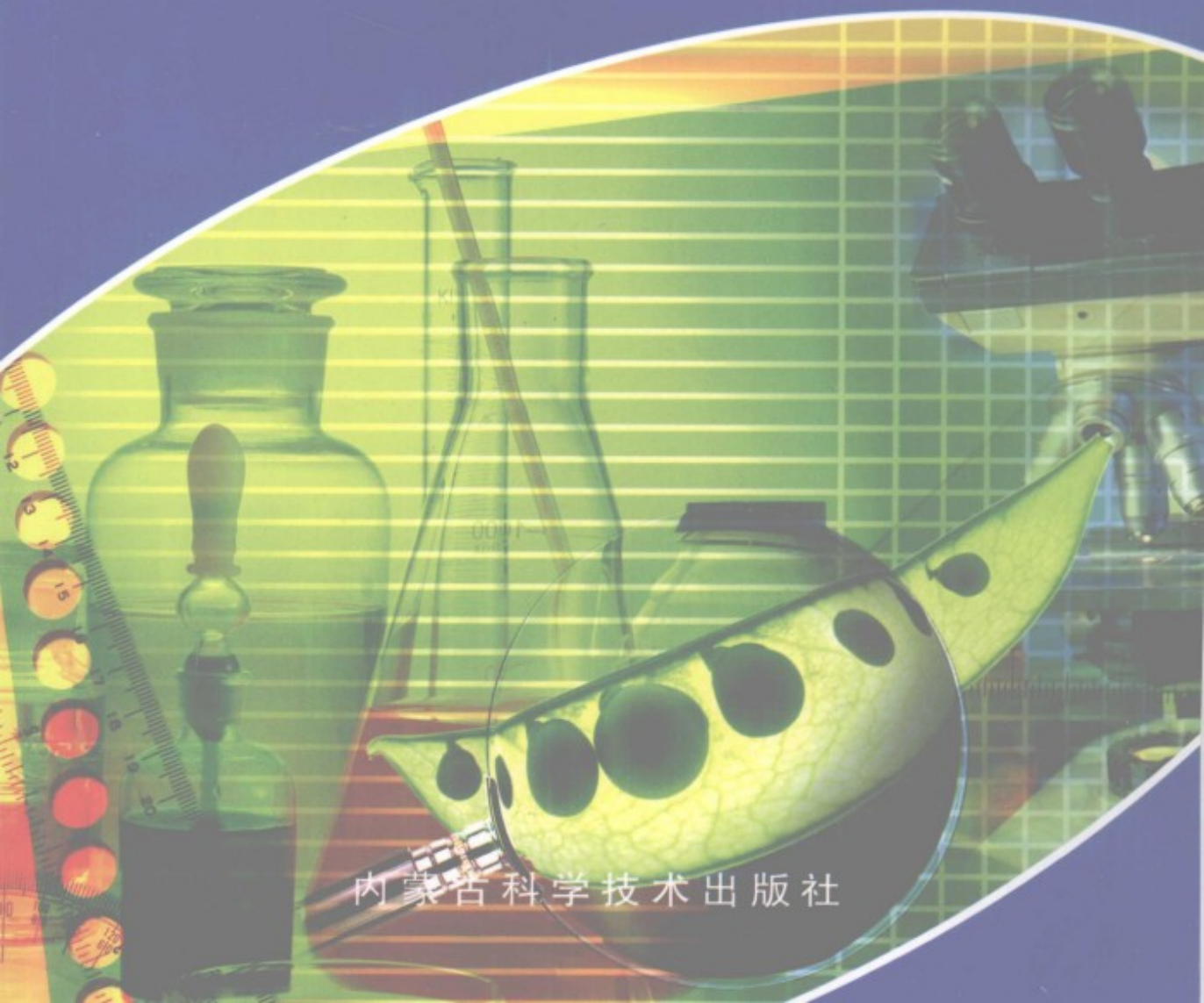


高斯量子化学 计算与应用

靳瑞发 龙梅 编著



内蒙古科学技术出版社

责任编辑：刘 冲

封面设计：魏雪丹

ISBN 978-7-5380-1845-5



9 787538 018455 >

ISBN 978-7-5380-1845-5

定价：36.00元

高斯量子化学计算与应用

靳瑞发 龙梅 编著

内蒙古科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高斯量子化学计算与应用/靳瑞发, 龙梅编著. —赤峰: 内蒙古科学技术出版社,
2009. 4

ISBN 978-7-5380-1845-5

I. 高… II. ①靳…②龙… III. 量子化学—计算方法 IV. 0641. 12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 060619 号

出版发行: 内蒙古科学技术出版社

地 址: 赤峰市红山区哈达街南一段 4 号

邮 编: 024000

电 话: (0476) 8231924

出 版 人: 额敦桑布

责任编辑: 刘冲

封面设计: 魏雪丹

印 刷: 赤峰中正制作印务有限公司

字 数: 302 千

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 13.5

版 次: 2009 年 4 月第一版

印 次: 2009 年 4 月第 1 次印刷

定 价: 36.00 元

前 言

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和晶体的电子层结构化学键理论、分子间作用力、各种光谱、波谱和电子能谱的理论，以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学。它是以量子力学为理论基础，计算机为主要计算工具来研究物质的微观结构与宏观性质的关系，用于解释物质和化学反应所具有的特性的内在本质。它为我们开辟了同向微观世界的又一个途径，以往我们只能在实验室，通过实验了解化学反应的过程与结果，或通过仪器设备检测、跟踪化学反应的动态。现在，通过理论化学计算，有可能了解瞬息之间发生的化学反应，或预测某些激发态与过渡态的几何构型，还有可能了解生物大分子中某一活性位的电荷转移。理论化学还成为药物分子设计、新型材料研究等领域的强有力的工具。

作为 Gaussian03 量子化学计算的入门书，可作为高年级本科生的量子化学计算选修课的教材。本书前半部分主要介绍量子化学计算方法，后半部分主要是侧重于 Gaussian03 应用，主要参考了《G03 使用说明》中译本（ZORK 译）和英文原本；《Explorer Chemistry with Electronic Structure Methods》中译本（ZORK 译）和英文原本；高斯使用指南（郭勇编）。同时介绍常用软件 Gaussian View, Chem Draw 的使用。本书共分 16 章：第 1 章简要介绍量子化学计算的基本理论；第 2 章介绍半经验分子轨道计算方法；第 3 章介绍量子化学从头计算；第 4 章介绍密度泛函理论；第 5~8 章介绍 Gaussian03 的功能、安装和运行、输入文件的创建的方法、输出文件的解释；第 9~16 章介绍 Gaussian03 的应用，包括结构优化、频率计算、单点能计算、理论模型的选择、化学反应和反应性、激发态的计算及溶液中的计算。结合 Gaussian03 程序的自带练习，提出一些在计算过程中的个

人的建议。部分内容来自大话西游论坛，厦门大学量化论坛，北京大学量化论坛。

本书由靳瑞发、龙梅编著，其中 5~8 章和 12~16 章由靳瑞发编著，1~4 章和 9~11 章由龙梅编著。在本书的编写过程中得到了单位领导和有关部门的大力支持。本书作者在此向所有支持和帮助过本书编写和出版的单位和个人表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中的缺点错误在所难免，欢迎读者批评指正。

作 者

2008 年 10 月

目 录

第一章 量子化学计算基本理论	1
1.1 Schrödinger 方程及两个近似	1
1.2 闭壳层的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	4
1.3 开壳层的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	8
1.4 电子相关问题	9
第二章 半经验分子轨道计算方法	11
2.1 从头算法与半经验头算法对比	11
2.2 Hückel 分子轨道法简介	12
2.3 改进的 Hückel 分子轨道法 (EHMO)	14
2.4 Pariser-Parr-Pople (PPP) 法	16
2.5 全忽略微分重叠法 (Complete Neglect of Differential Overlap Method, CNDO)	19
2.6 间忽略微分重叠法及其改进 (INDO, MINDO) (Intermediate Neglect of Differential Overlap Method and Modified Method, INDO, MINDO)	23
2.7 改进的忽略双原子微分重叠法 (Modified Neglect of Diatomic Overlap Method)	24
第三章 量子化学从头计算 (The Quantum Chemistry ab initio)	28
3.1 从头计算	28
3.2 量子化学从头计算的误差	29

3.3	量子化学从头计算的误差校正	29
第四章	密度泛函理论简介	30
4.1	密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)	30
4.2	含时密度泛函理论 (Time Dependent-DFT)	31
第五章	Gaussian 03 的功能和计算原理	37
5.1	Gaussian 是一个功能强大的量子化学综合软件包	37
5.2	Gaussian 03 的功能	38
5.3	计算原理	42
第六章	安装和运行	46
6.1	软硬件要求	46
6.2	安装	47
第七章	高斯输入	59
7.1	创建输入文件的目的	59
7.2	Gaussian 03 输入概述	59
7.3	Gaussian 03 输入部分分类	62
7.4	输入语法	64
7.5	Gaussian 03 任务类型	65
7.6	预测分子特性	66
7.7	模型化学	68
7.8	基组	70
7.9	任务的标题部分	73
7.10	分子说明概述	73
7.11	指定周期体系	76

7.12	同位素和其它核参数	78
7.13	分子力学的原子类型	78
7.14	指定空原子	79
7.15	多步任务	79
第八章	常用的创建高斯输入文件的方法	81
8.1	常用的创建高斯输入文件的方法	81
8.2	关于输出的解释	126
第九章	优化计算	137
9.2	优化目的	137
9.2	高斯中所用到的一些术语的介绍	137
9.3	高斯中自带的练习	142
第十章	频率计算	145
10.1	目的	145
10.2	输入格式和结果解释	145
第十一章	单点能计算 (SP Calculation)	152
11.1	简要介绍	152
11.2	能量计算的格式和输出解释	152
第十二章	选择合适的理论模型	158
12.1	简要介绍	158
12.2	资源使用	160
12.3	高斯自带的练习	160
第十三章	高精度能量模型	167
13.1	高精度能量模型简介	167

13.2	高斯自带的练习	174
第十四章	研究化学反应和反应性	177
14.1	目的	177
14.2	常用的研究方法的介绍和高斯自带的练习	177
第十五章	激发态计算	192
15.1	目的	192
15.2	运行激发态计算	192
15.3	激发态优化和频率分析	194
第十六章	溶液中的计算	204
16.1	目的	204
16.2	高斯自带的练习和理论模型介绍	204
	参考文献	209

第一章 量子化学计算基本理论

1.1 Schrödinger 方程及两个近似

1.1.1 Schrödinger 方程

量子化学计算的理论依据是 Schrödinger 方程。确定任何一个分子的可能稳定状态的电子结构和性质，在非相对论近似下，必须求解 Schrödinger 方程：

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (1.1)$$

其中 \hat{H} 为分子体系的 Hamiltonian 算符， $|\Phi\rangle$ 是体系的波函数，它是电子坐标 \mathbf{r} 和核坐标 \mathbf{R} 的函数（用加粗字体表示矢量）。分子坐标系如图 1-1 所示。

第 i 个电子和第 A 个原子核之间的距离为 $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ ；第 i 个电子和第 j 个电子之间的距离为 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ；第 A 个原子核和第 B 个原子核之间的距离为 $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ 。采用原子单位制，含有 N 个电子和 M 个原子核的体系的 Hamiltonian 算符可表示如下：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

其中 M_A 是原子核 A 的质量； Z_A 是核 A 的原子序数； ∇_i^2 和 ∇_A^2 分别是电子和核的 Laplacian 算符。上式中的第一项是电子的动能算符，第二项是核的动能算符；后三项分别是电子和核的 Coulomb 吸引势能、电子之间的排斥势能和核之间的排斥势能。

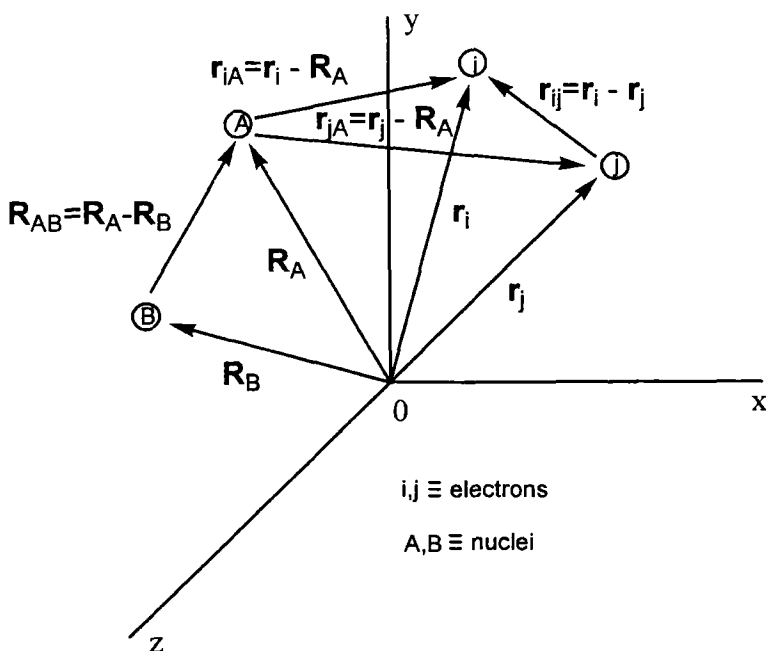


图 1-1 分子坐标系示意图

1.1.2 Born-Oppenheimer 近似 (绝热近似, 定核近似)

由于原子的质量比电子大 $10^3 \sim 10^5$ 倍, 分子中电子运动的速度比原子核快得多。因此在求解电子运动问题时, 可以把电子近似看作是在固定核构型的势能场中运动, 即 Born-Oppenheimer 近似或绝热近似。这样式 (1.2) 中的第二项就可以忽略, 最后一项可以看作常数。由于算符加上任何常数的效果只是把该常数加到本征值中, 而对本征函数没有影响, 所以可以定义电子的 Hamiltonian 算符为:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

电子波函数 Schrödinger 方程的解:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.4)$$

E_{elec} 和 Φ_{elec} 都以核的坐标为参变量，即对于不同的核构型，它们分别具有不同的数值和函数形式。在核固定近似条件下体系的总能量可以表示为：

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.5)$$

同理，由于电子运动比核快很多，可以认为核是在快速运动的电子形成的平均势场中运动，因此定义核的 Hamiltonian 算符为：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{nucl}} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

核运动的 Schrödinger 方程为：

$$\hat{H}_{\text{nucl}} \Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) = E \Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.7)$$

其中 E 是 Born-Oppenheimer 近似的体系总能量，包括电子的能量、分子的振动能、转动能和平动能。体系总的波函数可以表示如下：

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{\text{nucl}}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (1.8)$$

1.1.3 Hartree-Fock 单电子近似

自从量子力学诞生以来，寻求电子 Schrödinger 方程的近似解就一直是量子化学工作者们工作的中心任务，而求解这一问题的核心就是 Hartree-Fock 近似。由于受 Pauli 排斥原理的限制，多电子波函数必须满足反对称的要求，因此单 Slater 行列式可以用来表示最简单的反对称波函数。

$$\begin{aligned}
|\Psi_0\rangle &= (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\
&= |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle
\end{aligned} \tag{1.9}$$

$\chi = \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ or $\psi(\mathbf{r})\beta(\omega)$ 表示电子的自旋轨道， $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ 表示电子的空间-自旋坐标。根据变分原理，任何满足边界条件的归一化波函数对应的 Hamiltonian 算符的期望值都是体系真实基态能量的上限，所以描述体系的最优波函数使得其能量取最小值

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \tag{1.10}$$

其中 \hat{H} 是全电子 Hamiltonian 算符。通过选取一系列自旋轨道，将 E_0 最小化，我们可以推导得出 Hartree-Fock 方程，即单电子算符的本征方程：

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i) \tag{1.11}$$

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(i) \tag{1.12}$$

其中 $f(i)$ 是有效单电子算符，叫做 Fock 算符； $v^{\text{HF}}(i)$ 是第 i 个电子受到其他电子的平均排斥势能。

Hartree-Fock 近似的本质意义就在于把复杂的多电子问题转化成单电子问题，其中把电子之间的排斥势能项作平均化处理。

1.2 闭壳层的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

1.2.1 自旋限制的自旋轨道

在闭壳层分子体系中，含有偶数个电子，自旋向上 (α) 和自旋向下 (β) 的电子数相等，所以可以近似 α 电子和 β 电子的自旋轨道的空间部分是对应相同的：

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{or} \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.13)$$

闭壳层的自旋限制的基态 Slater 行列式为:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_a\bar{\psi}_a \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (1.14)$$

ψ 是自旋轨道的空间部分, 行列式中的 $\psi_1 = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega)$, $\bar{\psi}_1 = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega)$ 。

我们可以通过对自旋函数积分, 将 Hartree-Fock 方程 $f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1)$ 转化为空间轨道的本征方程形式:

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (1.15)$$

其中 $f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_c^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{P}_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2)$, \hat{P}_{12} 是置换算符, 表示把

电子 1 和 2 的坐标互换。令 $f(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1)$, 则闭壳层的空间

Hartree-Fock 本征方程可以表示为

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (1.16)$$

其中 $f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} (2 - \hat{P}_{12}) \psi_a(\mathbf{r}_2)$

1.2.2 闭壳层 Hartree-Fock-Roothaan 方程

因为我们已经消除了自旋, 所以分子轨道的计算问题就变成了求解空间轨道的积分-微分方程 (1.16) 问题。人们试图寻求该方程的数值解, 因为数值解在原子的计算中比较普遍, 然而目前还没有实际可行的程序能求得分子的本征方程的数值解。Roothaan 的主要贡献就是通过引入一组已知的空间基函数, 将以上微分方程转化为线性代数方程, 并利用标准矩阵技术求解。

我们引入 K 个形式已知的基函数 $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ ，并将分子轨道波函数向该函数集合展开：

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.17)$$

如果基函数集合是完备的，则该展开式必是体系精确的分子轨道波函数，但是实际上我们只能选择有限个基函数，所以如何选择尽可能合理的分子轨道展开式就显得非常重要。这里我们只是简单介绍 HFR 方程的基本原理。

根据上式，计算 Hartree-Fock 分子轨道问题就转化为计算展开系数 $C_{\mu i}$ 的问题。将式 (1.17) 代入 Hartree-Fock 方程 (1.16)，并将 μ 改为 ν 得到

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) \quad (1.18)$$

方程两边左乘一个 $\phi_\mu^*(1)$ 并积分，可以将积分—微分方程转化为如下矩阵方程

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (1.19)$$

定义重叠矩阵 \mathbf{S} ，其矩阵元为

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (1.20)$$

重叠矩阵是一个 $K \times K$ 的 Hermitian 矩阵，由于一般情况下基函数是归一化且线性独立的，但并不是彼此正交的，因此重叠矩阵元满足： $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ ，即重叠矩阵的对角元素是单位 1，而非对角元素的绝对值小于 1。非对角元素的符号取决于两个基函数的符号，以及它们空间上的相对取向和距离。

定义 Fock 矩阵 \mathbf{F} ，其矩阵元为

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad (1.21)$$

Fock 矩阵也是一个 $K \times K$ 的 Hermitian 矩阵, Fock 算符是单电子算符, 以任一组单电子函数为基可以给出其矩阵表示。

根据以上定义的重叠矩阵 \mathbf{S} 和 Fock 矩阵 \mathbf{F} , 可以将式 (1.19) 写作如下形式

$$\sum_{\nu}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (1.22)$$

这一系列都叫做 Hartree-Fock-Roothaan 方程, 或者更简单地写成单矩阵方程形式

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.23)$$

其中 \mathbf{C} 是由展开系数 $C_{\mu i}$ 组成的 K 阶方阵

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

而 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 是由轨道能 ε_i 组成的一个对角矩阵

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

注意: 矩阵 \mathbf{C} 的每一列都对应于一个分子轨道的展开式。

引入密度矩阵的概念 $P_{\lambda\sigma} = \sum_a^{N/2} 2C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*$, 则 Fock 矩阵可以表示如下

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma}^K C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma}^K P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \end{aligned} \quad (1.26)$$

$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1)$ 包括电子动能及其与核的吸引势能; 双电子积分

$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2)$ 。由于 Fock 矩阵依赖于密度矩阵, 也就

是依赖于展开系数矩阵, 所以 HFR 方程是非线性的, 即