

关于使用 Gaussian 进行量子化学计算方法的介绍

【摘要】

量子化学是理论化学的一个重要分支学科，是利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、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。通过计算可得到反应过程中的分子结构、能量等信息，和实验一样是一种强有力的研究手段，同样有助于实验的发展。

【关键词】

量子化学计算方法、Gaussian、迭代法

随着计算机软硬件的高速发展，以及计算方法的不断拓展，可以使用计算机模拟计算的规模不断增长，因此一些特定的计算方法在化学研究中起着越来越重要的作用，基于此，国内外也逐步建立起了计算化学这一重要，其基于量子力学原理，通过求解薛定谔方程来获得体系能量等性质。笔者曾在北京大学化学与分子工程学院做过相关领域的实验尝试，在此愿结合实验经验来作出目前量子化学计算方法及其思想的基本介绍。

目前，由于严格求解薛定谔方程等困难，根据计算中引入近似的程度，量子化学方法又可以分为三大类，从头算方法，半经验算法以及基于电荷密度自洽的密度泛函方法（DFT）。同时，需要指出本文所述计算方法所用计算软件 Gaussian 是计算化学领域使用最广泛的程序软件，该软件从最早的 Gaussian 70（1970 年）至如今最新版本 Gaussian 09，其包括上述所提的所有量子化学计算方法。

1.1 从头算方法

第首先，从头计算方法是指不作任何简化而严格计算所有的积分之后求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程叫从头计算法。将原子轨道用 Slater 型波函数（STO）表示时，对电子云的分布描写较好，但积分非常困难，因为双电子排斥积分分布在两个以上原子时叫做多中心积分，无法严格计算。由于 Gauss 函数（GTO）可以分离变量使得计算积分容易很多（具体为利用 Gaussian 函数两个不同中心相乘由另一个单中心的 Gaussian 函数予以表达），因此 GTO 成为从头计算的基

础进行对 STO 线性组合形成分子轨道后对展开（具体有 STO-NG 法和劈裂基组法）。同时需要注意，从头算法只是在积分过程中未加近似，但同样是以非相对论近似、Born-Oppenheimer 近似和轨道近似为基本出发点进行。这一方法进行的计算中所得的平衡几何构型与实验符合较好，但由于轨道近似对电子的库伦作用没有考虑，即使用很复杂的波函数也只能达到 Hartree-Fock 极限，精度相对较高但也其并不能达到化学精度，同时其计算复杂度直接影响了计算机硬件和消耗时长的高要求。

1.2 半经验方法

其次，半经验方法是指着计算中针对 Hartree-Fock-Roothaan 方程，在波函数，Hamilton 算符合积分运算三个层次上进行简化，使用经验参数，计算量显著减少。常用的半经验算法有 MNDO，AM1 和 PM3 等，其主要针对大的有机分子体系（上百原子组成）。具体而言，1928 年 Hartree 提出将 N 个电子体系中的每一个电子都看成是在由其余的 $N-1$ 个电子所提出的平均势场中运动的假设，这样对于体系中每一个电子都得到了一个单电子方程（用以表示这个电子运动状态的量子力学方程）再使用自洽场迭代方式求解这个方程，就得到这个体系的电子结构与性质。

通过使用近似的方法从电子结构的一些资料中估计最难以计算的一些积分并且忽略了全部三中心、四中心双电子积分，使得 Fock 矩阵的计算量从 M^4 约化为 M^2 ，从而大大简化了薛定谔方程的求解计算，同时，目前最流行的半经验算法中准确度和精确度最高的方法是 AM1（Austin Model 1）和 PM3（Parametric Model 3）。利用 AM1 计算所得的结果，如分子的几何构型、生成热、偶极矩、离解能、电子亲和势能等数值都和实验结果吻合的很好，这一就可以较准确地处理大部分化学问题，同时较为准确地预测许多化学反应的活化势垒和各化合物的生成热。当然 PM3 方法是采用不同的参数对 AM1 方法等发展，它的计算结果准确性和精确性与 AM1 方法一致，只能对于近似处理所采取的参数值不同。PM3 方法中选取的参数是将计算出的分子的各种性能和实验数据进行对比得到的，因此准确性较高。

1.3 密度泛函（DFT）方法

最后，随着量子化学的发展，尤其是 Thomas-Fermi-Dirac 模型的建立，以及 Slater 在量子化学方面的工作，在 Hohenberg-Kohn 理论的基础上，形成了现代密度泛函理论（DFT）。其基本思想是原子、分子和固体的基态物理性质可以用粒子密度函数来描述，DFT 方法可以直接确定精确的基态能量和电子密度，由于电子密度仅仅是三个变量的函数，而 n 电子波函数是 $3n$ 个变量的函数，显然 DFT 方法可以大大简化电子结构的计算。DFT 是解决电子结构理论中许多难题的有力且有效的工具，并成功扩展到激发态以及与时间有关的基态性研究。DFT 中用的最多的是 B3LYP 方法，其计算精度大致与 MP2 方法相似，但是基组要求小很多，在给定的基组下，DFT 方法计算的资源要求与 HF 相似，而比一般的相关方法要小很多。与传统的计算波函数为基础的方法相比，DFT 主要有以下两个优势，其一是因为 DFT 求解的是电子密度，一个三维空间坐标的函数，因此对电子密度的求解结果可以帮我们更好地理解电子系统的内涵；第二 DFT 方法具有更大的实用性。目前 DFT 理论得以广泛应用，可以处理 $10^2 \sim 10^3$ 个原子的系统，并广泛应用于分子的结构和性质、光谱、热化学反应机理的问题研究。

1.4 笔者实验结果及分析

笔者自己在量化实验中通过使用 Gaussian 09 及 Gaussian View 软件，对目标分子结构进行了优化，进行了以下四组量子化学的计算，用不同方法，不同基组计算正丁醇的偶极矩，并记录计算时间，实验结果如下：

表 1 水及不同浓度正丁醇溶液的最大压力差（不同计算方法）

算法	基组	偶极矩/ <i>Debye</i>	计算时间/ <i>s</i>
AM1	3-21G	1.5213	3.0
HF	3-21G	1.4200	6.0
HF	6-31G	2.0411	7.0
HF	6-311G	2.0105	20.0
B3LYP	3-21G	1.2896	37.0
B3LYP	6-31G	1.8259	68.0
B3LYP	6-311G	1.8743	71.0

邢仕杰

1200011771

北京大学化学与分子工程学院

指导老师：陈斌

由表可知，在对正丁醇结构优化中，采用了半经验法（AM1）、Hartree-Fock 方法、密度泛函方法（DFT），在 3-21G、6-31G、6-311G 不同基组下进行结构优化。由实验结果及正丁醇分子偶极矩文献值 1.66D 可以发现三种方法对分子结构优化的准确度依次增加，且 B3LYP 最为精确，同时伴随增加的是计算量，计算时间；而在统一方法中，随着基组不同，模拟函数数目的增加，对结构优化的准确度也随之增加，计算量和计算时间亦增加。

综合本文对量化计算方法及笔者自身实验的介绍，量子化学计算方法对于化学研究的重要程度不言而喻。具体情况下，笔者认为在对分子结构优化要求不高的情况下，可选择半经验法，大大减少计算量，提高计算效率；对分子结构不是很复杂的情况下，HF、DFT 方法当为首选，且后者精度更高，计算更精准。而对于分子结构复杂，可选择 AM1、HF 法。综合可知，在量化计算中，半经验法、HF、DFT 法精确度逐渐增加，计算量随之增加。在量化计算过程中，应根据需要合理选择计算方法和基组。在本次后期实验中，由于分子结构不甚复杂，在基组 3-21G 条件下选择 HF、B3LYP 方法，对比分析，完成对科学研究的预期要求。

【参考文献】

1. Lange N A, Speight J G. Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, **2005**:308-309.
2. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, James B. Foresman, Eelen Frisch Gaussian, Inc, USA, **1996**
3. CH₂ 分子单重态和三重态的密度泛函理论研究，西华大学学报，任川宏，**2006**.
4. 《大学物理通用教程热学》，北京大学出版社，第二版，刘玉鑫