

文章编号: 1007-4627(2006)03-0331-04

关于量子化学从头算法及高斯 98 程序包计算结果的精度评述*

赵振民

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

摘要: 利用 Gaussian98 程序 HF, MP2 和 G2 方法和除 cc-pVQZ 外基组对大量分子进行了几何优化和单点能计算, 并将结果与实验数据进行了比较。

关键词: 从头计算; 高斯 98; 单点能量; 几何优化

中图分类号: O561.1; O561.2; O641.12⁺¹

文献标识码: A

1 引言

Gaussian98^[1]是迄今应用最广泛、功能最强大的量子化学从头计算^[2-4]工具。它具有大量的计算方法和基组, 可以完成不同的计算任务, 以实现不同计算精度要求。我们利用 Gaussian98 程序 HF^[4-6], MP2^[7-9]和 G2^[10]3 种理论方法和除 cc-pVQZ 外基组对大量分子进行了几何优化和单点能

计算, 并将计算结果与实验数据进行了比较。本文主要报告这一工作的结果。

2 HF, MP2 和 G2 计算方法的测试

利用 HF, MP2, G2 方法和 6-311G(d, p)基组的计算结果如表 1 所示。

表 1 HF 和 MP2 方法计算的小分子单点能量和实验值*

	HF 方法	MP2 方法	G2 方法	实验	MP2 相对误差(%)	G2 相对误差(%)
H	-0.499 8	-0.499 8	-0.500	-0.499 7	0.038	0.038
H _e	-2.859 9	-2.884 6	-2.900	-2.902 83	0.629	0.097
H ₂	-1.132 5	-1.160 2	-1.166	-1.174 5	1.217	0.724
O ₂	-149.46	-149.83	-150.105	-150.03	0.313	0.13
F ₂	-198.71	-199.02	-199.324	-199.18	0.08	0.072
NH ₃	-56.21	-56.41	-56.459	-56.554	0.257	0.168

* 其中能量单位为原子单位(a. u.)。

对表 1 横向比较可以发现, 如果选取相同的基组、弥散函数和极化函数, 由 MP2 方法计算得到的分子单点能量总是比 HF 方法得到的要低。这与 MP2 方法的理论结果是一致的: 就基态而言, MP2 方法在 HF 方法内引入了一项二阶相关能修正的负项。从表中可以看出, 该修正项对计算结果总是不降低计算精度, 不增加与实验的相对误差。因此,

一般情况下, MP2(包括 UMP2 和 RMP2, 分别对应开壳层和闭壳层)是比 HF 方法更优的计算方法。类似地, G2 具有比前两种方法更好的计算精度。从同一方法来看, 随着分子总能量绝对值的增加, 计算结果与实验数据之间的绝对误差也逐渐增大, 可达 0.1 a. u., 甚至更大。

3 计算基组的测试

我们知道,基组的不同将给出不同的尝试波函数。而根据 HF 变分方法,单点能量计算结果的相对大小可以作为不同尝试波函数之间比较所实现的

计算精度的一种有效途径。表 2 给出了 C_2H_2 分子应用 HF 方法和各种基组在添加极化函数和弥散函数(如果有)条件下的单点能计算结果。

由 HF 方法的变分原理可知,计算得到的单点

表 2 HF 方法下不同基组的单点能量*

HF	基组不包括极 化和弥散函数	基组只包括最 佳极化函数	基组只包括最佳 弥散函数	基组包括最佳弥散 函数和极化函数
3-21G	-76.396	-76.410	-76.405	-76.419
4-31G	-76.711	-76.744	-76.711	-76.744
6-21G	-76.744	-76.775	-76.744	-76.775
6-31G	-76.793	-76.829	-76.798	-76.835
6-311G	-76.811	-76.848	-76.813	-76.849
cc-pVDZ	-76.826	-76.826	-76.829	-76.829
cc-pVTZ	-76.851	-76.851	-76.851	-76.851
D95	-76.799	-76.847	-76.801	-76.848
D95V	-76.799	-76.832	-76.800	-76.833
EPR-II	-76.830	-76.830	-76.830	-76.830
EPR-III	-76.854	-76.854	-76.854	-76.854
LANL2DZ	-76.799	-76.799	-76.799	-76.799
LANL2MB	-75.856	-75.856	-75.856	-75.856
SDD	-76.799	-76.799	-76.799	-76.799
SHC	-76.799	-76.828	-76.799	-76.828
STO-3G	-75.856	-75.856	-75.856	-75.856
SV	-76.729	-76.728	-76.728	-76.728
SVP	-76.763	-76.763	-76.762	-76.763
TZV	-76.817	-76.817	-76.817	-76.363
MidiX	-76.363	-76.363	-76.363	-76.363

* 能量单位为 a. u.。

能量越低,计算结果越接近真实值,计算精度也就越高。在其他条件相同的情况下,这说明由该有限 Gauss 基组变分得到的近似波函数对真实基态波函数的拟合也越好。纵向比较表 2 可以看出, EPR-III 给出的单点能量最低,接下来依次是 cc-pVTZ, EPR-II, cc-pVDZ, TZV, 6-311G, SDD, D95, D95V, SHC, LANL2DZ, 6-31G, SVP, 6-21G, SV, 4-31G, 3-21G, MidiX, 而 STO-3G 和 ANL2MB 两类得到的能量最高。因此,各基组的计算精度也依次下降。同时,上述各基组中 Gauss 函数的个数也依次下降。这一结果不仅是自然的,

而且也说明,如果需要得到更高的计算精度,则所需要的时间和计算机硬件的条件也就越高。需要指出的是,在计算过程中我们发现,在某些情形下,由密度泛函理论方法(LANL2MB 和 LANL2DZ 等)得到的单点能量和实验数据存在明显差别,优化得到的分子结构也明显偏离实验测量得到的键长、键角等数据。例如,利用 HF 方法和密度泛函基组计算 Cl_2 得到的结果大约为 $-29.348\ 885\ 380\ 3\ a.u.$, 而利用其他基组得到的结果却为 $-909.164\ 454\ 1\ a.u.$ 。检查发现,密度泛函基组优化得到的结果有: $-V/T = 3.637$, 即势

能和动能之比并不在 -2 左右, 而这和维里定理是矛盾的。这说明密度泛函理论虽然是严格的, 但是在 Gaussian98 中有时并不可靠, 有必要对该理论得到的结果保持谨慎的怀疑。类似地, 横向比较时 (对于某些基组来说, 并没有极化或弥散函数可加, 这时相应的两项或多项结果就会相同。) 发现, 添加最佳极化函数或者添加最佳弥散函数总会降低系统的单点能量, 同时添加弥散函数和极化函数时能量最低。这一结果也是自然的: 由于 Gaussian98 软件始终应用 Gauss 函数来展开原子轨道, 添加弥散函数和极化函数意味着应用更多的 Gauss 函数; 或者说, 用 Gauss 函数上更多的参数来调节尝试波函数, 从而使近似波函数更逼近精确的理论波函数, 优化得到的系统总能量自然也就更低。另外, 当基组只添加一种函数时, 我们发现, 添加极化函数往往要比添加弥散函数的能量更低, 也即越精确。我们关注这一问题的原因在于: 由于计算机硬件条件的限制, 当计算精度到达一定程度时, 不得不在添加弥散函数和极化函数之间作出取舍。

4 分子结构优化和生成热的测试结果

下面讨论分子结构优化的计算结果。从表 3 可见, 计算得到的结构参数和实验数据基本相符。对 H_2 分子而言, 两者的相对误差略大于 1%。下面进一步讨论化学反应的生成热和吸收热。大量测试结果表明, 程序得到的生成热和吸收热与实验结果有明显差别。例如, $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 反应, 由 STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G 和 6-311G 等基组以及 HF 方法得到的每个 H_2O 分子的生成能分别为 0.072 61, 0.119 41, 0.127 3, 0.116 17, 0.127 7 和 0.126 9 a. u., 而实验结果为 0.108 9 a. u.。类似地, 应用 MP2/6-311G(d, p) 方法得到的 CH_4 生成热为 0.52 a. u. 左右, 而实验值为 0.339 a. u.。造成生成热的计算结果和实验数据之间显著差异的原因就在于利用 Gaussian98 软件得到反应生成热的方法本身: 生成热是通过化学反应式中左侧物质的单点能减去右侧部分而得到的, 这导致其中每项中的大部分相互抵消, 而剩下的部分具有相当的绝对误差。因此, 该程序并不适合计算化学反应中的生成热和吸收热。

表 3 应用 G2/cc-pVTZ 方法计算得到的理论几何结构和实验值*

	键 长/Å		键 角/(°)			
	理论值	实验值	理论值	实验值		
H_2	0.730 1	0.741 4				
ClO_2	1.461 6	1.47	116.8	117.38		
ClO_2^-	1.592	1.57	115.1	111.0		
SO_2	1.414 2	1.430 8	118.8	119.329		
SO_2^-	1.494 7	1.51	115.6	110±5		
NO_2	1.164 3	1.193	136.1	134.1		
NO_2^-	1.229	1.24	116.7	115.0		
NO	1.127 1	1.150 6				
HONO 反式	H—O	0.950 9	0.98	H—O—N	105.4	105.0
	O—N	1.346 5	1.46	O—N=O	111.4	118.0
	N=O	1.153 2	1.20			
HONO 顺式	H—O	0.959 5	0.98	H—O—N	107.6	103.0
	O—N	1.327 4	1.46	O—N=O	113.7	114.0
	N=O	1.161 2	1.20			
C_2H_2	$C\equiv C$	1.201 5	1.210 7	180	180	
	C—H	1.065 7	1.061 7			
HOCl	H—O	0.964	0.964	101.9	102.9	
	O—Cl	1.703	1.689			
NH_3	1.011 8	1.012	106.5	106.7		

* 实验值来自文献[11—14]。

5 结果和讨论

通过利用 Gaussian98 程序 HF, MP2 和 G2 方法和几乎所有基组对大量分子进行的几何优化和单点能计算两大任务尝试计算, 可以得出如下结论。

就基态计算而言, MP2 方法得到的单点能量往往不比 HF 方法得到的高, 这是与 MP2 理论相一致的。从大量分子的计算结果来看, MP2 方法比 HF 方法更精确的方法——绝对误差、积累误差降低为 HF 方法的一半, 甚至更小; 而 G2 方法则比 MP2 方法更好。就同一方法而言, 能量的绝对误差和体系的总能量绝对值之间具有正相关。对于总能量绝对值在几百 a. u. 的分子体系而言, MP2/6-311G(d, p) 计算得到的能量和实验数据之间的绝对误差通常在 10^{-1} a. u. 量级。这一计算精度对于估计分子能量等静态过程可能已经足够, 但是对于某些化学反应以及一些需要细致考虑的过程还略显不足。

对同一分子应用不同方法和基组计算得到的单

点能都集中在某一理论极限附近, 比该极限的能量略高。在其他条件相同的情况下, 由更多高斯函数的基组来构成原子轨道, 或者在基组中添加极化函数或弥散函数往往有利于降低能量和提高计算精度。相对地, 在提高精度方面, 添加最佳极化函数往往要比添加弥散函数有效。

由程序优化得到的分子结构和实验结果基本相符, 键长误差通常在 10^{-2} Å 的量级。对于一些结构不太复杂的分子, 理论和实验之间的相对误差甚至在 1% 以下, 这可满足多数实际应用的需要。

该程序并不适合计算多数化学反应中涉及的生成热或吸收热, 因为反应式中各项的单点能中大部分被相互抵消。

参 考 文 献:

- [1] Frisch A, Frisch M J. Gaussian's Use Reference. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1999, 13—172.
- [2] Simons J, Nichols J. Quantum Mechanics in Chemistry. New York: Oxford University Press, 1997, 411—423.
- [3] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学基本原理和从头计算法. 北京: 科学出版社, 1989, 775—802.
- [4] Dunning T H. J Chem Phys, 1989, **90**(2): 1 007.
- [5] Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J. Chem Phys Lett, 1988, **153**: 503.
- [6] Liao M Z. Quantum Chemical Ab Initio Method. Beijing: Tsinghua University Press, 1984, 14—33.
- [7] Hehre W J, Radom L, Schteyer P R, *et al.* Ab Initio Molec-

总之, Gaussian98 程序提供的计算方法能较好地确定不同分子的几何结构, 满足实验确定和实际应用的需要。但只适合于定性地预言多数与能量相关的分子化学和物理性质, 这一点严重制约了该程序在科研领域的应用范围和深度。提高程序的计算精度是关键。要做到这一点, 就应采取如下措施: 改善机器的硬件条件, 从而可以运用更多的基函数或更高级的方法; 获得程序的源代码, 并根据情况需要对其中的代码片段以及参数进行适当调整; 对给定的一个或一类分子给出更有效和专门的方法; 根据具体的研究任务运用更好的程序软件, 在这方面, 北京大学徐光宪领导的实验小组做了大量探索性工作并取得了有意义的结果。

- ular Orbital Theory. New York: Wiley, 1986, 38—40, 90.
- [8] Szabo A, Ostlund N S. Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Macmillan, 1982, 320, 350—354.
- [9] Moller C, Plesset M S. Phys Rev, 1934, **46**: 618.
- [10] Dykstra C E. Chem Phys Lett, 1977, **45**: 466.
- [11] Zhang D J, Li L W. Chem J Chin Univ, 1999, **20**(6): 945.
- [12] 张 钢, 孔治国, 李学奎等. 分子科学学报, 2004, **20**(4): 19.
- [13] Deeley C M. J Mol Spectrosc, 1987, **122**: 481.
- [14] David R L. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition. Boca Raton: CRC Press, 1992, Chap 9, 15—41.

On Quantum Chemical ab Initio Method and Precision Evaluation of the Calculation Results by Gaussian98 Program

ZHAO Zhen-min

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The structure geometry and single point energy of small molecule are calculated by HF, MP2 and G2 methods and all base sets (except cc-pVQZ) available in Gaussian98 program software package. All these results are compared with the experimental data. It indicates that the molecule geometries optimized by G2 method in Gaussian98 are always in good accordance with experimental results, but the single point energy calculated by MP2 or G2 method differs some much from the experimental data. It is unsuitable to calculate the heat of formation through the single point energy of reactant calculated by methods and base sets provided by Gaussian98.

Key words: ab initio method; Gaussian98; single point energy; geometry optimization