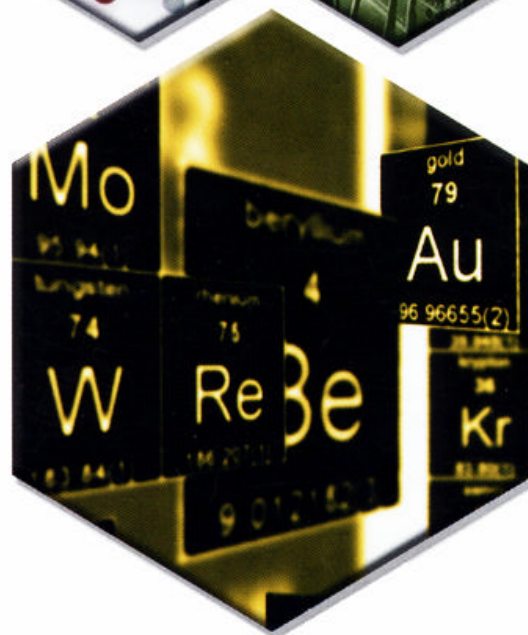
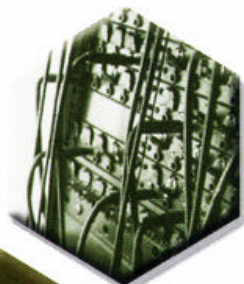
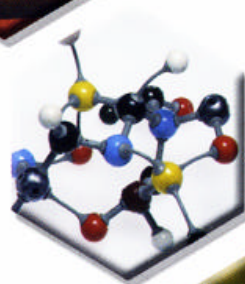
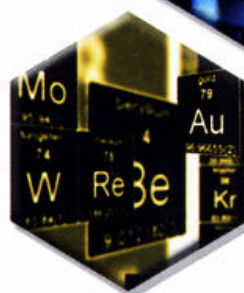


# *Gaussian 03*

## 中文用户参考手册





# *Gaussian 03* 用户参考手册

---

*Gaussian 03 User's Reference*

Æleen Frisch  
Michael J. Frisch  
Gary W. Trucks

Zork 译  
([spectroscopy@263.net](mailto:spectroscopy@263.net))

2004 年 2 月



# 目录

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| 第 1 章 绪论.....               | - 7 -  |
| 官方 Gaussian 03 文献的引用 .....  | - 7 -  |
| 推荐的附加引用.....                | - 8 -  |
| Gaussian 03 的功能.....        | - 8 -  |
| 基本算法.....                   | - 9 -  |
| 能量.....                     | - 9 -  |
| 梯度和几何优化.....                | - 10 - |
| 频率和二阶导数.....                | - 10 - |
| 分子性质.....                   | - 11 - |
| 溶解模型.....                   | - 11 - |
| 手册概要.....                   | - 11 - |
| Gaussian 03 文档集 .....       | - 12 - |
| 第 2 章 运行 Gaussian.....      | - 13 - |
| 指定 scratch 文件的操作和位置 .....   | - 13 - |
| 跨磁盘分割 scratch 文件.....       | - 14 - |
| 保存和删除 scratch 文件.....       | - 14 - |
| 初始化文件.....                  | - 14 - |
| 控制内存使用.....                 | - 15 - |
| 在 UNIX 系统中运行 Gaussian ..... | - 15 - |
| 脚本与 Gaussian.....           | - 16 - |
| 用 NQS 批处理.....              | - 17 - |
| Gaussian 03 的链接 .....       | - 17 - |
| 第 3 章 Gaussian 03 的输入 ..... | - 20 - |
| Gaussian 03 输入概述.....       | - 20 - |
| Gaussian 03 输入部分分类 .....    | - 21 - |
| 输入语法.....                   | - 22 - |
| Gaussian 03 任务类型 .....      | - 23 - |
| 模型化学.....                   | - 24 - |
| 基组.....                     | - 25 - |
| 添加极化和弥散函数.....              | - 27 - |
| 附加的基组有关关键字.....             | - 28 - |
| 纯基函数与笛卡尔基函数相比较产生的问题.....    | - 28 - |
| 密度拟合基组.....                 | - 29 - |
| 任务的标题部分.....                | - 29 - |
| 分子说明概述.....                 | - 29 - |
| 指定周期体系.....                 | - 31 - |
| 指定同位素以及其它核参数.....           | - 32 - |
| 分子力学的原子类型.....              | - 32 - |
| 指定空原子.....                  | - 33 - |
| 多步任务.....                   | - 33 - |
| Gaussian 03 关键字 .....       | - 33 - |
| # .....                     | - 34 - |

|                                                     |         |
|-----------------------------------------------------|---------|
| ADMP .....                                          | - 34 -  |
| AM1 .....                                           | - 37 -  |
| Amber.....                                          | - 37 -  |
| Archive .....                                       | - 37 -  |
| B3LYP .....                                         | - 38 -  |
| BD .....                                            | - 38 -  |
| BOMD.....                                           | - 39 -  |
| CASSCF .....                                        | - 43 -  |
| CBS-4M , CBS-Lq , CBS-Q , CBS-QB3 和 CBS-APNO.....   | - 49 -  |
| CBSExtrapolate .....                                | - 51 -  |
| CCD 和 CCSD.....                                     | - 52 -  |
| Charge .....                                        | - 52 -  |
| ChkBasis.....                                       | - 53 -  |
| CID 和 CISD .....                                    | - 54 -  |
| CIS 和 CIS(D).....                                   | - 55 -  |
| CNDO.....                                           | - 57 -  |
| Complex.....                                        | - 57 -  |
| Constants.....                                      | - 58 -  |
| Counterpoise.....                                   | - 59 -  |
| CPHF .....                                          | - 60 -  |
| Density .....                                       | - 61 -  |
| DensityFit.....                                     | - 62 -  |
| 密度泛函(DFT)方法 .....                                   | - 62 -  |
| Dreiding.....                                       | - 66 -  |
| ExtendedHuckel.....                                 | - 66 -  |
| External .....                                      | - 67 -  |
| ExtraBasis 和 ExtraDensityBasis .....                | - 67 -  |
| Field.....                                          | - 68 -  |
| FMM .....                                           | - 70 -  |
| Force .....                                         | - 71 -  |
| Freq .....                                          | - 72 -  |
| 冻结核选项.....                                          | - 78 -  |
| G1 , G2 , G2MP2 , G3 , G3MP2 , G3B3 和 G3MP2B3 ..... | - 79 -  |
| Gen 和 GenECP .....                                  | - 81 -  |
| Geom.....                                           | - 85 -  |
| GFInput .....                                       | - 89 -  |
| GFPrint.....                                        | - 89 -  |
| Guess .....                                         | - 89 -  |
| GVB .....                                           | - 94 -  |
| HF .....                                            | - 96 -  |
| Huckel .....                                        | - 96 -  |
| INDO.....                                           | - 97 -  |
| Integral .....                                      | - 97 -  |
| IOP .....                                           | - 100 - |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| IRC.....                        | - 101 - |
| IRCMaX .....                    | - 103 - |
| LSDA .....                      | - 105 - |
| MaxDisk .....                   | - 105 - |
| MINDO3 .....                    | - 106 - |
| 分子力学方法.....                     | - 106 - |
| MNDO .....                      | - 113 - |
| MP2 , MP3 , MP4 , 和 MP5 方法..... | - 114 - |
| Name .....                      | - 115 - |
| NMR .....                       | - 115 - |
| ONIOM .....                     | - 117 - |
| Opt .....                       | - 121 - |
| Output.....                     | - 137 - |
| OVGF .....                      | - 138 - |
| PBC .....                       | - 139 - |
| PM3 和 PM3MM.....                | - 139 - |
| Polar .....                     | - 139 - |
| Population.....                 | - 141 - |
| Pressure.....                   | - 143 - |
| Prop .....                      | - 143 - |
| Pseudo .....                    | - 145 - |
| Punch .....                     | - 147 - |
| QCISD .....                     | - 148 - |
| ReArchive .....                 | - 148 - |
| SAC-CI .....                    | - 149 - |
| Scale.....                      | - 153 - |
| Scan .....                      | - 153 - |
| SCF.....                        | - 154 - |
| SCRF .....                      | - 157 - |
| SP .....                        | - 163 - |
| Sparse .....                    | - 164 - |
| Stable .....                    | - 164 - |
| Symmetry.....                   | - 165 - |
| TD .....                        | - 166 - |
| Temperature .....               | - 167 - |
| Test .....                      | - 167 - |
| TestMO .....                    | - 168 - |
| TrackIO.....                    | - 168 - |
| Transformation .....            | - 168 - |
| UFF.....                        | - 169 - |
| Units.....                      | - 169 - |
| Volume .....                    | - 169 - |
| W1U 和 W1BD .....                | - 170 - |
| ZINDO .....                     | - 171 - |

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| Link 0 命令总结 .....            | - 171 - |
| 定义非标准的计算执行路径 .....           | - 172 - |
| 第 4 章 效率的考虑 .....            | - 177 - |
| 估计计算的内存需求 .....              | - 177 - |
| 并行计算的内存需求 .....              | - 178 - |
| 积分的存储, 转换和验算 .....           | - 178 - |
| SCF 能量和梯度 .....              | - 179 - |
| 积分的存储 .....                  | - 179 - |
| 直接 SCF 方法 .....              | - 179 - |
| 单点直接 SCF 收敛 .....            | - 180 - |
| 收敛的问题 .....                  | - 180 - |
| SCF 频率 .....                 | - 181 - |
| MP2 能量 .....                 | - 181 - |
| MP2 梯度 .....                 | - 182 - |
| MP2 频率 .....                 | - 183 - |
| 更高级的相关方法 .....               | - 183 - |
| 激发态的能量和梯度 .....              | - 183 - |
| 积分的存储 .....                  | - 184 - |
| 重新开始任务和波函的再使用 .....          | - 184 - |
| CIS 激发态密度 .....              | - 184 - |
| 开壳层激发态的缺陷 .....              | - 185 - |
| 稳定性计算 .....                  | - 185 - |
| CASSCF 的效率 .....             | - 185 - |
| CASSCF 频率 .....              | - 185 - |
| 第 5 章 实用程序 .....             | - 186 - |
| GAUSS_MEMDEF 环境变量 .....      | - 186 - |
| c8603 .....                  | - 186 - |
| chkchk .....                 | - 187 - |
| cubegen .....                | - 187 - |
| cubman .....                 | - 188 - |
| formchk .....                | - 190 - |
| freqchk .....                | - 191 - |
| freqmem .....                | - 192 - |
| gauopt .....                 | - 193 - |
| ghelp .....                  | - 194 - |
| mm .....                     | - 195 - |
| newzmat .....                | - 195 - |
| testrt .....                 | - 199 - |
| unfchk .....                 | - 200 - |
| 第 6 章 安装与配置 Gaussian .....   | - 201 - |
| 系统需求 .....                   | - 201 - |
| 设置 Gaussian 运行环境 .....       | - 201 - |
| scratch 文件的考虑事项 .....        | - 201 - |
| 站内定制: Default.Route 文件 ..... | - 202 - |

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| 默认路径.....                             | - 202 - |
| Default.Route 的限制 .....               | - 202 - |
| 默认内存.....                             | - 202 - |
| 处理器数量.....                            | - 203 - |
| 站点名称.....                             | - 203 - |
| 典型的默认设置.....                          | - 203 - |
| 用户默认文件.....                           | - 203 - |
| 运行 Gaussian 测试任务 .....                | - 204 - |
| 运行测试文件前，重命名已存在的 Default.Route 文件..... | - 204 - |
| 例子.....                               | - 204 - |
| 附录 .....                              | - 206 - |
| A. G03 和 G98 之间变化的总结.....             | - 206 - |
| 新方法和新功能.....                          | - 206 - |
| 效率的改进.....                            | - 207 - |
| Gaussian 03 和 Gaussian 98 功能的差别 ..... | - 207 - |
| 在 Gaussian 98 最后一个版本中引入的修改 .....      | - 207 - |
| 对工具程序的增强.....                         | - 207 - |
| B. 程序的限制.....                         | - 208 - |
| Z-矩阵的限制.....                          | - 208 - |
| 基组的限制.....                            | - 208 - |
| 积分程序的限制.....                          | - 208 - |
| SCF 和后 SCF-计算的限制 .....                | - 208 - |
| NBO 的大小 .....                         | - 209 - |
| C. 构建 Z-矩阵.....                       | - 210 - |
| 使用内坐标.....                            | - 210 - |
| 混合内坐标和笛卡尔坐标.....                      | - 211 - |
| 另一种 Z-矩阵格式.....                       | - 212 - |
| 使用虚原子.....                            | - 212 - |
| 几何结构构造模块.....                         | - 214 - |
| D. 补充的关键字.....                        | - 215 - |
| 废弃的关键字.....                           | - 215 - |
| 废弃的工具.....                            | - 216 - |
| 不赞成使用的功能.....                         | - 216 - |
| Cube 的说明 .....                        | - 218 - |
| Message 的说明 .....                     | - 221 - |
| 程序开发有关的关键字.....                       | - 223 - |
| 参考文献.....                             | - 224 - |



# 第1章 绪论

这本手册讲述 Gaussian 03。Gaussian 03 是由许多程序相连通的体系，用于执行各种半经验和从头分子轨道（MO）计算。这本手册是程序全部功能的完整参考书。

Gaussian 03 可用来预测气相和液相条件下，分子和化学反应的许多性质，包括：

- 分子的能量和结构
- 过渡态的能量和结构
- 振动频率
- 红外和拉曼光谱（包括预共振拉曼）
- 热化学性质
- 成键和化学反应能量
- 化学反应路径
- 分子轨道
- 原子电荷
- 电多极矩
- NMR 屏蔽和磁化系数
- 自旋-自旋耦合常数
- 振动圆二色性强度
- 电子圆二色性强度
- g 张量和超精细光谱的其它张量
- 旋光性
- 振动-转动耦合
- 非谐性的振动分析和振动-转动耦合
- 电子亲和能和电离势
- 极化和超极化率（静态的和含频的）
- 各向异性超精细耦合常数
- 静电势和电子密度

计算可以对体系的基态或激发态执行。可以预测周期体系的能量，结构和分子轨道。因此，Gaussian 03 可以作为功能强大的工具，用于研究许多化学领域的课题，例如取代基的影响，化学反应机理，势能曲面和激发能等等。

本章余下的部分介绍 Gaussian 03 的文献引用，详细讨论更多的技术细节特征，介绍手册和其它 Gaussian 文档集的内容。

## 官方 Gaussian 03 文献的引用

Gaussian 03是由从前出版的Gaussian 70, Gaussian 76, Gaussian 80, Gaussian 82, Gaussian 86, Gaussian 88, Gaussian 90, Gaussian 92, Gaussian 92/DFT, Gaussian 94和Gaussian 98体系[1-11]进一步发展来的。本项工作在当前需要的引用是：

Gaussian 03 , Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone,

B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

注意：需要用实际的修订版程序标识号代替“Revision A.1”。

对Gaussian 03中首次出现的改进做出工作的有：M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, A. D. Daniels, O. Farkas, A. D. Rabuck, K. Raghavachari 和 J. V. Ortiz。

在发布Gaussian 03之后的很短时期内，将会很快出版讲述它科学功能的文章。以后将会引用这个文献（当前的状态参见[www.gaussian.com/citation.htm](http://www.gaussian.com/citation.htm)）。

## 推荐的附加引用

在报告Gaussian计算结果时，通常除了给出程序本身的引用之外，我们还推荐引用描述计算所用理论方法的原始参考文献。这些参考文献在本手册有关关键字的详细论述中给出。唯一的特例是那些建立时间比较长的方法，例如Hartree-Fock理论，已经发展到约定俗成的程度，在这一点上，它基本是自引用的。

在某些情况下，Gaussian的输出中会显示该计算类型的有关参考资料。

Gaussian还包含链接为607的程序NB0。若使用该程序，则应另外引用如下：

NB0 Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.

还应引用NB0的原始参考文献[12-19]。

## Gaussian 03 的功能

Gaussian 03 程序设计时考虑到使用者的需要。所有的标准输入采用自由格式和助记代

号，程序自动提供输入数据的合理默认选项，计算结果的输出中含有许多解释性的说明。程序另外提供许多选项指令让有经验的用户更改默认的选项，并提供用户个人程序连接到 Gaussian 的接口。作者希望他们的努力可以让用户把精力集中于把方法应用到化学问题上和开发新方法上，而不是放在执行计算的技巧上。

Gaussian 03 系统的技术性能在下面列出。

## 基本算法

- 可对任何一般收缩的 gaussian 函数计算单电子和双电子积分。这些基函数可以是笛卡尔高斯函数或纯角动量函数，并且有多种基组存储于程序中，可以通过名称调用。积分可储存在内存和外接存储器上，或在用到时重新计算[20-28]。对于确定类型的计算，计算的花费可以使用快速多极方法(FMM)和稀疏矩阵技术实现线性化[29-34]。
- 将原子轨道(AO)积分转换成分子轨道基的计算，可用的方法有“in-core”(将 AO 积分全部存在内存里)，“直接”(不需储存积分)，“半直接”(用磁盘储存部分积分)，或“传统”方法(把所有 AO 积分储存在磁盘上)。
- 使用密度拟合，加速纯 DFT 计算的库仑部分[35, 36]。
- 数值求积分，计算 DFT 的 XC 能量及其微分。

## 能量

- 使用 AMBER[37]，DREIDING[38]和 UFF[39, 40]力场的分子力学计算。
- 使用 CNDO[41]，INDO[42]，MINDO/3[43, 44]，MND0[43, 45-52]，AM1[43, 48, 49, 53, 54]，和 PM3[55, 56]模型哈密顿量的半经验计算。
- 使用闭壳层(RHF)[57]，自旋非限制开壳层(UHF)[58]，自旋限制开壳层(ROHF)[59] Hartree-Fock 波函的自洽场(SCF)计算。
- 使用二级，三级[61]，四级[62, 63]和五级[64]Møller-Plesset 微扰理论[60]计算相关能。MP2 计算可用直接[21, 65]和半直接方法[23]，有效地使用可用的内存和磁盘空间。
- 用组态相互作用(CI)计算相关能，即可使用全部双激发(CID)，也可使用全部单激发和双激发(CISD)[66]。
- 双取代的耦合簇理论(CCD)[67]，单双取代耦合簇理论(CCSD)[68-71]，单双取代的二次组态相互作用(QCISD)[72]，和 Brueckner 轨道双取代耦合簇理论(BD)[73, 74]。还可以计算非迭代的三取代(QCISD 和 BD 还有四取代)的贡献。
- 密度泛函理论(DFT)[75-79]，一般还包括用户可以自行组合的 Hartree-Fock 和 DFT 的混合方法。可用的泛函完整列表见第三章。
- 自动的高精度能量方法：G1 理论[80, 81]，G2 理论[82]，G2(MP2)理论[83]，G3 理论[84]，G3(MP2)[85]，以及其它的变体[86]；完全基组(CBS)方法[87-91]：CBS-4[91, 92]，CSB-q[91]，CBS-Q[91]，CBS-Q//B3[92, 93]，和 CBS-QCI/APNO[90]，以及一般的 CBS 外推方法；Martin 的 W1 方法(加上了微小的修改)[94-96]。
- 一般的 MCSCF，包括完全活性空间 SCF(CASSCF)[97-100]，并可选择包含 MP2 相关能计算[101]。算法的改善[102]使得 Gaussian 03 可处理 14 个以内的活性轨道。还支持 RASSCF 变体[103, 104]。
- 广义价键-完全电子对(GVB-PP) SCF 方法[105]。

- 对 Hartree-Fock 和 DFT 方法计算在取消限制后，测试 SCF 波函的稳定性[106, 107]。
- 使用单激发组态相互作用(CI-Singles)方法 [108]，HF 和 DFT 的含时方法[109-111]，ZINDO 半经验方法[112-120]，以及 Nakatsuji 等人的对称性匹配簇/组态相互作用(SAC-CI)方法[121-135]，计算激发态能量。

## 梯度和几何优化

- 解析计算RHF [136]，UHF，ROHF，GVB-PP，CASSCF [137, 138]，MP2 [22, 23, 139, 140]，MP3，MP4(SDQ) [141, 142]，CID [143]，CISD，CCD，CCSD，QCISD，密度泛函和激发态CIS能量[108]的核坐标梯度。以上的后-SCF方法可以利用冻结核近似。
- 使用内坐标，笛卡尔坐标或混合坐标，自动几何优化到能量最小或鞍点结构[136, 144-148]。不论输入使用何种坐标系统，执行优化计算默认使用冗余内坐标[149]。
- 使用同步过渡引导的准Newton方法[150]，自动进行过渡态搜索。
- 使用内反应坐标(IRC) [151, 152]计算反应路径。
- 对能量和几何优化进行二或三层的ONIOM [153-163]计算。
- 同时优化过渡态和反应路径[164]。
- 使用态平均CASSCF进行圆锥截点的优化[165-167]。
- 沿着指定的反应路径，定位过渡结构能量最大点的IRCM<sub>ax</sub>计算[168-176]。
- 经典的动力学轨迹计算，其中的经典运动方程集了解析二阶导数[177-180]，可以使用：
  - Born-Oppenheimer分子动力学(BOMD) [177-182]（参见[183]的评论）[184-188]。它可以使用任何可以计算解析梯度的方法，也可以利用Hessian的信息。
  - 通过原子为中心的密度矩阵传播分子动力学模型[188-190]，传播电子自由度。这一方法与有关的Car-Parrinello方法[191]既有相似，又有不同。详见ADMP关键字的说明。这可以用AM1，HF，和DFT方法完成。

## 频率和二阶导数

- 对RHF，UHF，DFT，RMP2，UMP2，和CASSCF方法[25, 139, 192-199]，和用CIS方法计算的激发态等，解析计算力常数（对核坐标的二阶导数），极化率，超极化率，和偶极矩的解析导数。
- 通过对MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，和QCISD方法[143, 200-202]的能量、梯度的数值微分，计算力常数，极化率和偶极矩导数。
- 使用任意同位素，温度，和压强做谐振分析和热化学分析。
- 对内坐标分析简正模式。
- 确定振动跃迁的红外和拉曼强度[193, 194, 196, 200, 203]。也可以确定预共振拉曼强度。
- 谐性振-转耦合[204-207]。
- 非谐性振动和振-转耦合[204, 206-214]。非谐性振动可用于能计算解析二阶导数的方法。

## 分子性质

- 使用 SCF, DFT, MP2, CI, CCD, QCISD 方法求解各种单电子性质, 如 Mulliken 布居分析[215], 多极矩, 自然布居分析, 静电势, 以及用 Merz-Kollman-Singh [216, 217] 方法, CHelp[218]方法, 或 CHelpG 方法[219]计算静电势导出电荷。
- 用 Hartree-Fock 和 DFT 方法计算静态的或含频的极化率和超计划率[220-225]。
- 用 SCF, DFT 和 MP2 方法[226-235], 计算 NMR 屏蔽张量和分子的磁化系数。现在可以用 GIAO 方法[236, 237]计算磁化系数。还可以在 Hartree-Fock 和 DFT 级别计算自旋-自旋耦合常数[238-241]。
- 振动圆二色性(VCD)强度[242]。
- 用传播子方法计算电子亲和能和电离势[243-249]。
- CASSCF 计算中可计算两自旋状态间的近似自旋-轨道耦合[250-254]。
- 电子圆二色性[255-259] (参见[260]的评论)。
- 用 GIAO 计算旋光性和旋光色散[261-271]。
- 超精细谱: g 张量, 核的电四极常数, 转动常数, 四阶离心畸变项, 电子自旋转动项, 核自旋转动项, 偶极超精细项, 以及 Fermi 接触项[272-279]。输入可以用广泛使用的 H. M. Pickett 的程序[280]产生。

## 溶解模型

所有这些模型均使用自洽反应场(SCRF)方法模拟溶液中的体系。

- Onsager 模型(偶极和球反应场)[281-284], 包括在 HF 和 DFT 级别的解析一阶和二阶导数, 在 MP2, MP3, MP4(SDQ), CI, CCD 和 QCISD 级别的单点能计算。
- 对于解析 HF, DFT, MP2, MP3, MP4(SDQ), QCISD, CCD, CCSD, CID 和 CISD 的能量, 以及 HF 和 DFT 的梯度和频率, Tomasi 等人[285-303]的极化连续(重叠球)模型(PCM)。
  - 对激发态计算溶剂影响[298-300]。
  - 计算溶剂出现时的很多特性[304-306]。
- 在 HF 和 DFT 级别, 能量的 IPCM(静态等密度曲面)模型[307]。
- 在 HF 和 DFT 级别上的 SCI-PCM(自洽等密度曲面)模型[307], 用解析方法计算能量和梯度, 数值方法计算振动频率。

## 手册概要

手册包含六章和五个附录, 除此绪论之外, 还有:

- 第二章, 运行Gaussian。讲述如何在各种操作系统中运行程序。
- 第三章, Gaussian 03的输入。讲述Gaussian输入文件的一般结构, 并对所有支持的关键字和选项提供了参考文献。注意: 为了保持清晰和版面的原因, 本章示例的输出文件大都经过编辑。
- 第四章, 效率的考虑。提供Gaussian最佳运行的指导。它考虑了使用算法的性能和限制, 并讨论了各种选择的内在折衷方案。
- 第五章, 实用程序。讲述Gaussian提供的工具集的说明, 包括最佳使用的建议。
- 第六章, 安装与配置。适用于系统管理员, 讲述了Gaussian程序的安装, 以及操作

的站内配置。

- 附录A, Gaussian 03和Gaussian 98之间的不同。说明Gaussian 03与以前版本在功能上的增加和变化。
- 附录B, 程序的限制。说明Gaussian 03的几处严格限制。
- 附录C, 构建Z-矩阵。讲述如何建立描述分子体系的Z-矩阵。
- 附录D, 补充的关键字。列出了废弃的、相应的功能不推荐使用的、或者仅用于程序开发环境的关键字和选项。

## Gaussian 03 文档集

Gaussian 03 程序的参考文档集有:

- *Gaussian 03 User's Reference*, 讲解 Gaussian 03 设置输入和运行程序的机理, 详细说明可用的关键字和选项。它还包括程序在安装, 配置, 和执行上的考虑。
- *Gaussian 03 IOPs Reference*, 讲解 Gaussian 03 所有占位段的定义的选项和可用的设置。这些内容的最新版位于我们的主页: <http://www.gaussian.com/iops.htm>。
- *Gaussian 03 Programmer's Reference*, 提供给想对 Gaussian 03 作修改的程序员, 以便接到自己的程序中。它讲解执行的细节, Gaussian 03 系统例程, 所有进程, 占位段以及内部选项, 并提供程序员关心的其它操作系统的特定信息。

用户如果需要运行 Gaussian 详细的基础指导, 如设置任务和解释 Gaussian 输出, 应当参考这本书: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [308]。

此外, 每一期的 Gaussian NEWS 提供了对 Gaussian 03 程序的增加, 更新, 澄清说明, 以及很多详细的技术性讨论。这些内容位于我们主页的 Technical Information 栏:  
[www.gaussian.com/techinfo.htm](http://www.gaussian.com/techinfo.htm)。

## 第2章 运行 Gaussian

这一章讲述用于在UNIX计算机系统上运行Gaussian所需要的操作系统命令。对于其它操作系统的等效信息，见随程序一起的说明书。G98W运行简单，这里不再叙述。这一章假定程序已经像在第6章所讲的那样安装完毕。本章最后一部分列出了构成Gaussian 03程序的链接。

运行Gaussian包含以下步骤：

- 创建描述Gaussian计算的输入文件。
- 指定各scratch文件的位置。
- 指定资源需求
- 以交互或批处理模式开始执行程序。

在这一章，我们假定已经创建了基本的Gaussian输入文件，我们的讨论将分析列表中的剩余三项。

### 指定 scratch 文件的操作和位置

Gaussian在计算过程中使用数个scratch文件。它们包括：

- Checkpoint文件： *name.chk*
- 读写文件： *name.rwf*
- 双电子积分文件： *name.int*
- 双电子积分的导数文件： *name.d2e*

默认情况下，这些文件由Gaussian处理进程的ID命名，并存储于由 (UNIX) 环境变量 **GAUSS\_SCRDIR** 定义的scratch目录中。还可以在这个目录中察看 *name.inp* 形式的文件。这些是程序使用的内部输入文件。如果没有设置环境变量，则路径默认为Gaussian计算的当前工作目录。

这些文件在计算成功结束后默认删除。但是，你可能会希望保存checkpoint文件，用于以后其它的Gaussian计算任务，用于可视化程序，或者重新开始一个失败的计算，等等。这可以通过在Gaussian输入文件中使用 **%Chk** 命令，对checkpoint文件直接命名和/或为其提供路径来实现。例如：

```
%Chk=water
```

这一位于输入文件开始的命令（位于计算执行路径之前，详见第3章），给出checkpoint文件的名称 **water.chk**，覆盖通常产生的名称，使这个文件在任务结束后被保存。这样，这个文件就保留在当前目录中。但是，下面的命令将指定其它的目录位置和文件名：

```
%Chk=/chem/scratch2/water
```

如果scratch文件目录的磁盘空间有限，但是系统有其它的磁盘空间可用，可以把scratch文件分割后存储到几个磁盘位置中。下面的命令可以定义其它scratch文件的名称和位置：

```
%RWF=path          读写文件
%Int=path          积分文件
```

%D2E=path

积分导数文件

一般情况下，读写文件是最大的，所以经常为它指定其它位置。

## 跨磁盘分割 scratch 文件

对于在两个或更多磁盘（或文件系统中）上分割读写文件，积分文件，和/或积分导数文件，提供了可选的语法。下面是%RWF命令的语法：

%RWF=loc1, size1, loc2, size2, ...

其中的每个loc是目录位置或文件路径名，每一个size是该目录中文件片段的最大尺寸。Gaussian将对任何定义目录的loc自动产生唯一的文件名。在UNIX系统中，目录说明（不包含文件名）必须在末尾包含斜线“/”。

默认的尺寸以字节为单位；数值后可以接KB，MB或GB（中间不插入空格）分别表示KB，MB或GB，或接KW，MW或GW，分别表示千位，兆位或吉位。注意1 MB=1024<sup>2</sup>位=1,048,576位（而不是1,000,000位）。

值-1接任何尺寸参数表示使用所有可用的空间，0值表示使用当前磁盘片段的空间。-1仅对最后指定的文件是有用的，在这种情况下是默认的。

例如，下面的指令把读写文件分割到三个磁盘中：

%RWF=/Dalton/s0/, 60MW, /scratch/, 800MB, /temp/s0/my\_job, -1

文件片段的最大尺寸分别是480 MB，800 MB，和无限限制。Gaussian将对前两个片段产生文件名，第三个的名称给定为my\_job。注意目录说明的末尾包含斜线。

由于目前UNIX设备的限制，使用-1需要当心，因为它可能把一个文件片段延伸，超过系统所有剩余的磁盘空间；它的另一个作用是防止使用保存在列表中的任何附加的文件片段。

## 保存和删除 scratch 文件

未命名的scratch文件在Gaussian计算结束后默认被删除，命名的则被保存。%NoSave命令可以用来改变这一默认约定。当在输入文件中包含这一指令时，指令出现在输入文件%NoSave以前的已命名scratch文件（以及所有未命名的scratch文件）将在计算后被删除。但是如果命名文件的%指令出现在%NoSave指令之后，文件将被保存。例如，下面的命令定义checkpoint文件名，以及读写文件的替代名称和目录位置，导致在Gaussian任务结束后只保存checkpoint文件：

%RWF=/chem/scratch2/water

到这里为止的文件都被删除

%NoSave

%Chk=water

到这里为止的文件都被保存

## 初始化文件

Gaussian系统包含初始化文件，设置用于运行程序的用户环境。这些文件是：

\$g03root/g03/bsd/g03.login

C shell

\$g03root/g03/bsd/g03.profile

Bourne shell

注意g03root环境变量必须由用户设置。因此对于Gaussian用户，习惯在.login

或.profile文件中包含下面的命令:

```
.login文件:  
setenv g03root 路径  
source $g03root/g03/bsd/g03.login  
  
.profile文件:  
G03root=路径  
export g03root  
. $g03root/g03/bsd/g03.profile
```

正确设置后, 使用**g03**命令运行Gaussian 03 (见下)。

## 控制内存使用

**%Mem**命令控制Gaussian使用的动态内存总量。默认使用6 MW。这可以通过n个双精度字节改变, 定义:

```
%Mem=n
```

例如, 下面的命令设置使用64 MB内存:

```
%Mem=8000000
```

**%Mem**的值也可接KB, KW, MB, MW, GB或GW (中间不要插入空格) 表示其它单位。例如, 下面的命令同样设置使用64 MB动态内存:

```
%Mem=64MB
```

对于非常大的直接SCF计算, 需要分配的内存更大——至少 $3N^3$ 位, 其中的N是基函数数量。如果可能的话, 频率和包含f函数的后-SCF计算需要6 MW内存。对于大多数系统, 中等尺寸 (即, 小于500个基函数的直接SCF) 的计算使用6 MW以上的内存并不能改善运行。

**警告: 如果使用多于实际物理内存的内存总量, 会使运行效率极差。**

如果Gaussian用在很少物理内存的计算机上, 使得默认的48 MB内存不可用, 那么在安装时应当对默认算法和默认的内存分配进行设置。关于提高Gaussian效率的更多细节参见第4章。

## 在 UNIX 系统中运行 Gaussian

一旦准备好所有的输入和设备说明, 就可以准备运行程序了。Gaussian 03可以使用两种命令形式之一进行交互运行:

```
G03 job-name 或  
g98 <input-file> <output-file>
```

在第一种形式中, 程序从**job-name.com**读取输入, 并把输出写到**job-name.log**中。当没有指定**job-name**时, 程序从标准的键盘输入读取, 并写到标准输出中, 这可以使用通常的UNIX形式重新定位或用管道传递。和任何shell命令方式相同, 使用**&**可以强制两种形式命令中的任何一种在后台运行。

## 脚本与 Gaussian

运行Gaussian 03的脚本可以用几种方法创建（这些例子中我们使用C shell）。首先，像上面的**g03**命令可以包含在shell脚本中。第二，用<<结构，把Gaussian实际的输入包含在脚本中：

```
#!/bin/csh
G03 <<END >water.log
%Chk=water
#RHF/6-31G(d)

water energy

0 1
0
H 1 1.0
H 1 1.0 2 120.0

END
echo "Job done."
```

在接<<符号的字符串前，所有的行都看作是**g03**的输入命令。

最后，可以建立循环，依次运行几个Gaussian任务。例如，下面的脚本运行所有命令行参数指定的Gaussian输入文件，并把活动的日志文件保存到**Status**文件中：

```
#!/bin/csh
echo "Current Job Status:" > Status
echo "Starting file $file at 'date' " >> Status
g98 < $file > $file:r.log
echo "$file Done with status $status" >> Status
end
echo "All Done." >> Status
```

下面更复杂的脚本可以从作为脚本命令行参数文件的部分输入中，创建即时的Gaussian输入文件。使用的文件缺少完整的计算执行路径；它们的计算执行路径简单地由#符号，或由包含用于分子体系的特殊关键字，但没有方法、基组或计算类型的#行构成。

脚本对每一个部分输入文件，创建一个两步的任务——Hartree-Fock优化之后是MP2单点能计算——都由脚本中的文字命令和脚本执行时指定的每个文件的内容构成。它通过使用Gaussian 03的@包含文件机制，来包含后者：

```
#!/bin/csh
echo "Current Job Status:" > Status
foreach file ($argv)
echo "Starting file $file at 'date' " >> Status
g03 << END> $file:r.log
%Chk=$file:r
# HF/6-31G(d) F0pt
@$file/N

--Link1--
```

```
%Chk=$file:r
%NoSave
# MP2/6-31G(d,p) SP Guess=Read Geom=AllCheck
END
echo "$file Done with status $status" >> Status
end # end of foreach
echo "All Done." >> Status
```

## 用 NQS 批处理

Gaussian可以使用UNIX系统支持的NQS批处理工具。初始化文件中定义的**subg03**命令可以把输入任务提交到批处理序列中。它的语法是：

**Subg03** 序列名 任务名 [-sdir dir1] [-exedir dir2] [-p n]

两个必需的参数是序列名和文件名。输入来自`job-name.com`，输出为`job-name.log`，与交互运行一样。NQS日志文件发送到`job-name.batch-log`。可选的参数**-sdir**和**-exedir**分别用于代替默认的scratch和执行目录。其它参数来自NQS选项。特别是**-p n**可用于设置序列中优先为n。它在启动时优先计算（1是最低的），并不影响运行时间的优先权。

从交互方式提交NQS任务，需要创建类似于下面的文件（文件名为`name.job`）：

```
# QSUB -r name -o name.out -eo
# QSUB -lt 2000 -lT 2100
# QSUB -lm 7mw -lM 7mw
g98 <name.com
```

其中的`name`应当用实际计算使用的名称代替。第一行命名运行的任务，输出文件名，以及在输出文件中包含出错信息。不同的时间参数允许加入用于清除的任务控制（例如，如果事件超过运行时间限制，就保存checkpoint文件）。内存参数用于最初执行任务的时间安排，以及由程序确定动态内存的使用。

这个任务接下来使用以下的命令提交：

```
$ qsub name.job
```

输出的文件将放在当前的工作目录。

## Gaussian 03 的链接

下面的表列出了 Gaussian 03 的构成程序——也就是所说的链接（link）——及其主要功能：

| 链接   | 功能                                 |
|------|------------------------------------|
| L0   | 初始化程序，控制占位                         |
| L1   | 处理计算执行路径，创建执行链接的列表，并初始化 scratch 文件 |
| L101 | 读取标题和分子说明部分                        |
| L102 | FP 优化                              |
| L103 | Berny 优化到最小值和 TS，STQN 过渡态寻找        |
| L105 | MS 优化                              |
| L106 | 力常数或偶极矩的数值微分，用以获得极化率或超极化率          |

|      |                                                  |
|------|--------------------------------------------------|
| L107 | 线性同步过渡 (LST) 的过渡态寻找                              |
| L108 | 势能曲面扫描                                           |
| L109 | Newton-Raphson 优化                                |
| L110 | 能量的二阶数值微分产生频率                                    |
| L111 | 能量的二阶数值微分, 用以计算极化率和超极化率                          |
| L113 | 使用解析梯度进行 EF 优化                                   |
| L114 | EF 数值优化 (仅使用能量)                                  |
| L115 | 使用内反应坐标 (IRC) 追踪反应路径                             |
| L116 | 数值的自恰反应场 (SCRF)                                  |
| L117 | 后-SCF SCRF                                       |
| L118 | 轨迹计算                                             |
| L120 | 控制 ONIOM 计算                                      |
| L121 | ADMP 计算                                          |
| L122 | 平衡计算                                             |
| L202 | 重新定位坐标, 计算对称性, 检查变量                              |
| L301 | 产生基组信息                                           |
| L302 | 计算重叠积分, 动能和势能积分                                  |
| L303 | 计算多极积分                                           |
| L308 | 计算偶极速率和 $\mathbf{R}\mathbf{x}\nabla$ 积分          |
| L310 | 用简单方式计算 spdf 双电子积分                               |
| L311 | 计算 sp 双电子积分                                      |
| L314 | 计算 spdf 双电子积分                                    |
| L316 | 打印双电子积分                                          |
| L319 | 对近似的自旋-轨道耦合计算单电子积分                               |
| L401 | 形成初始 MO 猜测                                       |
| L402 | 进行半经验和分子力学计算                                     |
| L405 | 初始化 MCSCF 计算                                     |
| L502 | 迭代求解 SCF 方程 (用于通常的 UHF 和 ROHF, 所有的直接方法, 以及 SCRF) |
| L503 | 使用直接最小化迭代求解 SCF 方程                               |
| L506 | 进行 ROHF 或 GVB-PP 计算                              |
| L508 | 二次收敛 SCF 程序                                      |
| L510 | MC-SCF                                           |
| L601 | 布居数和相关的分析 (包括多极矩)                                |
| L602 | 单电子特性 (势, 场, 和场梯度)                               |
| L604 | 求解 MO, 或一个网格点的密度                                 |
| L607 | 进行 NBO 分析                                        |
| L608 | 非迭代 DFT 能量                                       |
| L609 | 分子中的原子特性                                         |
| L701 | 单电子积分一阶或二阶导数                                     |
| L702 | 双电子积分一阶或二阶导数 (sp)                                |
| L703 | 双电子积分一阶或二阶导数 (spdf)                              |
| L716 | 处理优化和频率的信息                                       |
| L801 | 双电子积分变换的初始化                                      |
| L802 | 进行积分变换 (对 in-core 方法是 $N^3$ )                    |

|       |                                    |
|-------|------------------------------------|
| L804  | 积分变换                               |
| L811  | 变换积分导数，并计算其对 MP2 二阶导数的贡献           |
| L901  | 反对称化双电子积分                          |
| L902  | 确定 Hartree-Fock 波函的稳定性             |
| L903  | 旧的 in-core MP2                     |
| L905  | 复合的 MP2                            |
| L906  | 半直接的 MP2                           |
| L908  | OVGF (闭壳层)                         |
| L909  | OVGF (开壳层)                         |
| L913  | 计算后-SCF 能量和梯度项                     |
| L914  | CIS, RPA 和 Zindo 激发能; SCF 稳定性      |
| L915  | 计算五阶的量(用于 MP5, QCISD(TQ) 和 BD(TQ)) |
| L916  | 旧的 MP4 和 CCSD                      |
| L918  | 重新优化波函                             |
| L1002 | 迭代求解 CPHF 方程; 计算各种特性 (包括 NMR)      |
| L1003 | 迭代求解 CP-MCSCF 方程                   |
| L1014 | 计算解析的 CIS 二阶导数                     |
| L1101 | 计算单电子积分导数                          |
| L1102 | 计算偶极导数积分                           |
| L1110 | 双电子积分导数对 Fock 矩阵的贡献                |
| L1111 | 2 PDM 和后-SCF 导数                    |
| L1112 | MP2 二阶导数                           |
| L9999 | 完成计算和输出                            |

# 第3章 Gaussian 03 的输入

这一章讲述Gaussian 03的输入。第一部分讨论一般的输入文件，余下的部分讲解使用的关键字及其选项。

## Gaussian 03 输入概述

Gaussian 03的输入是在一个ASCII文件中包含一系列的行。Gaussian输入文件的基本结构由几个不同部分组成：

| 输入文件部分                                            | 用途                              | 是否需要空行作为结束? |
|---------------------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Link 0命令行 (% section)                             | 定位和命名scratch文件                  | 否           |
| 计算执行路径行 (Route Section; 即, #行)                    | 指定需要的计算类型, 模型化学, 以及其它选项。需要以#开头。 | 是           |
| 标题行 (Title section)                               | 计算的简要说明                         | 是           |
| 分子说明行 (Charge & Multipl., Molecule specification) | 定义要研究的分子体系                      | 是           |
| 可选的附加部分                                           | 通常用于特殊任务类型的输入需要                 | 通常需要        |

在G03W的图形界面输入方式中，程序会在每一输入部分的终端按照需要自动添加空行，因此不需要手工输入终端的空行。G03W编辑输入文件的界面如下图所示：



大多数Gaussian 03任务只需要第二、三、四部分。这是一个水分子单点能计算的例子，对应的G03W输入方式见上图：

|               |          |
|---------------|----------|
| # HF/6-31G(d) | 计算执行路径部分 |
| water energy  | 标题部分     |

|     |        |        |     |           |
|-----|--------|--------|-----|-----------|
| 0 1 |        |        |     | 分子说明      |
| 0   | -0.464 | 0.177  | 0.0 | (笛卡尔直角坐标) |
| H   | -0.464 | 1.137  | 0.0 |           |
| H   | 0.441  | -0.143 | 0.0 |           |

在这个任务中，计算执行路径和标题部分都只有一行。分子说明部分从分子电荷和自旋多重度的行开始：0电荷（中性分子），自旋多重度是1。电荷和自旋多重度行之后是描述分子中每个原子位置的行；本例使用笛卡尔直角坐标。关于分子说明更详细的讨论参见本章后面部分。

下面是使用Link 0命令和附加输入部分的输入示例：

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| %Chk=heavy                    | Link 0部分            |
| #HF/6-31G(d) Opt=ModRedundant | 计算执行路径部分            |
| Opt job                       | 标题部分                |
| 0 1                           | 分子说明部分              |
| atomic coordinates ...        |                     |
|                               | 几何优化过程中为内坐标加入的键长和键角 |
| 3 8                           |                     |
| 2 1 3                         |                     |

这一任务进行几何优化。分子说明之后的输入部分被**Opt=ModRedundant**关键字使用，在几何优化过程中用内坐标提供附加的键长和键角。该任务还定义了checkpoint文件名。

Link 0命令在最后一章介绍，在本章倒数第二部分有个别的讨论。余下的输入在本部分后面各小节中讨论。为了方便，下面的表列出了Gaussian 03输入文件中所有可能出现的部分，以及相应的关键字。

## Gaussian 03 输入部分分类

| 部分             | 关键字                                                        | 终端是否需要空行？ |
|----------------|------------------------------------------------------------|-----------|
| Link 0 命令      | %命令                                                        | 否         |
| 计算执行路径部分(#行)   | 全部                                                         | 是         |
| 另外的占位段         | ExtraOverlays                                              | 是         |
| 标题部分           | 全部                                                         | 是         |
| 分子说明           | 全部                                                         | 是         |
| 修改坐标           | Opt=ModRedundant                                           | 是         |
| 原子连接关系说明       | Geom=Connect 或 ModConnect                                  | 是         |
| 第二个标题*和分子说明    | Opt=QST2 或 QST3                                            | 是         |
| 第二套坐标的修正       | Opt=ModRedun 和 QST2 或 QST3                                 | 是         |
| 第二套坐标的原子连接关系说明 | Geom=Connect 或 ModConnect 以及<br>Opt=ModRedun 和 QST2 或 QST3 | 是         |
| 第三个标题*和初始过渡态结构 | Opt=QST3                                                   | 二者都是      |
| 第三套坐标的修正       | Opt=(ModRedundan, QST3)                                    | 是         |
| 第三套坐标的原子连接关系说明 | Geom=Connect 或 ModConnect<br>Opt=(ModRedun, QST3)          | 是         |
| 原子质量           | IRC=ReadIsotopes                                           | 是         |
| 关心的频率          | CPHF=RdFreq                                                | 是         |
| 初始力常数(笛卡尔)     | Opt=FCCards                                                | 是         |

|                        |                                  |   |
|------------------------|----------------------------------|---|
| 能量与力的精度                | Opt=ReadError                    | 否 |
| BOMD/ADMP 输入(一个或更多的部分) | ADMP 和 BOMD                      | 是 |
| 基组说明                   | Gen, GenECP, ExtraBasis          | 是 |
| 基组变更                   | Message                          | 是 |
| ECP 说明                 | ExtraBasis, Pseudo=Cards, GenECP | 是 |
| 背景电荷分布                 | Charge                           | 是 |
| 有限场因子                  | Field=Read                       | 是 |
| 使用的对称性类型               | Guess=LowSymm                    | 否 |
| 轨道说明**                 | Guess=Cards                      | 是 |
| 轨道变更**                 | Guess=Alter                      | 是 |
| 轨道重新排序**               | Guess=Permute                    | 否 |
| PCM 溶剂模型输入             | SCRf=Read                        | 是 |
| COSMO/RS 文件名           | SCRf=COSMORS                     | 否 |
| CAS 态平均的权重             | CASSCF=StateAverage              | 否 |
| 进行自旋-轨道耦合计算的态          | CASSCF=Spin                      | 否 |
| # 轨道/GVB 对             | GVB                              | 否 |
| 备用的原子半径                | Pop=ReadRadii 或 ReadAtRadii      | 是 |
| 静电特性的数据                | Prop=Read 或 Opt                  | 是 |
| 立方空间文件名(以及选项卡的输入)      | Cube                             | 是 |
| NBO 输入                 | Pop=NBORead                      | 否 |
| 轨道冻结信息                 | ReadWindow 选项                    | 是 |
| 精选的 OVGF 轨道            | OVGF=ReadOrbitals                | 是 |
| 温度, 气压, 原子质量           | Freq=ReadIsotopes                | 否 |
| PROAIMS/Pickett 输出文件名  | Output=WFN 或 Pickett             | 否 |

\* 空行也用于把第二或第三个标题部分与相应的分子说明部分隔离。

\*\* UHF 任务使用分开的  $\alpha$  和  $\beta$  部分(它们由空行分开)。

## 输入语法

一般情况下, Gaussian 输入遵循下面的语法规则:

- 输入是自由格式, 且大小写无关。
- 空格, TAB 键, 逗号, 正斜杠 “/” 都可以作为一行内不同项之间的连接符。多个空格作为一个分隔符处理。
- 关键字的选项可以用以下格式指定:

```
keyword = 选项
keyword(选项)
keyword=(选项 1, 选项 2, ... )
keyword(选项 1, 选项 2, ... )
```

多个选项放在括号中, 并用任何有效的分隔符分开(习惯用逗号, 如上所示)。左括号前的等号可以忽略, 这个等号的前后也可以随意加空格。

注意有些选项带有数值; 本例中, 选项名的后面接等号: 如 **CBSExtrap(NMin=6)**。

- 在整个 Gaussian 03 系统中, 所有的关键字和选项都可以使用能相互区分开的缩写形式。因此, **SCF** 关键字的 **Conventional** 选项可以缩写成 **Conven**, 但不能写成 **Conv** (因为还存在 **Convergence** 选项)。无论 **Conventional** 和 **Convergence** 是否同时出现, 对任何给定的关键字都要保证是有效选项。
- 在 Gaussian 03 输入文件中, 可以引用外部文件内容, 使用的语法为: @文件名。这使得整个文件放到输入命令串的当前位置。命令加上 /N 能防止被包含文件的内容在输出文件的开始部分回显。

- 注释行以感叹号(!)开始，可以出现在一行中的任何位置。输入文件中可以随处加入整行的注释行。

## Gaussian 03 任务类型

Gaussian 03 输入文件的计算执行路径部分用于定义执行的计算类型。这一部分主要有三个关键部分：

- 任务类型
- 计算方法
- 基组

下面的表列出了 Gaussian 03 中可以使用的任务类型：

| 关键字                | 任务类型                  |
|--------------------|-----------------------|
| SP                 | 单点能                   |
| Opt                | 几何优化                  |
| Freq               | 频率与热化学分析              |
| IRC                | 反应路径跟踪                |
| IRCMaX             | 沿着指定的反应路径寻找最大的能量      |
| Scan               | 势能曲面扫描                |
| Polar              | 极化率和超极化率              |
| ADMP 和 BOMD        | 直接动力学轨迹计算             |
| Force              | 计算核力                  |
| Stable             | 测试波函数稳定性              |
| Volume             | 计算分子体积                |
| Density=Checkpoint | 只重新计算布居分析             |
| Guess=Only         | 只打印初始轨道猜测；重新计算布居分析    |
| ReArchive          | 只从 checkpoint 文件提取存档项 |

一般而言，只能指定一种任务类型关键字。例外的情况是：

- Polar 和 Opt 可以与 Freq 一起使用（但是 SCRF 不能和 Opt Freq 一起使用）。后一种情况中，几何优化之后自动在优化的结构上进行频率计算。
- Opt 可以与 IRCMaX 一起使用，用于定义优化部分计算的选项。

如果在计算执行路径部分没有指定任务类型关键字，默认的计算类型通常是单点能计算 (SP)。而形式为：方法 2/基组 2 // 方法 1/基组 1 的计算执行路径，表示用方法 1/基组 1 进行几何优化计算，之后在优化的结构上用方法 2/基组 2 进行单点能计算。例如，下面的计算执行路径用 HF/6-31G(d) 进行几何优化，之后用 QCISD/ 6-31G(d) 模型化学进行单点能计算：

```
# QCISD/6-31G(d)//HF/6-31G(d) Test
```

在这个例子中，Opt 关键字是可选并且是默认的。注意 Opt Freq 计算不能使用此语法。

### 预测分子特性

下面的表格给出了常用量与产生这些量的 Gaussian 03 关键字之间的对应关系：

| 特性 | 关键字 |
|----|-----|
|----|-----|

|                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| 原子的电荷             | Pop                             |
| 偶极矩               | Pop                             |
| 用传播子方法得到电子亲和力     | OVGF                            |
| 电子密度              | Cube=Density                    |
| 电子圆二色性            | TD                              |
| 静电势               | Cube=Potential, Prop            |
| 静电势导出电荷           | Pop=Chelp, ChelpG 或 MK          |
| 含频极化率/超极化率        | Polar CPHF=RdFreq               |
| 高精度能量             | CBS-QB3, G2, G3, W1U            |
| 超精细耦合常数 (各向异性)    | Prop                            |
| 超精细光谱张量 (包括 g 张量) | NMR 和 Freq=(VibRot, Anharmonic) |
| 超极化率              | Freq, Polar                     |
| 用传播子方法得到电离势       | OVGF                            |
| IR 和 Raman 光谱     | Freq                            |
| 预共振拉曼光谱           | Freq CPHF=RdFreq                |
| 分子轨道              | Pop=Regular                     |
| 多极距               | Pop                             |
| NMR 屏蔽和化学位移       | NMR                             |
| NMR 自旋-自旋耦合常数     | NMR=SpinSpin                    |
| 旋光性               | Polar=OptRot CPHF=RdFreq        |
| 极化率               | Freq, Polar                     |
| 热化学分析             | Freq                            |
| 紫外/可见光谱           | CIS, Zindo, TD                  |
| 振-转耦合             | Freq=VibRot                     |
| 振动圆二色性            | Freq=VCD                        |

## 模型化学

方法和基组的组合定义Gaussian的模型化学，定义理论级别。每一个Gaussian任务必须指定方法和基组。这一般通过在输入文件的计算执行路径部分使用两个独立的关键字完成，虽然有些方法的关键字已经暗含了基组的选择。

下表列出了Gaussian使用的关键字，以及可用的任务类型。注意表中仅列出了解析的优化、频率以及极化率的计算；数值计算一般可用于未标注的方法(详见该关键字的讨论)。

Gaussian 03中使用的方法

|               | SP,<br>Scan | Opt, Force,<br>BOMD | Freq | IRC | ADMP | Polar | Stable | ONIOM | SCRIF | PBC |
|---------------|-------------|---------------------|------|-----|------|-------|--------|-------|-------|-----|
| 分子力学方法        | *           | *                   | *    |     |      |       |        | *     |       |     |
| AM1, PM3 (等)  | *           | *                   | 数值   | *   |      |       |        | *     |       |     |
| HF            | *           | *                   | *    | *   | *    | *     | *      | *     | *     | *   |
| DFT方法         | *           | *                   | *    | *   | *    | *     | *      | *     | *     | *   |
| CASSCF        | *           | *                   | *    | *   |      | *     |        | *     | *     |     |
| MP2           | *           | *                   | *    | *   |      | *     |        | *     |       |     |
| MP3, MP4(SDQ) | *           | *                   |      | *   |      | *     |        | *     |       |     |

|                            |   |   |   |   |  |   |  |   |   |  |
|----------------------------|---|---|---|---|--|---|--|---|---|--|
| MP4 (SDTQ), MP5            | * |   |   |   |  |   |  | * |   |  |
| QCISD, CCD, CCSD           | * | * |   | * |  |   |  | * |   |  |
| QCISD(T) 或 (TQ)            | * |   |   |   |  |   |  | * |   |  |
| BD                         | * |   |   |   |  |   |  | * |   |  |
| OVGF                       | * |   |   |   |  |   |  |   |   |  |
| CBS, G <sub>n</sub> , W1方法 | * |   |   |   |  |   |  |   |   |  |
| CIS                        | * | * | * | * |  | * |  | * | * |  |
| TD                         | * |   |   |   |  |   |  | * | * |  |
| ZINDO                      | * |   |   |   |  |   |  | * |   |  |
| CI                         | * | * |   | * |  |   |  | * |   |  |
| GVB                        | * | * |   | * |  |   |  | * |   |  |

如果没有指定方法关键字，假定是 **HF**。大多数方法关键字前可加 **R**，用于闭壳层限制性波函的计算，加 **U** 用于非限制性开壳层波函的计算，或者加 **RO** 用于限制性开壳层波函的计算：例如，**ROHF**，**UMP2**，或 **RQCISD**。**RO** 仅用于 Hartree-Fock，所有的密度泛函方法，AM1，MINDO3，MNDO 和 PM3 的半经验能量和梯度，以及 MP2 能量；注意不能使用解析的 **ROMP2** 梯度。

在大多数情况下，只能指定一种方法的关键字，一种以上的关键字将产生奇怪的结果。然而也有一些例外：

- **CASSCF** 可以和 **MP2** 一起指定，进行包含电子相关能的 CASSCF 计算。
- **ONIOM** 和 **IRCM<sub>ax</sub>** 的任务需要多种方法的说明。但是，它们作为相应关键字的选项给出。
- 前面提到的 *模型 2//模型 1* 的形式，可用于在几何优化之后，自动在优化的结构上进行单点能计算。

## 基组

大多数方法需要定义基组；如果在计算执行路径部分没有定义基组，则使用 ST0-3G 基组。例外的情况是在一些方法中，基组作为该方法的积分部分定义；这些方法在下面列出：

- 所有的半经验方法，含计算激发态的 **ZINDO**。
- 所有的分子力学方法
- 混合的模型化学：所有的 G<sub>n</sub>，CBS 以及 W1 方法。

下面的基组存储在 Gaussian 03 程序的内部(完整的说明见引用的参考文献)，按照它们在 Gaussian 03 中的关键字列出（有两个例外）：

- **ST0-3G** [309, 310]
- **3-21G** [311-316]
- **6-21G** [311, 312]
- **4-31G** [317-320]
- **6-31G** [317-326]
- **6-31G+**: Gaussian 03 还包含 George Petersson 等人的 6-31G+和 6-31G++基组，定义为完全基组方法[88, 327]的一部分。它们可以用关键字 **6-31G(d')** 和 **6-31G(d', p')** 访问，并可以添加单个或两个弥散函数；还可以添加 f-函数：例如，**6-31H(d'f)**，等。
- **6-311G**: 对第一行原子定义 6-311G 基组，对第二行原子定义 MacLean-Chandler 的 (12s, 9p)→(621111, 52111)基组[328, 329]（注意 P，S，和 Cl 的基组是被

MacLean 和 Chandler 称作“负离子”的基组；它们被认为能比中性原子基组给出更好的结果)，Ca 和 K 是 Blaudeau 等人的基组 [322]，对第一行过渡元素定义 Wachters-Hay [330, 331] 全电子基组，并使用 Raghavachari 和 Trucks [332] 的换算因子，对第三行其它元素使用 McGrath, Curtiss 等人的 6-311G 基组 [324, 333, 334]。注意在对第一行过渡元素使用 Wachters-Hay 基组时，Raghavachari 和 Trucks 推荐使用换算因子并包含弥散函数；包含弥散函数需要使用 **6-311+G** 的形式。**MC-311G** 等价于 **6-311G**。

- **D95V**: Dunning/Huzinaga 价电子双 zeta 基组 [335]。
- **D95**: Dunning/Huzinaga 全电子双 zeta 基组 [335]。
- **SHC**: 第一行原子用 D95V，第二行原子用 Goddard/Smedley ECP [335, 336]。也就是 **SEC**。
- **CEP-4G**: Stephens/Basch/Krauss 的 ECP 最小基组 [337-339]。
- **CEP-31G**: Stephens/Basch/Krauss 的分裂价电子 ECP 基组 [337-339]。
- **CEP-121G**: Stephens/Basch/Krauss 的三重分裂价电子 ECP 基组 [337-339]。  
*注意超过第二行以后，只有一种 CEP 基组，所有三个关键字对这些原子是等价的。*
- **LanL2MB**: 对第一行原子是 STO-3G [309, 310]，对 Na-Bi 是 Los Alamos ECP 加上 MBS [340-342]。
- **LanL2DZ**: 对第一行原子是 D95V [335]，对 Na-Bi 是 Los Alamos ECP 加上 DZ [340-342]。
- **SDD**: 对一直到 Ar 的原子是 D95V [335]，对周期表其它的原子使用 Stuttgart/Dresden ECP [343-367]。在 **Gen** 的基组输入中，可以用 **SDD**, **SHF**, **SDF**, **MHF**, **MDF**, **MWB** 的形式指定这些基组/核势。注意，核电子的数量必须按照本章后面的格式指定（例如，MDF28 表示替代 28 个核电子的 MDF 势）。
- **SDDA11**: 对  $Z > 2$  的原子选用 Stuttgart 势。
- **cc-pVDZ**, **cc-pVTZ**, **cc-pVQZ**, **cc-pV5Z**, **cc-V6Z**: Dunning 的相关一致基组 [368-372]（分别为双-zeta，三-zeta，四-zeta，五-zeta，和六-zeta）。为了提高计算效率，这些基组删除了多余的函数并进行了旋转 [373]。

这些基组在定义中包含了极化函数。下面的表列出了对于各种原子，基组中包含的价极化函数：

| 原子    | cc-pVDZ    | cc-pVTZ        | cc-pVQZ            | cc-pV5Z                | cc-pV6Z                    |
|-------|------------|----------------|--------------------|------------------------|----------------------------|
| H     | 2s, 1p     | 3s, 2p, 1d     | 4s, 3p, 2d, 1f     | 5s, 4p, 3d, 2f, 1g     | 6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h     |
| He    | 2s, 1p     | 3s, 2p, 1d     | 4s, 3p, 2d, 1f     | 5s, 4p, 3d, 2f, 1g     | 不可用                        |
| B-Ne  | 3s, 2p, 1d | 4s, 3p, 2d, 1f | 5s, 4p, 3d, 2f, 1g | 6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h | 7s, 6p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i |
| Al-Ar | 4s, 3p, 1d | 5s, 4p, 2d, 1f | 6s, 5p, 3d, 2f, 1g | 7s, 6p, 4d, 3f, 2g, 1h | 不可用                        |
| Ga-Kr | 5s, 4p, 1d | 6s, 5p, 3d, 1f | 不可用                | 不可用                    | 不可用                        |

这些基组可以通过给基组关键字添加 **AUG**-前缀（而不是使用+和++符号——见下），用弥散函数增大基组。但是，He, Mg, Li, Be, 和 Na 元素在这些基组中没有定义弥散函数。

- Ahlrichs 等人的 **SV**, **SVP**, **TZV** 和 **TZVP** 基组 [374, 375]。
- Truhlar 等人的 MIDI! 基组 [376]。使用这个基组需要 **MidiX** 关键字。
- **Epr-II** 和 **EPR III**: Barone [377] 的基组，对 DFT 方法 (特别是 B3LYP) 的超精细耦合常数计算进行了优化。EPR-II 是一套极化函数的双-zeta 基组，并对 s-部分进行了增强：对 H 是 (6, 1)/[4, 1]，对 B 到 F 是 (10, 5, 1)/[6, 2, 1]。EPR-III 是包含弥散函数（双 d-极化函数和一套 f-极化函数）的三-zeta 基组。同样 s-部分也进行了改善，以更好地描述核区域：对 H 是 (6, 2)/[4, 2]，对 B 到 F 是 (11, 7, 2, 1)/[7, 4, 2, 1]。
- **UGBS**, **UGBS1P**, **UGBS2P**, 和 **UGBS3P**: de Castro, Jorge 等人 [378-386] 的普适 Gaussian 基组。后三种关键字形式对标准 **UGBS** 基组中的每个函数添加 1 个，2 个或者 3 个极化

函数（也即，UGBS1P 对每个 s-函数添加一个 p-函数，对每个 p-函数添加一个 d-函数，等等；UGBS2P 对每个 s-函数添加一个 p-和 d-函数，对每个 p-函数添加一个 d-和 f-函数，UGBS3P 对每个 s-函数添加一个 p-, d-和 f-函数，等等）。

- Martin 和 de Oliveira 的 **MTSma11**，定义为 W1 方法的一部分（参见 **W1U** 关键字）[94]。
- DGauss 中使用的 **DGDZVP**，**DGDZVP2**，和 **DGTZVP** 基组[387, 388]。

## 添加极化和弥散函数

添加第一个极化函数也可以使用通常的\*或\*\*符号。注意 **(d, p)** 与 **\*\*** 是相同的——例如 **6-31G\*\*** 和 **6-31G(d, p)** 等价——而 **3-21G\*** 基组只对第二行原子添加极化函数。有些基组可以使用弥散函数+和++[389]，作为多个极化函数[390]。一个最好的关键字例子是添加弥散函数的 6-31G 基组 **6-31+G(3df, 2p)**：对重原子添加 3 套 d-函数和一套 f-函数，对氢原子添加两套 p-函数。

当使用 **AUG-**前缀为 **cc-pV\*Z** 基组添加弥散函数时，对于给定的原子，每种使用的函数类型都添加一个弥散函数[368, 369]。例如，**AUG-cc-pVTZ** 基组为氢原子添加一个 s-，一个 p-和一个 d-弥散函数，为 B-Ne 和 Al-Ar 的原子添加一个一个 s-，一个 p-，一个 d-和一个 f-弥散函数。

为 **6-311G** 添加一个极化函数（即 **6-311G(d)**）将为第一和第二行原子添加一个 d-函数，对第一行过渡元素添加一个 f-函数，因为 d-函数已经出现在后者的价电子中了。同样，对第三行原子的 **6-311G** 基组添加弥散函数会产生一个 s-，一个 p-和一个 d-弥散函数。

当使用 **D95** 基组进行冻结核计算的时候，占据的核轨道和相应的虚轨道都是冻结的。因此用 **D95\*\*** 基组计算水有 26 个基函数，而同样的体系用 **6-31G\*\*** 计算，只有 25 个基函数，不论用两个基组中的哪一个，都将有 24 个轨道用在冻结核的后-SCF 计算中。

下面的表列出了 Gaussian 03 中每种内置基组的极化和弥散函数，以及应用范围：

| 基组          | 应用范围              | 极化函数          | 弥散函数 |
|-------------|-------------------|---------------|------|
| STO-3G      | H-Xe              | *             |      |
| 3-21G       | H-Xe              | *或**          | +    |
| 6-21G       | H-Cl              | (d)           |      |
| 4-31G       | H-Ne              | (d) 或(d, p)   |      |
| 6-31G       | H-Kr              | (3df, 3pd)    | ++   |
| 6-311G      | H-Kr              | (3df, 3pd)    | ++   |
| D95         | H-Cl (除了 Mg 和 Na) | (3df, 3pd)    | ++   |
| D95V        | H-Ne              | (d) 或(d, p)   | ++   |
| SHC         | H-Cl              | *             |      |
| CEP-4G      | H-Rn              | * (仅用于 Li-Ar) |      |
| CEP-31G     | H-Rn              | * (仅用于 Li-Ar) |      |
| CEP-121G    | H-Rn              | * (仅用于 Li-Ar) |      |
| LANL2MB     | H-Ba, La-Bi       |               |      |
| LANL2DZ     | H, Li-Ba, La-Bi   |               |      |
| SDD, SDDA11 | 除 Fr 和 Ra 的整个周期表  |               |      |

|                 |                          |                 |                  |
|-----------------|--------------------------|-----------------|------------------|
| cc-pV (DTQ5) Z  | H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr | 包含在定义中          | 加 <i>AUG</i> -前缀 |
| cc-pV6Z         | H, B-Ne                  | 包含在定义中          | 加 <i>AUG</i> -前缀 |
| SV              | H-Kr                     |                 |                  |
| SVP             | H-Kr                     | 包含在定义中          |                  |
| TZV 和 TZVP      | H-Kr                     | 包含在定义中          |                  |
| MidiX           | H, C-F, S-Cl, I, Br      | 包含在定义中          |                  |
| EPR-II, EPR-III | H, B, C, N, O, F         | 包含在定义中          |                  |
| UGBS            | H-Lr                     | UGBS (1, 2, 3)P |                  |
| MTSma11         | H-Ar                     |                 |                  |
| DGDZVP          | H-Xe                     |                 |                  |
| DGDZVP2         | H-F, Al-Ar, Sc-Zn        |                 |                  |
| DGTZVP          | H, C-F, Al-Ar            |                 |                  |

## 附加的基组有关关键字

下面这些与基组关键字一起使用的附加关键字非常有用：

- **5D** 和 **6D**：分别使用 5 或 6 个 d-函数(纯 d-函数与笛卡尔 d-函数)。
- **7F** 和 **10F**：分别使用 7 或 10 个 f-函数(纯 f-函数与笛卡尔 f-函数)。这些关键字也适用于 g-和更高的函数。

使用 **ExtraBasis** 和 **Gen** 关键字，可以为程序输入其它的基组。**ChkBasis** 关键字表示基组从 checkpoint 文件读取(用%Chk 命令定义)。详见本章后面关于这些关键字的单独说明。

## 纯基函数与笛卡尔基函数相比较产生的问题

关于纯基函数与笛卡尔基函数，Gaussian 用户应当知道以下几点：

- 所有的内置基组使用纯 f 函数。除了 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G, 6-31G+, 6-31G++, CEP-31G, D95 以及 D95V 以外，大多数也使用纯 d 函数。前面的几个关键字可以覆盖默认纯/笛卡尔设置。注意，如果需要的话，基函数会自动变换到其它类型，例如，当从使用了其它类型函数基组的 checkpoint 文件读取波函的时候。
- 在一个 Gaussian 计算中，所有的 d-函数必须是 5D 或 6D，所有的 f-以及更高的函数必须都是纯基函数或笛卡尔基函数。
- 当使用 **ExtraBasis**, **Gen** 和 **GenECP** 关键字时，在计算执行路径部分定义的基组总是决定基函数的默认类型（对 **Gen** 默认是 **5D** 和 **7F**）。例如，如果使用的一般基组中某些函数来自 3-21G 和 6-31G，将使用纯函数，除非在计算执行路径部分除了定义 **Gen** 之外，又特别定义了 **6D**。类似地，如果对在计算执行路径部分定义 6-31G(d) 基组的任务，用 **ExtraBasis** 为过渡金属添加来自 6-311G(d) 基组的基函数，将使用笛卡尔 d-函数。同样，如果对 6-311 基组的任务，用 **ExtraBasis** 关键字为 Xe 添加来自 3-21G 基组的基函数，Xe 的基函数将是纯函数。

## 密度拟合基组

Gaussian 03对纯DFT计算提供密度拟合近似[35, 36, 392]。这个方法在计算库仑作用时将电子密度对一组原子中心的函数进行展开，而不是计算所有的双电子积分。对于中等大小的分子系统，由于较小而不能利用线性标度算法，纯DFT计算能够显著提高计算效率，同时又不会牺牲预测的结构、相对能量和分子性质的精度。Gaussian 03 能从A0基自动产生合适的拟合基，用户也可以选择一套内置的拟合基组。

需要的拟合基组可以用模型化学第三部分指定，例如：

```
# BLYP/6-31G(d)/Auto
```

Gaussian提供DGA1和DGA2拟合基组[387, 388]。DGA1适用于由H到Xe的原子，DGA2适用于H, He和B到Ne的原子。

此外，密度拟合基组可以用Auto, Auto=All, 或Auto=N从A0原函数自动产生。后者的N是拟合函数内保留的最大角动量。默认为Max(MaxTyp+1, 2\*MaxVal)，这里的MaxTyp是A0基中最高角动量，MaxVal是最高价角动量。PAuto在一个原子中心产生A0函数的所有乘积，而不是A0原函数的平方，但通常这会产生比需要数量多的函数。

默认不使用拟合基组。密度拟合基组可以用 ExtraDensityBasis 关键字扩充，用 Gen 关键字做完整的定义，也可以选择从 checkpoint 文件中读取(使用关键字 ChkBasis)。

## 任务的标题部分

这一部分在输入中是必需的，但并不被Gaussian 03程序解释。它将在输出文件中出现，用于识别和描述。这一部分典型地包括：化合物名称，它的对称性，电子态，以及其它有关信息。标题部分不能超过五行，并且必须以一个空行作为结束。在使用一般基组或ReadWindow关键字的计算中，由于输出文件不包含这些选项的原始输入数据，因此强烈推荐任务的标题部分包含基组或冻结核选项的完整描述。

下面的字符禁止出现在标题部分中：@ # ! - \_ \ 和所有的控制符，特别是^G。

## 分子说明概述

这一部分定义核位置和 $\alpha$ 与 $\beta$ 自旋的电子数。有几种定义核结构的方法：可以是Z-矩阵，可以是笛卡尔直角坐标，或者是二者混合（注意笛卡尔直角坐标是Z-矩阵的一种特殊形式）。

分子说明部分的第一行指定分子的净电荷（一个有正负符号的整数）和自旋多重度（一个正整数）。因此，对于中性分子的单重态，应当输入0 1。对于阴离子自由基，使用-1 2。如果使用了Geom=CheckPoint，这是唯一需要的分子说明输入。如果在计算执行路径中包含Geom=AllCheck，全部分子说明（以及标题部分）可以忽略。

分子说明余下的部分给出分子中每个原子的元素类型和核位置。通常使用下面的格式：

元素符号[-原子类型[-电荷]] [(参数=数值[, ...])] 原子的位置参数

每一行包含元素类型，可选的分子力学原子类型和部分电荷。该原子的核参数在括号内的列表中指定。这一行的其它部分是原子位置的信息，可以用笛卡尔坐标，也可以是Z-矩阵。我们先考虑第一项和最后一项，然后再讲其它的项。

以下是在分子说明部分指定原子的基本格式（忽略所有其它选项）：

元素符号, *x*, *y*, *z*

元素符号 [*n*] 原子1 键长 原子2 键角 原子3 二面角 [格式代码]

虽然这些例子在一行内用空格分隔字符串，但是也可以用任何有效的分隔符。第一种指定原子使用笛卡尔直角坐标，第二种使用内坐标。两种格式都可以出现在同一个分子说明中。第二行可选的格式代码指定Z-矩阵输入的格式。在这里讲到的语法里，代码都是0。只有当通常的数据之后需要额外的参数时，例如在ONIOM计算中，才需要这个代码。*n*是一个可选的参数，在用ONIOM或不用冗余内坐标（这种情况很少）做几何优化计算时，定义要冻结的原子（详见ONIOM）。

元素符号是包含原子的化学符号或原子序数的字符串。如果使用元素符号，后面可以选择接其它数字字符，作为区分原子的标识符。一般情况是元素名后加上个整数，如：C1, C2, C3, 等；这对于下面的传统化学编号方式非常有用。

在第一种输入方式中，每行其余的项是定义核位置的笛卡尔直角坐标。在第二种输入方式中，原子1, 原子2, 原子3是前面定义的原子符号，用于定义当前原子的位置（另一种方法是，分子说明部分的变量值可以使用其它原子的行数，其中电荷和自旋多重度的行算作第0行）。

当前原子的位置定义为到原子1的键长，该键与原子1和原子2成键形成的键角，以及原子2和原子3的键与当前原子、原子1和原子2所在平面形成的二面（扭转）角。

这是乙烷分子说明部分的两个例子：

|   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|
| 0 | 1     | 0, 1  |       |
| C | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| C | 0.00  | 0.00  | 1.52  |
| H | 1.02  | 0.00  | -0.39 |
| H | -0.51 | -0.88 | -0.39 |
| H | -0.51 | 0.88  | -0.39 |
| H | -1.02 | 0.00  | 1.92  |
| H | 0.51  | -0.88 | 1.92  |
| H | 0.51  | 0.88  | 1.92  |

|                                   |
|-----------------------------------|
| C1                                |
| C2, C1, 1.5                       |
| H3, C1, 1.1, C2, 111.2            |
| H4, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, 120.  |
| H5, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, -120. |
| H6, C2, 1.1, C1, 111.2, H3, 180.  |
| H7, C2, 1.1, C1, 111.2, H6, 120.  |
| H8, C2, 1.1, C1, 111.2, H6, -120. |

左边使用的是笛卡尔直角坐标，右边是（使用元素符号的）Z-矩阵的例子。注意Z-矩阵开始的三个原子没有使用全部参数；只有从第四个原子开始，才对所有指定的参数使用前面定义的原子。

这是同一分子的另一Z-矩阵形式：

|              |    |     |    |      |    |       |
|--------------|----|-----|----|------|----|-------|
| 0            | 1  |     |    |      |    |       |
| C1           |    |     |    |      |    |       |
| C2           | C1 | RCC |    |      |    |       |
| H3           | C1 | RCH | C2 | ACCH |    |       |
| H4           | C1 | RCH | C2 | ACCH | H3 | 120.  |
| H5           | C1 | RCH | C2 | ACCH | H3 | -120. |
| H6           | C2 | RCH | C1 | ACCH | H3 | 180.  |
| H7           | C2 | RCH | C1 | ACCH | H6 | 120.  |
| H8           | C2 | RCH | C1 | ACCH | H6 | -120. |
| Variables:   |    |     |    |      |    |       |
| RCH = 1.5    |    |     |    |      |    |       |
| RCC = 1.1    |    |     |    |      |    |       |
| ACCH = 111.2 |    |     |    |      |    |       |

在这个Z-矩阵中，键长和键角由变量代替。变量值在最后一个原子说明之后的部分给出。

在变量定义和原子位置定义之间由一个空行或用像下面这样的一行分开：

Variables:

对称性对分子结构的限制可以从内坐标表现出来。C-H的键长都用相同的变量定义，如同C-C键长和C-C-H键角的设定。

Z-矩阵形式在任何情况下都可以使用，它在使用内坐标的几何优化中，作为初始结构是必需的(即，**Opt=Z-matrix**)。在后一种情况中，变量指明了需要优化的项。更多细节参见**Opt**关键字的例子。

## 指定周期体系

周期体系在单位晶胞内用通常的分子说明方式指定。唯一必须的额外输入是在分子说明之后，加上一维、二维或三维平移矢量（中间不需要插入空行），表示体系重复的方向。例如，下面的输入指定对氯丁橡胶做一维PBC单点能计算：

```
# PBEPBE/6-31g(d,p)/Auto SCF=Tight

neoprene, [-CH2-CH=C(Cl)-CH2-] optimized geometry

0 1
C, -1.9267226529, 0.4060180273, 0.0316702826
H, -2.3523143977, 0.9206168644, 0.9131400756
H, -1.8372739404, 1.1548899113, -0.770750797
C, -0.5737182157, -0.1434584477, 0.3762843235
H, -0.5015912465, -0.7653394047, 1.2791284293
C, 0.5790889876, 0.0220081655, -0.3005160849
C, 1.9237098673, -0.5258773194, 0.0966261209
H, 1.772234452, -1.2511397907, 0.915962512
H, 2.3627869487, -1.0792380182, -0.752511583
Cl, 0.6209825739, 0.9860944599, -1.7876398696
TV, 4.8477468928, 0.1714181332, 0.5112729831
```

最后一行定义平移矢量。注意TV作为原子符号设定。

下面的分子说明是BN的二维PBC计算使用的分子说明：

|     |   |           |          |           |
|-----|---|-----------|----------|-----------|
| 0,1 |   |           |          |           |
| 5   | 0 | -0.635463 | 0.000000 | 0.733871  |
| 7   | 0 | -0.635463 | 0.000000 | -0.733871 |
| 7   | 0 | 0.635463  | 0.000000 | 1.467642  |
| 5   | 0 | 0.635463  | 0.000000 | -1.467642 |
| TV  | 0 | 0.000000  | 0.000000 | 4.403026  |
| TV  | 0 | 2.541855  | 0.000000 | 0.000000  |

这是一层石墨的分子说明：

|     |           |          |          |
|-----|-----------|----------|----------|
| 0 1 |           |          |          |
| C   | 0.000000  | 0.000000 | 0.000000 |
| C   | 0.000000  | 1.429118 | 0.000000 |
| TV  | 2.475315  | 0.000000 | 0.000000 |
| TV  | -1.219952 | 2.133447 | 0.000000 |

最后，是砷化镓的三维PBC计算所需的分子说明：

|     |          |          |          |
|-----|----------|----------|----------|
| 0 1 |          |          |          |
| Ga  | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| Ga  | 0.000000 | 2.825000 | 2.825000 |
| Ga  | 2.825000 | 0.000000 | 2.825000 |
| Ga  | 2.825000 | 2.825000 | 0.000000 |
| As  | 1.412500 | 1.412500 | 1.412500 |
| As  | 1.412500 | 4.237500 | 4.237500 |
| As  | 4.237500 | 1.412500 | 4.237500 |
| As  | 4.237500 | 4.237500 | 1.412500 |
| TV  | 5.650000 | 0.000000 | 0.000000 |
| TV  | 0.000000 | 5.650000 | 0.000000 |
| TV  | 0.000000 | 0.000000 | 5.650000 |

## 指定同位素以及其它核参数

同位素和其它核参数可以在原子类型区域内，用加上括号的关键字和数值指定，例如下面的例子：

C(Iso=13,Spin=3) 0.0 0.0 0.0

这一行指定一个<sup>13</sup>C原子，核自旋为3/2 ( $3 * 1/2$ )，位于原点。在参数列表里可以包含的项有：

- **Iso=n**: 选择同位素。如果用整数指定原子质量，程序会自动使用相应的真实同位素质量(例如，用18指定<sup>18</sup>O，Gaussian会使用数值17.99916)。
- **Spin=n**: 核自旋，单位是1/2。
- **ZEff=n**: 有效电荷。这个参数用在自旋轨道耦合(参见CASSCF=SpinOrbit)，ESR g张量以及电子自旋-分子转动超细张量(NMR Output=Pickett)的计算中。
- **QMom=n**: 核四极矩。
- **GFac=n**: 核的g-因子。

## 分子力学的原子类型

分子力学计算中的分子说明也可以包含原子类型和部分电荷的信息。这里是一些例子：

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| C-CT      | 指定一个SP3脂肪族碳原子           |
| C-CT-0.32 | 指定一个SP3脂肪族碳原子，部分电荷为0.32 |
| O-O-0.5   | 指定一个羰基氧原子，部分电荷为-0.5     |

对每一个原子可以指定原子类型以及可选的部分电荷。也可以指定核参数，例如：

|                  |
|------------------|
| C-CT(Iso=13)     |
| C-CT-0.1(Spin=3) |

## 指定空原子

具有力学类型 Bq (即 “0-Bq”) 的原子可以设定为对应原子的空原子<sup>1</sup>[393]，空原子具有正常的基函数和数值积分网格点，但是没有核电荷或电子。这用于平衡计算。这样的计算和Gaussian以前版本中**Message**关键字的计算略微不同，在DFT的XC积分计算中，它包含了空原子的网格点。新方法中，重迭校正的一致性更好，更容易使用。注意，平衡计算也可以用**Counterpoise**关键字指定。

## 多步任务

Gaussian的多个任务可以组合在一起，成为一个输入文件。每次任务的输入可以用下面的形式与前面的任务步骤分开：

--Link1--

这是一个包含两步任务的输入文件例子：

```
%Chk=freq
# HF/6-31G(d) Freq

Frequencies at STP

(分子说明)

--Link1--
%Chk=freq
%NoSave
# HF/6-31G(d) Geom=Check Guess=Read Freq=(ReadFC, ReadIsotopes)

Frequencies at 300 K

(电荷和自旋)
300.0 2.0
(定义同位素)
```

这是一个在两种不同温度和气压下计算振动频率和进行热化学分析的输入文件，第一个在298.15 K和一个大气压，第二个在300 K和两个大气压。注意**--Link1--**行之前必须有一个空行。

## Gaussian 03 关键字

这一部分讨论Gaussian 03使用的关键字及其选项。关键字一般按照字母顺序排列，除了下面的例外：

- 没有基组关键字；基组及其关键字的信息见前面的部分。但是，**ChkBasis**，**ExtraBasis**，**Gen**和**Pseudo**关键字将在这一部分讨论。

<sup>1</sup> 空原子 (Ghost Atoms)，直接译为“幽灵原子”。它的核电荷数为零，即内部是空的。Ghost 在医学上可以指空细胞，所以 Ghost Atoms 在这里翻译为“空原子”。空原子会影响分子的对称性，这一点和虚原子 (Dummy Atoms) 不同。空原子作为基函数的中心，常用来计算基组重叠误差(BSSE，参见 **Counterpoise** 关键字)，以及使用分子核心之外的函数描述分子的孤对电子。

- 所有与DFT有关的关键字集中在**密度泛函方法**中介绍。
- Link 0命令位于所有字母顺序排列的关键字的最后（即，在ZINDO的说明之后），构成本章的倒数第二部分。
- 定义其它可选的计算执行路径的关键字——**ExtraLinks**, **ExtraOverlays**, **NonStd**, **Skip** 和 **Use**——在本章最后的“定义非标准计算执行路径”部分讨论。有关的信息还出现在第5章**testrt**工具的讨论中。

在关键字的讨论中，其中的选项按照重要性和使用频率排列，而不是严格按照字母顺序。大型的选项列表通常按照类似的功能分为几个部分。

## #

### 描述

Gaussian 输入文件的执行路径部分需要以#符号开头，作为这一行的第一个非空格字符。这一行的其它部分使用自由格式。对于大部分的计算工作，所有的信息都可位于这一行，但也可以超过一行（超过的行前的#符号可用也可不用）。执行路径部分必须以空行作为结束。

如果在执行路径部分没有出现关键字，则计算默认为 **HF/STO-3G SP**。

### 可用的形式

- #N**      正常打印级别；这是默认的。
- #P**      产生额外输出。包括每一执行模块在开始和结束时与计算机系统有关的各种信息（包括执行时间数据），以及 SCF 计算的收敛信息。
- #T**      精简输出：只打印重要的信息和结果。

## ADMP

### 说明

这个关键字指定经典轨道轨迹计算[177-180]，使用原子中心密度矩阵传播的分子动力学模型[188-190]。这个方法与Born-Oppenheimer分子动力学(参见**BOMD**关键字)的功能相似，但大大减少了计算量[188]。

ADMP属于分子动力学的扩展Lagrangian近似，使用Gaussian基函数，传播密度矩阵。这类方法最有名的是Car-Parrinello (CP)分子动力学[191]，其中选择Kohn-Sham分子轨道 $\psi_i$ 做为动力学变量，代表体系中的电子自由度。CP计算的执行通常用平面波基函数（虽然有时也会加上辅助的Gaussian轨道[394-396]）。和平面波CP不同，ADMP在动力学计算中不需要对氢原子使用赝势或用氘代替氢。电子自由度的假想质量会自动设定[188]，并且数值足够小，用于保证能量守恒的恒温程序是不需要的。

ADMP可以用AM1, PM3, HF, 纯的和混合的DFT模型执行计算。它可用于分子，团簇和周期体系。PBC的ADMP计算只能使用 $\Gamma$ 点(即，没有K-积分)。

### 可选的输入

ADMP计算可以使用一些可选的输入，虽然大部分计算并不需要：

|                                                                  |                                 |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| [原子1的初始速度: x y z                                                 | 可选的初始笛卡尔坐标速度                    |
| 原子2的初始速度: x y z                                                  | (ReadVelocity和ReadMWVelocity选项) |
| ...                                                              |                                 |
| 原子N的初始速度: x y z                                                  |                                 |
| ...]                                                             | 整个部分重复NTraj次                    |
| [原子1, 原子2, E <sub>0</sub> , Len, D <sub>e</sub> , B <sub>e</sub> | 对每个双原子产物可选的Morse参数              |
| ...]                                                             |                                 |
|                                                                  | 空行结束部分                          |

首先, 如果使用了**ReadVelocity**或**ReadMWVelocity**选项, 先读入每个原子的初始速度。每一个初始速度要指定原子单位(Bohr/秒)的笛卡尔坐标速度, 或者质量加权的笛卡尔坐标速度(单位: amu<sup>1/2</sup>\*Bohr/秒)。每一个要计算的轨迹都要读入一整套速度。

也可以指定每个双原子产物的Morse参数。Morse参数根据EBK量子化规则, 用来确定双原子片段的振动激发能级。它由两个原子的符号, 二者间的键长(Len, 单位是Angstrom), 该键长的能量(E<sub>0</sub>, 单位是Hartree), 以及Morse势能曲线参数D<sub>e</sub>(Hartrees)和B<sub>e</sub>(Angstrom<sup>-1</sup>)。输入部分以空行结束。

#### 选项

|                              |                                                                                                                                        |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MaxPoints=<i>n</i></b>    | 指定每一个轨迹中的最大步骤数(默认为 50)。如果重新开始计算轨迹任务, 默认的最大步骤数由原来的计算指定。                                                                                 |
| <b>Lowdin</b>                | 使用 Löwdin 基做为正交归一集。也可以使用 <b>Choleski</b> , 它使用 Cholesky 基, 并且是默认的。                                                                     |
| <b>NKE=<i>N</i></b>          | 设定最初的核动能为 <i>N</i> microHartree。 <b>NuclearKineticEnergy</b> 是这个选项的同义字。                                                                |
| <b>DKE=<i>N</i></b>          | 设定最初的密度动能为 <i>N</i> microHartree。 <b>DensityKineticEnergy</b> 是这个选项的同义字。                                                               |
| <b>ElectronMass=<i>N</i></b> | 设定假想电子质量为 $ N/10000 $ amu(默认值为 <i>N</i> =1000, 假想质量为 0.1 amu)。EMass 是这个选项的同义字。如果 <i>N</i> <0, 则所有的基函数作统一的换算。预设情况下, 内部电子函数比价电子函数有更重的权重。 |
| <b>FullSCF</b>               | 在每一点用 SCF 收敛的结果进行动力学计算。                                                                                                                |
| <b>ReadVelocity</b>          | 从输入文件读入初始笛卡尔速度。注意, 速度必须和分子具有相同的对称性方向。这个选项禁止五阶非谐性修正。                                                                                    |
| <b>ReadMWVelocity</b>        | 从输入串读入初始的质量加权笛卡尔速度。注意, 速度必须和分子具有相同的对称性方向。这个选项禁止五阶非谐性修正。                                                                                |
| <b>MaxStep=<i>n</i></b>      | 设定动力学计算的时间步长为 <i>n</i> *0.0001 飞秒。                                                                                                     |
| <b>BandGap</b>               | 指定在每个步骤是否把 Fock 矩阵对角化, 以获得带隙。默认为 <b>NoBandGap</b> 。                                                                                    |
| <b>Restart</b>               | 从 checkpoint 文件重新开始 <b>ADMP</b> 计算。注意, 原任务设定的选项继续有效, 不能修改。                                                                             |

用户也可以用标准方法指定在ADMP计算中使用不同的同位素。

#### 应用

所有的半经验, SCF, CASSCF, MP2 和 DFT 方法。

#### 相关关键字

##### BOMD

#### 例子

这个**ADMP**输入文件的例子计算H<sub>2</sub>CO分解为H<sub>2</sub> + CO的轨迹, 从过渡态开始:

```
# B3LYP/6-31G(d) ADMP Geom=Crowd
```

```
Dissociation of H2CO --> H2 + CO
```

```
O 1
```

```
C
```

```
O 1 r1
```

```
H 1 r2 2 a
```

```
H 1 r3 3 b 2 180.
```

```
r1 1.15275608
```

```
r2 1.74415774
```

```
r3 1.09413376
```

```
a 114.81897892
```

```
b 49.08562961
```

最后有一个空行

ADMP计算的开始，在输出中首先显示计算工作所用的参数：

```
TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ
```

```
-----  
INPUT DATA FOR L121
```

```
General parameters:
```

```
Maximum Steps = 50
```

```
Random Number Generator Seed = 398465
```

```
Time Step = 0.10000 femptosec
```

```
Fictitious electronic mass = 0.10000 amu
```

```
MW individual basis funct. = True
```

```
Initial nuclear kin. energy = 0.10000 hartree
```

```
Initial electr. kin. energy = 0.00000 hartree
```

```
Initial electr. KE scheme = 0
```

```
Multitime step - NDtrC = 1
```

```
Multitime step - NDtrP = 1
```

```
No Thermostats chosen to control nuclear temperature
```

```
Integration parameters:
```

```
Follow Rxn Path (DVV) = False
```

```
Constraint Scheme = 12
```

```
Projection of angular mom. = True
```

```
Rotate density with nuclei = True
```

分子坐标和速度出现在每个轨迹步骤的开始(为了节省空间，这里截断了一些输出的数字)：

```
Cartesian coordinates:
```

```
I= 1 X= -1.1971360D-01 Y= 0.0000000D+00 Z= -1.0478570D+00
```

```
I= 2 X= -1.1971360D-01 Y= 0.0000000D+00 Z= 1.1305362D+00
```

```
I= 3 X= 2.8718451D+00 Y= 0.0000000D+00 Z= -2.4313539D+00
```

```
I= 4 X= 4.5350603D-01 Y= 0.0000000D+00 Z= -3.0344227D+00
```

```
MW Cartesian velocity:
```

```
I= 1 X= -4.0368385D+12 Y= 1.4729976D+13 Z= 1.4109897D+14
```

```
I= 2 X= 4.4547606D+13 Y= -6.3068948D+12 Z= -2.2951936D+14
```

```
I= 3 X= -3.0488505D+13 Y= 6.0922004D+12 Z= 1.8527270D+14
```

```
I= 4 X= -1.3305097D+14 Y= -3.1794401D+13 Z= 2.4220839D+14
```

```
TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ
```

轨迹计算完成后，轨迹中每一步的概要信息会显示在输出文件中：

```
Trajectory summary for trajectory      1
Energy/gradient evaluations           51
Hessian evaluations                   51

Trajectory summary
Time (fs) Kinetic (au) Potent (au) Delta E (au) Delta A (h-bar)
0.000000  0.1000000 -113.0500312 0.0000000 0.000000000000000000
0.100000  0.0995307 -113.0495469 0.0000150 0.000000000000000003
0.200000  0.0983706 -113.0483488 0.0000531 0.000000000000000009
0.300000  0.0970481 -113.0469941 0.0000852 0.000000000000000021
...
```

用户也可以用GaussView 3.0或其它可视化软件显示三维空间的轨迹。

## AM1

### 说明

这个关键字要求使用 AM1 哈密顿量[43, 48, 49, 53, 54, 397-402]进行半经验计算。不需要指定基组关键字。

### 应用

能量，“解析”梯度，数值频率

### 例子

输出文件中的 AM1 能量显示如下（出现在偶极矩的 x, y 和 z 分量之前）：

```
Energy=      -.091965532835 NIter=  10.
Dipole moment=   .000000   .000000  -.739540
```

这是由 AM1 模型定义的能量。注意由半经验方法计算的能量差值单位为 Hartree，可以直接和使用其它方法计算的能量差值进行比较。

## Amber

参见后面的分子力学方法。

## Archive

### 说明

如果计算成功结束，这关键字要求 Gaussian 将计算结果放到系统存档处（结果数据库）。环境变量 GAUSS\_ARCHDIR 指定存档文件所在的位置。**Test** 关键字可以避免自动存档。对于这种情况，要存档的资料仍然在输出文件的最后列出（如果需要的话，稍后可以从中取出）。**NoTest** 是的 **Archive** 同义字。

并不是所有类型的计算任务都可以存档。见有关的关键字中关于这些限制的讨论。使用 **IOp** 关键字设定程序内部选项时默认会避免存档；但使用 **Archive** 关键字仍可存档。

#### 相关关键字

**Rearchive, Test**

#### 例子

这是存档文件的例子，出现在 Gaussian 03 输出文件的最后：

```
1\1\GINC-JANIS\SP\RHF\ST0-3G\H2O1\MJFRISCH\24-Oct-2004\0\#T TEST
POP=NONE\Water single point energy\0,1\O\H,1,1.\H,1,1.,2,120.\V
ersion=IBM-RS6000-G03RevA.1\HF=-74.9490523\RMSD=5.447e-04\PG=C02V
[C2(O1),SGV (H2)]\#@
```

对存档资料的每一行进行加工整理，不管断字。存档的每一项以反斜线分隔，各个部分之间以多个反斜线隔开，最后以@作为结束。存档资料记录计算机名，用户，日期，程序的版本，计算执行路径和任务的标题部分。它还包括分子说明或优化的分子结构，以及所有重要的计算结果。注意这不包括可以由这些数据可以重新快速得到的那些量（如由频率结果可以计算的热化学结果）。

对于不能存档的工作类型，在输出文件的存档资料处显示：

```
This type of calculation cannot be archived.
```

## B3LYP

参见下面的**密度泛函 (DFT) 方法**。

## BD

#### 说明

这个方法关键字指定进行双激发 Brueckner 计算[73, 74]。

#### 选项

- T** 指定进行双激发 Brueckner 计算，并加上三激发[73]贡献。**BD-T** 是 **BD(T)** 的同义字。
- TQ** 指定进行双激发 Brueckner 计算，并加上三、四激发[64]贡献。
- FC** 使用“冻结核”，表示在计算相关能时不考虑内层电子。这是默认的计算模式。全部信息参见**冻结核选项**。
- MaxCyc=*n*** 指定最大的循环次数。

#### 应用

解析能量，数值梯度，和数值频率。

#### 例子

BD 能量出现在输出文件的 **E(CORR)**中，在最后一步相关能迭代的后面：

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| DE (CORR)= - .55299518D-01 | E (CORR)= - .75019628089D+02 |
|----------------------------|------------------------------|

能量单位是 **Hartree**。如果使用了三激发（或三、四激发），此后出现的修正能量如下：

```
Brueckner Doubles with Triples and Quadruples (BD(TQ))
=====
Saving the triples amplitudes on disk, using 192 words of disk.
T4(aaa)= .00000000D+00
T4(aab)= -.40349028D-04
T4(abb)= -.40349028D-04
T4(bbb)= .00000000D+00
Time for triples= .10 seconds.
Disk space used for TT scratch files : 512 words
E5TTaaa = .00000000D+00E5TTaab = -.12350750D-04
E5TTabb = -.12350750D-04
E5TTbbb = .00000000D+00
E5TT = -.24701500D-04
E5TQ2 = .68473650D-05
EQQ2 = -.44495423D-04
DE5 = -.62349557751D-04 BD(TQ) = - .75019771137D+02
```

这部分提供的是有关非迭代三、四激发的修正。最终能量出现在最后一行，标注为 **BD(TQ)**。

## BOMD

### 说明

这个关键字要求使用Born-Oppenheimer分子动力学模型(最初提出在[181, 182]; 完整的评论文章在[403])做经典轨迹计算。在Gaussian 03 [184, 186, 187]中，把通常的方法作了一些延伸，在局部二次曲面上使用了以Hessian为基础的算法，其中结合了预测步骤，接下来使用校正步骤。后者在每一步的开始和结束位置使用五次多项式或能量拟合的有理函数，梯度以及Hessian。产生校正步骤的方法能够把步幅增加到早期算法的十倍以上。

使用准经典固定正则模式取样方法选择初始条件，最后产物的分析使用和经典轨迹分析程序VENUS [404]相同的方式。也可以选择读入初始笛卡尔坐标和速度。

注意，**ADMP**方法在Hartree-Fock和DFT级别提供相同的功能，但是计算消耗相当低。

### 所需的输入

所有的**BOMD**工作必须指定分解路径的数量；对许多计算工作来说，这个值是0(允许一个空行)，不需要其它的**BOMD**输入。在这种情况下，会对固定数量步骤的轨迹进行积分，程序默认的步数数量是100，也可以用**MaxPoints**选项的值。

如果**NPath**设置为-1，程序会自动探测分解路径，并使用梯度标准(Hartree/Bohr)替代一般的分裂路径和终止标准。

当分解路径的数量大于0时，整个**BOMD**工作的输入必须具有以下的一般结构：

|                                                   |                     |
|---------------------------------------------------|---------------------|
| NPath                                             | 分解路径的数量(最大=20)      |
| IFrag <sub>1</sub> , ..., IFrag <sub>NAtoms</sub> | 分裂信息                |
| ...                                               | 重复NPath次            |
| [R1, R2, R3, R4, G5, ITest, IAtom, JAtom, R6      | 可选的终止标准(ReadStop选项) |

|                                                                      |                               |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| ...                                                                  | 重复NPath次                      |
| [Estart, DelE, SBeta, Ef, DPert, IFlag]                              | 可选的模拟退火参数(SimAnneal)          |
| [Mode-num, VibEng(Mode-num), ...]                                    | 可选的初始正则模式能量(NSample)          |
| [Initial velocity for atom 1: x y z                                  | 可选的初始速度                       |
| Initial velocity for atom 2: x y z                                   | (ReadVelocity或ReadMWVelocity) |
| ...                                                                  |                               |
| Initial velocity for atom N: x y z                                   |                               |
| ...                                                                  | 整个部分重复NTraj次                  |
| [Atom1, Atom2, E <sub>0</sub> , Len, D <sub>e</sub> , B <sub>e</sub> | 每个双原子产物可选的Morse参数             |
| ...                                                                  |                               |
|                                                                      | 空白行结束                         |

NPath之后的输入行数据每个路径的分裂信息。每个位置的值指定相应原子所属的片段编号(也即, 原子*i*属于片段编号*IFrag<sub>i</sub>*)。注意, 每个路径的片段信息必须从新的一行开始, 但是任一路径内的片段信息根据需要可以写在连续的几行之内。

当使用了关键字**ReadStop**, 接下来要指定终止标准。每个路径最多可以指定六种终止标准。当所有指定的标准都满足时, 轨迹计算就会终止。但是把任一个参数的值设为0, 就会关闭该终止标准。终止标准的定义如下(括号内是默认参数值):

- 每对片段质心间的最小距离 > *R1* (18)
- 不同片段中的任何原子间的最小距离 > *R2* (20)
- 任一原子与所在片段质心的最大距离 < *R3* (0)
- 同一片段内任意两原子间最大距离 < *R4* (0)
- 片段的梯度 < *G5* (10<sup>-6</sup>)
- 如果ITest=1, 原子 *IAtom*和*JAtom*的距离 > *R6* (0)  
否则, 原子 *IAtom*和*JAtom*的距离 < *R6* (0)

所有的距离定义为Bohr, 梯度*G5*的单位是Hartrees/Bohr。

如果定义了选项**SimAnneal**, 输入数据的终止标准之后是模拟退火/分裂的参数:

- *Estart*是所需的最初动能 (Hartree)。
- *DelE*是获得/损失的能量 (Hartree)。
- *SBeta*是Fermi-Dirac反转温度(1/Hartree)。
- *Ef*是Fermi能量(波数): 以波数为单位的频率低于*Ef*的所有振动模式都会被放大, 在*Ef*以上的减小。如果*SBeta*为负值, 则情况相反。
- *DPert*是随机扰动的大小。
- *IFlag*用于决定模拟退火中使用的能量微扰算法(也即, 从本征模式加入或删除能量)。可能的值有: 0(根据频率将每个本征分量加权), 1(以随机方式加上*DelE*), 2(0和1相结合), 00(如果在过渡态附近, 把所有能量加到该模式上), 10(忽略任何邻近的过渡态)。

如果使用了**NSample**选项, 接下来的输入部分定义每个正则模式有多少能量。对每个模式, VibEng是平动能, 单位是kcal/mol, 朝着过渡矢量的方向。如果VibEng < 0, 则初始速度方向相反。(可以用**Phase**选项直接定义前进的方向。)

接下来, 如果使用了**ReadVelocity**或**ReadMWVelocity**选项, 则需要读入每个原子的初始速度。每一个初始速度定义为原子单位(Bohr/秒)的笛卡尔速度, 或质量加权的笛卡尔速度(单位 amu<sup>1/2</sup>\*Bohr/秒)。每一个轨迹计算需要读入一组完整的速度。

最后, 对每个双原子产物可以指定一组Morse参数。Morse参数数据根据EBK量子化规则, 用来确定双原子片段的振动激发。它包含两个原子的原子符号, 它们之间的键长(*Len*, 单位Angstrom), 该键长的能量(*E<sub>0</sub>*, 单位Hartree), 以及Morse曲线参数*D<sub>e</sub>* (Hartree)和*B<sub>e</sub>* (Angstrom<sup>-1</sup>)。输入部分以空行结束。

## 选项

**MaxPoints**=*n* 指定每一个轨迹中的最大步骤数（默认为 100）。如果重新开始计算轨迹任务，默认的最大步骤数由原来的计算指定。

**Phase**=(*N1 N2 [N3 [N4]]*)

定义过渡矢量的相位，使过渡矢量前进的方向对应于指定内坐标的增大方向。如果提供两个原子编号，坐标是这两个原子间的键拉伸方向；如果提供三个原子编号，是键角的弯曲，四个原子定义二面角。

**ReadVelocity** 从输入文件读入初始笛卡尔速度。注意，速度必须和分子具有相同的对称性方向。这个选项禁止五阶非谐性修正。

**ReadMWVelocity** 从输入串读入初始的质量加权笛卡尔速度。注意，速度必须和分子具有相同的对称性方向。这个选项禁止五阶非谐性修正。

**SimAnneal** 使用模拟退火（初速度随机产生）。需要读入额外的参数，见下。

**ReadVelocity**, **ReadMWVelocity**和**SimAnneal**只能指定其中的一个。

**ReadStop** 读入另外的终止标准。

**RTemp**=*N* 指定转动温度。默认是从对称陀螺热分布中选择的初始转动能量（温度默认为 0 K）。

**NSample**=*N* 读入最初 *N* 个正则模式的初始动能（默认为 0）。其它模式的能量默认由热取样决定。

**NTraj**=*N* 计算 *N* 个轨迹。

**Update**=*n* BOMD 默认在每一点进行二阶微分。使用 **Update** 关键字会使程序在计算新的解析 Hessian 之前，在 *n* 个梯度点上更新 Hessian。 **GradientOnly** 定义只做梯度计算，并且总是更新 Hessian（不计算全部二阶微分）。

**MaxStep**=*n* 设定动力学计算的步长为  $n \times 0.0001$  飞秒。

**Sample**=*type* 指定取样类型，*type* 是关键字之一：**Orthant**, **Microcanonical**, **Fixed** 和 **Local**。默认为 **Fixed** 正则模式能量，除非指定 **RTemp**，这种情况下会用 **Local** 模式取样。

**Restart** 从 checkpoint 文件重新开始轨迹计算。注意，原任务设定的选项继续有效，不能修改。

用户也可以用标准方法指定在BOMD计算中使用不同的同位素。

## 应用

所有的半经验，SCF，CASSCF，MP2 和 DFT 方法。

## 相关关键字

### ADMP

## 例子

以下BOMD输入文件的例子讲述多个可用的选项。将计算H<sub>2</sub>CO分解为H<sub>2</sub> + CO的轨迹，从过渡态开始。这里只计算一种片段的路径：C和O属于片段1，两个氢原子属于片段2。

示例的任务也可以指定终止标准。如果：H<sub>2</sub>和CO的质心距离超过13 Bhor，H<sub>2</sub>和CO的最远距离超过11 Bhor，同一片段内所有原子与该片段质心距离小于1.3 Bhor，片段内任何原子与其它原子间的距离小于2.5 Bhor，片段间的梯度小于0.0000005 hartree/Bohr，原子1和3的距离大于12.8 Bohr，轨迹计算都会终止。

沿过渡矢量的初始动能为5.145 Kcal/mol，朝着产物的方向（前进的方向是C-H距离增加的方向）。指定H<sub>2</sub>和CO的Morse参数确定双原子产物的振动激发；它们由以前的计算确定。计算在300 K的温度下进行。



The change of gradient along CM is less than 5.00D-07 Hartree/bohr  
Distance between atom center 1 ( C ) and 3 ( H ) is GE 12.800 bohr

Morse parameters for diatomic fragments:

|     | E0           | Re        | De        | Be        |
|-----|--------------|-----------|-----------|-----------|
| C O | -112.0932990 | 1.1289544 | 0.4945817 | 2.2407896 |
| H H | -1.1229598   | 0.7348224 | 0.1950047 | 1.9460392 |

在每个轨迹步骤开始的地方打印正则模式的初动能:

| Thermal Sampling of Vibrational Modes |            |              |                   |
|---------------------------------------|------------|--------------|-------------------|
| Mode                                  | Wavenumber | Vib. quant.# | Energy (kcal/mol) |
| 1                                     | -2212.761  |              | 5.14500           |
| 2                                     | 837.330    | 0            | 1.19702           |
| 3                                     | 1113.182   | 0            | 1.59137           |
| 4                                     | 1392.476   | 0            | 1.99064           |
| 5                                     | 2026.859   | 0            | 2.89754           |
| 6                                     | 3168.689   | 0            | 4.52987           |

轨迹计算完成后, 输出中显示摘要信息:

|                                   |              |              |              |                     |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| Trajectory summary for trajectory |              | 1            |              |                     |
| Energy/gradient evaluations       |              | 76           |              |                     |
| Hessian evaluations               |              | 76           |              |                     |
| Trajectory summary                |              |              |              |                     |
| Time (fs)                         | Kinetic (au) | Potent (au)  | Delta E (au) | Delta A (h-bar)     |
| 0.000000                          | 0.0214192    | -113.0388912 | 0.0000000    | 0.0000000000000000  |
| 1.169296                          | 0.0293490    | -113.0468302 | -0.0000091   | 0.00000000000053006 |
| 2.161873                          | 0.0407383    | -113.0582248 | -0.0000144   | 0.00000000000045404 |

轨迹的每个时间步骤会给出这些信息。此外, 在每一步还会输出每个片段的几何参数, 片段间的距离, 以及每个片段和片断之间的相对质量加权的速度。用户也可以用GaussView 3.0或其它可视化软件显示三维空间的轨迹。

## CASSCF

### 说明

这个关键字指定进行完全活性空间多组态 SCF (MC-SCF) [97, 98, 137, 138, 195, 405] 计算。MC-SCF 计算是 SCF 计算与对一部分轨道进行完全 CI 计算的组合; 这部分轨道也就是活性空间。必须用下面的关键字指定 CASSCF 活性空间的电子数 ( $N$ ) 和分子轨道数 ( $M$ ): CASSCF ( $N, M$ )。注意, 其它选项可以任意次序放在  $N$  和  $M$  之间或前后。

默认的活性空间定义假设电子来自初始猜测行列式中的最高占据轨道, 而其余的活性空间轨道来自初始猜测的最低虚轨道。因此, 一个闭壳层系统的 4 电子, 6 轨道 CAS 计算定义为 CASSCF (4, 6), 其活性空间的构成应当为:

- 由初始猜测提供足以容纳 4 个电子的占据轨道。即, 包含两个最高的占据 MO。

- 足够的虚轨道，使得活性空间具有六个分子轨道。由于有了两个占据轨道，因此活性空间需要有四个虚轨道。

同理，三重态分子的 4 电子 6 轨道 CAS 计算将包含三个最高的占据轨道（在初始猜测行列式中，一个双占据轨道，两个单占据轨道）和三个最低的虚轨道。在 Gaussian 03 中，算法的改进使活性空间可以包含直到 14 个轨道[99, 100, 102]。超过 8 个轨道时，CASSCF 程序将对矩阵元素自动使用新的直接算法。

通常，需要使用 **Guess=Alter** 或 **Guess=Permute** 以确定使用的轨道包含感兴趣的电子，并且这些电子之间有正确的相关作用。可以先运行 **Guess=Only** 计算，迅速决定轨道的对称性（见下面第一个例子）。另一种方法先进行完整的 Hartree-Fock 单点能计算，接下来的任务使用 **Guess=(Read, Permute)** 读入并改善 checkpoint 文件中计算的初始猜测轨道。要使轨道因子信息包含在输出文件中，需要在预备工作的执行路径中包含 **Pop=Regular**（如果要检查除这几个最低虚轨道以外更多的信息，使用 **Pop=Full**）。你还可以使用 **Pop=NBOSave** 保存 NBO，它通常是 CAS 初始轨道的最佳选择。也可以用可视化软件，例如 GaussView 3.0，观察分子轨道。

CASSCF 默认使用直接算法，以避免使用磁盘储存积分。使用传统算法可在执行路径部分用 **SCF=Conven** 指定。

CASSCF 的同义字是 CAS。

在执行路径部分使用 **#P** 可以在 CASSCF 输出中除了包含能量和单电子密度矩阵以外，还包含最终的本征值和本征矢。

CASSCF 方法的概述在《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》第二版[308]的第 9 章（练习 5 和 6）以及附录 A 中给出。选择活性空间的详细讨论见参考文献[138]。CASSCF 执行效率方面的讨论见使用手册第 4 章。

注意：CASSCF 是一种强大而又复杂的方法，需要很多技巧。在进行 CASSCF 计算（特别是对 **CASSCF MP2**）之前，我们强烈推荐用户研究一下引用的参考文献。应用的例子在参考文献[406–412]中讨论。

## 变化

- 在 CASSCF 计算中，如果在计算执行路径中同时指定 **MP2** 和 **CASSCF** 关键字，可以对 CASSCF 能量计算 MP2 级别的电子相关能修正[101]。
- 进行分子体系的激发态计算可以使用 **NRroot** 选项。注意 **NRroot=1** 表示基态，而非第一个激发态（和 **CIS** 关键字的规定不同）。
- 使用选项 **StateAverage** 和 **NRroot** 选项可以对使用的电子态指定态平均 CASSCF 计算。
- 在 CASSCF 任务的计算执行路径包含 **Opt=Conical**，可以计算圆锥交叉点和避免交叉（见例子）[165–167]。
- 在 CASSCF 计算的计算执行路径内包含 **SpinOrbit** 选项，可用来计算两自旋态之间的近似自旋-轨道耦合作用[250–254, 413, 414]。Gaussian 03 中使用的方法基于参考文献[254]。适用于从 H 到 Cl 的元素。

为了计算自旋-轨道耦合，积分使用包含相对论项的单电子近似进行计算，然后使用有效电荷，即换算每个原子的 Z 值以考虑实验上的双电子影响。这个值可以通过分子说明部分的核参数列表对每个原子分别指定。

最后，注意这个计算默认是态平均计算，使用 **NRroot** 选项指定的态（默认为基态）以及它的上一个更高的态。

- 限制活性空间的变体(RASSCF) [103]现在已经支持[104]。它可以用选项 **RAS** 指定。RASSCF 计算将分子轨道分成五部分：最低的占据轨道（在所有组态中都是双占据的），双占据 MO 的 RAS1 空间，包含问题中最重要轨道的 RAS2 空间，弱占据 MO 的 RAS3 空间，

以及剩下的未填充轨道。因此，CASSCF 计算中的活性空间在 RAS 计算中被分三部分，允许的电子组态定义为：指定 RAS1 空间中占据电子的最少数量，和在 RAS3 空间占据电子的最大数量，以及在这三个 RAS 空间内的电子总数。关于设定这些数值的方法参见 RAS 选项的说明。

#### 选项

|                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>NRoot=<math>j</math></b>          | 指定使用 CI 的第 $j$ 个根，因此当 $j > 1$ 时可得到激发态。默认的选项为基态 ( $j=1$ )。由 <b>NRoot</b> 指定的态称为“感兴趣的态”。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>StateAverage</b>                  | 用来指定态平均 CASSCF 计算。直到 <b>NRoot</b> 的所有态被平均。该选项需要输入各态的权重，格式为 nF10.8（后面不需空行）。因为 <b>Opt=Conical</b> 或 <b>CASSCF=SpinOrbit</b> 默认进行态平均计算，因此不能和选项 <b>StateAverage</b> 一起使用。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>SpinOrbit</b>                     | 计算感兴趣的态 ( <b>NRoot</b> ) 和下一能量更高态之间的近似自旋-轨道耦合。这意味着是态平均 CASSCF 计算。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>RAS=(<math>a, b, c, d</math>)</b> | 指定进行 RASSCF 计算，允许在 RAS1 空间的 $b$ 个轨道上最多有 $a$ 个空穴（也就是从 RAS1 激发到 RAS2 或 RAS3），RAS3 空间的 $d$ 个轨道上最多有 $c$ 个电子（也就是从 RAS1 或 RAS2 激发到 RAS3）。因此，RAS2 内最少有 $2b-a$ 个电子。注意，有两个 <b>CASSCF</b> 关键字参数指定整个变动空间 $RAS1 + RAS2 + RAS3$ 的大小（见例子）。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>DavidsonDiag</b>                  | 指定使用 Davidson 对角化方法而不是 Lanczos 迭代方法计算 CI 矩阵。<br><b>NRoot</b> 值为 1 或 2 时，Lanczos 方法是默认的；其它情况默认是 Davidson 方法。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>FullDiag</b>                      | 对 CI 矩阵使用完全 (Jacobi) 对角化方法，而不是 Lanczos 或选 Davidson 代方法。如果有六个或更少的活性轨道，默认使用完全对角化方法。禁用完全对角化方法使用 <b>NoFullDiag</b> 选项。<br>如果需要二次收敛（见下面的 <b>QC</b> 选项），并且在对 CI 本征矢一无所知的情况下（后一情况中，指定 <b>FullDiag</b> 进行包含 6 个以上活性轨道的计算），必须使用完全 Jacobi 对角化方法。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>StateGuess=<math>k</math></b>     | 指定 Lanczos 方法的初始矢量为组态 $k$ 。例如，该选项可用来选定一个对所研究的激发态具有正确对称性的组态（和基态的组态不同）。这种情况下需要先进行预备计算，以决定所需轨道的对称性。<br>$k$ 也可设为特殊值 <b>Read</b> ，表示由输入数据读入全部的本征矢（格式： $N_2$ ， $(Ind(I), C(Ind(I))), I=1, N_2$ ）。<br>当 CI 问题的大小超过 50 时，或者用户利用最初的猜测矢量在计算的开始时就可以确认出本征矢中的一个或多个主要成分时，默认的对角化方法是最有效的。默认的方法是：初始矢量在 $j+1$ 个位置初始化，其中的 $j$ 值由 <b>NRoot</b> 选项指定（或使用其默认值）。这些位置对应于 CI 哈密顿量中能量最低的 $j+1$ 个对角元素。通常该方法对最低的 $j$ 个根有很好的收敛结果。<br>用 <b>StateGuess</b> 选项（见下）可以改变默认设置：<br><b>CASSCF (... , StatGuess=<math>k</math>)</b> ，指定 $C(k)$ 为 1.0。<br>这个矢量的主要要求是在指定的本征矢中不能缺少该矢量。因此，如果 CI 本征矢主要由组态 $k$ 构成，那么把 <b>StateGuess</b> 选项设为 $k$ 将产生很好的初始矢量（例如，如果 CI 矢量主要是 SCF 波函， <b>State Guess=1</b> 是合适的）。但是，如果组态 $k$ 的因子在期望的根中恰好是零（例如，由于对称性），那么本征矢将会丢失，计算将会收敛到更高的态。 |

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>OrbRot</b>    | 在 <b>Opt=Conical</b> 计算中, <b>OrbRot</b> 包含了来自 CP-MC-SCF 方程的轨道旋转微分的贡献, 而 <b>NoCPMCSCF</b> 相反。 <b>OrbRot</b> 是默认的。                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>SlaterDet</b> | 在 CASSCF 计算中使用 Slater 行列式。该选项用来定位单重态和三重态之间的圆锥交叉/避免交叉点位置。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>HWDet</b>     | 用 Hartree-Waller 行列式取代 Slater。对于包含 10 个或更多轨道的 CAS 计算, 这是默认的。它意味着 <b>NoFullDiag</b> 。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>RFO</b>       | 使用 RFO 二次步骤。最多只能指定 <b>QC</b> 和 <b>RFO</b> 其中的一个。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>QC</b>        | 在 CAS 计算中使用二次收敛算法。使用这个选项要小心: 只有对非常好的初始猜测它才工作得很好。只能指定 <b>QC</b> 和 <b>RFO</b> 其中的一个。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>UNO</b>       | 由前一 UHF 计算产生的自然轨道作为 CAS 计算的初始轨道[415, 416]。通常与 <b>Guess=Read</b> 合用。<br>使用 UNO 猜测轨道必需谨慎。通常某些具有中度占据的自然轨道对感兴趣的轨道并不重要。因此, 除非整个价空间都被考虑进来进行相关能计算(通常这种计算十分昂贵), 通常用 <b>Pop=NaturalOrbital</b> 进行 UHF 计算, 接下来检查计算的轨道结果。然后选出属于活性空间的轨道, 并进行单点 <b>CASSCF(···, UNO) Guess=(Read, Alter)</b> 计算。接下来检查结果的收敛轨道以验证找到正确的活性空间, 最后用 <b>CASSCF(···, UNO) Guess=Read</b> 进行最优计算。对于单重态, 整个过程依赖于用户如何将 UHF 波函收敛到适当的破坏自旋对称性(非 RHF)的结果。 |
| <b>NPairs=n</b>  | 在 CAS-GVB 计算[417]中, CAS 活性空间之外的 GVB 对的数量。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

#### 应用和限制

能量, 解析梯度, 解析的和数值的频率。CASSCF 不能与任何半经验方法合用。

不能用 CASSCF 方法计算解析的极化率。只能使用 **CASSCF Polar=Numer**。

在计算路径指定 **SCF=Restart** 可以重新启动 CASSCF 计算。要重新开始 CASSCF 优选计算, 需要在任务的执行路径部分加上关键字 **CASSCF Opt=Restart Extralinks=L405**。

#### 相关关键字

**Opt=Conical, MP2, Guess, Pop, SCF**

#### 例子

这一部分, 我们看几个 CASSCF 方法最重要的使用。

**轨道的预检查(Guess=Only)**。以下的计算执行路径讲述快速检查轨道的方法, 以决定其对称性以及产生需要的初始态所需的任何更改。使用选项 **Pop=Reg** 以便在输出文件的布局分析部分获得分子轨道:

```
# HF/3-21G Guess=Only Pop=Reg Test
```

研究的分子是 1,3-环丁二烯, 单重态, 对称性为  $D_{2h}$ 。我们要进行 4x4 CAS 计算, 因此活性空间有四个轨道: 两个占据轨道和两个虚轨道。我们需要这四个轨道都是  $\pi$  轨道。

HOMO 是第 14 个轨道, 因此轨道 13 到轨道 16 将构成活性空间。当检查这些分子轨道时, 我们发现只有轨道 14 和轨道 15 的类型是正确的。由于分子位于 YZ 平面, 因此  $\pi$  轨道在 X 方向上会有可观的非零系数。以下是轨道 10 和轨道 13-16 的有关系数:

| Molecular Orbital Coefficients |     |         |         |         |         |         |
|--------------------------------|-----|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                |     | 10      | 13      | 14      | 15      | 16      |
|                                |     | 0       | 0       | 0       | V       | V       |
| 3 1 C                          | 2PX | 0.29536 | 0.00000 | 0.34716 | 0.37752 | 0.00000 |

|        |     |         |         |          |          |         |
|--------|-----|---------|---------|----------|----------|---------|
| 7      | 3PX | 0.16911 | 0.00000 | 0.21750  | 0.24339  | 0.00000 |
| 12 2 C | 2PX | 0.29536 | 0.00000 | 0.34716  | -0.37752 | 0.00000 |
| 16     | 3PX | 0.16911 | 0.00000 | 0.21750  | -0.24339 | 0.00000 |
| 21 3 C | 2PX | 0.29536 | 0.00000 | -0.34716 | -0.37752 | 0.00000 |
| 25     | 3PX | 0.16911 | 0.00000 | -0.21750 | -0.24339 | 0.00000 |
| 30 4 C | 2PX | 0.29536 | 0.00000 | -0.34716 | 0.37752  | 0.00000 |
| 34     | 3PX | 0.16911 | 0.00000 | -0.21750 | 0.24339  | 0.00000 |

轨道 10 显然是  $\pi$  轨道。如果观察较高的虚轨道，我们会发现轨道 19 也是  $\pi$  轨道。我们已找到四个需要的分子轨道，现在可以使用 **Guess=Alter** 将这些轨道移到活性空间内。以下是 CASSCF 计算的输入文件：

```
# CASSCF(4,4)/3-21G Guess=Alter Pop=Reg Test

1,3-Cyclobutadiene Singlet, D2H, Pi 4x4 CAS

0 1
molecule specification

10,13          交换轨道 10 和 13。
16,19          交换轨道 16 和 19。
```

**CASSCF 能量和单电子密度矩阵。**当对环丁二烯进行 CASSCF 计算时，我们将可以预测分子能量。CASSCF 计算的输出为：

```
TOTAL                -152.836259 ...                energy at each iteration
ITN= 9 MaxIt= 64 E=   -152.8402786733 DE=-1.17D-05 Acc= 1.00D-05
ITN= 10 MaxIt= 64 E=   -152.8402826495 DE=-3.98D-06 Acc= 1.00D-05
...
DO AN EXTRA-ITERATION FOR FINAL PRINTING
```

这个例子中，最后一次迭代计算的 **E** 值是预测的能量：-152.8402826495 hartree。检查单电子密度矩阵也是很重要的，在输出文件中显示为：

```
Final one electron symbolic density matrix:
      1      2      3      4
1  0.191842D+01
2 -0.139172D-05  0.182680D+01
3  0.345450D-05  0.130613D-05  0.172679D+00
4  0.327584D-06  0.415187D-05  0.564187D-06  0.820965D-01
MCSCF converged.
```

对角元素显示在活性空间内每个轨道依次近似占据。如果其中的任何一个值是零或基本是零，则表示这个轨道在整个 CAS 计算过程中几乎都是空的；类似，如果其中的任何一个值是 2 或十分接近 2，则表示这个轨道在整个 CAS 计算过程中几乎都是双占据的。这两种情况都表示没有从这些轨道或到这些轨道的电子激发，所以 CASSCF 计算可能有问题。在这个例子中，两个“占据”轨道的值都小于 2，且活性空间内其它两个轨道都有非零占据，这就非常好。

**CASSCF MP2 能量。**当进行包含相关的 CASSCF 计算时(计算路径中使用 **CASSCF MP2**)，在 CASSCF 输出中会多出以下几行（第一行与第二行离得很远）：

```
MP2 correction to the MCSCF energy is computed      表明是 CASSCF MP2 任务。
...
```

```
E2 = -0.2635549296D+00 EUMP2 = -0.15310383973610D+03
```

电子相关修正能量

用字符串 **EUMP2** 表示电子相关修正能量，本例中是-153.1038397361 hartree。

**CAS 组态信息。** CASSCF 计算输出的开始部分以下面的格式列出了组态：

```
PRIMARY BASIS FUNCTION= 1 2 1 2
                        2          SYMMETRY TYPE = 0
                        1 3
                        1 2
                        3          SYMMETRY TYPE = 0
                        2 3
                        1 2
```

第一行表示参考组态的电子分布。这是一个 4x4 CAS，因此主要的基函数输出表明，在 13 和 14 两个轨道都有一个  $\alpha$  和一个  $\beta$  电子(数字是指活性空间内的轨道，由能量最低到能量最高，输出中的电子次序是： $\alpha\alpha\beta\beta$ )。在组态 2 中，轨道 13 中的  $\alpha$  电子仍旧保留)，轨道 14 中的  $\alpha$  电子激发到轨道 15。轨道 13 和轨道 14 中的  $\beta$  电子都留在原处。同样在组态 3 中，轨道 13 内有一  $\beta$  电子，轨道 14 中有一  $\alpha$  电子(来自轨道 13)和一  $\beta$  电子，轨道 15 内有一  $\alpha$  电子。

**使用 CASSCF 研究激发态。** 以下的两步计算描述使用 CASSCF 研究激发态的方法。第一步假设前面用来检查轨道的 Hartree-Fock 单点计算已完成，通过 checkpoint 文件获得这个计算的轨道做为 CASSCF 计算的初始猜测：

```
%chk=CAS1
# CASSCF(2,4) 6-31+G(D) Guess=(Read,Alter) Pop=NaturalOrbital Test Geom=Check

Alter the guess so that the three LUMOs are all the desired
symmetry, and run the CAS

0,1

交换轨道

--Link1--
%chk=CAS1
%nosave
# CASSCF(2,4,NRoot=2) 6-31+G(D) Guess(Read) Pop(NaturalOrbital) Geom=Check Test

Excited state calculation

0,1
```

第二步计算对 CASSCF 使用 **NRoot** 选项以指定第一激发态。计算两个态的能量差作为体系的第一激发能(方法的详细讨论参见《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》[308]一书第 9 章的练习 5)。

**预测圆锥交叉点。** 在计算路径中使用选项 **Opt=Conical**，把使用 CASSCF 对指定态进行优化的计算变成寻找这个态的圆锥交叉点或避免交叉点的计算。优化的结构将是在圆锥交叉点或避免交叉点处的结构。检查 CASSCF 输出文件中最后一步优化计算的本征值(在结构优化之前)，可区分这两种可能的结构：

```
FINAL EIGENVALUES AND EIGENVECTORS
VECTOR EIGENVALUES      CORRESPONDING EIGENVECTOR

state energy
```

|   |              |                 |                    |
|---|--------------|-----------------|--------------------|
| 1 | -154.0503161 | 0.72053292      | -0.48879229 ...    |
|   |              | -0.16028934E-02 | 0.31874441E-02 ... |
| 2 | -154.0501151 | 0.45467877      | 0.77417416 ...     |

如果这两个本征值（态编号后的第一个值）几乎相等，则表示这两个态的能量相同，为一圆锥交叉点，否则为避免交叉点。

**自旋-轨道耦合。**这是一个 CASSCF 计算的输出，其中使用 **Spin** 选项进行自旋-轨道耦合计算（由 **NRoot** 选项指定的态与其下一个能量较低态之间的耦合）：

```

*****
spin-orbit coupling program
*****
Number of configs= 4
1st state is 1
2nd state is 2
Transition Spin Density Matrix
      1      2
1  .000000D+00 .141313D+01
2  .553225D-01 .000000D+00
magnitude in x-direction= .0000000 cm-1
magnitude in y-direction= .0000000 cm-1
magnitude in z-direction= 55.2016070 cm-1
total magnitude= 55.2016070 cm-1
MCSCF converged.

```

自旋-轨道耦合分解成 X, Y, 和 Z 分量, 然后是其总值, 本例中是 55.2016070  $\text{cm}^{-1}$ 。

**RASSCF的例子。**这里是RASSCF计算执行路径的例子：

```
# CAS (16, 18, RASSCF (1, 2, 3, 4)) 6-31G(d)
```

如果分子是电中性，单重态，这个计算路径将定义以下的空间：RAS1 有两个轨道，在所有的组态中有 3 或 4 个电子；RAS2 有 12 个轨道，在参考组态中有 12 个电子；RAS3 有 4 个轨道，在所有的组态中有 0-3 个电子。因此在所有的组态中，RAS2 空间有 9 到 13 个电子。从参考行列式中得到的活性空间轨道（假设是自旋单重态）是 8 个最高占据轨道和 10 个虚轨道：也就是说，和正常的 **CAS (16, 18)** 采用相同的轨道。

## CBS-4M , CBS-Lq , CBS-Q , CBS-QB3 和 CBS-APNO

### 说明

这个方法关键字指定使用由 Petersson 等人提出的各种完全基组(CBS)方法，用于进行非常精确的能量计算 [87-93, 327]。这些关键字包括改进版的 **CBS-4** [91, 92]，**CBS-q** [89] (**Lq** 表示“少量的 q”)，**CBS-Q** [91]，**CBS-Q/B3** [92, 93] 和 **CBS-APNO** [91] 方法。使用这些关键字时不需要指定基组。

这些方法是复杂的能量计算，对指定的体系包括多个预先定义类型的计算。当指定了这些关键字中的一个，即会自动进行多步的计算工作，并将最后计算的能量打印到输出文件中。

**Opt=Maxcyc=n** 或 **QCISD=Maxcyc=n** 关键字可以和这些关键字中的任何一个结合使用，分别指定优化或 QCISD 循环的最大数量。

对于 CBS 任务，可以用标准方法指定同位素。而 **ReadIsotopes** 选项用来指定在不同的条件下重新运行整个计算（参见例子）。

## 选项

**ReadIsotopes** 用于改变温度，压强，以及同位素(默认是 298.15 K, 1 个大气压，以及最丰同位素)。这部分信息在独立的输入部分输入，格式为：

```
temp pressure [scale]           必须是浮点数
isotope mass for atom 1
isotope mass for atom 2
...
isotope mass for atom n
```

其中 *temp*, *pressure* 和 *scale* 分别代表温度，气压，和用于热化学分析的可选的频率数据换算因子(默认不换算)。以后各行是分子中各原子的同位素质量，按照在分子说明部分出现的顺序排列。如果用整数定义原子质量，程序将自动使用实际相应的精确同位素质量(例如，指定 O<sup>18</sup> 质量为 18, Gaussian 将使用值 17.99916)。

**Restart** 由前一 CBS 计算的 **checkpoint** 文件重新开始计算。如果前一计算工作没有完成，这将接着把工作完成。

## 应用

只适用于能量计算。**CBS-4M**, **CBS-Lq**, **CBS-Q** 和 **CBS-QB3** 只适用于第一和第二行原子，**CBS-APNO** 只适用于第一行原子。

CBS-4 模型化学已经升级，使用了新的局域化程序并改善了经验参数[92]。建议新的研究使用新的版本 **CBS-4M** (**M** 表示使用最小布居局域化)；**CBS-4O** 关键字指定使用旧参数。

## 例子

CBS 方法每一步骤的计算结果都会打印在输出文件中。文件的最后一部分包括整个计算的总结。

**CBS 输出总结。**这是 CH<sub>2</sub> (三重态) 的 CBS-Q 计算输出：

```
Complete Basis Set (CBS) Extrapolation:
G. Petersson and M. A. Al-Laham, JCP 94, 6081 (1991)
G. Petersson, T. Tensfeldt & J. A. Montgomery, JCP 94, 6091 (1991)
其它参考文献.....

Temperature=    298.150000    Pressure=          1.000000
E(ZPE)=          .016835    E(Thermal)=          .019690
E(SCF)=        -38.936531    DE(MP2)=           -.114652
DE(CBS)=         -.011929    DE(MP34)=          -.018702
DE(QCI)=         -.002781    DE(Int)=           .004204
DE(Empirical)=    -.005891
CBS-Q (0 K)=    -39.069447    CBS-Q Energy=      -39.066592
CBS-Q Enthalpy= -39.065647    CBS-Q Free Energy= -39.043444
```

先给出温度和压强，然后是 CBS-Q 能量的各个部分。倒数第二行给出 CBS-Q 的能量值(交叉阅读)：分别在 0 K 和指定的温度(默认是 298.15 K)下。最后一行是 CBS-Q 的焓(包括在指定温度的热修正)和由 CBS-Q 方法计算的吉布斯自由能(即 CBS-Q 能量包括频率计算的自由能校正)。所有能量的单位都是 Hartree。

**在其它温度重新进行计算。**下面的两步任务描述了对第二个(非常快的)CBS 计算使用不同温度。这个任务在 298.15 K 和在 300 K 的温度下计算 CBS-4 能量：

```
%Chk=cbs
# CBS-4 Test
```

```

CBS-4 on formaldehyde

0 1
分子说明

--Link1--
%Chk=cbs
%NoSave
# CBS-4(Restart,ReadIso) Geom=AllCheck Test

300.0 1.0
同位素说明

```

## CBSExtrapolate

### 说明

这个关键字进行 MP2 能量的普通完全基组外推[87-89, 327]计算。这个方法需要两个参数：最小数目的自然轨道对，以及积分网格。前者可以用选项 **NMin** 指定，它对 6-31G\*\*, 6-31G++和 6-311G\*\*基组（有无弥散函数均可）默认是 5，对添加了(2df,p)或(3df,p)极化函数的 6-311G 基组（还是有无弥散函数均可）默认是 10。在所有的其它情况下都必需指定 **NMin**，否则会导致出错。

默认积分网格是 (99, 590) 网格；其它的网格可用关键字 **Int=Grid** 指定。因为积分部分只占整个 CBS 外推计算的一小部分，因此选用了相当大的网格。关于网格的详细说明，参见 **Integral** 关键字的说明。

### 必须的选项

**NMin=N**                指定 *N* 为自然轨道对的最小数量。

### 附加的选项

**MinPopLocal**        使用基于最小基布居的局域化[92]。这是默认的。

**PopLocal**            使用布居局域化[418]。

**BoysLocal**          使用 Boys 局域化[419-421]。

**NoLocal**            不使用任何局域化。

**NRPopLocal**        Newton-Raphson 布居局域化。

**NRBoysLocal**       Newton-Raphson Boys 局域化。

**NRMinPopLocal**    使用二阶最小布居分析。

### 应用

只适用于单点能计算，可以用任何电子相关方法。

### 相关关键字

**Int=Grid**

## CCD 和 CCSD

### 说明

这个方法关键字进行耦合簇[67, 422]计算，**CCD**[67]计算使用 Hartree-Fock 行列式的双取代，**CCSD**[68-71]使用单、双取代。**CC** 和 **QCID** 是 **CCD** 的同义字。

### 选项

|                 |                                                                           |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>FC</b>       | 所有的冻结核选项都可以在 <b>CCD</b> 和 <b>CCSD</b> 中使用。                                |
| <b>T</b>        | 包括非迭代三激发[72] (只用于 <b>CCSD</b> )。 <b>CCSD-T</b> 是 <b>CCSD(T)</b> 的同义字。     |
| <b>E4T</b>      | 和选项 <b>T</b> 同时使用，指定在完全 MP4 计算中和对 <b>CCSD(T)</b> 包括三激发的贡献。                |
| <b>T1Diag</b>   | 进行 T. J. Lee 等人[423]的 T1 诊断计算 (只用于 <b>CCSD</b> )。                         |
| <b>Conver=N</b> | 设定能量计算收敛到 $10^{-N}$ ，波函计算收敛到 $10^{-(N+2)}$ 。单点能计算默认 $N=7$ ，梯度计算默认 $N=8$ 。 |
| <b>MaxCyc=n</b> | 指定 <b>CCSD</b> 计算的最大循环次数。                                                 |

### 应用

CCD 和 CCSD 的解析能量和梯度，CCSD(T)的数值梯度，所有其它方法的数值频率。

### 相关关键字

**MP4, Transformation, QCISD**

### 例子

耦合簇能量输出显示如下（打印在最后一步相关能迭代计算之后）：

|                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| DE (CORR)= -.54979226D-01   | E (CORR)= -.75019641794D+02 |
| ...                         |                             |
| CCSD (T)= -.75019717665D+02 |                             |

CCSD 能量以 E (CORR) 表示，在最后一行给出包括非迭代三激发贡献的能量。

## Charge

### 说明

**Charge** 关键字指定在计算中包含背景电荷的分布。电荷分布是由点电荷组成的[424, 425]。仅对单点能计算有效。

默认是从输入数据读入电荷，每行一个电荷，格式如下：

*x y z charge 0.0 A [ ρ B]*

其中 *x, y, z* 是输入方位的坐标（单位用 **Units** 关键字指定），默认是埃，*charge* 是电荷，**0.0** 是固定场，其它各项是下面方程中的额外电子排斥项参数：

$$A \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right) - \frac{B}{r^b}$$

#### 选项

**Angstroms**        表示输入电荷的位置单位是埃。

**Bohrs**            表示输入电荷的位置单位是 Bohr。

#### **StandardOrientation**

表示输入电荷是标准方位，而不是输入的方位。使用 **Link 0** 命令  
**%KJob=L301** 可以快速确定分子的标准方位。

**Check**            从 checkpoint 文件读入背景电荷分布。

#### 应用

单点能，优化和频率。不能用于半经验方法。

#### 相关关键字

**%Kjob, Units**

#### 例子

在有背景电荷存在的情况下进行几何优化计算，必须使用**Opt=Z-Matrix NoSymm**关键字，并用传统的Z-矩阵或符号笛卡尔坐标定义输入的结构。例如：

```
# RHF/STO-3G Opt=Z-Matrix Charge NoSymm

Water, STO-3G, point charges

0,1
O
H 1 R1
H 1 R2 2 A1
Variables:
R1=1.0
R2=1.0
A1=105.

2.0 2.0 2.0 1.2
2.0 -2.0 2.0 1.1
```

## ChkBasis

#### 说明

**ChkBasis** 关键字指定从 checkpoint 文件中读入基组，这在使用普通基组的混合任务中很有用，允许这些计算都使用来自同一输入数据的基组（见下面 **Gen** 关键字的说明）。但是需要注意，**ChkBasis** 可以用来从 checkpoint 文件中读取任何存在的基组，不论这些基组原先是如何的指定的。同时还能得到基组中指定的 ECP，以及纯的或笛卡尔函数的选择。

ChkBasis 默认会从 checkpoint 文件中取回任何密度匹配基。其它的功能参见例子。

当然，使用 **ChkBasis** 时不需再指定基组关键字。

**CheckPointBasis**，**ReadBasis** 和 **RdBasis** 都是 **ChkBasis** 的同义字。

#### 相关关键字

**Gen, GenECP, Pseudo, ExtraBasis, ExtraDensityBasis**

#### 例子

以下计算路径将从checkpoint文件取回基组和密度拟合基（如果有的话），用于当前的计算：

```
# BLYP/ChkBasis
```

以下计算路径将只从checkpoint文件取回基组，并自动产生需要使用的密度拟合基：

```
# BLYP/ChkBasis/Auto
```

以下计算路径将只从checkpoint文件中取回密度拟合基：

```
# BLYP/6-31G(d)/ChkBasis
```

## CID 和 CISD

### 说明

这个方法关键字指示在 Hartree-Fock 计算之后，从 Hartree-Fock 参考行列式进行双取代 (CID) 或单、双取代 (CISD) 的组态相互作用计算[61, 143, 202]。CI 和 CIDS 是 CISD 的同义字。

### 选项

- FC** 所有的冻结核选项都可以在 CID 和 CISD 中使用。
- Conver=*N*** 设定能量计算收敛到  $10^{-N}$ ，波函数计算收敛到  $10^{-(N+2)}$ 。单点计算默认  $N=7$ ，梯度计算默认  $N=8$ 。
- MaxCyc=*n*** 指定 CISD 计算最大的循环次数。

### 应用

能量，解析梯度和数值频率。

### 相关关键字

**Transformation**

### 例子

CI 能量输出的形式如下：

|            |                 |          |                    |
|------------|-----------------|----------|--------------------|
| DE (CI) =  | -. 48299990D-01 | E (CI) = | -. 75009023292D+02 |
| NORM (A) = | . 10129586D+01  |          |                    |

最后一步 CI 迭代的输出之后是总能量。第二个输出行显示 Norm(A)值。Norm(A)-1 给出了波函数的相关能修正；HF 组态的系数因此就是 1/Norm(A)。注意波函数在中间归一化后存储；即：

$$\Psi^{CISD} = \Psi^0 + \sum_{ia} T_{ia} \Psi(i \rightarrow a) + \sum_{ijab} T_{ijab} \Psi(ij \rightarrow ab)$$

其中的  $\Psi^0$  是 Hartree-Fock 行列式，其因子为 1（也就是中间归一化方法）。Norm(A)是因子，用来划分上面的波函数以达到完全归一化。因此：

$$Norm(A) = \sqrt{1 + \sum_{ia} T_{ia} T_{ia} + \sum_{ijab} T_{ijab} T_{ijab}}$$

完全对角化波函数中 Hartree-Fock 行列式的因子因此是  $1/\text{Norm}(\mathbf{A})$ ，单激发行列式  $\Psi_{i \rightarrow a}$  的因子是  $T_{ia}/\text{Norm}(\mathbf{A})$ ，等等。

## CIS 和 CIS(D)

### 说明

CIS 方法关键字指示用单激发 CI (CI-Singles) 方法计算激发态 [108]。《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》[308] 一书的第 9 章有关于该方法及其使用的详细讨论。

CIS(D) 指定使用有关的 CIS(D) 方法<sup>1</sup> [426, 427]。可以在 CIS 任务之后接着做 CIS(D) 任务，对附加的态计算激发能（参看例子）。

CI-Singles 计算工作可以包括 **Density** 关键字；如果没有指定选项，这个关键字导致其布居分析使用当前的 (CIS) 密度，而不是默认的 Hartree-Fock 密度。

### 态选择选项

|                         |                                                                                                     |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Singlets</b>         | 只求解单重激发态。仅用于闭壳层体系。这是默认选项。                                                                           |
| <b>Triplets</b>         | 只求解三重激发态。仅用于闭壳层体系。                                                                                  |
| <b>50-50</b>            | 求解一半单重和一半三重激发态。仅用于闭壳层体系。                                                                            |
| <b>Root=<i>N</i></b>    | 指定感兴趣的态计算广义密度。默认是第一激发态 ( $N=1$ )。                                                                   |
| <b>NStates=<i>M</i></b> | 求解 <i>M</i> 个电子态（默认是 3）。如果使用 <b>50-50</b> ， <b>NStates</b> 给出求解的每种类型电子态的数量（即，默认计算 3 个单重和 3 个三重激发态）。 |
| <b>Add=<i>N</i></b>     | 从 checkpoint 文件中读取收敛的态，并求解另外 <i>N</i> 个态。这个选项还意味着 <b>Read</b> 。 <b>NStates</b> 不能和这个选项合用。           |

### 与密度有关的选项

#### AllTransitionDensities

计算任何一对电子态之间的跃迁密度。

### 与程序和算法有关的选项

|                        |                                                                                                                                 |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>FC</b>              | 所有的冻结核选项都可以在 <b>CIS</b> 和 <b>CIS(D)</b> 中使用。                                                                                    |
| <b>Direct</b>          | 根据需要使用重新计算的 A0 积分求解 CI-Singles 方程。只有在默认 ( <b>MO</b> ) 算法所需的 $4O^2N^2$ 位磁盘空间不足，或进行非常大的计算（超过 200 个基函数）时，才应当使用 <b>CIS=Direct</b> 。 |
| <b>MO</b>              | 使用转换过的双电子积分求解 CI-Singles 方程。这是 Gaussian 03 的默认算法。积分转换受 <b>MaxDisk</b> 关键字的控制，因此更适合于磁盘需求。                                        |
| <b>A0</b>              | 使用 A0 积分求解 CI-Singles 方程，避免积分转换。A0 基很少是最佳该选项，只适用于在小磁盘和内存的系统上计算很小的分子。                                                            |
| <b>Conver=<i>N</i></b> | 设定计算的能量收敛条件为 $10^{-N}$ ，波函数收敛条件为 $10^{-(N+2)}$ 。单点计算的默认 <i>N</i> 值为 4，梯度默认 <i>N</i> 值为 6。                                       |
| <b>Read</b>            | 从 checkpoint 文件中读取 CI-Singles 态的初始猜测。注意和 SCF 计算不同，一个基组的初始猜测不能用在另一基组的计算中。                                                        |
| <b>Restart</b>         | 从 checkpoint 文件重新开始 CI-Singles 迭代计算。这还意味着                                                                                       |

<sup>1</sup> 为 CIS(D) 指定选项需要注意，选项只能放在 (D) 的括号中，前面用逗号与 D 隔开。也就是说，**D** 作为 CIS 的选项看待。——译注

**RWFRestart** SCF=Restart。  
从读写文件重新开始 CI-Singles 迭代计算。适用于使用非标准计算路径进行连续的 CI-Singles 计算。

**EqSolv** 指定是否进行平衡或非平衡的PCM计算。默认是**NonEqSolv**。

**NoIVOGuess** 指定使用正则单激发为初始猜测。**IVOGuess** 采用改良的虚轨道，是默认的。

#### 调试选项

**ICDiag** 从积分变换进行在内存中形成的 CI-Singles 矩阵的 in-core 完全对角化。这主要是调试选项。

**MaxDiag=*N*** 在 Davidson 过程中，限制对角化子矩阵维度为 *N*。这主要是调试选项。同义字为 **MaxDavidson**。

#### 应用

CIS 的能量，解析梯度和解析频率，CIS(D) 的能量。

#### 相关关键字

Zindo, TD, MaxDisk, Transformation, Density

#### 例子

**CIS 的输出。**CI-Singles 输入部分没有特殊之处。单点 CI-Singles 计算的输出部分和基态 CI 或 QCI 计算的输出部分相似。SCF 计算之后是积分转换计算，然后求解基态 MP2 能量。接着是 CI 迭代求解的信息；注意在第一次迭代计算中还进行额外的初始猜测，以保证能找出不考虑对称性的指定数目的激发态。在第一次迭代之后，对每一次迭代中的每个态的解加入一个新的矢量。

每一迭代中每个态的激发能和波函的改变都打印到输出文件中（用**#P** 输出）：

```
Iteration 3 Dimension 27
Root 1 not converged, maximum delta is 0.002428737687607
Root 2 not converged, maximum delta is 0.013107675296678
Root 3 not converged, maximum delta is 0.030654755631835
Excitation Energies [eV] at current iteration:
Root 1 : 3.700631883679401 Change is -0.001084398684008
Root 2 : 7.841115226789293 Change is -0.011232152003400
Root 3 : 8.769540624626156 Change is -0.047396173133051
```

迭代程序可以由两种方式成功结束：仅产生逐渐趋于零的小的展开矢量，或新的波函改变极小。

当 CI 收敛时，显示的结果以下列标记开始：

```
*****
Excited States From <AA,BB:AA,BB> singles matrix:
*****
```

然后是基态和每一激发态间的跃迁偶极矩列表。接下来是每个态的结果总结，包括自旋和空间对称性，激发能，谐振强度，以及 CI 展开式的最大因子（使用 **I0p(9/40=*N*)** 可以得到所有大于  $10^{-N}$  的展开式因子）：

```
Excitation energies and oscillator strengths:
                对称性      激发能      谐振强度
Excited State 1: Singlet-A'' 3.7006 eV 335.03 nm f=0.0008
```

|                                               |         |               |
|-----------------------------------------------|---------|---------------|
| 8 -> 9                                        | 0.69112 | 每一激发的 CI 展开系数 |
| 激发是从轨道 8 到轨道 9                                |         |               |
| This state for opt. and/or second-order corr. |         | 这是“感兴趣的态”     |
| Total Energy, E(Cis) = -113.696894498         |         | 重复CIS能量便于参考   |

**归一化。**对于闭壳层的计算，展开因子的平方和归一化为1/2（因为 $\beta$ 电子的因子没有显示）。对于开壳层计算，归一化为1。

**寻找附加的态。**以下的计算路径将从checkpoint文件中读取CIS结果，然后求解第二个态以后的六个态：

```
# CIS(D)=(Read, Root=2, NStates=6)
```

在接下来的任务中也可以用CIS(D)。

## CNDO

### 说明

这个方法关键字使用 CNDO 哈密顿量[41]进行半经验计算。不需指定基组关键字。

### 应用

能量，“解析”梯度，数值频率。

### 例子

输出文件中 CNDO 能量显示如下（其后是电偶极矩的 x, y, z 分量）：

```
Energy= -19.887711334547 NIter= 10.
Dipole moment= .000000 .000000 -.739540
```

能量由 CNDO 模型定义。注意由半经验方法计算的能量差值单位为 Hartree，可以直接和使用其它方法计算的能量差值进行比较。

## Complex

### 说明

这个关键字允许复数形式的分子轨道存在。它只适用于闭壳层的单重态。

### 应用

Hartree-Fock 和 MP2 的解析能量，HF 解析梯度和 HF 数值频率。

### 相关关键字

SCF

# Constants

## 说明

指定使用哪一组物理常数。注意，只有需要与旧版Gaussian结果做比较时才需要使用旧物理常数。

## 选项

- 1998** [428]及其文献中的物理常数，这是默认的。
- 1986** Gaussian 88 到 Gaussian 98 使用的物理常数[429, 430]。
- 1979** Gaussian 80 到 Gaussian 86 使用的物理常数[431]。**OldConstants** 关键字和 **Constants=1979** 同义。

## 当前的值

这里汇集了Gaussian 03使用的从标准单位换算到原子单位的各种换算因子和物理常数。Gaussian计算中用到的全部量都是原子单位；换算因子只用于处理输入或者产生打印输出。

**基本常数。**直接存储在程序中的常数有：

1 Bohr ( $a_0$ ) = 0.5291772083 Å [428]  
1 原子质量单位(amu) =  $1.66053873 \times 10^{-27}$  千克 [428]  
1 电荷(e) =  $4.803242 \times 10^{-10}$  静电单位 [432]  
=  $1.602176462 \times 10^{-19}$  库仑 [428]  
普朗克常数(h) =  $6.62606876 \times 10^{-34}$  焦耳·秒 [428]  
阿弗伽德罗常数( $N_A$ ) =  $6.02214199 \times 10^{23}$  [428]  
1 卡 = 4.184 焦耳 [431]  
1 Hartree =  $4.3597482 \times 10^{-18}$  焦耳 [429]  
光速 (c) =  $2.99792458 \times 10^{10}$  厘米·秒<sup>-1</sup> [431]  
波尔兹曼常数 (k) =  $1.380603 \times 10^{-23}$  焦耳·度<sup>-1</sup> [428]  
精细结构常数的倒数 ( $\alpha^{-1}$ ) = 137.03599976 [428]  
273.15 K理想气体摩尔体积 = 0.022413996 米<sup>3</sup> [428]  
质子静止质量 =  $1.67262158 \times 10^{-27}$  千克 [428]  
电子磁矩 =  $9.28476362 \times 10^{-24}$  焦耳·特斯拉<sup>-1</sup> [428]  
自由电子的g-因子 = 2.002319304386 (无量纲) [428]

**换算因子。**下面有用的换算因子可以从上面导出：

电子质量 =  $0.910938 \times 10^{-30}$  千克  
质子质量 = 1836.1527 电子质量  
1 原子质量单位(amu) = 1822.8880 电子质量  
1 电子伏(eV) = 23.06055 千卡·摩尔<sup>-1</sup>  
1 Hartree = 627.5095 千卡·摩尔<sup>-1</sup>  
= 27.2114 电子伏  
1 Bohr-电子 = 2.541765 Debye  
=  $2.541746 \times 10^{-18}$  静电单位·厘米  
1 Debye<sup>2</sup>·Å<sup>-2</sup>·静电单位<sup>-1</sup> = 42.2561 千米·摩尔<sup>-1</sup>

$= 5.82573 \times 10^{-3} \text{ 厘米}^{-2} \cdot \text{大气压}^{-1}$  (标准温压下)  
 $1 \text{ Hartree}^{-1/2} \cdot \text{Bohr}^{-1} \cdot \text{大气压}^{-1/2} = 219474.6 \text{ 厘米}^{-1}$   
 电场:  $1 \text{ au} = 5.142206 \times 10^{11} \text{ 伏} \cdot \text{米}^{-1}$   
 电极化率:  $1 \text{ au} = 1.648777 \times 10^{-41} \text{ 库伦}^2 \cdot \text{米}^2 \cdot \text{焦耳}^{-1}$   
 偶极矩  $= 8.478352 \times 10^{-30} \text{ 库伦} \cdot \text{米}^2$

## Counterpoise

### 说明

用Counterpoise关键字计算平衡校正[433, 434], 可用于能量、几何优化或频率计算, 以及BOMD计算。

Counterpoise关键字用一个整数值指定分子结构内的片段或单体的数量。这个工具还需要在每个原子说明之后用一个整数标记该原子属于哪一个片段/单体。

### 选项

**NewGhost**      使用新型空原子, 包含DFT积分的积分格点。NewBq是NewGhost的同义字。这是默认的和推荐的方法。

**OldGhost**      使用旧式空原子。OldBq 是 OldGhost 的同义字。只有和旧版的结果做比较时才需要使用。

### 例子

平衡计算的输入。这个例子使用Z-矩阵(左边)和笛卡尔坐标(右边):

| # MP2/6-31G Counterpoise=2 Opt       | # MP2/6-31G Counterpoise=2 Opt |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| Counterpoise with Z-matrix           | Counterpoise with Cartesian    |
| 0, 1, 0, 3, 1, 2                     | 0, 1                           |
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1 <i>结构从这里开始</i>   | 1   0.00   0.00   0.92   1     |
| 0, 1, R00, 2                         | 9   0.17   0.00   2.73   2     |
| X, 1, 1, , 2, X30                    | 1   0.77   0.00   3.43   2     |
| H, 1, R01H, 3, HOX3, 2, 90. , 0, 1   | 9   0.00   0.00   0.00   1     |
| H, 1, R01H, 3, HOX3, 2, -90. , 0, 1  |                                |
| X, 2, 1, , 1, 52. 5, 3, 180. , 0     |                                |
| H, 2, R02H1, 6, H7OX, 1, 180. , 0, 2 |                                |
| H, 2, R02H2, 6, H8OX, 1, 0. , 0, 2   |                                |
| Z-矩阵变量...                            |                                |

注意, Z-矩阵输入数据需要在二面角数值/变量之后要有一个0 (表示最后的角是二面角), 然后才是片段编号。另外, Z-矩阵的第一个原子必须用笛卡尔坐标。对于这样的任务, 显然用笛卡尔坐标定义片段编号更简单。

前面的Z-矩阵也描述指定片段使用的电荷与自旋多重度。在这个例子中, 相应输入行的格式是:

总电荷, 总自旋, 片段1的电荷, 片段1的自旋多重度, 片段2的电荷, 片段2的自旋多重度

使用ECP的平衡优化例子:

```
# hf/lanl2dz counterpoise=2 nosymm opt test

HBr + HF, optimization with counterpoise correction using ECP basis

0 1
H   -0.046866  0.   0.586860  1
Br  -0.331864  0.  -0.801000  1
F    0.396755  0.   2.739275  2
H    0.584835  0.   3.641534  2
```

平衡计算的输出。这里是Counterpoise计算输出的例子：

```
Counterpoise: corrected energy = -2660.083831739527
Counterpoise: BSSE energy = 0.003902746890
```

这几行分别给出修正能量和基组重迭误差。

## CPHF

### 说明

这个关键字选择求解 CPHF 方程[435-444]的算法。

### 选项

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Grid=grid</b>    | 定义计算中 CPHF 部分的积分网格。语法同 <b>Int=Grid</b> 选项。该选项的自变量可以是网格关键字( <b>Fine</b> , <b>UltraFine</b> , 等), 或者是指定的网格。关于网格说明的细节见 <b>Integral=Grid</b> 的说明。<br>使用的默认网格依赖于积分求解使用的网格。如果用 <b>Integral</b> 关键字定义特殊的网格, 那么这个网格也用于 CPHF 计算。否则, 当后者使用 <b>SG1</b> 或 <b>Fine</b> 网格时, CPHF 使用 <b>Coarse</b> 网格(删减的(35, 110)), 当积分使用 <b>UltraFine</b> 时, CPHF 使用 <b>SG1</b> 网格。 |
| <b>RdFreq</b>       | 进行含频 CPHF, 需要读入用于电磁微扰的频率。默认是计算的静态频率。这个选项指定从输入中读入所要的频率。这个值的默认单位是 Hartree。加上适当的后缀, <b>cm</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )或 <b>nm</b> (波数), 可以指定其它单位。这个选项和 <b>Freq</b> 及 <b>Polar</b> 任务有关。                                                                                                                                                                        |
| <b>EqSolv</b>       | 使用平衡溶剂。对于静态微扰这是默认的。对于动态微扰(频率非零), 默认是 <b>NonEqSolv</b> 。                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Simultaneous</b> | 对所有变量使用同一展开空间。这比使用各自的展开空间快, 但精度稍差。这是默认的方法。                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Separate</b>     | 在 CPHF 计算中每个变量使用各自的展开空间(这是 <b>Simultaneous</b> 的反义字)。                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>XY</b>           | 同时处理微扰的实部和虚部。反义字是 <b>NoXY</b> , 两部分分开处理。如果还同时处理核的微扰, 则默认为分开处理,但如果只有电磁微扰, 默认为同时处理。                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>ZVector</b>      | 使用 Z-矢量方法[140, 445, 446]进行后-SCF 梯度计算。如果不要进行 Hartree-Fock 二阶导数计算, 这是允许的且默认的方法。 <b>NoZVector</b> 关键字表示对后-SCF 梯度计算使用完全 $3 \times N_{\text{Atoms}}$ CPHF。                                                                                                                                                                                                   |

|                        |                                                                                                                            |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AO</b>              | 在原子轨道基中求解 CPHF 方程[436, 439, 442, 443]。这是默认的方法。                                                                             |
| <b>MO</b>              | 在分子轨道基中求解 CPHF 方程。                                                                                                         |
| <b>MaxInv=<i>N</i></b> | 在联立求解过程中, 指定 in-core 反转计算的最大约化空间(直到维度 <i>M</i> )。更大的约化问题由二级 DIIS 方法求解。默认是内存所允许的最大空间。                                       |
| <b>Conver=<i>N</i></b> | 指定 CPHF 收敛标准为 $10^{-N}$ 。对 <b>CPHF=Separate</b> 的默认 <i>N</i> 值为 9, 对 <b>CPHF=Simultaneous</b> (这是默认选项) 的默认 <i>N</i> 值为 10。 |
| <b>Canonical</b>       | 使用正则 CPHF; 这是默认的。                                                                                                          |
| <b>MOD</b>             | 对 SAC-CI 梯度计算使用 MOD 轨道导数(使用组态选择)。                                                                                          |
| <b>相关关键字</b>           |                                                                                                                            |
| <b>SCF</b>             |                                                                                                                            |

## Density

### 说明

默认使用 SCF 密度进行布居和其它分析计算(也就是说, 后-方法使用 Hartree-Fock 密度; DFT 任务使用 DFT 密度, CAS 任务使用 CASSCF 密度)。另外可以使用 MP2, MP3, MP4(SDQ), QCISD, CCD, CCSD, CID, CISD 和 SAC-CI 方法计算的广义密度。这些广义密度基于 Z-矢量方法[140, 445-447]计算, 因此产生的多极矩即为正确的能量解析导数。也可以使用二阶(不同于 MP2)的非松弛密度, 但不推荐使用。

**Density** 关键字的选项用来选择分析哪个密度。没有选项的 **Density** 关键字相当于 **Density=Current**。

### 选项

|                                                 |                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Current</b>                                  | 使用当前方法计算的密度矩阵。如果 <b>Density</b> 没有给出选项, 这是默认的选项。                                                                                             |
| <b>All</b>                                      | 使用所有可用的密度。该选项适用于布居分析, 但不适用于静电或密度的计算。注意该选项在 CI-Singles 计算中不会产生所有激发态的电子密度, 只会产生指定态的电子密度(实现前者的方法见下面的例子)。                                        |
| <b>SCF</b>                                      | 使用 SCF 密度。 <b>HF</b> 是 <b>SCF</b> 的同义字。                                                                                                      |
| <b>MP2</b>                                      | 使用对应于二阶能量的广义密度。                                                                                                                              |
| <b>Transition=<i>N</i>或(<i>N</i>, <i>M</i>)</b> | 使用态 <i>M</i> 和态 <i>N</i> 之间的 CIS 跃迁密度。默认的 <i>M</i> 值为 0, 表示基态。                                                                               |
| <b>AllTransition</b>                            | 使用所有可用的 CIS 跃迁密度。                                                                                                                            |
| <b>CI</b>                                       | 使用对应 CI 能量的广义密度。                                                                                                                             |
| <b>QCI</b>                                      | 使用对应 QCI (或耦合簇) 能量的广义密度。 <b>CC</b> 的同义字是 <b>QCI</b> 。                                                                                        |
| <b>RhoCI</b>                                    | 使用由态 <i>N</i> 的 CI 波函计算的单电子密度。这和 CI 密度[447]不同, 建议不要使用。在《 <i>Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods</i> 》[308]一书的第 9 章讨论了这个问题。 |
| <b>Rho2</b>                                     | 使用校正到二阶 Møller-Plesset 理论的密度。这不同于 MP2 密度, 不推荐使用! [447]                                                                                       |
| <b>CIS=<i>N</i></b>                             | 对态 <i>N</i> 使用总的非松弛 CIS 密度。注意, 这和由 <b>CIS(Root=<i>N</i>, ...)</b> <b>Density=Current</b> 计算的密度不同, 后者更好[447]。                                 |
| <b>Checkpoint</b>                               | 从 checkpoint 文件重新获得密度以进行分析。这意味着 <b>Guess=Only</b>                                                                                            |

**CheckBasis:** 这个计算不会重算新的积分, SCF 等, 以及从 checkpoint 文件中读取基组。

有关的关键字

Guess, ChkBasis

例子

下面的计算执行路径进行 CI-Singles 计算, 预测分子的六个最低激发态。布居和其它分析计算使用对应最低激发态的 CIS 密度:

```
%Chk=benzene
# CIS(NStates=6)/6-31+G(d,p) Density=Current Pop=CHelpG
```

下面的计算执行路径用来对其它激发态重新进行后-CIS 分析:

```
%Chk=benzene
# CIS(Read,Root=N) Density=Current Pop=CHelpG
# Guess=Read Geom=AllCheck
```

这个计算执行路径从 checkpoint 文件中读取收敛的 CIS 和 CIS 波函, 并进行 CPHF 计算以产生态  $N$  的松弛密度, 这个密度再用来做布居和其它分析计算。

## DensityFit

说明

控制用于库仑问题的密度拟合。密度拟合基组定义为模型化学的一部份, 在任务的计算路径设定。参见本章前面的**分子说明概述**。**DenFit**是这个关键字的同义字。

选项

|                                   |                                                                                                               |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Iterative</b>                  | 控制是否建立广义倒数或迭代求解拟合方程。除了对 <b>ADMP</b> 之外, 默认是 <b>NonIterative</b> 。                                             |
| <b>InvToler=<math>N</math></b>    | 设定拟合矩阵的广义倒数的非无效本征值的偏差为 $10^{-N}$ 。                                                                            |
| <b>Convergence=<math>N</math></b> | 指定拟合方程迭代解的收敛标准为 $10^{-N}$ 。它意味着 <b>Iterative</b> 。对 <b>ADMP</b> 默认为 $10^{-6}$ , 对 <b>BOMD</b> 默认为 $10^{-9}$ 。 |

应用

仅用于纯泛函的 (而非混合泛函) DFT 计算。

有关的关键字

ExtraDensityBasis, Gen, ChkBasis

## 密度泛函(DFT)方法

说明

Gaussian 03 提供相当多的密度泛函理论 (DFT) [ 75, 76, 448, 449] 模型 (DFT 方法 and 应用

的讨论参见[448, 450-461])。所有的 DFT 模型都能计算能量[78]，解析梯度和真正的解析频率[197-199]。对大多数的一般模型，计算推荐使用由 **freqmem**（见第 5 章）估算的最佳内存大小。

自洽反应场(SCRF)可与 DFT 能量，优化和频率计算合用，以模拟溶液中的体系。

纯 DFT 计算通常需要利用密度拟合。细节参见本章前面的**基组**部分。

下一部分简要概述 DFT 方法。之后给出 Gaussian 03 使用的特定泛函。最后一部分讨论 DFT 计算的精度和稳定性的有关事项。

**注意：**极化率导数(拉曼强度)和超极化率在DFT频率中默认不计算。做这些计算需要使用**Freq=Raman**。

### 理论背景

在 Hartree-Fock 理论中，体系的能量形式为：

$$E_{\text{HF}} = V + \langle \mathbf{h} \mathbf{P} \rangle + 1/2 \langle \mathbf{P} \mathbf{J}(\mathbf{P}) \rangle - 1/2 \langle \mathbf{P} \mathbf{K}(\mathbf{P}) \rangle$$

其中的项具有以下意义：

- V 为核排斥能，
- P 为密度矩阵，
- $\langle \mathbf{h} \mathbf{P} \rangle$  为单电子动能加势能，
- $1/2 \langle \mathbf{P} \mathbf{J}(\mathbf{P}) \rangle$  为电子的经典库仑排斥能，
- $-1/2 \langle \mathbf{P} \mathbf{K}(\mathbf{P}) \rangle$  为来自电子量子（费密子）特性的交换能。

在密度泛函理论中，单行列式的精确交换能量(HF)被一个更一般的公式代替，即交换-相关泛函，该泛函可包含被 Hartree-Fock 理论省略的电子交换和电子相关能量：

$$E_{\text{KS}} = V + \langle \mathbf{h} \mathbf{P} \rangle + 1/2 \langle \mathbf{P} \mathbf{J}(\mathbf{P}) \rangle + E_{\text{X}}[\mathbf{P}] + E_{\text{C}}[\mathbf{P}]$$

其中  $E_{\text{X}}[\mathbf{P}]$  为交换泛函， $E_{\text{C}}[\mathbf{P}]$  为相关泛函。

Hartree-Fock 理论实际上是密度泛函理论的特殊情况，其中  $E_{\text{X}}[\mathbf{P}]$  由交换积分  $-1/2 \langle \mathbf{P} \mathbf{K}(\mathbf{P}) \rangle$  定义，且  $E_{\text{C}}=0$ 。密度泛函中通常使用的泛函为电子密度以及可能的密度梯度以某种函数的积分：

$$E_{\text{X}}[\mathbf{P}] = \int f(\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla \rho_{\alpha}(r), \nabla \rho_{\beta}(r)) dr$$

其中不同密度泛函的  $E_{\text{X}}$  和  $E_{\text{C}}$  使用不同的函数  $f$ 。除了纯 DFT 方法之外，Gaussian 还提供多种由 Hartree-Fock 交换项和上述形式泛函积分的线性组合作为交换泛函的混合方法。如果使用泛函构成的积分无法以封闭的数学形式计算时，都用数值积分方法计算。

### DFT 方法的关键字

各种纯 DFT 模型的名称由交换和相关泛函的名称组合而成。在某些情况下，该位置使用的标准同义字也可用来作为关键字。

**交换泛函。**Gaussian 03 提供以下交换泛函：

| 名称            | 说明                                                 | 关键字    |      |
|---------------|----------------------------------------------------|--------|------|
|               |                                                    | 单独使用   | 组合形式 |
| <i>Slater</i> | $\rho^{4/3}$ 使用理论系数 2/3，也称为局域自旋密度交换[75-77]。        | HFS    | S    |
| <i>Xα</i>     | $\rho^{4/3}$ 使用经验系数 0.7，通常在不使用相关泛函只使用交换泛函时[75-77]。 | XAlpha | XA   |

|                        |                                                    |            |      |
|------------------------|----------------------------------------------------|------------|------|
| <i>Becke 88</i>        | Becke 于 1988 年提出的泛函，其中包括 Slater 交换和含有密度梯度的相关[462]。 | HFB        | B    |
| <i>Perdew-Wang 91</i>  | Perdew 和 Wang 在 1991 年提出的泛函的交换部分[463-467]。         | <i>N/A</i> | PW91 |
| <i>Barone 改进的 PW91</i> | Adamo 和 Barone 改进的 Perdew-Wang 1991 交换泛函[468]。     | <i>N/A</i> | MPW  |
| <i>Gill96</i>          | Gill 在 1996 年提出的交换泛函[469, 470]。                    | <i>N/A</i> | G96  |
| <i>PBE</i>             | Perdew, Burke 和 Ernzerhof 于 1996 年提出的泛函[471, 472]。 | <i>N/A</i> | PBE  |
| <i>MPBE</i>            | Adamo 和 Barone 改进的 PBE [473]。                      | <i>N/A</i> | MPBE |
| <i>OPTX</i>            | Handy 对 Becke 交换泛函的 OPTX 改进 [474]。                 |            | 0    |

当交换泛函和和相关泛函组合使用时，使用组合形式的名称（见下）。

**相关泛函。**可以使用下面的泛函，按其对应关键字的成分排列：

| 名称                           | 说明                                                                                              |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>VWN</b>                   | Vosko, Wilk 和 Nusair 在 1980 年提出的相关泛函(III)，其中拟合了均匀电子气的 RPA 解，通常称为局域自旋密度(LSD)相关[475]（论文中的泛函 III）。 |
| VWN V (VWN5)                 | 1980 年论文中的泛函 V（这是论文中推荐的泛函），其中拟合了均匀电子气的 Ceperley-Alder 解[475]。                                   |
| <b>LYP</b>                   | Lee, Yang 和 Parr 的相关泛函，其中包括局域和非局域项[476, 477]。                                                   |
| PL (Perdew Local)            | Perdew(1981)局域(非梯度修正的)泛函[336]。                                                                  |
| <b>P86</b> (Perdew 86)       | Perdew 梯度校正并加上其在 1981 年提出的局域相关泛函[479]。                                                          |
| <b>PW91</b> (Perdew/Wang 91) | Perdew 和 Wang 在 1991 年提出的梯度修正相关泛函[463-467]。                                                     |
| <b>B95</b> (Becke 95)        | Becke 的含 $\tau$ 梯度修正相关泛函(定义为其单参数混合泛函的一部分)[480]。                                                 |
| <b>PBE</b>                   | Perdew, Burke 和 Ernzerhof 于 1996 年提出的梯度修正相关泛函[471, 472]。                                        |
| <b>MPBE</b>                  | Adamo 和 Barone 改进的 PBE [473]。                                                                   |

所有这些相关泛函的关键字必需和交换泛函关键字组合使用。例如 **BLYP** 是 Becke 交换泛函与 LYP 相关泛函的组合。**SVWN** 是 Slater 交换泛函与 VWN 相关泛函的组合，也就是文献上所说的 LSDA（局域自旋密度近似）。

**LSDA** 和 **SVWN** 同义。其它有些具有 DFT 功能的软件包在提到“LSDA”时相当于 **SVWN5**。在进行比较的时候要仔细阅读所有软件包的文档。

**相关泛函的变体。**以下相关泛函从不同的相关泛函结合了局域和非局域项：

- **VP86:** VWN5局域和P86非局域相关泛函。
- **V5LYP:** VWN5局域和LYP非局域相关泛函。

**独立使用的泛函。**以下泛函是完备的，无需与其它泛函数关键字组合：

- **VSXC:** van Voorhis和Scuseria的含 $\tau$ 梯度修正相关泛函[481]。
- **HCTH/\*:** Handy类的泛函，包含了梯度修正相关[482, 483, 484]。**HCTH**表示HCTH/407，**HCTH93**表示HCTH/93，**HCTH147**表示HCTH/147，**HCTH407**表示HCTH/407。注意，没有提供有关的HCTH/120泛函。

**混合泛函。**可以使用三种包含Hartree-Fock交换与DFT交换-相关混合形式的混合泛函，关键字有：

| 名称                                                   | 说明                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Becke 三参数混合泛函</b>                                 | <p>这是 Becke 于 1993 年提出的泛函形式[79]：</p> $A * E_x^{\text{Slater}} + (1-A) * E_x^{\text{HF}} + B * \Delta E_x^{\text{Becke}} + E_c^{\text{VWN}} + C * \Delta E_c^{\text{non-local}}$ <p>其中的 A, B, C 为 Becke 拟合 G1 分子组确定的常数。</p> <p>这一混合泛函有多种变体。<b>B3LYP</b> 使用 LYP 表达式的非局域相关，局域相关使用 VWN 泛函 III (而不是泛函 V)。注意，由于 LYP 包含局域和非局域项，使用的相关泛函实际上是：</p> $C * E_c^{\text{LYP}} + (1-C) * E_c^{\text{VWN}}。$ <p>换句话说，VWN 用来提供过量的局域相关作用，因为 LYP 包含的局域项基本上相当于 VWN。</p> <p><b>B3P86</b> 指定同样的泛函，非局域相关由 Perdew 86 提供，而 <b>B3PW91</b> 指定由 Perdew/Wang 91 提供非局域相关的泛函。</p> |
| <b>Becke 单参数混合泛函</b>                                 | <p><b>B1B95</b> 关键字指定 Becke 的单参数混合泛函，在文献[480]中定义。程序还提供了其它类似的单参数混合泛函，由 Adamo 和 Barone 建立[480, 485]。在一个变体 <b>B1LYP</b> 中，使用 LYP 相关泛函（和上面 B3LYP 的说明相同）。另一个版本 <b>MPW1PW91</b> 使用了修正的 Perdew-Wang 交换和 Perdew-Wang 91 相关[468]。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Becke 于 1998 年对 B97 的修订 [486, 487]</b>            | <p>关键字是 <b>B98</b>，它意味着参考文献[487]中的方程 2c。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Handy, Tozer 等对 B97 的修正</b>                       | <p><b>B971</b> [482]。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Wilson, Bradley 和 Tozer 对 B97 的修正</b>             | <p><b>B972</b> [488]。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Perdew, Burke 和 Ernzerhof 于 1997 年的混合泛函 [472]</b> | <p>关键字是 <b>PBE1PBE</b>。这个泛函使用 25%的交换和 75%的相关加权。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>半对半泛函</b>                                         | <p>表示下面的泛函：</p> <p><b>BhandH:</b> <math>0.5 * E_x^{\text{HF}} + 0.5 * E_x^{\text{LSDA}} + E_c^{\text{LYP}}</math></p> <p><b>BHandHLYP:</b> <math>0.5 * E_x^{\text{HF}} + 0.5 * E_x^{\text{LSDA}} + 0.5 * \Delta E_x^{\text{Becke88}} + E_c^{\text{LYP}}</math></p> <p>注意：它们不同于 Becke 提出的“半对半”泛函 (<i>J. Chem. Phys.</i> <b>98</b> (1993) 1372)。包含这些泛函用于向下兼容。</p>                                                                                                                                                                                   |

**用户定义模型。**Gaussian 03 可以使用具有下列一般形式的任何模型：

$$P_2 E_x^{\text{HF}} + P_1 (P_4 E_x^{\text{Slater}} + P_3 \Delta E_x^{\text{non-local}}) + P_6 E_c^{\text{local}} + P_5 \Delta E_c^{\text{non-local}}$$

目前可用的局域交换泛函只有 Slater (**S**) 泛函，它只能用作局域交换。也可以使用任何非局域交换泛函与能组合的相关泛函的组合（见前面的列表）。

公式中的六个参数值可以用多种非标准选项输入到程序：

- **IOp(5/45=mmmmmmmmmm)** 指定  $P_1$  为 mmmm/1000,  $P_2$  为 nnnn/1000. 通常  $P_1$  的值设为 0.0 或 1.0, 要看是否需要使用交换泛函而定。幅度的调整由  $P_3$  和  $P_4$  控制。
- **IOp(5/46=mmmmmmmmmm)** 指定  $P_3$  为 mmmm/1000,  $P_4$  为 nnnn/1000。
- **IOp(5/47=mmmmmmmmmm)** 指定  $P_5$  为 mmmm/1000,  $P_6$  为 nnnn/1000。

例如, IOp(5/45=10000500) 设置  $P_1$  为 1.0,  $P_2$  为 0.5。注意所有的值必须用四个数值表示, 并加入需要的零。

这是计算执行路径部分, 指定的泛函相当于 **B3LYP** 关键字:

```
# BLYP IOp(5/45=10000200) IOp(5/46=07200800) IOp(5/47=08101000)
```

#### 精度的考虑

DFT 计算在 Hartree-Fock 计算的每一主要阶段上添加一个另外的步骤。这一步是泛函（或各种泛函的导数）的数值积分。因此除了来源于 Hartree-Fock 计算的数值误差（积分的精度, SCF 收敛, CPHF 收敛）之外, DFT 计算的精度还与数值积分使用的网格点数有关。

Gaussian 03 默认为“较密的”积分网格(对应于 **Integral=FineGrid**)。该网格以最少的额外耗时最大限度地提高计算精度。不推荐在 DFT 计算中使用更疏的网格。还要注意, 在比较能量时（如计算能量差, 生成热等）, 所有计算需要使用相同的积分网格。

需要的话可以使用较密的网格（如进行某些分子体系较严格的几何优化计算）。在计算执行路径中可以用 **Int(Grid=N)** 选取不同的积分网格（详见 **Integral** 关键字的说明）。

#### 应用

能量, 解析梯度和解析频率; **ADMP** 计算。

#### 相关关键字

**IOp, Int=Grid, Stable, TD, DenFit**

#### 例子

DFT 计算得到的能量打印形式和 Hartree-Fock 的情况相似。以下是 **B3LYP** 计算的能量输出:

```
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -75.3197099428 A.U. after 5 cycles
```

其中 **E** 后面括号内的项说明计算能量使用的方法。**BLYP** 计算的类似输出为:

```
SCF Done: E(RB-LYP) = -75.2867073414 A.U. after 5 cycles
```

## Dreiding

参见后面的分子力学方法。

## ExtendedHuckel

参见后面的 **Huckel**。

## External

### 说明

指定使用一个外部程序进行计算。这种机制主要是为了便于在ONIOM计算中使用外部程序做低级别计算，但也可以在用Gaussian的优化模块作几何优化计算时，使用外部程序提供函数值和导数。

Gaussian使用标准化接口运行外部程序，对每个结构产生一个能量（以及可选的电偶极矩和力）。将产生一个当前结构的文本文件，并运行一个名为Gau\_External的脚本。这个脚本将会：

- 将文本文件转换成其它程序的输入文件。
- 执行这个程序。
- 把结果转换为标准文本格式，由Gaussian获取。

这个脚本文件传递两个参数：Gaussian为外部程序准备的输入文件名，以及从外部程序完成的计算读入的输出文件名。

### 输入文件格式

输入文件格式如下：

|      |        |                    |                    |                    |
|------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 原子数  | 要计算的导数 | 电荷和自旋 <sub>低</sub> | 电荷和自旋 <sub>中</sub> | 电荷和自旋 <sub>高</sub> |
| 原子编号 | x y z  | 分子力学电荷             |                    | 每个原子一行             |

第一行指定分子内的原子数，要计算什么导数（0=只算能量，1=一阶导数，2=二阶导数），分子的电荷和自旋多重度。其余的行指定每个原子的原子编号，坐标，和分子力学电荷。

### 输出文件格式

输出文件是固定模式，需提供以下信息：

|               |            |          |
|---------------|------------|----------|
| 能量 偶极矩 (xyz)  | 格式：4D20.12 |          |
| 原子上的力 (xyz)   | 格式：3D20.12 | 每个原子一行   |
| Hessian (xyz) | 格式：3D20.12 | 根据需要重复多行 |

只有在做一阶导数或频率计算时才会出现第二部分，只有在做频率计算时才会出现最后一部分。对于后者，Hessian按照下三角形式给出： $\alpha_{ij}$ ,  $i=1$ 到 $N$ ,  $j=1$ 到 $i$ 。

## ExtraBasis 和 ExtraDensityBasis

### 说明

这个关键字表示在计算路径中指定基组或密度拟合基组的基础上，再（分别）加上额外的基函数。这些基函数出现在输入文件内的独立部分，可以使用任何有效的格式（格式的说明见Gen关键字）。

ExtraBasis对于提供标准基组内未定义元素的基函数是非常有用的。它不能替代内置基组的定义，这样做会导致错误。这个关键词指定的基函数会添加到计算路径部分指定的内置基函数上。因此Gen通常比ExtraBasis更容易使用；使用这个关键词之前先参看说明。

如果在计算执行路径没有定义密度拟合基，ExtraDensityBasis会被忽略。

## 相关关键字

Gen, Pseudo, GenECP, GFInput, GFPrint

## 例子

下面的计算对所有的碳原子使用 6-31G(d, p) 基组及附加的弥散函数:

```
# HF/6-31G(d, p) ExtraBasis ...

标题部分

分子说明部分

C 0
SP 1 1.00
    0.4380000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
****
```

以下计算工作对基组和密度拟合基组提供附加的函数:

```
#p rblp/6-31g*/dgal extrabasis extradensitybasis 6d
HCl using the internally stored 6-31g* A0 basis & DGA1 fitting set,
adding f functions to the A0 basis, and f & g fitting functions

0, 1
cl
h, 1, 1.29

! here are some extra A0 polarization functions
cl 0
F 1 1.00      0.000000000000
    0.7500000000D+00  0.1000000000D+01
****
h 0
p 1 1.00      0.000000000000
    0.1612777588D+00  0.1000000000D+01
****

! here are some extra fitting functions.
cl 0
f 1
    1.5
g 1
    1.5
****
h 0
spd 1
    0.32
****
```

## Field

## 说明

**Field** 关键字指定在计算中加入一个有限场。在 Gaussian 03 中，这个场可以是电多极场（直到电十六极）或 Fermi 接触项。**Field** 需要一个参数，格式以下两者均可：

$M \pm N$  或  $F(M)N$

其中  $M$  表示电多极， $F(M)$  为原子  $M$  的 Fermi 接触微扰（这部分数据放在输入文件的分子说明部分之后）。第一种格式中  $N \times 0.0001$  为场的大小，是原子单位，第二种格式中指定 Fermi 接触微扰的大小。

因此，**Field=X+10** 表示在 X 方向加一大大小为 0.001 au 的电偶极场，而 **Field=XXYZ-20** 表示在默认的方向（由标准方位决定）加一大大小为 0.0020 au 的电十六极场。类似地，**Field=F(3)27** 表示在原子 3 处加一 0.0027 乘以自旋密度的微扰。

注意这些因子是笛卡儿算符矩阵的因子；在解释结果时要留意正负号选择的规定。

所有的参数都是输入的方位。

场指定的参数可放在其它选项之间。使用 **Field** 时不做自动存档。

#### 选项

|                   |                                                             |
|-------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>Read</b>       | 从输入数据按照自由格式读入 34 个电多极场分量的因子。                                |
| <b>OldRead</b>    | 按照旧格式从输入数据中读入 35 个电多极场分量的因子（包括单极项），输入格式为 3D20.10（第一个分量是电荷）。 |
| <b>RWF</b>        | 从读写文件中读取 35 个多极场分量。                                         |
| <b>ERWF</b>       | 仅从读写文件中读取电偶极场的三个分量。                                         |
| <b>Checkpoint</b> | 从 checkpoint 文件中读取 35 个多极场分量。同义字是 <b>Chk</b> 。              |
| <b>EChk</b>       | 仅从 checkpoint 文件中读取电偶极场的三个分量。                               |

#### 应用

单点能，几何优化，**Force** 和 **Scan** 计算。

#### 限制

注意，如果在 GVB 计算中使用分子对称性，根据选择的场是否会破坏分子对称性，有限场可能会导致正确的或不正确的数值导数。为保险起见，在同时使用 **Field** 和 **GVB** 时，应使用 **Guess=NoSymm**。

#### 例子

在有电场存在的情况下进行几何优化，必须用 **Opt=Z-Matrix NoSymm** 关键字，并用传统的 Z-矩阵坐标或符号的笛卡尔坐标定义输入的结构。以下的例子使用 Z-矩阵：

```
# RHF/3-21G Field=x+60 Opt=Z-Matrix NoSymm

Z-Matrix optimization

0 1
C
H 1 B1
H 1 B2 2 A1
H 1 B3 2 A2 3 D1
H 1 B4 2 A3 3 D2

B1          1.070000
B2          1.070000
B3          1.070000
B4          1.070000
A1         109.471203
A2         109.471203
```

|    |             |
|----|-------------|
| A3 | 109.471231  |
| D1 | 120.000015  |
| D2 | -119.999993 |

下面这个例子用符号笛卡尔坐标：

```
# HF/6-31G(d) Opt=Z-Matrix Field=z-50 NoSymm

Symbolic Cartesian coordinates optimization

0 1
0 0 x1 y1 z1
H 0 x2 y2 z2
H 0 x3 y3 z3

x1=0.0
y1=0.0
z1=0.12
x2=0.0
y2=0.75
z2=-0.46
x3=0.0
y3=-0.75
z3=-0.46
```

## FMM

### 说明

如果可能的话，强制使用快速多极方法[29–33, 490–492]。Gaussian 03 中自动使用 FMM。**NoFMM** 关键字可禁止使用这个功能。

即使效率只能得到中等的改善（例如，1.2倍），Gaussian 03一般也会启用FMM功能。如果分子没有对称性，对超过60个原子的分子的Hartree-Fock和DFT计算会使用FMM。对于高对称性的分子，超过240个原子的分子的Hartree-Fock和混合DFT计算，以及超过360个原子的纯DFT计算，会使用FMM。具有较低（但不是没有）对称性的分子，会使用适中的阈值。对于两倍大小尺寸的体系，使用另外的因子可以获得很大的效率改善（两倍或更高）。

当然，结果随实际情况而变（密集体系的速度提高最少，延展开的线性体系提高最大）。但是当对计算效率有负面的影响时，默认不会使用FMM，而当可以提高到1.5倍或更高的速度时，默认的选项很少失败。因此，用户几乎不需要对FMM进行人工控制，除非是对某些特殊情况，例如线形的多肽和很长的碳纳米管。

### 选项

**LMax=N** 定义多极矩的最大级次。默认是 12（当使用 **SCF=Steady** 时是 15）。  
**Levels=N** 指定用于 FMM 计算的能级数。对分子默认是 8，对 PBC 动态调节。  
**Tolerance=N** 定义精度级别为  $10^{-N}$ 。对单点计算，N 的默认值是 8，其它计算类型是 10。  
**BoxLen=N** 设定最小箱长（大小）为 N/10 Bohr。N 默认是 30。  
**AllNearField** 打开 FMM 中的所有近场。

### 应用

HF、纯 DFT 和混合 DFT 方法的能量，梯度和频率。这个关键字还可用于 ONIOM 层内

指定的方法。

相关关键字

**Sparse**

## Force

说明

这个计算类型关键字指示在原子核处进行作用力（即能量梯度）的单一计算。同时也计算偶极矩（在 MP2, CC, QCI 和 CI 方法中偶极矩作为能量的适当解析导数计算）[202, 447]。

选项

**EnOnly** 通过做一次能量的数值微分计算作用力。对于所有没有解析梯度的计算方法，这是默认选项。注意这个方法存在一些数值上的不稳定性，因此对每一情况必需仔细选用最佳的步长。

**Restart** 重新开始作用力的数值求解。

**StepSize=N** 指定用于数值微分的步长为  $0.0001 \times N$ 。默认的单位是 Angstrom，除非已经指定了关键字 **Units=Bohr**。默认的步幅为 0.01 Å。 **StepSize** 只能和 **EnOnly** 同时使用。

应用

解析梯度可用于所有的 SCF 波函，所有 DFT 方法，CIS, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSF, SAC-CI，以及所有半经验方法。对于其它的方法，使用数值微分计算作用力。

例子

原子核上的作用力在输出文件中显示如下（以水分子计算为例）：

|                                                     |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
|-----------------------------------------------------|--------|----|------------------------|----|--------------|----|-------------|---|--|
| ***** AXES RESTORED TO ORIGINAL SET *****           |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| -----                                               |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| Center                                              | Atomic |    | Forces (Hartrees/Bohr) |    |              |    |             |   |  |
| Number                                              | Number |    | X                      |    | Y            |    | Z           |   |  |
| -----                                               |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| 1                                                   | 8      |    | -.049849321            |    | .000000000   |    | -.028780519 |   |  |
| 2                                                   | 1      |    | .046711997             |    | .000000000   |    | -.023346514 |   |  |
| 3                                                   | 1      |    | .003137324             |    | .000000000   |    | .052127033  |   |  |
| -----                                               |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
|                                                     | MAX    |    | .052127033             |    | RMS          |    | .031211490  |   |  |
| -----                                               |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| Internal Coordinate Forces (Hartree/Bohr or radian) |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| Cent                                                | Atom   | N1 | Length/X               | N2 | Alpha/Y      | N3 | Beta/Z      | J |  |
| -----                                               |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| 1                                                   | 0      |    |                        |    |              |    |             |   |  |
| 2                                                   | H      | 1  | -.023347( 1)           |    |              |    |             |   |  |
| 3                                                   | H      | 1  | -.023347( 2)           | 2  | -.088273( 3) |    |             |   |  |
| -----                                               |        |    |                        |    |              |    |             |   |  |
|                                                     | MAX    |    | .088272874             |    | RMS          |    | .054412682  |   |  |

在分子标准方位计算作用力，这些作用力在打印前转换成在原始坐标轴（Z-矩阵）上的作用力（如在输出中所标注的）。如果使用了内坐标，接着是对应内坐标（Z-矩阵上使用的长度和角度）的导数结果。这两种作用力之后，是其各自的最大值和均方根值。

## Freq

### 说明

这个计算类型关键字用于计算力常数及其振动频率。另外还计算强度。如果可能，程序计算力常数默认用解析方法（对 RHF, UHF, MP2, CIS, 所有的 DFT 方法，以及 CASSCF），对只能计算一阶导数的方法（MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, QCISD, 以及所有的半经验方法）默认使用一阶数值微分，对只能计算能量的方法默认使用二阶数值微分。

振动频率通过计算能量相对于笛卡尔核坐标的二阶导数并变换到质量加权坐标获得。这一变换只能用于稳定点的计算！因此，用计算频率的方法在任何不是稳定点的结构计算频率是毫无意义的。

例如，在 STO-3G 优化的结构用 3-21G 计算频率将会产生无意义的结果。同样，在全电子的相关能方法优化的结构上，用冻结核的相关能方法计算频率，或是相反，都是不正确的。推荐的方法是在前一个几何优化的结构上，使用同样的方法进行频率计算。这通过在计算任务的执行路径部分同时指定 **Opt** 和 **Freq** 自动完成。

还要注意，如果存在一个相同自旋多重度的能量较低波函，用于计算解析频率的耦合微扰 Hartree-Fock (CPHF) 方法没有物理意义。可以使用 **Stable** 关键字测试 Hartree-Fock 和 DFT 波函的稳定性。

### 频率计算的变化

当计算解析频率时，自动计算极化率；当进行数值微分（或者使用了 **Freq=Numer**）时，极化率的计算必须用 **Polar** 关键字定义（例如，**QCISD Freq Polar**）。

**VCD** 选项除了在 Hartree-Fock 和 DFT 级别进行简正频率的分析之外，还可用于计算振动圆二色性 (VCD) 的强度 [242]。

计算预共振拉曼强度可以指定 **Raman** 选项，在计算路径中加上 **CPHF=RdFreq**，并在输入文件中指定所要的频率（其它信息参见例子）。

含频极化率和超极化率的计算类似，可在计算路径内指定 **CPHF=RdFreq** 选项（受方法使用的限制）。

**Opt=CalcAll** 关键字在几何优化的每一点进行解析的二阶导数计算。一旦完成优化，可以得到频率分析的所有必需信息。因此，进行频率分析，并把计算结果作为频率任务的存档。

可以使用标准方法指定不同的同位素进行频率计算。而选项 **ReadIsotopes** 用来在不同条件下重新运行完成的计算（见例子）。

### 选项

- |              |                                                                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>VCD</b>   | 除进行简正频率分析之外，还计算振动圆二色性 (VCD) 强度 [242]。该选项用于 Hartree-Fock 和 DFT 方法。这个选项还计算旋光性（参见 <b>Polar=OptRot</b> ）。                                       |
| <b>Raman</b> | 除 IR 强度之外，还计算拉曼强度。这对 Hartree-Fock 频率计算是默认的。还可用于 DFT 和 MP2 计算，对电场用二阶导数的数值微分方法产生拉曼强度。对于这些方法，该选项等价于 <b>NRaman</b> 。如果使用了 <b>CPHF=RdFreq</b> ，那 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                      | 么 <b>Raman</b> 对所有的方法都等价于 <b>NNRaman</b> 。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>NRaman</b>        | 用数值微分方法计算解析的偶极矩对电场的导数，计算极化率导数。如果指定 <b>Raman</b> ，这是CIS，DFT，和MP2的默认选项。但如果指定 <b>CPHF=RdFreq</b> ，则不是默认选项。                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>NNRaman</b>       | 用数值微分方法计算解析极化率对核坐标的极化率导数。如果同时指定了 <b>Raman</b> 和 <b>CPHF=RdFreq</b> ，这是默认选项。                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>NoRaman</b>       | 在 Hartree-Fock 解析频率计算过程中，跳过计算拉曼强度所需的步骤，可节省 10-30%的 CPU 时间。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>VibRot</b>        | 进行振动-转动欧和分析[206-211, 493-495]。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Anharmonic</b>    | 沿简正模式进行数值微分，计算零点能和非谐频率[206, 208, 209, 211, 493-495]，如果指定了 <b>VibRot</b> ，还计算非谐振-转耦合[207, 210, 212-214]。这个选项只能用于有解析二阶微分的计算方法：Hartree-Fock，DFT，CIS 和 MP2。                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>ReadAnharm</b>    | 从输入读取附加参数，（根据 <b>VibRot</b> 或 <b>Anharmonic</b> 选项）进行振-转耦合和/或非谐振动分析计算。可用的输入选项参看下面的例子。                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>ReadFC</b>        | 从 checkpoint 文件读取前一频率计算中获得的力常数，并使用不同温度、压强或同位素重新进行简正模式分析和热化学分析。这样计算的花费最少。注意，因为基组从 checkpoint 文件读取，因此不用输入基组。如果前一任务中还指定了 <b>Raman</b> 选项，如果还想使用这个选项也无需指定它。                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>HPModes</b>       | 在频率输出中除了一般的三位数字输出外，还包括高精度格式的五位数振动频率本征矢。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>InternalModes</b> | 用冗余内坐标打印简正模式。 <b>IntModes</b> 是这个选项的同义字。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Analytic</b>      | 定义进行能量二阶导数的解析计算。该选项仅能用于 RHF，UHF，CIS，CASSCF，MP2 和全部 DFT 方法，它对这些方法是默认的。                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Numerical</b>     | 对能量的一阶解析导数进行能量的二阶数值导数计算。它可以用于任何能进行梯度计算的方法，对那些只能计算解析梯度不能计算解析二阶导数的方法是默认的。在同一个任务步骤中， <b>Freq=Numer</b> 可以和 <b>Polar=Numer</b> 合用。                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>EnOnly</b>        | 进行能量的二阶数值微分产生力常数。它对于那些不能进行解析导数计算的方法是默认且唯一的选项。 <b>EnergyOnly</b> 是 <b>EnOnly</b> 的同义字。                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Cubic</b>         | 进行解析二阶导数的数值微分，产生三阶导数。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Step=<i>N</i></b> | 定义数值微分的步长为 $0.0001 \times N$ （长度单位 Angstroms，除非定义了 <b>Units=Bohr</b> ）。如果同时使用了 <b>Freq=Numer</b> 和 <b>Polar=Numer</b> ， <i>N</i> 也用来定义电场的步长。对于 Hartree-Fock 和相应的 <b>Freq=Numer</b> ，默认是 $0.001 \text{ \AA}$ ，对于 GVB 和 CASSCF <b>Freq=Numer</b> ，默认是 $0.005 \text{ \AA}$ ，对 <b>Freq=EnOnly</b> 默认是 $0.01 \text{ \AA}$ 。对 <b>Freq=Anharmonic</b> 或 <b>Freq=VibRot</b> 默认是 0.025。 |
| <b>Restart</b>       | 该选项用于在最后一个几何优化完成后，重新开始数值频率计算（解析数值频率计算不能重新开始）。失败的数值频率任务可以从 checkpoint 文件重新开始，只需简单地重复原始任务的计算执行路径，并对 <b>Freq</b> 关键字添加 <b>Restart</b> 选项。不需要其它输入。                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Projected</b>     | 对于质量加权的反应路径(IRC)上一个点，计算振动垂直于路径的投影频率。在投影中，梯度用来计算路径的切线。注意该计算对结构和路径的精度非常敏感[496]。因此，结构至少应定义有五位有效数字。该计算在最小值处没有意义。                                                                                                                                                                                                                                                                   |

- HinderedRotor** 在谐振分析中，识别内转动模式[497]。如果所有简正模式都确定为受阻的或自由的内转动，则修正热力学分析函数。旋转群的识别可以通过使用冗余内坐标实现。因此，冗余内坐标必须用于 **Hindered** 选项来正常实现这一功能。由于有些结构可能有特殊的成键方式而不能自动识别，如过渡态，因此冗余内坐标的设置可以用 **Geom=Modify** 关键字进行改变。如果前一计算产生的 checkpoint 文件中力常数可用，可以通过指定 **Freq=(ReadFC, HinderedRotor)** 进行振动/内转动分析计算。因为 **Opt=CalcAll** 自动对优化的结构进行振动分析，因此也可以使用 **Opt=(CalcAll, HinderedRotor)**。
- ModRedundant** 读入对冗余内坐标的修改(也即用于 **InternalModes**)。注意，在 **Opt Freq** 计算中，对优化和简正模式分析使用相同的坐标，与 **Opt=ModRedundant** 相同。关于输入数据格式的 details，参见 **Opt** 关键字的说明。
- ReadIsotopes** 用于改变温度，压强，以及同位素(默认是 298.15 K, 1 个大气压，以及最丰同位素)。这部分信息在独立的输入部分输入，格式为：

```
temp pressure [scale]           必须是浮点数
isotope mass for atom 1
isotope mass for atom 2
...
isotope mass for atom n
```

其中 *temp*, *pressure* 和 *scale* 分别代表温度，气压，和用于热化学分析的可选的频率数据换算因子(默认不换算)。以后各行是分子中各原子的同位素质量，按照在分子说明部分出现的顺序排列。如果用整数定义原子质量，程序将自动使用实际相应的精确同位素质量(例如，指定  $O^{18}$  质量为 18, Gaussian 将使用值 17.99916)。

## 应用

解析频率用于 HF, DFT, MP2, CIS 和 CASSCF 方法。数值频率用于 MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD 和 QCISD。

## 相关关键字

**Polar, Opt, Stable**

## 例子

**频率输出。**频率计算输出的基本内容在《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》[308]一书的第四章有说明。

在频率任务的开始，你可能会为看到几何优化的输出而感到惊讶：

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Initialization pass.
```

在频率计算的开始和结束时要执行几何优化计算的 Link 103。因此二次优化步骤可以用正确的二阶导数进行计算。有时候优化使用近似的 Hessian 矩阵，依照通常的标准完成，而当使用正确的二阶导数时步长实际上大于收敛标准。因为下一步在频率计算的最后打印，所以可以发现这个问题。一旦发现这个问题，可以在任务的执行路径部分用 **Opt=CalcAll** 代替 **Freq**，这将会在结构还未完全收敛时完成优化(通常，如果在邻近稳定点的位置给出完整的二阶导数矩阵，那么仅需要一步附加的优化)，并在最终的结构上自动进行频率分析。

在计算执行路径部分定义**#P**会产生更多的频率计算输出。其中最重要的是极化率和超极化率张量(它们也可以在正常打印级别任务的存档中找到)。它们分别在标准方位中以三阶和四阶张量下降的顺序出现(即,  $\alpha_{XX}$ ,  $\alpha_{XY}$ ,  $\alpha_{YY}$ ,  $\alpha_{XZ}$ ,  $\alpha_{YZ}$ ,  $\alpha_{ZZ}$  和  $\beta_{XXX}$ ,  $\beta_{XXY}$ ,  $\beta_{XYY}$ ,  $\beta_{YYY}$ ,  $\beta_{XXZ}$ ,  $\beta_{XYZ}$ ,  $\beta_{YYZ}$ ,  $\beta_{XZZ}$ ,  $\beta_{YZZ}$ ,  $\beta_{ZZZ}$ ) :

|                 |   |                 |                 |                 |
|-----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Dipole          | = | 2.37312183D-16  | -6.66133815D-16 | -9.39281319D-01 |
| Polarizability= |   | 7.83427191D-01  | 1.60008472D-15  | 6.80285860D+00  |
|                 |   | -3.11369582D-17 | 2.72397709D-16  | 3.62729494D+00  |
| HyperPolar      | = | 3.08796953D-16  | -6.27350412D-14 | 4.17080415D-16  |
|                 |   | 5.55019858D-14  | -7.26773439D-01 | -1.09052038D-14 |
|                 |   | -2.07727337D+01 | 4.49920497D-16  | -1.40402516D-13 |
|                 |   | -1.10991697D+01 |                 |                 |

对个别情况, **#P** 也可以用来产生模拟光谱的条线图。

在频率和简正模式数据之后, 是热化学分析。Gaussian 的零点能输出较以前的版本有了扩充:

|                                              |             |                                   |
|----------------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| Zero-point correction=                       | .023261     | (Hartree/Particle)                |
| Thermal correction to Energy=                | .026094     |                                   |
| Thermal correction to Enthalpy=              | .027038     |                                   |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy=     | .052698     |                                   |
| Sum of electronic and zero-point Energies=   | -527.492585 | $E_0=E_{elec}+ZPE$                |
| Sum of electronic and thermal Energies=      | -527.489751 | $E=E_0+E_{vib}+E_{rot}+E_{trans}$ |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies=    | -527.488807 | $H=E+RT$                          |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -527.463147 | $G=H-TS$                          |

列出了原始零点能修正, 以及总能量, 焓, 吉布斯自由能(全部包含了零点能)的热修正, 之后是相应的修正后能量。分析使用了正则系综的理想气体标准展开。细节见 McQuarrie[498]以及其它的标准统计力学参考书。在输出中, 各种量的标记如下:

|                   |          |
|-------------------|----------|
| <b>E(Thermal)</b> | 对热能修正的贡献 |
| <b>CV</b>         | 恒容摩尔热容   |
| <b>S</b>          | 熵        |
| <b>Q</b>          | 配分函数     |

除了自由转动和平移之外, 热化学分析处理谐振的所有模式。对于有受阻内转动的分子, 这会对室温的能量和热容产生微小的误差, 并且对熵有很大的影响。频率非常低的振动模式贡献单独列出, 因此如果它们是群转动, 并且需要高精度计算, 它们的谐振贡献可以从总能量中减去, 再加上正确计算的贡献。受阻内转动对这些项产生贡献的表达式见 Benson [499]。另外还计算了配分函数, 以及振动势阱最低点和最低的(零点)振动态作为参考。

**预共振拉曼**。这个计算类型指定选项 **Raman** 与 **CPHF=RdFreq** 结合使用。后者指定的频率应当用以下方式选则:

- 确定拉曼光谱中感兴趣的频率峰位和实验中入射光的频率差。
- 用DFT方法进行TD计算, 预测相同峰位的位置。
- 指定CPHF=RdFreq计算所用的频率, 这个频率从预测的峰位进行移动, 位移就是入射光与观测峰之间的差值。

预共振拉曼的结果出现在正常频率输出之后新增加的行中:

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Harmonic frequencies (cm <sup>-1</sup> ), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A <sup>4</sup> /AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates: |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
|                       | 1             |
|                       | B1            |
| Frequencies --        | 1315.8011     |
| Red. masses --        | 1.3435        |
| Frc consts --         | 1.3704        |
| IR Inten --           | 7.6649        |
| Raman Activ --        | 0.0260        |
| Depolar (P) --        | 0.7500        |
| Depolar (U) --        | 0.8571        |
| <b>RamAct Fr= 1--</b> | <b>0.0260</b> |
| <b>Dep-P Fr= 1--</b>  | <b>0.7500</b> |
| <b>Dep-U Fr= 1--</b>  | <b>0.8571</b> |
| <b>RamAct Fr= 2--</b> | <b>0.0023</b> |
| <b>Dep-P Fr= 2--</b>  | <b>0.7500</b> |
| <b>Dep-U Fr= 2--</b>  | <b>0.8571</b> |

**振-转耦合输出。**如果指定了 **VibRot** 选项，则在正常的热化学分析输出数据之后，会打印简谐振动-旋转耦合的分析据。上面的标题是：

Vibro-Rotational Analysis at the Harmonic level

如果同时指定要做非谐性分析(即，同时指定了**VibRot**和**Anharmonic**)，则在简谐振-转耦合分析之后，输出非谐振-转耦合分析的结果，它的标题是：

2nd order Perturbative Anharmonic Analysis

**非谐性频率计算。****Freq=Anharmonic** 计算产生的附加输出打印在正常的频率输出之后。(如果指定了进行振-转耦合计算，数据打印在振-转耦合的输出之后)。这里我们将讨论其中最重要的项。

输出中显示平衡结构(即，势能曲面的最低点)，接着是0 K时对非简谐振动进行平均的结构：

|                                                               |                   |                   |          |          |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|----------|----------|
| Internal coordinates for the Equilibrium structure (Se)       |                   |                   |          |          |
| Interatomic distances:                                        |                   |                   |          |          |
|                                                               | 1                 | 2                 | 3        | 4        |
| 1 C                                                           | 0.000000          |                   |          |          |
| 2 O                                                           | 1.220000          | 0.000000          |          |          |
| 3 H                                                           | 1.080000          | 1.993088          | 0.000000 |          |
| 4 H                                                           | 1.080000          | 1.993088          | 1.870615 | 0.000000 |
| Interatomic angles:                                           |                   |                   |          |          |
| 02-C1-H3=120.                                                 | 02-C1-H4=120.     | H3-C1-H4=120.     |          |          |
| 02-H3-H4= 62.0127                                             |                   |                   |          |          |
| Dihedral angles:                                              |                   |                   |          |          |
| H4-C1-H3-O2= 180.                                             |                   |                   |          |          |
| Internal coordinates for the vibr. aver. structure at 0K (Sz) |                   |                   |          |          |
| Interatomic distances:                                        |                   |                   |          |          |
|                                                               | 1                 | 2                 | 3        | 4        |
| 1 C                                                           | 0.000000          |                   |          |          |
| 2 O                                                           | 1.223954          | 0.000000          |          |          |
| 3 H                                                           | 1.093363          | 2.007355          | 0.000000 |          |
| 4 H                                                           | 1.093363          | 2.007355          | 1.894824 | 0.000000 |
| Interatomic angles:                                           |                   |                   |          |          |
| 02-C1-H3=119.9442                                             | 02-C1-H4=119.9442 | H3-C1-H4=120.1116 |          |          |
| 02-H3-H4= 61.8377                                             |                   |                   |          |          |
| Dihedral angles:                                              |                   |                   |          |          |

H4-C1-H3-O2= 180.

注意，后者的结构中键长略长。非谐零点能在其各分项之后的输出中立即给出：

```
Zero Point Terms
Harmonic ZPE (cm-1) = 6339.70913
Sum(Xij) (cm-1) = -79.34418
3rd der. Anh.E0 (cm-1) = -24.91960
4th der. Anh.E0 (cm-1) = 23.36569
Vibr. Rot.E0 (cm-1) = -4.77806
Anharmonic ZPE (cm-1) = 6254.03298
```

非谐频率出现在这个表之后，在标记为E(anharm)的列：

| Vibrational Energies and Rotational Constants (cm-1) |          |           |           |          |          |
|------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| Mode(Quanta)                                         | E(harm)  | E(anharm) | Aa(z)     | Ba(x)    | Ca(y)    |
| Equilibrium Geometry                                 |          |           | 9.560323  | 1.288616 | 1.135528 |
| Ground State                                         | 6339.709 | 6254.033  | 9.425702  | 1.283838 | 1.125877 |
| Fundamental Bands (DE w.r.t. Ground State)           |          |           |           |          |          |
| 1(1)                                                 | 3180.793 | 3008.554  | 9.244416  | 1.283898 | 1.123734 |
| 2(1)                                                 | 1839.248 | 1805.679  | 9.432233  | 1.280472 | 1.118196 |
| 3(1)                                                 | 1661.905 | 1625.622  | 9.467760  | 1.288838 | 1.123277 |
| 4(1)                                                 | 1315.801 | 1292.782  | 7.968990  | 1.271489 | 1.126802 |
| 5(1)                                                 | 3292.300 | 3172.585  | 9.311674  | 1.282911 | 1.124406 |
| 6(1)                                                 | 1389.371 | 1365.996  | 10.859898 | 1.285869 | 1.119543 |

为了方便，还列出了谐振频率。

用不同的热化学参数运行频率的计算。下面的两步计算任务先进行频率计算，之后是使用不同温度、气压和同位素的两个热化学分析：

```
Chk=freq
# HF/6-31G(d,p) Freq Test

Frequencies at STP

分子说明

--Link1--
%Chk=freq
%NoSave
# HF/6-31G(d,p) Freq(ReadIso,ReadFC) Geom=Check Test

Repeat at 300 K

0,1

300.0 1.0
16
2
3
...
```

还要注意 **freqchk** 工具(说明见第 5 章)可用于对储存在 Gaussian 的 checkpoint 文件中的频率数据重新运行热化学分析。

**FREQ=READANHARM** 的附加输入

从输入文件读入的附加输入部分可以包含以下关键字：

|                        |                                                                                            |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Fermi</b>           | 执行同向超细耦合的振动平均。                                                                             |
| <b>PrintGeom</b>       | 打印做振动平均性质计算的几何结构。                                                                          |
| <b>TolFre=<i>x</i></b> | 计算 Fermi 和 Darling-Dennison 共振的最小频率差( $\text{cm}^{-1}$ ) (默认值为 10.0)。必须是实数。                |
| <b>TolCor=<i>x</i></b> | Coriolis 耦合的阈值( $\text{cm}^{-1}$ ) (默认值为 $10^{-3}$ )。必须是实数。                                |
| <b>SchArm=<i>x</i></b> | 谐振频率线性标度的换算因子(B3LYP/6-31+G(d)的默认值为 $1.0 \times 10^{-5}$ )。必须是实数。默认使用来自 <b>Scale</b> 关键字的值。 |

## 冻结核选项

### 说明

这些选项指定在后-SCF计算中冻结哪些内层轨道。Gaussian 03对程序中从前已存在的选项[489]新增了一些附加选项。

### 选项

**FC** 指定冻结核轨道，表示在做相关能计算时除去内壳层的贡献。这是默认的计算模式。注意，**FC**，**Full**，**RW** 和 **Window** 彼此是不相容的。除了第三行元素及后面碱金属及碱土金属原子的 *s*-和 *p*-最高芯层轨道之外（与 G2/G3 的规定一致），在 6-31G 和 6-311G 基组中等价于 **FreezeG2**，在所有其它基组中等价于 **FreezeNobleGasCore**。

#### FreezeNobleGasCore

在后-SCF 计算中，冻结惰性气体最大的核轨道。这个选项的同义字是 **FrzNGC**。

#### FreezeInnerNobleGasCore

在后-SCF 计算中，冻结惰性气体次大的核轨道。也就是核轨道的最外层还保留在计算中。这个选项的同义字是 **FrzINGC** 和 **FC1**。

**FreezeG2** 根据 G2 的规定冻结轨道：主族元素冻结 *d*-轨道被，但第三行元素和以后的碱金属及碱土金属原子的核内最外 *sp*-轨道保留在价轨道中。

**Full** 指定在相关能计算中使用全部的电子。

**RW** “read window” 选项，表示由输入文件提供要在后-SCF 计算中考虑的分子轨道的特定信息。这部分的输入只有一行，指定要保留在计算中的起始和终止分子轨道编号，然后是一空行。根据所用位置，0 值表示第一个或最后一个分子轨道。如果第一个轨道编号是负数( $-m$ )，表示保留能量最高的  $m$  个轨道；如果后一个轨道编号为负数( $-n$ )，表示冻结能量最高的  $n$  个轨道。如果  $m$  是正值且省略  $n$ ， $n$  默认是 0。如果  $m$  是负值且省略  $n$ ，那么保留最高的  $|m|$  个占据轨道和最低的  $|m|$  个虚轨道。

以下是计算  $\text{C}_4\text{H}_4$  的例子：

|             |                                                      |
|-------------|------------------------------------------------------|
| <b>0,0</b>  | 相当于 <b>Full</b> 。                                    |
| <b>5,0</b>  | 冻结 4 个核轨道并保留所有虚轨道(如果基函数有一个单 zeta 核，这相当于 <b>FC</b> )。 |
| <b>5,-4</b> | 冻结 4 个核轨道和能量最高的 4 个虚轨道。这适用于使用双 zeta 核基函数的冻结核。        |

**6,22** 在后-SCF 计算中保留由 6 到 22 号分子轨道。例如, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> 有 28 个电子, 如果这是闭壳层计算, 则将有 14 个占据轨道, 其中有 5 个被冻结, 因此后-SCF 计算将使用 9 个占据轨道 (6-14) 和 8 个虚轨道 (15-22)。

**-6** 保留轨道 9 到 20。

**ReadWindow** 是 **RW** 的同义字。

**Window**=(*m*, *n*)

执行和 **ReadWindow** 选项同样的功能, 但是它把输入作为计算执行路径部分的参数, 而不是输入的数据串。

**ChkWindow** 从 checkpoint 文件读取前面计算中的轨道窗口。

**ListWindow** 从由空白行终止的输入数据串读入冻结的轨道列表 (在后-SCF 计算中将被忽略)。对于自旋非限制的计算, 要读取两个轨道列表。可以指定轨道范围, 例如: 2 7-10 14

## G1 , G2 , G2MP2 , G3 , G3MP2 , G3B3 和 G3MP2B3

### 说明

这些方法关键字用 **Gaussian-1** (也就是通常所说的 **G1**) [80, 81], **Gaussian-2** (**G2**) [82] 和 **Gaussian-3** (**G3**) [84] 方法计算非常精确的能量。**G2MP2** 进行改良版的 **G2**, 也就是 **G2(MP2)** 的计算, 它对基组展开修正使用 **MP2** 代替 **MP4** [83], 具有接近完全 **G2** 方法的精度, 但节省了计算时间。**G3MP3** 对 **G3(MP2)** 进行类似的修改[85]。**G3** 的变体使用 **B3LYP** 的结构和频率[86], 可以用 **G3B3** 和 **G3MP2B3** 关键字调用。

所有这些方法都是包含几个对指定分子体系作预先定义计算的复合能量计算。在指定了其中一个关键字后, 这些计算步骤自动执行, 最终计算的能量值在输出中显示。这些关键字不需要定义基组关键字。

**Opt=Maxcyc=*n*** 或 **QCISD=Maxcyc=*n*** 关键字可以与这些关键字结合使用, 分别用于定义优化或 **QCISD** 循环的最大数量。

对于这些任务, 可以用标准方法指定同位素。而 **ReadIsotopes** 选项用来指定在不同的条件下重新运行整个计算 (参见例子)。

### 选项

**ReadIsotopes** 指定温度, 压强, 和/或同位素(默认是 298.15 K, 1 大气压, 最丰同位素)。这部分信息出现在单独的输入部分, 格式为:

```
temp pressure [scale]      必须都是实数
isotope mass for atom 1
isotope mass for atom 2
...
isotope mass for atom n
```

其中的 *temp*, *pressure* 和 *scale* 分别是所需要的温度, 气压, 和用于热化学分析中频率数据的换算因子(如果 *scale* 忽略或设为 0.0, 则使用相应模型的默认值); 这些值必须是实数。余下的行是分子中各个原子的同位素质量, 排列顺序与分子说明部分相同。如果原子质量定义为整数, 程序自动使用相应的真实质量(例如用 18 定义 O<sup>18</sup>, **Gaussian** 使用值 17.99916)。

**Restart** 从 checkpoint 文件恢复部分完成的计算。当与 **ReadIso** 选项同时使用时，这个选项允许用不同的热化学参数和/或同位素选择，快速计算能量。

**StartMP2** 假定指定的 checkpoint 文件包含用 HF/6-31g\* 优化结构计算的 Hartree-Fock 频率结果，并从这个点开始 G2 计算（这意味着 **Geom=AllCheck**）。

#### 例子

**计算的输出总结。**在任务的所有输出之后，Gaussian 打印这些方法的结果列表。以下是 G2 计算的输出：

|              |            |                 |            |
|--------------|------------|-----------------|------------|
| Temperature= | 298.150000 | Pressure=       | 1.000000   |
| E(ZPE)=      | .020511    | E(Thermal)=     | .023346    |
| E(QCISD(T))= | -76.276078 | E(Empiric)=     | -.024560   |
| DE(Plus)=    | -.010827   | DE(2DF)=        | -.037385   |
| G1(0 K)=     | -76.328339 | G1 Energy=      | -76.325503 |
| G1 Enthalpy= | -76.324559 | G1 Free Energy= | -76.303182 |
| E(Delta-G2)= | -.008275   | E(G2-Empiric)=  | .004560    |
| G2(0 K)=     | -76.332054 | G2 Energy=      | -76.329219 |
| G2 Enthalpy= | -76.328274 | G2 Free Energy= | -76.306897 |

开始是温度和压强，之后是用于计算 G2 能量的各种成分。输出以在 0 K 和在指定温度时的 G2 能量（后者包括完全的热修正，而不仅仅是零点能修正），以及（在输出的最后一行）G2 理论预测的焓和吉布斯自由能（都使用热修正的 G2 能量计算）作为结束（注意 G1 级别预测的同样的量也在这个总结部分打印）。

能量标记的含义为（以 G2 为例）：

G2(0 K) 零点修正电子能量：  $E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$

G2 Energy 热修正能量：  $E = E_0 + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$

G2 Enthalpy 由 G2 预测的能量计算的焓：  $H = E + RT$

G2 Free Energy 由 G2 预测的能量计算的吉布斯自由能：  $G = H - TS$

**在不同温度下重新进行计算。**下面的两步任务解释了在不同温度下运行第二个 G2 计算的方法（非常快）。这个任务先在 298.15 K 接下来是在 300 K 计算 G2 能量：

```
%Chk=formald
# G2 Test

G2 on formaldehyde

0 1
分子说明

--Link1--
%Chk=formald
%NoSave
# G2(Restart,ReadIso) Geom=Check

Repeat at 300 K

0,1

300.0 1.0
同位素说明
```

## Gen 和 GenECP

### 说明

在 Gaussian 中储存了一组“标准”基组（参见本章前面的**基组**部分）；这些基组可以在计算的执行路径部分包含相应的关键字来调用。**Gen** 关键字允许在 Gaussian 计算中使用用户自定义基组。它用在基组关键字或密度拟合基组关键字的位置。在这种情况下，需要在输入文件（独立的基组输入部分）提供基组的描述。

**Gen**可用完全类似的方式指定密度拟合基组（见例子）。

变体**GenECP**用来读入基函数和ECP；它等价于**Gen Pseudo=Read**。它用在ONIOM计算中，在ONIOM的一层内使用包含ECP的一般基组。

**GFPprint** 关键字可用于在输出文件中包含高斯函数表。**GFIinput** 关键字可以把高斯函数表打印成适合于 **Gen** 输入的格式。**ExtraBasis** 关键字可用于给标准基组添加函数。类似地，**ExtraDensityBasis** 关键字用于给标准密度拟合基组添加函数。

### 基函数的综述

单个基函数由一个或更多的原高斯函数构成。例如，*s*-型基函数  $\phi_\mu(r)$  是：

$$\phi_\mu(r) = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} f_\mu^2 r^2}$$

其中 *N* 是构成基函数的原函数数量，称为基函数的**收缩度**。因子  $d_{i\mu}$  称作**收缩因子**。量  $\alpha_{i\mu}$  是指数， $f_\mu$  是基函数的**换算因子**。Gaussian 允许的最大收缩度是 100。

一个壳层是一套有共同指数的基函数  $\phi_\mu$ 。Gaussian 支持任意角动量的壳层：*s*，*p*，*d*，*f*，*g*，*h* 等。一个 *s*-壳层包含一个单独的 *s*-型基函数。一个 *p*-壳层包含三个基函数  $p_x$ ， $p_y$  和  $p_z$ 。*sp*-壳层包含四个具有共同高斯指数的基函数：一个 *s*-型函数和三个 *p*-函数  $p_x$ ， $p_y$  和  $p_z$ 。

*d*-壳层可以定义为包含六个二次函数 ( $d_x^2$ ， $d_y^2$ ， $d_z^2$ ， $d_{xy}$ ， $d_{xz}$ ， $d_{yz}$ )，或者五个“纯 *d*”基函数 ( $d_{z^2-r^2}$ ， $d_{x^2-y^2}$ ， $d_{xy}$ ， $d_{xz}$ ， $d_{yz}$ ) 中的任何一个。类似地，*f*-壳层可以包含 10 个三次高斯函数或 7 个“纯 *f*”函数。更高级次壳层的函数类似。注意在给定的角动量的全部函数中，一个壳层内的收缩因子必须相同，但是 *sp*-壳层中的 *s* 和 *p* 的收缩因子可以不同。换算因子也是对每个壳层都定义，它用于换算壳层中所有原函数的指数。本程序有在两种函数之间转换的功能[391]。

考虑碳原子的一系列基组 ST0-3G，6-31G 和 6-311G(d)。对于 ST0-3G，碳原子有两个壳层。一个是由三个原高斯函数构成的 *s*-壳层（用最小二乘拟合 Slater 1s 轨道得到）。另一个 *sp*-壳层是对 Slater 2s 和 2p 轨道进行最小二乘拟合得到的三个高斯函数，强制 *s* 和 *p* 函数具有相同的指数。这种展开对所有的原子都是相同的。对不同原子，每个壳层的换算因子都不同。对于碳原子，1*s*-和 2*sp*-壳层的换算因子分别是 5.67 和 1.72。第一行原子的 6-31G 基组具有三个壳层。一个壳层是收缩的六个原 *s*-型高斯函数。第二个壳层是三个原 *sp*-壳层的组合。第三个壳层由一个 *sp*-函数构成。这些函数对原子进行了优化。换算因子分别为 1.00，1.00 和 1.04，对碳的每个壳层由分子计算决定。正像名称暗示的那样，6-311G(d) 基组有 5 个壳层：6 个原函数构成的一个 *s*-壳层，分别由 3 个，1 个和 1 个原函数构成的 3 个 *sp*-壳层，以及一个未收缩的 *d*-壳层。所有的壳层都是“未换算的”（具有单位换算因子）。

### 基组输入格式

对于一般基组,可以通过在 Gaussian 计算执行路径部分定义 **Gen** 关键字读入外部基组。关键字 **5D**, **6D**, **7F** 和 **10F** 用于定义使用笛卡尔函数或纯  $d$ ,  $f$  (以及更高的) 函数; 默认是 **5D** 和 **7F**。计算中所有的  $d$ -壳层必须具有相同的函数数量。类似地,  $f$ -和更高的壳层也必须全部是笛卡尔或纯函数。

**定义壳层。**外部基组的输入由 Link 301 的 GenBas 程序控制。从基组输入部分读入信息的基本单位是壳层说明区。一个壳层说明区, 加上纯函数或笛卡尔函数的全局说明, 包含了定义一个壳层函数的全部必要信息。它包括一个壳层描述行, 以及一个或多个原高斯函数行:

|              |               |           |                              |
|--------------|---------------|-----------|------------------------------|
| <i>Itype</i> | <i>NGauss</i> | <i>Sc</i> | 壳层说明行: 壳层类型, 原高斯函数数量, 以及换算因子 |
| $\alpha_1$   | $d_{1\mu}$    |           | 原高斯函数说明: 指数和收缩因子             |
| $\alpha_2$   | $d_{2\mu}$    |           |                              |
| ...          |               |           |                              |
| $\alpha_N$   | $d_{N\mu}$    |           | 总共有 <i>NGauss</i> 个原高斯函数行    |

*Itype* 定义壳层类型和壳层的限制, 对  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $sp$ -,  $f$ -,  $g$ -等壳层可以是 **S**, **P**, **D**, **SP**, **F**, **G**, ...。 *NGauss* 对描述的壳层定义原高斯壳层的数量 (即收缩度)。壳层的换算因子由 *Sc* 给出 (也就是说, 所有的原指数都要乘上  $Sc^2$ )。

随后的 *NGauss* 个原高斯函数行定义指数  $\alpha_k$  和收缩因子  $d_{k\mu}$ 。每一行给出一个原函数的指数, 后面是它的收缩因子 (对  $sp$ -壳层是  $s$  和  $p$  的收缩因子)。

也可以用第二种格式定义作为 Slater 轨道最小二乘高斯展开的壳层。这需要一个 **STO**, **IOrb**, *NGauss*, *Sc* 格式的壳层描述行。 *IOrb* 是 **1S**, **2S**, **2P**, **2SP**, **3S**, **3P**, **3SP**, **3D**, **4SP** 中的一个, 并指定需要对哪一个展开。注意 **2SP** 需要同时进行  $S$  和  $P$  Slater 轨道的最小二乘拟合, 不同于分别指定最佳的  $S$  和佳的  $SP$  的展开。 *NGauss* 同上。Slater 函数的高斯展开可以使用 1 到 6 个原函数的形式。 *Sc* 是换算因子, 也就是 Slater 函数展开的指数。在壳层说明行之后, 进行 **STO** 展开不需要原高斯函数行。

**对原子或原子类型定义基组。**人们习惯将至少一个, 通常是几个壳层经由 *中心定义区*, 放在任何给定的核中心 (“原子”) 上。中心定义区由 *中心定义行* 和指定中心每个壳层的 *壳层定义区* 构成。使用从一到四列的四个加号或星号作为终止行:

|              |               |           |   |                 |
|--------------|---------------|-----------|---|-----------------|
| $c_1$        | $c_2$         | ...       | 0 | 中心定义行: 指定壳层应用范围 |
| <i>Itype</i> | <i>NGauss</i> | <i>Sc</i> |   | 第一个壳层定义区        |
| $\alpha_2$   | $d_{2\mu}$    |           |   |                 |
| ...          |               |           |   |                 |
| $\alpha_N$   | $d_{N\mu}$    |           |   |                 |
| ...          |               |           |   | 附加壳层定义区         |
| <i>Itype</i> | <i>NGauss</i> | <i>Sc</i> |   | 最后一个壳层定义区       |
| $\alpha_2$   | $d_{2\mu}$    |           |   |                 |
| ...          |               |           |   |                 |
| $\alpha_N$   | $d_{N\mu}$    |           |   |                 |
| ***          |               |           |   | 分隔符: 结束中心定义部分   |

中心定义行定义一系列原子中心, 把基函数放在中心定义区, 由 0 作为结束。它可以包含一个或多个整数, 用于表示分子说明部分相应的原子; 一般是包含一组指定类型的所有原子的元素符号。在一个中心定义行内, 中心序号和元素符号可以自由混合。

为了帮助查找输入错误, 如果中心定义区指定了一个分子中未出现的原子, 计算就会失败。如果中心前有一个负号 (如 **-H**), 且该类型原子没有出现在分子说明部分, 基组信息则被简单地跳过 (这种情况下终端的 0 也被忽略)。后一语法用于创建包含多个原子标准基组的基组文件; 一旦建立这个文件, 需要基组时可以在输入串中通过 (@) 功能 (见本章前面) 包含分子的全部基组。

可以在一个以上的中心定义区指定中心或原子类型。例如，在 Gaussian 03 基组库——UNIX 系统的 \$g03root/g03/basis——中，有一个指定 6-31G 为一般基组的文件 (631. gbs)，另一个文件包含 d 指数，用于定义 6-31G\* (631s. gbs)。在这两个文件中都定义了从 H 到 Cl 的每个原子，实际上它们两个都同时被包含（更多情况下，分子中的原子没有 6-31G 基组时，还要对这些原子加上附加的基组说明）。

**在 Gen 输入中使用以前定义的基组。** Gaussian 对一般基组输入增加了灵活的功能，允许包含以前定义的基组。对任何原子类型的中心定义区，一个完整壳层的定义区可以由包含预定义基组标准关键字的一行替换。这种情况下，对应于指定原子类型的特定基组中，所有的函数将用于分子中所有的这类原子。

**SDD, SHF, SDF, MHF, MDF, MWB** 的形式可用于在 **Gen** 基组输入中指定 Stuttgart/Dresden 基组/核势。注意，必须还要指定核电子数。

### 例子

这是一部分 **Gen** 输入，对应于 6-31+G(d) 基组：

|                  |                   |                  |
|------------------|-------------------|------------------|
| H 0              | <i>应用于所有的氢原子</i>  |                  |
| S 3 1.00         |                   |                  |
| 0.1873113696D+02 | 0.3349460434D-01  |                  |
| 0.2825394365D+01 | 0.2347269535D+00  |                  |
| 0.6401216923D+00 | 0.8137573262D+00  |                  |
| S 1 1.00         |                   |                  |
| 0.1612777588D+00 | 0.1000000000D+01  |                  |
| ****             |                   |                  |
| C 0              | <i>应用于所有的碳原子</i>  |                  |
| S 6 1.00         | <i>6-31G 函数</i>   |                  |
| 0.3047524880D+04 | 0.1834737130D-02  |                  |
| 0.4573695180D+03 | 0.1403732280D-01  |                  |
| 0.1039486850D+03 | 0.6884262220D-01  |                  |
| 0.2921015530D+02 | 0.2321844430D+00  |                  |
| 0.9286662960D+01 | 0.4679413480D+00  |                  |
| 0.3163926960D+01 | 0.3623119850D+00  |                  |
| SP 3 1.00        |                   |                  |
| 0.7868272350D+01 | -0.1193324200D+00 | 0.6899906660D-01 |
| 0.1881288540D+01 | -0.1608541520D+00 | 0.3164239610D+00 |
| 0.5442492580D+00 | 0.1143456440D+01  | 0.7443082910D+00 |
| SP 1 1.00        |                   |                  |
| 0.1687144782D+00 | 0.1000000000D+01  | 0.1000000000D+01 |
| D 1 1.00         | <i>极化函数</i>       |                  |
| 0.8000000000D+00 | 0.1000000000D+01  |                  |
| ++++             |                   |                  |
| C 0              | <i>应用于所有的碳原子</i>  |                  |
| SP 1 1.00        | <i>弥散函数</i>       |                  |
| 0.4380000000D-01 | 0.1000000000D+01  | 0.1000000000D+01 |
| ****             |                   |                  |

下面的 **Gen** 输入对分子中的碳原子和氢原子使用 6-31G(d, p) 基组，对氟原子使用 6-31G++ 基组，并对中心 1 (位于 1, 1-二氟乙烯的分子说明部分中第一个碳原子) 添加额外的函数：

|             |
|-------------|
| C H 0       |
| 6-31G(d, p) |
| ****        |
| F 0         |

```

6-31G(d',p')
****
1 0                                为第一个碳原子添加弥散函数
SP  1 1.00
    0.4380000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
****

```

下面的任务使用 Gaussian 包含文件的功能，为铬原子指定基函数：

```

# Becke3LYP/Gen Opt Test

HF/6-31G(*) Opt of Cr(CO)6

分子说明部分

C 0 0
6-31G(d)
****
@/home/gwtrucks/basis/chrome.gbs/N

```

注意：（对于高斯基组）基组文件习惯的扩展名是.gbs。  
下面的例子使用一般基组输入同时指定基组和密度拟合基组。

```

# RBLYP/GEN/GEN 6D

HCl: reading in 6-31g* A0 basis and DGA1 fitting set.
6D is specified because the default for general basis
input is 5D but the 6-31g* basis is defined to use 6D

0,1
cl
h,1,1.29

! here are the 6-31g* basis sets for Cl and H
cl 0
S  6 1.00
    0.2518010000D+05  0.1832959848D-02
    0.3780350000D+04  0.1403419883D-01
    0.8604740000D+03  0.6909739426D-01
    0.2421450000D+03  0.2374519803D+00
    0.7733490000D+02  0.4830339599D+00
    0.2624700000D+02  0.3398559718D+00
SP  6 1.00
    0.4917650000D+03 -0.2297391417D-02  0.3989400879D-02
    0.1169840000D+03 -0.3071371894D-01  0.3031770668D-01
    0.3741530000D+02 -0.1125280694D+00  0.1298800286D+00
    0.1378340000D+02  0.4501632776D-01  0.3279510723D+00
    0.5452150000D+01  0.5893533634D+00  0.4535271000D+00
    0.2225880000D+01  0.4652062868D+00  0.2521540556D+00
SP  3 1.00
    0.3186490000D+01 -0.2518280280D+00 -0.1429931472D-01
    0.1144270000D+01  0.6158925141D-01  0.3235723331D+00
    0.4203770000D+00  0.1060184328D+01  0.7435077653D+00
SP  1 1.00
    0.1426570000D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
D  1 1.00
    0.7500000000D+00  0.1000000000D+01

```

```

****
h 0
S 3 1.00
    0.1873113696D+02 0.3349460434D-01
    0.2825394365D+01 0.2347269535D+00
    0.6401216923D+00 0.8137573261D+00
S 1 1.00
    0.1612777588D+00 0.1000000000D+01
****

! here are the DGA1 fitting sets for Cl and H
cl 0
S 1 1.00
    0.2048000000D+05 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.4096000000D+04 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.1024000000D+04 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.2560000000D+03 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.6400000000D+02 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
    0.2000000000D+02 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
    0.4000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
    0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
    0.2500000000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
****
h 0
S 1 1.00
    0.4500000000D+02 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.7500000000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.1500000000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00
    0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
****

```

如果要用一般基组输入指定密度拟合基组，则需要使用如下的执行路径（用实际使用的基组替换）：

```
# RBLYP/6-31G(d,p)/Gen 6D
```

**相关关键字**

**ExtraBasis, ExtraDensityBasis, GFInput, GFPrint, Pseudo。**

## Geom

**说明**

**Geom** 关键字定义分子说明输入的来源。默认从输入串读入，如前所述。**Geom** 可以用于定义其它的输入来源，它还可以控制打印哪些和结构有关的信息，以及检查 Z-矩阵的分子内部连接性。**Geom** 关键字至少需要一个选项，否则没有任何意义。

#### 项目选择选项

**Checkpoint** 从 checkpoint 文件获取分子说明(包括变量)。只有电荷和多重度从输入串读取。例如，**Geom=Checkpoint** 可使后续的任务步骤从以前步骤的 checkpoint 文件重新获得优化结构。这个操作是很安全的，因为如果优化失败，Gaussian 会放弃任务，后面使用这一优化结构的计算将不再执行。如果想使用冗余内坐标型的坐标修正从 checkpoint 文件读取和改变分子说明，该选项可以和 **ModRedundant** 选项同时指定，

**AllCheck** 从 checkpoint 文件获取分子说明(包括变量)，电荷，多重度和标题部分。因此当使用这一选项，只需要定义计算执行路径和其中输入必需的关键字。这个选项对 **Modify** 无效，但可以和 **ModRed** 一起使用。

**Step=N** 读入第 N 步失败的优化或部分优化计算产生的结构（对于成功的优化无效）。**Step=Original** 重新获得最初的起始结构。这个选项用于从中间的点开始几何优化。它必须与 **Checkpoint**，**AllCheck** 或 **Modify** 其中的一个结合使用。注意并不是所有的步骤都出现在 checkpoint 文件中；日志文件的 Hessian 升级信息表示相应的步骤出现在 checkpoint 文件中。

**ModRedundant** 在执行计算前，使用冗余内坐标修改当前的结构（不考虑其坐标系）。该选项可用于修改输入文件中的分子结构，甚至是那些非几何优化的计算类型。它可以和 **Step**，**Check** 或 **AllCheck** 结合使用，用以读入或修改来自 checkpoint 文件的结构。

变体 **ModLargeRedundant** 对 **Opt=Large** 使用最小设置。它可以用于周期边界的计算。

当它和 **Check** 或 **Step** 一起使用时，将读入两个输入部分：第一部分包含电荷和多重度，第二部分包含重新得到的结构。当与 **AllCheck** 选项一起使用时，只需要结构说明的输入部分。

修改冗余内坐标的说明与 **Opt** 关键字的 **ModRedundant** 选项输入具有相同的格式（这里仅对格式做简单介绍；详见 **Opt** 关键字的说明）：

[*Type*] *N1* [*N2* [*N3* [*N4*]]] [[*+=*]*Value*] [*Action* [*Params*]] [[*Min*] *Max*]]

*N1*, *N2*, *N3* 和 *N4* 是原子序号或通配符（编号从 1 开始，虚原子不计入）。

*Value* 对指定坐标给出新的值，*+=Value* 用于把坐标变量增加 *Value*。

*Action* 是可选的字母代码，表示执行的坐标修改，后面有时需要接参数（默认的操作是添加指定的坐标）：

**B** 添加坐标，并构建所有相关的坐标。

**K** 删除坐标，并去掉所有有关的坐标。

**A** 激活优化中的坐标，如果已被冻结的话。

**F** 在优化中冻结坐标。

**R** 从定义列表中删除坐标（但不删除相关的坐标）。

**S n stp** 执行平缓的势能曲面扫描。设置初始值为 *Value*（或其当前值），坐标的增幅为 *stp*，总共 *n* 步，对每一个获得的初始结构进行优化。

**H dv** 把初始 Hessian 矩阵中该坐标的对角元素改为 *dv*。

**D** 对初始 Hessian 矩阵中该坐标的行和列计算数值二阶导数。

原子序数中的星号(\*)表示通配符。*Min* 和 *Max* 定义包含通配符的坐标范围（缺少 *Min* 则为最大值）。只有坐标值在这个范围内才执行 *Action*。*Type* 可以用于指定特殊的坐标类型（坐标类型默认由定义的原子数自动判断）：

- X** 直角坐标。这种情况下，*Value*, *Min* 和 *Max* 每个都有三组数，定义 X, Y, Z 坐标。
- B** 键长。
- A** 键角。
- D** 二面角。
- L** 由三个原子（如果 *N4* 是-1）或四个原子定义的线性弯曲，其中第四个原子用于确定线性弯曲的两个直角方向。在这种情况下，*Value*, *Min* 和 *Max* 每个都是两组数，定义两个直角弯曲分量。
- O** 原子中心(*N1*)和三个相邻原子离开平面时的弯曲坐标。

#### Modify

指定从 *checkpoint* 文件获取分子结构，并进行修改。它将读取两个输入部分：第一部分包含电荷和多重度，第二部分包含对读入结构的修改。注意在 *Gaussian 03* 中，这个关键字最短的缩写是 **Modi**。

用 Z-矩阵坐标修改几何优化计算的分子结构，具有以下格式：

*variable* [*new-value*] [**A|F|D**]

其中 *variable* 是分子说明中的变量名，*new-value* 可选，是对它赋予的新值，最后一项是字母代码，表示变量是激活(也就是进行优化)还是冻结；字母代码 **D** 对这个变量执行数值微分，并自动激活变量。如果字母代码省略，则变量的状态保持和分子说明中的原始状态相同。

#### Connect

在结构说明及其修改部分之后，通过附加的输入部分（需要空行终止）直接指定原子成键数据。该选项对每个输入的原子需要一行，顺序和原子说明部分相同，语法为：

*N1 Order1* [*N2 Order2*...]

其中的各个 *N* 是和当前原子成键的原子，*Order* 是成键的键级。例如，这个例子指定当前原子与原子 4 和 5 成键，键级分别为 1.0 和 2.0：

8 4 1.0 5 2.0 -1.0

这个输入部分由空行终止。

#### ModConnect

修改分子说明部分的原子连接性（或从 *checkpoint* 文件获得）。该选项在结构说明及其修改部分之后需要附加的输入部分（需要空行终止）。连接性的修改使用下面的语法：

*M N1 Order1* [*N2 Order2*...]

其中 *M* 是原子的序号，各个 *N* 是和当前原子成键的原子，*Order* 是成键的键级。键级-1.0 将删除这个键。例如，这个输入指定原子 8 与原子 4 和 5 成键，键级分别为 1.0 和 2.0，并删除原子 9 的所有键：

8 4 1.0 5 2.0 9 -1.0

#### ZMConnect

使用 Z-矩阵中指定的原子编号读入原子连接关系（包含虚原子）。和虚原子有关的键级将被忽略。

#### IHarmonic=*n*

在最初结构上加上简谐限制，力常数为  $n/1000 \text{ Hartree/Bohr}^2$ 。该选项的同义字是 **InitialHarmonic**。

#### ChkHarmonic=*n*

为在 *checkpoint* 文件中储存的初始结构上加上简谐限制，力常数为

|                                     |                                                                                                                          |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                     | $n/1000 \text{ Hartree/Bohr}^2$ 。该选项的同义字是 <b>CHarmonic</b> 。                                                             |
| <b>ReadHarmonic=<math>n</math></b>  | 为从输入串中读入的附加结构（在输入的方位）添加简谐限制，力常数为 $n/1000 \text{ Hartree/Bohr}^2$ 。该选项的同义字是 <b>RHarmonic</b> 。                            |
| <b>OldRedundant</b>                 | 使用 Gaussian 94 的冗余内坐标产生程序。                                                                                               |
| <b>输出的有关选项</b>                      |                                                                                                                          |
| <b>Distance</b>                     | 要求打印原子距离矩阵（对于 50 个原子以下的分子，这是默认的）。 <b>NoDistance</b> 将禁止这一输出。                                                             |
| <b>Angle</b>                        | 要求打印原子间的夹角，用 Z-矩阵确定哪些原子成键。除了用笛卡尔坐标定义的原子或用冗余内坐标优化的原子以外，默认是打印。 <b>NoAngle</b> 将禁止这一输出。                                     |
| <b>CAngle</b>                       | 要求使用距离截断值确定成键的原子，打印原子间的夹角。默认不打印，除非至少有一个原子是用笛卡尔坐标定义的。 <b>Angle</b> 、 <b>Cangle</b> 和 <b>NoAngle</b> 只能定义其中的一个。            |
| <b>Dihedral</b>                     | 要求使用 Z-矩阵的原子连接信息确定哪些原子成键，并打印二面角（默认不打印）。 <b>NoDihedral</b> 禁止这一输出。                                                        |
| <b>CDihedral</b>                    | 要求使用距离截断值确定原子的连接性，打印二面角。 <b>Dihedral</b> 、 <b>Cdihedral</b> 和 <b>NoDihedral</b> 只能定义其中的一个。                               |
| <b>PrintInputOrient</b>             | 以表格方式给出输入方位的笛卡尔坐标。                                                                                                       |
| <b>结构说明和检测选项</b>                    |                                                                                                                          |
| <b>KeepConstants</b>                | <b>KeepConstants</b> 保留冻结变量的信息，而 <b>NoKeepConstants</b> 不保留。默认对 Berny 算法保留它们的符号形式，对旧的优化算法不保留（旧的优化算法不了解其含义）。              |
| <b>KeepDefinition</b>               | 保留冗余内坐标的定义（默认）。它的反义字是 <b>NewDefinition</b> 。                                                                             |
| <b>NewRedundant</b>                 | 从当前笛卡尔坐标重新建立冗余内坐标。如果和 <b>Geom=Modify</b> 合用，在坐标系统更新前，新的修改信息添加到早先的 <b>Opt=ModRedundant</b> 输入中。                           |
| <b>Crowd</b>                        | <b>Crowd</b> 激活原子间距的检查，如果在 0.5 Å 以下就终止，而 <b>NoCrowd</b> 关闭检查。默认在优化的初始点检查，但在后面的点不检查。                                      |
| <b>Independent</b>                  | 检查 Z-矩阵中变量的线性独立性， <b>Independent</b> 激活检查， <b>NoIndependent</b> 关闭。该选项默认只有在使用 Berny 算法进行完全优化( <b>Opt=Z-matrix</b> )时才执行。 |
| <b>构造模型选项</b>                       |                                                                                                                          |
| <b>ModelA, ModelB</b>               | 这两个选项指定读入模型建立器[500]的连接性信息，并用于构造符号的 Z-矩阵。选项只用于 H 到 Ne 的原子，在有些情况下不会产生变量数满足正确对称性要求的符号 Z-矩阵。如果对几何优化发生这种现象，任务将会终止。            |
| <b>Print</b>                        | 打开模型建立器的附加打印。                                                                                                            |
| <b>相关关键字</b>                        |                                                                                                                          |
| <b>Guess=Read, Opt=ModRedundant</b> |                                                                                                                          |

## GFInput

### 说明

**GFInput** (“Gaussian Function Input”)输出生成关键字把当前使用的基组以适合于普通基组输入的格式打印出来，因此可用于添加或修改标准基组。

### 相关关键字

**Gen, GFPrint**

## GFPrint

### 说明

这个输出生成关键字把当前使用的基组和密度拟合基组以表格形式打印出来。变体 **GFOldPrint** 关键字用 Gaussian 格式打印基组信息。

### 相关关键字

**Gen, GFInput**

## Guess

### 说明

这一关键字控制 Hartree-Fock 波函的初始轨道猜测。**Guess** 不加选项是没有意义的。默认时使用 Harris 猜测（见下）。

### 选项

|                        |                                                                                                  |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Harris</b>          | 通过Harris泛函[501]的对角化获得初始猜测。这是默认选项，除非是出现的原子超过了Xe。                                                  |
| <b>Huckel</b>          | 使用 Huckel 初始猜测，当出现的原子比 Xe 时，这是默认选项。                                                              |
| <b>RdScale</b>         | 读入原子硬度的换算因子，用于迭代的扩展 Huckel 方法。默认值为 7.0 乘以 QEq 值。                                                 |
| <b>OldHuckel</b>       | 指示采用旧版 Huckel 初始猜测 (Gaussian 03 以前的版本)，而非 CNDO 或升级的 Huckel。                                      |
| <b>INDO</b>            | 使用Gaussian 98的默认初始猜测：对第一行元素是INDO，第二行元素是CNDO，第三行及以后的元素是Huckel。                                    |
| <b>AM1</b>             | 对初始猜测做 AM1 计算(目前只适用于稀疏矩阵程序)。Guess=(AM1, Always) 指定对几何优化后面的几步，在每一点产生新的猜测，并和上一点的能量和密度做比较，采用比较好的猜测。 |
| <b>Core</b>            | 对核哈密顿量进行对角化形成初始猜测。对于原子的计算，大多使用 <b>Guess=Core</b> 。                                               |
| <b>DensityMix</b> [=N] | 混合占据轨道和虚轨道的贡献，形成初始猜测的密度。N默认值为-3(用 Huckel                                                         |

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  | 本征值确定需混合哪些轨道)。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Permute</b>   | 读入初始猜测的轨道交换。产生的猜测轨道数根据在 SCF 计算中使用的顺序给出。可以使用轨道范围 (例如, 7-12), 没有列出的所有轨道则以原有顺序放在列出的轨道之后。对于开壳层体系必须 (在不同的行) 分别列出 $\alpha$ 和 $\beta$ 轨道的交换。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Alter</b>     | <p>表明 Hartree-Fock 波函中选择的占据轨道不是能量最低轨道。通常选择的占据轨道是初始猜测程序使用的单电子哈密顿量的最低本征值。改变的部分包括一系列的轨道交换: 用一个其它的 (虚) 轨道代替一个占据轨道。每个这样的交换位于一个单独的行, 由两个整数 <math>N_1</math> 和 <math>N_2</math> 构成 (自由格式, 通常由空格或逗号分开), 表示轨道 <math>N_1</math> 和轨道 <math>N_2</math> 互换。轨道交换列表由输入部分末尾的空行终止。</p> <p>对于 UHF 计算, 需要两部分这样的交换, 第一部分指定 <math>\alpha</math> 轨道交换, 第二部分指定 <math>\beta</math> 轨道交换。这两部分都是必需的。因此, 即使只需要 <math>\alpha</math> 交换, 也要有 <math>\beta</math> 部分, 哪怕只留有一个空行 (反之亦然)。必须包含第二个空行, 表明 <math>\beta</math> 交换部分是空的。</p> |
| <b>Read</b>      | 要求从 checkpoint 文件读取初始猜测 ( <b>Guess=Read</b> 经常和 <b>Geom=Checkpoint</b> 一起指定)。这一选项可与 <b>Alter</b> 组合, 这时轨道从 checkpoint 文件读取, 投影到当前的基组上, 接下来进行指定的轨道交换。 <b>Checkpoint</b> 是 <b>Read</b> 的同义字。 <b>TCheck</b> 选项表明要从 checkpoint 文件读入猜测, 但如果需要的话会产生新的猜测。                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Always</b>    | 要求在几何优化的每一点产生新的初始猜测。默认是最后一点的 SCF 结果用作下一个点的猜测。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Mix</b>       | 混合 HOMO 和 LUMO, 以便破坏 $\alpha$ - $\beta$ 和空间对称性。这对于产生单重态的 UHF 波函非常有用。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>LowSymm</b>   | <p>要求分子点群的不可约表示结合 SCF 的 <math>N^3</math> 步骤中的对称性信息, 允许降低波函对称性。这可以使轨道 (以及可能但并不是必需的总波函) 具有比完全分子点群低的对称性。该选项仅用于 GVB 计算, 其中对于有对称性的体系的计算经常是必需的 (使用这个选项的例子见后面 <b>GVB</b> 关键字的讨论)。</p> <p>该选项需要单独一行输入 (格式 16I2), 给出进行组合的不可约表示数量, 与新的点群之间用 0 分开; 列表本身必须由 9 作为中断。对应不可约表示级次的数值由 Link 301 在输出文件中列出 (见下面的例子部分)。</p> <p>由于这一输入部分总是一行的长度, 所以不能用空行结束。注意不可约表示在轨道局域化之前进行组合, 无论对称性是否保留, 局域化后的轨道都保持不变。<b>Guess=NoSymm</b> 删除所有的轨道对称性限制, 不需要读入任何输入。</p>                                                                    |
| <b>NoSymm</b>    | 消除所有的轨道对称性限制。与 <b>SCF=NoSymm</b> 和 <b>Symm=NoSCF</b> 是等价的。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Local</b>     | 使用 Boys 方法 [421] 进行轨道局域化。分别定位占据的和虚轨道, (在使用 <b>LowSymm</b> 或 <b>NoSymm</b> 进行可能的混合之后的) 不可约表示不进行混合。接下来用第二个任务步骤进行收敛 SCF 波函的局域化轨道分析, 这需要在计算执行路径中包含 <b>Guess (Read, Local, Only)</b> 和 <b>Pop=Full</b> 。                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Translate</b> | 要求把读入的用于产生猜测的原子坐标平移到当前的原子坐标中。这是默认的。在极个别情况下会失败, 例如当波函用于不同化学计算体系的轨道猜测时, 在这种情况下应当定义 <b>Guess=NoTranslate</b> 。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Cards</b>     | 在产生初始猜测之后, 要求用从输入文件读入的数字串代替某些或所有的轨道。该选项可用于通过替换每个轨道, 从输入串中读入全部的初始轨道猜测。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

用于替换的轨道如果存在的话，位于输入文件改变猜测的命令之后。对于 UHF，需要独立的  $\alpha$  和  $\beta$  替换轨道输入部分。

替换轨道输入部分(对 UHF 是  $\alpha$  替换轨道输入部分)由一个指定 Fortran 格式的行开始，用于控制替换轨道的读入，外面加上括号。例如：(4E20.8)。余下的部分包含一个或多个下面的行：

*IVec*                                      用于替换的轨道(0 表示结束，-1=按顺序替换所有轨道)。  
(*A(I, IVec)*, *I=1, N*)              按照第一行指定格式的新轨道。

*Ivec* 一行是 Fortran 格式 I5。在 UHF 计算中， $\beta$  替换轨道部分的不同仅在于略去了最初的格式定义行。替换轨道输入的实例见例子部分。

**Only**      **Guess=Only** 是计算类型关键字，一旦计算并打印出初始猜测，计算就终止。注意打印轨道总量的信息由 **Pop** 关键字控制。**Guess=Only** 不能用于半经验方法。该选项对于初步运行非常有用，可用来检查是否需要改变组态。例如，**Guess=Only** 可用于 **CASSCF** 计算，用来获得 CAS 活性空间中 CI 组态数(以及初始轨道)的信息。

**Guess(Only, Read)** 也可用于从 checkpoint 文件的数据产生布居和其它后期计算的分析。例如，这些选项将使用 checkpoint 文件的波函产生布居数分析。

**Guess(Only, Read) Prop** 将使用 checkpoint 文件的波函计算静电特性。

**Save**      在结束 **Guess=Only** 运行时，把产生的初始猜测保存到 checkpoint 文件。这一选项对于保存局域化轨道非常有用。

**Print**      打印初始猜测。

**Alpha**      在 **Guess=Read** 中对  $\alpha$  和  $\beta$  初始猜测都使用  $\alpha$  轨道。

**Fock**      从 rwf 或 chk 文件的以前结果时，重新使用 Fock 矩阵而不是轨道。如果没有使用 **Guess=Alter** 选项，这是周期边界条件计算的默认选项。**NoFock** 禁止这个功能，对非周期边界条件计算是默认的。

**Extra**      当从 RWF 文件读入分子轨道时(也就是在几何优化的过程中)，进行一次额外的新初始猜测计算。如果默认的 Harris 猜测是允许的，不需要改变组态，而且 ILSW 的变量 4 没有标明使用较小步幅进行几何优化的话，这是默认的。使用 **NoExtra** 选项可禁止这一功能。

**ForceAbelianSymmetry**

强制将初始猜测的轨道根据阿贝尔点群的不可约表示进行转换。默认是

**NoForceAbelianSymmetry**。

**Sparse**      对初始猜测做稀疏 SE 计算。这个选项对使用稀疏矩阵功能的大型的 HF 或 DFT 计算可能会有帮助。

**NaturalOrbitals**

把自然轨道包含在 checkpoint 文件内。必须在另外的工作步骤中与选项 **Check**, **Only**, 和 **Read** 同时使用才能实现。细节参见 **Population** 关键字的说明。

这些选项可以按照任何合理的组合结合使用。因此可以使用 **Guess=(Always, Alter)** 和 **Guess=(Read, Alter)** 等组合(对于前者，先读入一次变换，接着在每一结构做同样的交换)。相反，**Guess=(Always, Read)** 是矛盾的，将会导致不可预知的结果。参看在本章开始的输入部分顺序表，以决定组合选项，诸如 **Guess=(Cards, Alter)** 输入部分的顺序。

**限制**

**Guess=Only** 不能用于半经验方法。

**相关关键字**

Geom, Pop

### 例子

用 **Guess=Alter** 交换两个轨道。这个例子寻找氨基  $^2A_1$  激发态的 UHF/STO-3G 结构。首先，运行 **Guess=Only** 计算以决定是否需要轨道交换以获得需要的电子态。默认使用 HF/STO-3G 理论模型：

```
# Guess=Only Test

Amino radical test of initial guess

0 2
n
h 1 nh
h 1 nh 2 hnh

nh 1.03
hnh 120.0
```

这里是以上任务的轨道对称性摘要部分的输出，它在输出的布居分析之前：

```
Initial guess orbital symmetries.
Alpha Orbitals:
  Occupied (A1) (A1) (B2) (B1) (A1)
  Virtual  (A1) (B2)
Beta Orbitals:
  Occupied (A1) (A1) (B2) (A1)
  Virtual  (B1) (A1) (B2)
<S**2> of initial guess= .7544
```

由于涉及二重态，因此分别给出  $\alpha$  和  $\beta$  轨道。从轨道对称性，初始猜测的电子组态是  $\alpha_1^2 \alpha_1^2 \beta_2^2 \alpha_1^2 \beta_1$ ，产生  $^2B_1$  波函。这实际上是  $NH_2$  的基态。打印了非限制初始猜测的期待值  $S^2$ 。本例中，它接近于纯二重态的值 0.75。

注意在 **Guess=Only** 任务中，占据轨道的轨道能量简单地打印为 -1.0，虚轨道是 0.0，因为未进行 SCF 计算。如果需要实际轨道能量，通过指定需要的方法（如 INDO）可以进行完全的半经验能量计算。

返回我们考虑的氨基，由于我们想要模拟  $^2A_1$  激发态，就需要改变初始轨道组态：一个  $\beta$  电子必须从轨道 4 移到轨道 5（电子组态变成  $\alpha_1^2 \alpha_1^2 \beta_2^2 \beta_1^2 \alpha_1$ ）。

可以用 **Guess=Alter** 来完成。这是一个几何优化输入的例子：

```
# UHF/6-31G(d) Opt Guess=Alter Pop=Reg Test

Amino radical: HF/6-31G(d) structure of 2-A1 state

0 2
n
h 1 nh
h 1 nh 2 hnh
  Variables:
nh 1.03
hnh 120.0
```

4 5

空行, 结束分子说明部分。  
空行, 结束  $\alpha$  部分。  
交换  $\beta$  轨道 4 和 5。  
结束  $\beta$  轨道交换部分。

注意, 指明第 12 行为空行是很重要的, 表明这是一个空的  $\alpha$  交换部分。最后的两行构成  $\beta$  交换部分。

作为 **Alter** 选项的结果, 初始猜测程序打印出一列交换轨道列表:

```
Projected INDO Guess.
NO ALPHA ORBITALS SWITCHED.
PAIRS OF BETA ORBITALS SWITCHED:
  4  5
```

打印了 UHF 波函的  $S^2$  本征值。如果下一个可能自旋多重度 (四重态对二重态, 五重态对三重态, 等) 的波函能消除污染, 这个值也被打印:

```
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation .7534, after .7500
```

虽然这个计算结果正确地收敛到了  $^2A_1$  态, 但在 SCF 迭代中有时会发生轨道对称性的顺序发生交换。如果最终波函的轨道对称性与在初始猜测中不同 (不管 **Guess=Alter** 使用与否), 我们推荐指定 **SCF=QC** 或 **SCF=DM** 关键字使用直接最小化程序, 这通常可以把对称性从一次迭代保留到下一次迭代。

用 **Guess=Permute** 重新排列轨道顺序。这个选项通常是把初始猜测进行复杂修改的最容易方式, 例如:

```
# CASSCF/6-31G(d,p) Opt Guess=Permute Pop=Reg Test

CAS job

0 1
分子说明部分

1-60 65 63 64 66 68 67 61-62 69      定义新顺序
```

这里重新排列轨道 61-68。实际上并不需要列出最后的轨道 (69), 但有助于了解输入。

用 **Guess=Cards** 读取轨道。在产生了初始猜测后, 可以用 **Guess=Cards** 代替部分或全部轨道。这里是该选项输入的例子, 替换轨道 1 和 4 (注意第一行指定了第三以后各行的格式):

```
(3E20.8)
1
0.5809834509E+00    0.4612416518E+00   -0.6437319952E-04
0.1724432549E-02    0.1282235396E-14    0.5417658499E-13
0.1639966912E-02   -0.9146282229E-15   -0.6407549694E-13
-0.4538843604E-03    0.6038992958E-04   -0.1131035485E-03
0.6038992969E-04   -0.1131035471E-03
4
0.7700779642E-13    0.1240395916E-12   -0.3110890228E-12
-0.4479190461E-12   -0.1478805861E-13    0.5807753928E+00
0.6441113412E-12   -0.3119296374E-14    0.1554735923E+00
-0.1190754528E-11    0.2567325943E+00    0.1459733219E+00
-0.2567325943E+00   -0.1459733219E+00
0
```

轨道编号 0 结束轨道替换的输入。

## GVB

### 说明

这个方法关键字进行完全成对广义价键理论(GVB-PP)计算。GVB 需要一个参数：进行分裂的完全成对电子对数量；例如：**GVB(4)**。这个参数也可以用 **Npair** 选项指定。GVB 电子对的自然轨道来源于初始猜测行列式的占据轨道和虚轨道（说明见下面）。

### GVB 计算的输入

通常在 GVB-PP 计算中，输入的大多数困难都是指定初始猜测（Link 401）。这经常包含对轨道的改变，以保证能正确识别高自旋的，完全成对的以及闭壳层的轨道，并尽可能降低 SCF 的对称性以考虑局域化轨道，它们通常代表 GVB-PP 的最低能量解。

GVB 程序读入每个 GVB 对的轨道数（格式 4012）。读入的行数是固定的（通常是 1 行），因此不需要终止的空行。对于具有自旋多重度  $S$ ， $N$  个 GVB 对，每对有  $n_1, \dots, n_N$  轨道的分子，初始猜测的轨道按照下面的方式供 GVB 程序使用：

- 初始猜测中的  $S-1$  个最高占据轨道在 ROHF 计算中是单占据的，它们将变成高自旋轨道。
- 下面  $N$  个较低的占据轨道在 ROHF 计算中是双占据的，它们将变成 GVB 对的前  $N$  个自然轨道。
- 初始猜测中的其它占据轨道保持闭壳层。
- 最低的  $n_1-1$  个虚轨道变成第一个 GVB 对中从 2 到  $n_1$  的自然轨道，接下来的  $n_2-1$  个轨道分配给第二个 GVB 电子对，等等。GVB-PP 方案不允许一个轨道被一个以上的 GVB 对共享。
- 初始猜测中的其它（虚）轨道成为 GVB 计算的虚轨道。

一般需要指定 **Guess=Alter**，以保证用作第一自然轨道的猜测占据轨道和变成相应更高自然轨道的正确猜测虚轨道之间互相匹配。一个有帮助的方法是从 **Guess=(Local,Only)** 开始计算，检查轨道确定是否需要改变，接下来进行 **Guess=(Local,Alter)** 和 **GVB(NPair=N,Freeze)** 计算，以使更高的自然轨道变得更合适。最后，用 **Guess=Read** 和全部 GVB 优化的轨道运行整个计算。如果轨道发生混乱或者担心破坏轨道的对称性，计算将用 **Symm=NoSCF** 进行，并从 **Guess=Local** 开始。一般推荐用这个方法，除非是那些非常专业的用户。

如果 GVB 对中的轨道数是负值，用作 GVB 对及其初始 GVB 因子的 CI 根将以 (I2,5D15.8) 格式读取。如果  $^1\Sigma$  或  $^1\Delta$  态用 GVB 对的  $x^2 \pm y^2$  形式表示，这是很有用的。

### 选项

**NPair** 给出完全成对的 GVB 对数目。**GVB(N)** 等价于 **GVB(NPair=N)**。**NPair=0** 也是可以用的，将会导致闭壳层或自旋限制的 SCF 计算。

**InHam=N** 读入  $N$  个哈密顿量（Fock 算符，耦合因子数组）。该选项可以和完全成对的 GVB 对组合。每个哈密顿量按照下面的语法读入（格式在括号中）：

|                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| <i>NO</i>                | 当前哈密顿量中的轨道数(I5)        |
| <i>Fj</i>                | 占据轨道数（1.0 是闭壳层）(D15.8) |
| <i>(AJ(I), I=1,NHam)</i> | J 因子(5D15.8)           |
| <i>(AK(I), I=1,NHam)</i> | K 因子(5D15.8)           |

目前还不支持把几个具有相同的 *AJ* 和 *AK* 因子的轨道组合到一个“壳层”中，因此 *NO* 总是 1。工具 ham506 可用于在原子计算中对通常的球平均情况产生

平均的哈密顿量。哈密顿量因子在 Bobrowicz 和 Goddard 的著作中有说明 [105]。一个对 GVB 波函较好的定性解释见 Goddard 和 Harding 的评论文章 [502]。

**OSS** 进行双电子双正交轨道的开壳层单个态计算。该选项可以和完全成对 GVB 对组合。**OpenShellSinglet** 是 **OSS** 的同义字。

**Freeze** 冻结闭壳层和开壳层轨道，以及 GVB 对的第一自然轨道，只允许改变第二高的和更高的自然轨道。该选项对于从较困难的波函开始的计算非常有用。

#### 选项

能量，解析梯度和数值频率。

#### 例子

这是一个对亚甲基单态进行 GVB(3/6)计算的例子：

```
# GVB(3)/6-31G(d) Guess=(Local, LowSym, Alter) Pop=Full Test

GVB(3) on CH2

分子说明

  1 4 0 2 3 9      Guess=LowSym 的输入
  2, 3             Guess=Alter 的输入

  2 2 2            GVB 的输入
```

三个价电子对的每一个都分裂为一个 GVB 对。执行初步的 **Guess=Only** 计算以确定局域化轨道，以及需要做哪些改变。

完全成对 GVB 方法包含内部 GVB 对相关的影响，但不包括 GVB 对之间相关的影响。因此，GVB 电子对趋向于局域化。对于单态亚甲基的例子，碳的孤电子对即使是在 Hartree-Fock 理论级别也是局域化的。C-H 键的正则 Hartree-Fock 轨道分别非局域化到具有  $A_1$  和  $B_2$  对称性的线性组合( $C-H_1 + C-H_2$ )和( $C-H_1 - C-H_2$ )。为了在猜测中进行局域化以产生分开的成键电子对，这两个不可约表示必须组合。同样地，必须告知 GVB 计算不要对轨道使用造成非局域化的完全分子对称性。 $A_1$  和  $B_2$  表示的组合以及  $A_2$  和  $B_1$  表示的组合使计算只能对各个轨道使用  $C_s$  对称性，可以对每个键分离 GVB 对。由于对每个键产生的 GVB 对是相同的，因此产生的整个波函和密度仍具有  $C_{2v}$  对称性。

**Guess=LowSym** 关键字指定在用于 GVB 计算的对称性信息中，对分子点群的不可约表示进行组合。它需要一行输入，由需要组合的不可约表示给定的序号构成，这些序号对应输出文件中列出的不可约表示顺序（位于标准方位之后）。例如，下面是  $C_{2v}$  对称性分子的输出：

```
There are 4 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.
There are 0 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.
There are 1 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.
There are 2 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.
```

因此对于  $C_{2v}$  对称性，轨道顺序为  $A_1, A_2, B_1, B_2$ ，分别对应 **Guess=LowSym** 输入中的 1 到 4。0 用于隔开进行组合的两组不可约表示，9 表示结束列表。因此， $A_1$  与  $B_2$  组合， $A_2$  与  $B_1$  组合，于是把 SCF 对称性降低为  $C_s$ 。正确的输入行为：

```
1 4 0 2 3 9
```

因为这一信息只需要一行，因此结束不需要空行。

在局域化后，由任务第一步的初始猜测产生的轨道顺序对占据轨道是 C-1s C-H<sub>1</sub> C-H<sub>2</sub> C-2s，对最低虚轨道是 C-2p C-H<sub>1</sub>\* C-H<sub>2</sub>\*。因此，如果没有轨道进行交换，C-2s 孤电子对将与未占据的 p 轨道成对，而接下来的相邻占据轨道 C-H<sub>2</sub> 将与更高的虚轨道 C-H<sub>1</sub>\*成对。因此，必须交换两个成键的占据轨道或者两个成键的虚轨道，以匹配出适合的轨道。

最后，对 GVB 代码的一行输入表示 3 个 GVB 对中的每一个都由 2 个自然轨道构成。

## HF

### 说明

这个方法关键字进行 Hartree-Fock 计算。除非明确指定，对单重态默认是 **RHF**，更高多重度是 **UHF**。对于后者，将分别计算  $\alpha$  和  $\beta$  轨道[57-59]。也可以明确指定 **RHF**，**ROHF** 或 **UHF**。

对于使用弥散函数基组的 SCF 单点能计算，应当使用 **SCF=Tight** 关键字以获得更加严格的收敛标准。

### 应用

能量，解析梯度，**RHF** 和 **UHF** 的解析频率，**ROHF** 的数值频率。

### 例子

Hartree-Fock 能量在输出中显示如下：

|           |           |                |            |          |
|-----------|-----------|----------------|------------|----------|
| SCF Done: | E (RHF) = | -74.9646569691 | A.U. after | 4 cycles |
|           | Convrg =  | .6164D-03      | -V/T =     | 2.0063   |
|           | S**2 =    | .0000          |            |          |

第二行和第三行给出 SCF 收敛极限和 S<sup>2</sup> 的期待值。

## Huckel

### 说明

这个方法关键字指定进行扩展 Hueckel 计算 [503-507]。ExtendedHuckel 是这个关键字的同义字。不需要指定基组关键字。

### 选项

**Hoffmann** 使用Hueckel研究小组的默认参数进行扩展Hueckel计算。

**Muller** 使用 Edgar Muller 搜集的参数进行扩展 Hueckel 计算。

**Guess** 使用 **Guess=Huckel** 中修改的参数[508-510]进行扩展 Hueckel 计算。

### 应用

能量，“解析”梯度和数值频率。

### 例子

计算的能量在输出中显示如下(之后是偶极矩的x, y, z分量)：

|                       |        |        |        |        |        |       |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Huckel eigenvalues -- | -1.245 | -0.637 | -0.558 | -0.544 | -0.043 | 0.352 |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|

```
Energy= -5.968836513622 NIter= 0.  
Dipole moment= 0.000000 0.000000 0.000000
```

能量是以这个半经验模型计算的。注意，半经验方法所得的能量差的单位是 Hartree，可用和其它方法的计算结果直接比较。

相关关键字

Guess=Huckel

## INDO

说明

使用 INDO 哈密顿量进行半经验计算[42]。不需要指定基组关键字。

应用

能量，“解析”梯度和数值频率。

例子

INDO 能量在输出中显示如下（之后是偶极矩的 x, y, z 分量）：

```
Energy= -19.034965532835 NIter= 10.  
Dipole moment= .000000 .000000 -.739540
```

能量是用这个半经验模型定义的。注意半经验方法计算的能量差单位是 Hartree，可以直接和其它方法计算的能量直接进行比较。

## Integral

说明

**Integral** 关键字修改计算方法，使用双电子积分及其微分。

选择积分网格的选项

**Grid=grid** 指定用于数值积分的积分网格。注意，在比较能量时（例如计算能量差，生成热，等），对所有的计算使用相同的网格非常重要。该选项的参数即可以是网格名称关键字，也可以是指定的网格说明。如果选择的是关键字，那么这个选项名称本身可以忽略（也就是说，**Integral(Grid=FineGrid)**和**Integral(FineGrid)**是等价的）。

“裁剪”的网格是达到给定精度级别所需的最少格点数的最优网格。如果可以用的话（目前对 H 到 Kr 进行了定义），裁剪的网格是默认的。

默认的网格是裁剪的(75,302)网格，具有 75 个径向壳层，每个壳层具有 302 角向的点，使每个原子有大约 7000 个点；这个网格可以用 **FineGrid** 值指定。其它网格可以通过指定 **Grid** 的参数整数 *N* 进行选择。

**Grid=UltraFine** 指定(99,590)网格。对于包含多个四面体中心的分子和计算非常低的频率模式，推荐用这种网格。

其它的参数值有 **CoarseGrid**，指定(35,110)网格，以及 **SG1Grid**，指定(50,194)

网格。但是注意，**FineGrid** 比这些网格有更好的数值精度和转动不变性，不推荐用这些网格做正式计算[511]。**Pass0Grid** 指定废弃的(35,110)网格，它曾经用于严格 SCF 计算的过程 0。

指定网格可以通过给定整数值  $N$  作为 Grid 的参数。 $N$  可以是以下形式之一：

- 形式为  $mmmnnn$  的大的正整数，指定每个原子周围径向有  $mmm$  个壳层，每个壳层角方向上分布  $nnn$  个点。每个原子积分点的总数因此就是  $mmm*nnn$ 。例如要指定(99,302)网格，使用 **Int(Grid=99302)**。角方向的有效点数是 38, 50[512], 72[513], 86, 110[512], 146, 194, 302[514], 434[515], 590, 770 和 974[516]。如果需要大量的角方向点，可以使用球形乘积网格。
- 形式为  $-mmmnnn$  的大的负整数，指定每个原子周围径向有  $mmm$  个壳层，每个壳层有一个球形乘积网格，具有  $nnn$  个  $\theta$  点， $2*nnn$  个  $\phi$  点。每个原子积分点的总数因此是  $2*mmm*nnn^2$ 。这个形式用于在基准计算中指定经常引用的(96,32,64)网格：**Int(Grid=-96032)**。

注意， $nnn$  允许任何值，即使是无意义的小值 ( $nnn < 15$  的值产生尺寸相同的网格，对上面第二种格式所需的特殊角向网格执行较差)。大的值非常昂贵。例如，值 200100 会对每个原子使用  $2*200*100*100$  也就是 4 百万个点！

#### 相对论计算选项<sup>1</sup>

|             |                                                                                                                                                                                       |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>DKH</b>  | 指定进行二级Douglas-Kroll-Hess标量相对论计算[517–520] (参见[521, 522]的综述)。这个方法使用Gaussian核模型[523]。 <b>DKH2</b> 和 <b>DouglasKrollHess</b> 都是这个选项的同义字。<br>NoDKH 和 NonRelativistic 指定使用非相对论核的哈密顿量，这是默认的。 |
| <b>DKH0</b> | 指定进行零级 Douglas-Kroll-Hess 标量相对论计算。                                                                                                                                                    |
| <b>RESC</b> | 指定进行 RESC 标量相对论计算。                                                                                                                                                                    |

#### 积分格式选项

|               |                                                                                                                       |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Raff</b>   | 指定对双电子积分使用 Raffenetti 格式。这是默认的。 <b>NoRaff</b> 要求使用常规积分格式。在直接 CPHF 中，还禁止使用 Raffenetti 积分。这会影响常规的 SCF 计算，以及常规的和直接的频率计算。 |
| <b>CNDO</b>   | 指定在主程序内使用 CNDO/2 积分进行计算。                                                                                              |
| <b>INDO</b>   | 指定在主程序内使用 INDO/2 积分进行计算。                                                                                              |
| <b>ZINDO1</b> | 指定在主程序内使用 ZINDO/1 积分进行计算。                                                                                             |
| <b>ZINDOS</b> | 指定在主程序内使用 ZINDO/S 积分进行计算。                                                                                             |

#### 选择算法选项

|                  |                                                             |
|------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>SSWeights</b> | 对 DFT 计算的数值积分使用 Scuseria 和 Stratman 的加权方法[524]。这是默认的。       |
| <b>BWeights</b>  | 对数值积分使用 Becke 的加权方法。                                        |
| <b>NoSComp</b>   | 关闭 MO 双电子积分的对称性分块。 <b>NoSymmComp</b> 是 <b>NoSComp</b> 的同义字。 |
| <b>DPRISM</b>    | 对 spdf 积分导数使用 PRISM 算法[27]。这是默认的算法。                         |
| <b>Rys1E</b>     | 用 Rys 方法[525–527]求解单电子积分，而不是用默认的方法。这对内存较小的计算机是必要的。          |

<sup>1</sup> 这些标量相对论方法只能用于全电子基组的计算，不能用于 ECP 基组的计算。在标量相对论方法计算中，使用的全电子基组要么是用标量相对论方法专门收缩的，要么是用非收缩形式的（比如 UGBS 系列的基组）。而一般常见的基组都是用非相对论方法进行收缩的，不能用于标量相对论计算，否则计算结果会出现问题（越是重元素，问题就越严重）。——译注。

|                  |                                                                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rys2E            | 如果写双电子积分，使用用 Rys 方法(L314)[192, 525-527]。这比默认的方法慢，但对内存较小的计算机是必需的，如果（用 NoRaff 选项）指定了常规的（非 Rafenetti）积分，则默认选择该选项。 |
| Berny            | 使用 Berny 的 sp 积分导数和二阶导数代码(L702)。                                                                               |
| Pass             | 指定积分通过磁盘存储在内存中，而 NoPass 禁止这一操作。它与 SCF=[No]Pass 含义相同，推荐使用。                                                      |
| Symm             | Symm 在求解和存储积分中使用对称性，而 NoSymm 不使用(默认为 Symm)。它与 Symm=[No]Int 含义相同，推荐使用。                                          |
| NoSP             | 在把积分写到磁盘时，不使用特殊的 sp 积分程序(L311)。                                                                                |
| RevDagSam        | 在 Prism 程序中颠倒对角取样的选择。                                                                                          |
| CPKS1Mat         | 不使用 CPKS 多重矩阵程序。                                                                                               |
| SquareLoops      | 强制使用平方循环。这个选项的同义字是 SqLoops。                                                                                    |
| NoJEngine        | 禁止使用特殊的库仑程序。                                                                                                   |
| FofCou           | 即使在不使用的情况下也使用 FoFCou。NoFoFCou 禁止使用 FoFCou。                                                                     |
| RevRepFock       | 颠倒 Scat20 对复制 Fock 矩阵的选择。                                                                                      |
| NoSchwartz       | 关闭 FMM/NFx 的 Schwartz 截断值。                                                                                     |
| NoMPCut          | 关闭 FMM/NFx 中基于 MP 的截断值。                                                                                        |
| NoDFTCut         | 关闭额外的 DFT 截断值。                                                                                                 |
| LTrace           | 追踪 Linda 的执行记录。                                                                                                |
| SplitSP          | 把 A0 S=P 壳层拆成分开的 S 和 P 壳层。默认是 NoSplitSP。                                                                       |
| SplitSPDF        | 把 A0 S=P=D 和 S=P=D=F 壳层拆成分开的 S=P, D, 和 F 壳层。默认是 NoSplitSPDF。                                                   |
| SplitDBFSP       | 把密度 S=P 壳层拆成分开的 S 和 P 壳层。默认是 NoSplitDBFSP。                                                                     |
| SplitDBFSPDF     | 把密度 S=P=D 和 S=P=D=F 拆成分开的 S=P, D, 和 F。默认是 NoSplitDBFSPDF。                                                      |
| NoGather         | 禁止使用聚集/分散程序，即使在处理数量很少的密度矩阵时。这个选项的同义字是 Splatter。                                                                |
| ForceNuc         | 进行核-电子以及电子-电子的库仑计算。                                                                                            |
| ECPAcc= <i>N</i> | 设定 ECP 的精度参数为 <i>N</i> 。                                                                                       |
| NoSqrtP          | 在基于密度的截断值中关闭 Sqrt(P) 的使用。                                                                                      |
| SepJK            | 在 HF/混和 DFT 计算中对 J 和 K 分开测试。                                                                                   |
| UnconA0Basis     | 将 A0 基中所有原函数进行非收缩。同义字是 UncontractA0Basis。                                                                      |
| UnconDBF         | 将密度拟合基中所有原函数进行非收缩。这个选项的同义字是 UncontractDensityBasis。                                                            |
| NoDMRange        | 在指定 FMM NF/FF 范围时，不使用密度矩阵。默认只有在计算库仑项不计算交换项时，才会把 Sqrt(P) 包含在范围以内。                                               |
| NoPCXC           | 对 DFT XC 积分不预先计算网格信息。这个选项的同义字是 NoPreComputeXC。                                                                 |
| PCXCP            | 预先计算 XC 积分参数（重要函数的数量，等等），用来分配格点，但不储存各个格点的信息。这个选项的同义字是 PreComputeXCParameters。                                  |
| PCXCWt           | 预先计算 XC 积分参数并储存每个格点的权重，以节省重新计算权重的工作。这个选项的同义字是 PreComputeXCWeights。                                             |

|                          |                                                                     |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>PCXCGrid</b>          | 预先计算 XC 积分参数并储存每个格点的权重和坐标。这个选项的同义字是 <b>PreComputeXCGridPoints</b> 。 |
| <b>Seq2E</b>             | 设置并行的双电子积分程序，但不以并行方式执行（用于调试）。                                       |
| <b>SeqXC</b>             | 设置并行的 XC 积分程序，但不以并行方式执行（用于调试）。                                      |
| <b>BigAtoms</b>          | 将 XC 积分中所有原子的尺寸放大。                                                  |
| <b>BigShells</b>         | 将 XC 积分中所有壳层的尺寸放大。                                                  |
| <b>NoSymAtGrid</b>       | 对于具有独特对称性的原子不使用(阿贝尔)对称性以减少其格点。                                      |
| <b>LinMIO</b>            | 在FoFCou中转换到线性储存，用于测试。                                               |
| <b>RevDistanceMatrix</b> | 颠倒在数值积分过程中是否预先计算距离矩阵的选择。对分子体系默认做预先计算，对周期体系默认不做。                     |
| <b>NoXCTest</b>          | 跳过 XC 积分的数值精度测试。                                                    |

#### 积分文件有关的选项

|                 |                                                                                  |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ReUse</b>    | 使用已存在的积分文件。在前面的计算中必须保存积分文件和 <b>checkpoint</b> 文件。只用于单点计算和 <b>Polar=Restart</b> 。 |
| <b>WriteD2E</b> | 在 HF 频率计算中，要求写积分导数文件。只用于调试新的导数代码。                                                |

#### 缓存大小选项

|                     |                                       |
|---------------------|---------------------------------------|
| <b>IntBufSize=N</b> | 设定积分缓存尺寸为 $N$ 个整数位。默认值（和计算机有关）一般是合适的。 |
| <b>D2EBufSize=N</b> | 设定积分导数的缓存尺寸为 $N$ 位。                   |

#### 相关关键字

**SCF**

## IOp

#### 说明

**IOp** 关键字允许用户设置内部选项(变量位于系统公共区/IOp/)来定义值。语法为：

**IOp**( $Op_1/Op_1=N_1, Op_2/Op_2=N_2, \dots$ )

其中对每一个占位段  $Op_i$ ，设置选项序号  $Op_i$  的值为  $N_i$ 。由于设置内部选项对计算的影响是不定的，因此这一关键字禁止存档。

在计算执行路径部分设置的 **IOp** 值，不能传递到第二部和随后自动产生的任务步骤中；它可以使用关键字组合，如 **Opt Freq**，并支持多步的方法，如 G2 和 CBS 方法。例如，如果想要对 DFT 几何优化+频率任务指定其它的网格，必须使用关键字 **Int=Grid** 选项，而不是直接定义 **IOp** 值。

执行 Gaussian 03 的每一个占位段使用选项(从 1 到 50 编号)控制。每一项分配一个整数值，默认是 0。选项的值在一个占位段的所有模块中，运行的自始至终保持不变。因此通过占位段的传递，一个特殊选项可以作用于传递过程中所有的组成模块。Gaussian 03 选项的完整列表在《*Gaussian 03 IOps Reference*》中给出。在我们的网站上也有文档：

[www.gaussian.com/iops.htm](http://www.gaussian.com/iops.htm)

# IRC

## 说明

这个方法关键字要求进行反应路径跟踪计算[151, 152]。初始结构(在分子说明部分给出)是过渡态的结构,反应路径可以从该点的一个或全部两个方向。当相位的最大分量为正时,默认为向前的方向,是过渡矢量指定的方向;它可以直接用 **Phase** 选项定义。

结构沿着反应路径的方向,在每个点进行优化,这样,任意两个相邻点之间的一段反应路径可以用一个圆弧来描述,因此圆弧最后一个点的梯度为路径的切线。路径可以用质量加权内坐标,笛卡尔坐标或内坐标计算。默认的 IRC 计算步骤为质量加权内坐标,沿着路径正向 6 个点,反向 6 个点,步长为  $0.1 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ 。

IRC 计算需要产生初始力常数。必须通过某种方法为计算提供这些信息。一般的方法是保存前一个频率计算的 **checkpoint** 文件(验证用于 IRC 计算优化的结构是过渡态),接下来在计算执行路径中指定 **IRC=RCFC**。另一个方法是在输入数据中提供力常数(**IRC=FCCards**),并在 IRC 计算的开始计算它们(**IRC=CalcFC**)。注意必须指定 **RCFC**, **CalcFC**, **CalcAll** 和 **FCCards** 其中的一个。

IRC 计算的分子说明部分可以使用 Z-矩阵或笛卡尔坐标,这些坐标也可以用于后面的反应路径中。

必须用标准方法为 IRC 任务指定可选的同位素。

IRC 计算目前不能存档。

## 选择路径选项

**Phase=(N1 N2 [N3 [N4]])**

定义过渡矢量的相位,沿着过渡矢量正向,也就是指定的内坐标增加的方向运动,需要四个原子序号指定。如果只给出两个原子序号,坐标为两个原子间的键伸展;三个原子序号指定弯曲的角度;四个原子指定二面角。

**Forward** 只沿着反应路径的正向。

**Reverse** 只沿着反应路径的反向。

**ReadVector** 读入跟踪的矢量。需要是 Z-矩阵(FFF(I),I=1,NVAR),以(8F10.6)格式读入。

**MaxPoints=N** 在反应路径上检查的点数(沿着正反两个方向,如果计算中都考虑的话)。默认是 6。

**StepSize=N** 沿反应路径的步长,单位是  $0.01 \text{ amu}^{1/2} \text{-Bohr}$ 。默认是 10。

**MaxCyc=N** 设定在每个几何优化中的最大步数。默认是 20。

## 坐标系统选择选项

**MassWeighted** 跟踪质量加权内坐标(Z-矩阵)的反应路径(和跟踪质量加权笛卡尔坐标的反应路径是等价的)。**MW** 是 **MassWeighted** 的同义字。这是默认选项。

**Internal** 跟踪内坐标(Z-矩阵)反应路径,不使用质量加权。

**Cartesian** 跟踪笛卡尔坐标反应路径,不使用质量加权。

## 产生初始力常数的选项

**RCFC** 指定从 **checkpoint** 文件读取频率计算的笛卡尔坐标力常数。

**ReadCartesianFC** 是 **RCFC** 的同义字。

**CalcFC** 指定在第一个点计算力常数。

**CalcAll** 指定在每一个点计算力常数。

**FCCards** 指定从分子说明后面的输入数据中读入笛卡尔坐标作用力和力常数。该选项使用内部命令 **FCList** 读取从 *Quantum Chemistry Archive* 获得的力常数。输入格式为：

能量 (格式 D24.16)  
 笛卡尔坐标作用力 (格式为 6F12.8 的几行)  
 力常数 (格式为 6F12.8 的几行)

力常数为倒三角矩阵形式:  $((F(J,I), J=1,I), I=1, Nat3)$ , 其中  $Nat3$  是笛卡尔坐标数量。如果同时指定 **FCCards** 和 **ReadIsotopes**, 则原子质量在能量, 笛卡尔坐标梯度和笛卡尔坐标力常数之前输入。

#### 优化算法的有关选项

**VeryTight** 在沿着反应路径每一点的优化中, 使用严格的收敛标准。该选项对步长很小的反应路径是必需的。

#### 重新开始选项

**Restart** 重新开始没有完成的 IRC 计算, 或对已完成的 IRC 计算在反应路径上加入新的点继续计算。

#### 应用

HF, 所有的 DFT 方法, CIS, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSCF, 以及所有的半经验方法。

#### 相关关键字

**Opt, Scan, IRCMax**

#### 例子

IRC 计算每一步的输出非常类似于几何优化的结果。每一步由标志行开始(其中用“IRC”代替了“Grad”):

```
IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC

As the optimization at each point completes, the optimized structure is displayed:

Optimization completed.
-- Optimized point #    1 Found.

-----
!   Optimized Parameters   !
! (Angstroms and Degrees) !
-----
!      Name      Value  Derivative information (Atomic Units)
!
-----
!      CH1       1.3448  -DE/DX =    0.0143
!      HH        0.8632  -DE/DX =   -0.0047
!      CH2       1.0827  -DE/DX =    0.0008
!      HCH      106.207  -DE/DX =   -0.0082
!
-----
RADIUS OF CURVATURE =    0.39205
NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT =    0.09946
```

一旦每点的优化全部完成，程序将打印总结结果：

| SUMMARY OF REACTION PATH FOLLOWING:<br>(Int. Coord: Angstroms, and Degrees) |           |           |         |         |         |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|
|                                                                             | ENERGY    | RX. COORD | CH1     | HH      | CH2     |
| 1                                                                           | -40.16837 | -0.49759  | 1.54387 | 0.73360 | 1.08145 |
| 2                                                                           | -40.16542 | -0.39764  | 1.49968 | 0.74371 | 1.08164 |
| 3                                                                           | -40.16235 | -0.29820  | 1.45133 | 0.76567 | 1.08193 |
| 4                                                                           | -40.15914 | -0.19914  | 1.39854 | 0.80711 | 1.08232 |
| 5                                                                           | -40.15640 | -0.09946  | 1.34481 | 0.86318 | 1.08274 |
| 6                                                                           | -40.15552 | 0.00000   | 1.30200 | 0.91500 | 1.08300 |
| 7                                                                           | -40.15649 | 0.09990   | 1.26036 | 0.96924 | 1.08330 |
| 8                                                                           | -40.15999 | 0.19985   | 1.21116 | 1.03788 | 1.08349 |
| 9                                                                           | -40.16486 | 0.29975   | 1.16418 | 1.10833 | 1.08353 |
| 10                                                                          | -40.16957 | 0.39938   | 1.12245 | 1.18068 | 1.08328 |
| 11                                                                          | -40.17324 | 0.49831   | 1.09260 | 1.25158 | 1.08276 |
| TOTAL NUMBER OF GRADIENT CALCULATIONS: 28                                   |           |           |         |         |         |
| TOTAL NUMBER OF POINTS: 10                                                  |           |           |         |         |         |
| AVERAGE NUMBER OF GRADIENT CALCULATIONS: 2.80000                            |           |           |         |         |         |

初始结构出现在表格的中间（本例中是第 6 个点）。可以用寻找反应坐标值 0.00000 的方法快速识别。

## IRCMMax

### 说明

使用 Petersson 等人[168-176]的方法进行 IRCMax 计算。输入使用过渡结构，这一计算类型沿着反应路径寻找最大的能量。

必须用标准方法为 IRCMax 任务指定可选的同位素。

### 必要的输入

**IRCMMax** 需要两个模型化学作为选项，中间用冒号隔开：**IRCMMax(模型 2:模型 1)**。这是一个计算执行路径的例子：

```
# IRCMax (B3LYP/6-31G(d,p):HF/6-31G(d,p))
```

这个计算将在 HF/6-31G(d,p)反应路径上寻找点，使 B3LYP/6-31G(d,p)能量位于其最大值。

选项 **Zero** 将产生用于零曲率变化过渡态理论(ZC-VTST) [169, 170, 173-176]的数据。考虑下面的计算执行路径：

```
# IRCMax (CBS-4:HF/3-21G(d), Zero, Stepsize=10)
```

这个任务将从 HF/3-21G(d)过渡态(TS)开始，沿着 HF/3-21G(d)内反应坐标(IRC)进行寻找，直到找到最大的 CBS-4 能量范围（含用 0.91671 换算的 HF/3-21G(d)零点能）为止，使用的步长为 0.1 amu<sup>1/2</sup> Bohr。对于这个 CBS-4 TS，HF/3-21G(d) IRC 上的点将被优化。输出包含用 ZC-VTST 绝对速率理论进行反应率计算所有必须的量：TS 的惯性矩，所有的实振动频率(HF/3-21G(d))，隧穿的虚频(拟合到 CBS-4，加零点能)，以及总的 CBS-4 + ZPE 能量。

### ZC-VTST 选项

|                    |                                                                 |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Zero</b>        | 在 <b>IRCM</b> 计算中包含零点能。                                         |
| <b>选则路径选项</b>      |                                                                 |
| <b>Forward</b>     | 只沿着反应路径的正向。                                                     |
| <b>Reverse</b>     | 只沿着反应路径的反向。                                                     |
| <b>ReadVector</b>  | 读入要跟踪的矢量。需要是 Z-矩阵(FFF(I),I=1,NVAR), 以(8F10.6)格式读入。              |
| <b>MaxPoints=N</b> | 沿反应路径计算的点数(沿着正反两个方向, 如果计算中都考虑的话)。默认是 6。                         |
| <b>StepSize=N</b>  | 反应路径上的步长, 单位是 $0.01 \text{ amu}^{1/2}\text{-Bohr}$ 。默认是 10。     |
| <b>MaxCyc=N</b>    | 设定在每个几何优化中的最大步数。默认是 20。                                         |
| <b>Freq</b>        | 在反应路径上的每一个优化点, 对与反应路径垂直的运动, 计算投影的振动频率[496]。该选项只能用于质量加权内坐标的反应路径。 |

#### 坐标系统选择选项

|                     |                                                                                              |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MassWeighted</b> | 跟踪质量加权内坐标 (Z-矩阵) 的反应路径 (和跟踪质量加权笛卡尔坐标的反应路径是等价的)。 <b>MW</b> 是 <b>MassWeighted</b> 的同义字。这是默认选项。 |
| <b>Internal</b>     | 跟踪内坐标 (Z-矩阵) 反应路径, 不使用质量加权。                                                                  |
| <b>Cartesian</b>    | 跟踪笛卡尔坐标反应路径, 不使用质量加权。                                                                        |

#### 收敛有关的选项

|                  |                                            |
|------------------|--------------------------------------------|
| <b>VeryTight</b> | 在反应路径每一点的优化中, 使用严格的收敛标准。该选项对步长很小的反应路径是必需的。 |
|------------------|--------------------------------------------|

#### 产生初始力常数选项

|                |                                                                                                          |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>CalcFC</b>  | 指定在第一个点计算力常数。                                                                                            |
| <b>CalcAll</b> | 指定在每一个点计算力常数。                                                                                            |
| <b>FCCards</b> | 指定从分子说明后面的输入数据中读入笛卡尔坐标作用力和力常数。该选项使用内部命令 <b>FCLIST</b> 读取从 <i>Quantum Chemistry Archive</i> 获得的力常数。输入格式为: |

能量 (格式 D24.16)

笛卡尔坐标作用力 (格式为 6F12.8 的几行)

力常数 (格式为 6F12.8 的几行)

力常数为倒三角矩阵形式:  $((F(J,I), J=1,I), I=1,NAt3)$ , 其中  $NAt3$  是笛卡尔坐标数量。如果同时指定 **FCCards** 和 **ReadIsotopes**, 则原子质量在能量, 笛卡尔坐标梯度和笛卡尔坐标力常数之前输入。

#### 重新开始选项

|                |                                                 |
|----------------|-------------------------------------------------|
| <b>Restart</b> | 重新开始没有完成的 IRC 计算, 或对已完成的 IRC 计算在反应路径上加入新的点继续计算。 |
|----------------|-------------------------------------------------|

#### 应用

对计算的 **IRC** 部分需要解析梯度 (上面的 *模型 1*), 对 *模型 2* 可以使用任何非复合的能量方法和基组。

#### 相关关键字

**IRC, Opt, Freq**

## LSDA

### 说明

这一方法关键字进行局域自旋密度近似计算，对 DFT 计算使用 Slater 交换泛函和 VWN 相关泛函。它等价于 **SVWN**。注意 LSDA 在文献中不是唯一定义的方法。实际上，许多不同的有关方法都提到了使用该项。其它程序提到的 LSDA 方法可能使用了略微不同的泛函。例如，有些使用了 **SVWN5** 关键字指定的泛函，而其它则使用了 Perdew 的相关泛函。Gaussian 提供这一关键字是为了方便，根据需要定义准确的泛函可能会更好；关于在 Gaussian 中指定和使用密度泛函方法的详细说明，参见上面的 **DFT 方法**。

## MaxDisk

### 说明

**MaxDisk** 关键字指定临时数据可用的磁盘空间，单位是 8 字节的位。这个值也可以加单位说明：**KB**，**MB**，**GB**，**KW**，**MW** 或 **GB**。在工作站中，通常是在影响整个计算环境的文件 Default.Route 内设置。

在 MP3, MP4, QCISD, CCSD, QCISD(T) 和 CCSD(T) 计算中，现在都可以考虑 **MaxDisk**。如果磁盘使用量在 **MaxDisk** 以下时计算可以用完全积分变换完成，则使用；否则进行部分变换，并且有些项在 AO 基中计算。因为 MP2 几乎总是满足 **MaxDisk**，所以不需要 **Stingy**，**NoStingy** 和 **VeryStingy** 选项。

因此，对计算任务类型指定 **MaxDisk** 的值是很重要的，既可以在计算执行路径部分，也可以在系统设置文件 Default.Route 中。如果未设置 **MaxDisk**，程序假定磁盘足够大，默认执行完全的转换（相反，Gaussian 94 在这种情况下默认只执行部分转换）。如果未设置 **MaxDisk** 且磁盘空间不足以进行完全转换，任务将会失败（而在 G94 中可能会运行）。

并非所有计算都可以动态地控制磁盘使用量，因此这个关键字的效果依情况而异：

- SCF 能量，梯度和频率计算使用固定的磁盘空间。这需要的数量很小（和分子系统大小的三次方成比），通常不够成限制。
- MP2 能量和梯度使用 **MaxDisk**，因此大小必需至少是  $20N^2$ 。
- 如果可能的话，MP2 解析频率计算尝试满足 **MaxDisk**，但需要的磁盘空间相当小。
- 为了储存有限数目的转换积分，用 MO 基的 CI-Singles 能量和梯度计算需要  $4O^2N^2$  位空间。转换计算中需要额外的临时空间，这受 **MaxDisk** 指定数量的限制。如果使用 **CIS=Direct** 指定执行直接 CI-Singles 计算，则磁盘需求的限制都不存在。
- CID, CISD, CCD, BD 和 QCISD 能量计算也需要固定的储存空间，大小和  $O^2N^2$  成比例，且比例系数很大，但符合 **MaxDisk** 指定的大小以避免更大的储存空间需求。
- CCSD, CCSD(T), QCISD(T) 和 BD(T) 的能量计算有固定的磁盘需求，大小和  $ON^3$  成比例，这无法用 **MaxDisk** 限制。
- CID, CISD, CCD 和 QCISD 的密度和 CCSD 梯度计算的固定磁盘需求量对闭壳层系统约为  $N^4/2$ ，对开壳层系统约为  $3N^4/4$ 。

关于在 Gaussian 计算中有效使用磁盘资源的详细讨论见第 4 章。

## MINDO3

### 说明

这个方法关键字使用 MINDO3 哈密顿量[43, 44]进行半经验计算。不需要指定基组关键字。

### 应用

能量，“解析”梯度，和数值频率。限制性开壳层(RO)波函的优化计算只能使用 Fletcher-Powell 和简 Newton-Raphson 方法 (Opt 关键字的选项分别是 FP 和 EnOnly)。

### 例子

MINDO3 能量在输出文件中显示如下 (其后是偶极矩的 x, y, z 分量):

|                |                |         |          |
|----------------|----------------|---------|----------|
| Energy=        | -.080309984532 | NIter=  | 10.      |
| Dipole moment= | .000000        | .000000 | -.739540 |

这是由半经验模型定义的能量。注意由半经验方法计算的能量差以 Hartree 为单位，可以与其它方法计算的结果直接比较。

## 分子力学方法

### 说明

Gaussian 中有三种分子力学方法。它们用于 ONIOM 计算，但也可以用作独立的方法。这些方法不需要指定基组关键字。

可以使用以下力场:

- **Amber:** Amber 力场在[37]中描述。这篇文章发表后，实际的参数(parm96.dat)略微做了更新。我们使用来自 Amber 网站([www.amber.ucsf.edu](http://www.amber.ucsf.edu))的最新版本 Amber。
- **DREIDING:** DREIDING 力场在[38]中描述。
- **UFF:** UFF 力场在[39]中描述。

### 电荷分配有关的选项

除非在分子说明部分设定，否则使用任何分子力学力场时，默认不会为原子分配电荷。可用的选项可以在初始结构上用QEq算法估计电荷，对任何力学关键字可以用以下选项控制:

|                  |                                                       |
|------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>QEq</b>       | 使用 QEq 方法[40]为所有原子分配电荷。                               |
| <b>UnTyped</b>   | 只对输入文件中没有指定类型的原子分配 QEq 电荷。                            |
| <b>UnCharged</b> | 对所有电荷为零的原子(也即，在输入文件中没有设定类型或给定了类型但没有电荷的所有原子)分配 QEq 电荷。 |

### 参数优先级选项

*术语:* Gaussian包含以上所列内置力场的内置参数，称为**硬件参数**。**软参数**是由用户在当前任务的输入文件内指定的参数(或者是从以前任务的checkpoint文件读取的参数)。默认不提供有关的选项，只能使用硬件参数。

**HardFirst** 从输入文件读取附加的参数，硬件参数优先于读入的软参数。因此，如果没有相应的硬件参数时，才会使用读入的参数。注意，和硬件参数匹配的通配符结果优先于软参数，即使后者包含完全匹配的项。若要禁止硬件参

|                      |                                                                                    |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|                      | 数的匹配，可以使用 <b>SoftFirst</b> 选项。                                                     |
| <b>SoftFirst</b>     | 从输入文件中读入附加的参数，（读入的）软参数比硬件参数值优先。                                                    |
| <b>SoftOnly</b>      | 只使用从输入文件中读入参数，忽略硬件参数。                                                              |
| <b>ChkParameters</b> | 从 checkpoint 文件读入参数。checkpoint 文件中任何非标准的（软）参数都比相应的硬件参数优先，除非同时指定 <b>HardFirst</b> 。 |
| <b>NewParameters</b> | 忽略 checkpoint 文件中的任何参数。                                                            |
| <b>Modify</b>        | （在从硬件和/或软参数构建了参数数组之后，）读入对参数数组的修改和添加。                                               |

#### 多参数说明匹配的处理

因为参数可用通配符指定，一个给定结构有可能符合多种参数组的设定。默认为如果在力场上存在歧义，则计算中断。以下选项指定遇到多种符合的其它处理方式：

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| <b>FirstEquiv</b> | 如果所需的参数有等价的匹配，使用最先发现的。 |
| <b>LastEquiv</b>  | 如果所需的参数有等价的匹配，使用最后发现的。 |

#### 输入惯例

Amber 计算需要在通常的分子说明部分，用通常的符号指定所有的原子类型：

|           |                                   |
|-----------|-----------------------------------|
| C-CT      | 指定 <i>SP3</i> 脂肪族碳原子。             |
| C-CT-0.32 | 指定 <i>SP3</i> 脂肪族碳原子，带有部分电荷 0.32。 |
| O-O--0.5  | 指定羰基氧原子，带有部分电荷-0.5。               |

关于定义原子类型及其有关的关键字，请参看 AMBER 论文[37]。

也可以对 UFF 和 DREIDING 计算提供原子类型和电荷的信息，但不是必需的。对于这些方法，程序将自动确定原子类型。

#### 应用

解析能量，梯度，和频率。

#### 相关关键字

**ONION, Geom=Connect**

#### 普通分子力学力场说明

除非另有说明，否则长度单位都是埃，角度是度，能量是Kcal/mol，电荷是原子单位。和标准力场等价的函数都在括号里指明。在方程中，R表示距离， $\theta$ 表示角度。

通配符可用在任何函数的定义内。用0或星号表示。

在MM力场内每一对可能的原子，非键(范德瓦耳斯和静电用)作用都进行计算。但是对于相隔三个键结以内原子对之间的非键作用，通常都会调低（大多数力场中，间隔一或两个键的原子对使用因子0.0，间隔三个键的原子对使用0.0和1.0之间的值）。

计算非键作用的方式有好几种。这里的程序有两步。首先计算所有成对原子间的作用，先不考虑换算。在这一步中使用高效的算法（线性标度）。在第二步，将需要换算但被包含到第一步的部分减掉。因为这部分只包括基于原子连接关系的相邻原子，因此这一步的计算时间也是和分子尺寸呈线性关系。虽然初看起来似乎做了许多的计算，但整个方法比其它方法更有效。

在软力场输入中，NBDir 函数相当于对所有原子对做计算，NBTerm 项用于随后去掉个别原子对。但是为了简化，可以只指定非键主函数 NonBon，在预处理时它会自动展开成真正的NBDir 和 NBTerm 函数。

- 范德瓦耳斯参数，用于NBDir和NBTerm(MMFF94型的范德瓦耳斯参数见以下MMFF94)。

**VDW 键长 阱深**

- MMFF94型范德瓦耳斯参数(用于NBDir和NBTerm)。  
**VDW94** *Atomic-pol NE Scale1 Scale2 DFlag*  
*Atomic-pol* 原子极化率( $\text{\AA}^3$ )。  
*NE* 价电子的Slater-Kirkwood有效数(无量纲)。  
*Scale1* 换算因子( $\text{\AA}^{1/4}$ )。  
*Scale2* 换算因子(无量纲)。  
*DFlag* 施主型的原子是1.0, 受体型的原子是2.0。其它是0.0。
- MMFF94静电阻尼  
**Buf94** *原子类型 值*
- 非键作用主函数。在计算MM能量之前会展开成原子对和直接函数(NBDir和NBTerm)。  
**NonBon** *V-Type C-Type, V-Cutoff C-Cutoff VScale1 VScale2 VScale3 CScale1 CScale2 CScale3*  
*V-Type* 范德瓦耳斯类型:  
0 无范德瓦耳斯  
1 算数的(用于Dreiding)  
2 几何的(用于UFF)  
3 算数的(用于Amber)  
4 MMFF94型范德瓦耳斯  
*C-Type* 库仑作用类型:  
0 无库仑作用  
1  $1/R$   
2  $1/R^2$   
3  $1/R$ 缓冲(MMFF94)  
*V-Cutoff*和*C-Cutoff*  
分别是范德瓦耳斯和静电作用的截断值:  
0 无截断值  
>0 硬截断值  
<0 软截断值  
*VScale1-3* 间隔1到3个成键原子对的范德瓦耳斯换算因子。  
*CScale1-3* 间隔1到3个成键原子对的静电作用换算因子。如果任何换算因子<0.0, 则使用1/1.2换算(同Amber)。
- 库仑和范德瓦耳斯直接(对原子对求解)。  
**NBDir** *V-Type C-Type V-Cutoff C-Cutoff*  
*V-Type, C-Type, V-Cutoff, 和C-Cutoff*的定义见上。
- 库仑和范德瓦耳斯单项截断值  
**NBTerm** *Atom-type1 Atom-type2 V-Type C-Type V-Cutoff C-Cutoff V-Scale C-Scale*  
*V-Type, C-Type, V-Cutoff, 和C-Cutoff*的定义见上。
- 原子单键半径  
**AtRad** *原子类型 半径*
- 有效电荷(UFF)  
**EffChg** *电荷*
- GMP电负性(UFF)  
**EleNeg** *值*
- 向下行进的表

**Table** 原始原子类型 向下行进类型

- 简谐伸缩I (Amber [1]):  $ForceC \cdot (R - Req)^2$   
**HrmStr1** 原子类型-1 原子类型-2 *ForceC Req*  
*ForceC* 力常数  
*Req* 平衡键长
- 简谐伸缩II (Dreiding [4a]):  $ForceC \cdot [R - (R_i + R_j - Delta)]^2$   
**HrmStr2** 原子类型-1 原子类型-2 *ForceC Delta*  
*ForceC* 力常数  
*Delta* Delta  
*R<sub>i</sub>* 和 *R<sub>j</sub>* **AtRad**设定的原子键半径
- 简谐伸缩III (UFF [1a]):  $k \cdot (R - R_{ij})^2$   
 平衡键长:  $R_{ij} = (1 - PropC \cdot \ln BO) \cdot (R_i + R_j) + R_{en}$   
 力常数:  $k = 664.12 \cdot Z_i \cdot Z_j / (R_{ij}^3)$   
 电负性修正:  $R_i \cdot R_j \cdot [Sqrt(X_i) - Sqrt(X_j)]^2 / (X_i \cdot R_i + X_j \cdot R_j)$   
**HrmStr3** 原子类型-1 原子类型-2 *BO PropC*  
*BO* 键级(小于0时, 由即时计算决定)  
*PropC* 比例常数  
*R<sub>i</sub>* 和 *R<sub>j</sub>* **AtRad**定义的原子键半径。  
*X<sub>i</sub>* 和 *X<sub>j</sub>* **EleNegare**定义的GMP电负性。  
*Z<sub>i</sub>* 和 *Z<sub>j</sub>* **EffChg**定义的有效原子电荷。
- Morse伸缩I (Amber):  $DLim \cdot (e^{-a(R - Req)} - 1)^2$ , 其中  $a = Sqrt(ForceC / DLim)$   
**MrsStr1** 原子类型-1 原子类型-2 *ForceC Req DLim*  
*ForceC* 力常数  
*Req* 平衡键长  
*DLim* 解离极限
- Morse伸缩II (Dreiding [5a]):  $DLim \cdot \exp[-a(R_i + R_j - Delta)] - 1)^2$ , 其中  $a = Sqrt(ForceC / DLim)$   
**MrsStr2** 原子类型-1 原子类型-2 *ForceC Delta DLim*  
*ForceC* 力常数  
*Req* 平衡键长  
*DLim* 解离极限  
*R<sub>i</sub>*和*R<sub>j</sub>* **AtRad**定义的原子键半径。
- Morse伸缩III (UFF [1b]):  $A1 \cdot A3 \cdot (\exp[-a(R - R_{ij})] - 1)^2$ , 其中  $a = Sqrt(k / [BO \cdot PropC])$   
 平衡键长:  $R_{ij} = (1 - PropC \cdot \ln BO) \cdot (R_i + R_j) + R_{en}$   
 力常数:  $k = 664.12 \cdot Z_i \cdot Z_j / R_{ij}^3$   
 电负性修正:  $R_{en} = R_i \cdot R_j \cdot (Sqrt(X_i) - Sqrt(X_j))^2 / (X_i \cdot R_i + X_j \cdot R_j)$   
**MrsStr3** 原子类型-1 原子类型-2 *BO PropC*  
*BO* 键级(小于0时, 由即时计算决定)  
*PropC* 比例常数  
*R<sub>i</sub>* 和 *R<sub>j</sub>* **AtRad**定义的原子键半径。  
*X<sub>i</sub>* 和 *X<sub>j</sub>* **EleNegare**定义的GMP电负性。  
*Z<sub>i</sub>* 和 *Z<sub>j</sub>* **EffChg**定义的有效原子电荷。
- 四次伸缩I (MMFF94 [2]):

$$(Req/2)*(R-ForceC)^2*[1+CStr*(R-ForceC+(7/12)*CStr^2*(R-ForceC)^2)]$$

**QStr1** 原子类型-1 原子类型-2 ForceC Req CStr

ForceC 力常数(md-Angstrom-1)

Req 平衡键长(Angstrom)

CStr 三次伸缩常数(Angstrom<sup>-1</sup>)

- 氧族元素原子扭转势垒(UFF [16])

**UFFV0x** 势垒

- 原子sp3扭转势垒(UFF [16])

**UFFVsp3** 势垒

- 原子sp2扭转势垒(UFF [17])

**UFFVsp2** 势垒

- 简谐弯曲(Amber [1]):  $ForceC*(T-\theta_{eq})^2$

**HrmBnd1** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 ForceC  $\theta_{eq}$

ForceC 力常数(单位: kcal/(mol\*rad<sup>2</sup>))

$\theta_{eq}$  平衡角度

- 简谐弯曲(Dreiding [10a]):  $[ForceC/\sin(\theta_{eq}^2)]*(\cos(\theta)-\cos(\theta_{eq}))^2$

**HrmBnd2** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 ForceC  $\theta_{eq}$

ForceC 力常数

$\theta_{eq}$  平衡角度

- Dreiding线性弯曲(Dreiding [10c]):  $AForceC*(1+\cos(\theta))$

**LinBnd1** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 ForceC

ForceC 力常数

- UFF 3-项弯曲(UFF [11]):  $k*(C0 + C1*\cos(\theta)) + C2*\cos(2\theta)$ , 其中  $C2=1/(4 * \sin(\theta_{eq}^2))$ ,  $C1 = -4*C2*\cos(\theta_{eq})$ ,  $C0=C2*(2*\cos(\theta_{eq}^2)+1)$

力常数:  $k = 664.12*Z_i*Z_k*(3*R_{ij}*R_{jk}*(1-\cos(\theta_{eq}^2))-\cos(\theta_{eq})*R_{ik}^2)/R_{ik}^5$

**UFFBnd3** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3  $\theta_{eq}$   $BO_{12}$   $BO_{23}$  PropC

$\theta_{eq}$  平衡角度

$BO_{12}$  原子类型1-原子类型2的键级(小于0时, 由即时计算决定)

$BO_{23}$  原子类型2-原子类型3的键级(小于0时, 由即时计算决定)

PropC 比例常数

$R_i$  和  $R_j$  AtRad定义的原子键半径。

$X_i$  和  $X_j$  EleNegare定义的GMP电负性。

$Z_i$  和  $Z_j$  EffChg定义的有效原子电荷。

- UFF 2-项弯曲(UFF [10]):  $[k/(Per^2)]*[1-\cos(Per*\theta)]$

力常数:  $k = 664.12*Z_i*Z_k*(3*R_{ij}*R_{jk}*(1-\cos(Per^2))-\cos(Per)*R_{ik}^2)/R_{ik}^5$

**UFFBnd2** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 Per  $BO_{12}$   $BO_{23}$  PropC

Per 周期: 线形是2, 三角形是3, 平面正方形是4

$BO_{12}$  原子类型1-原子类型2的键级(小于0时, 由即时计算决定)

$BO_{23}$  原子类型2-原子类型3的键级(小于0时, 由即时计算决定)

PropC 比例常数

$R_i$  和  $R_j$  AtRad定义的原子键半径。

$X_i$  和  $X_j$  EleNegare定义的GMP电负性。

$Z_i$  和  $Z_j$  EffChg定义的有效原子电荷。

- 零弯曲项: 用于弯曲为零时的罕见情况。当程序没有要求未定义的角度时, 这一项是必须

的。

**ZeroBnd** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3

- 立方弯曲I(MMFF94 [3]):  $(ForceC/2)*(1+CBend*(\theta-\theta_{eq}))*(\theta-\theta_{eq})^2$

**CubBnd1** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 *ForceC* *θeq* *CBend*

*ForceC* 力常数(单位: md\*Angstrom/rad<sup>2</sup>)

*θeq* 平衡角度

*CBend* “立方弯曲”常数(单位: 度<sup>-1</sup>)

- MMFF94线性弯曲(MMFF94 [4]):  $ForceC*(1+\cos(\theta))$

**LinBnd2** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 *ForceC*

*ForceC* 力常数(单位: md)

- Amber扭角(Amber [1]):  $\sum_{i=1,4} (Mag_i*[1+\cos(i*\theta-I(i+4))])/NPaths$

**AmbTrs** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *PO1* *PO2* *PO3* *PO4* *Mag<sub>1</sub>*

*Mag<sub>2</sub>* *Mag<sub>3</sub>* *Mag<sub>4</sub>* *NPaths*

*PO1-PO4* 位相偏移

*Mag<sub>1</sub>...Mag<sub>4</sub>* V/2大小

*NPaths* 路径数。(小于0时, 由即时计算决定)

- Dreiding扭角(Dreiding [13]):  $V*[1-\cos(Period*(\theta-PO))]/(2*NPaths)$

**DreiTrs** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *V* *PO* *Period* *NPaths*

*V* 势垒障高度V

*PO* 位相偏移

*Period* 周期

*NPaths* 路径数。(小于0时, 由即时计算决定)

- 具有固定势垒高度的UFF 扭角(UFF [15]):  $[V/2]*[1-\cos(Period*PO)*\cos(V*\theta)]/NPaths$

**UFFTorC** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *Period* *PO* *V* *NPaths*

*Period* 周期

*PO* 位相偏移

*V* 势垒障高度V

*NPaths* 路径数。当小于等于0时, 由即时计算决定。

- 基于键级势垒高度的UFF扭角(UFF [17]):

$[V/2]*[1-\cos(Period*PO)*\cos(Period*\theta)]/NPaths,$

其中  $V = 5*\text{Sqrt}(U_j*U_k)*[1+4.18*\text{Log}(BO_{12})]$

**UFFTorB** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *Period* *PO* *BO<sub>12</sub>* *NPaths*

*Period* 周期

*PO* 位相偏移

*BO<sub>12</sub>* 原子类型1-原子类型2之间的键级(小于0时, 由即时计算决定)

*NPaths* 路径数。(小于0时, 由即时计算决定)

*U<sub>j</sub>*和*U<sub>k</sub>* **UFFVsp2**定义的原子常数。

- 基于原子类型势垒高度的UFF扭角(UFF [16]):

$[V/2]*[1-\cos(Period*PO)*\cos(Period*\theta)]/NPaths,$  其中  $V=\text{Sqrt}(V_j*V_k)$

**UFFTor1** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *Period* *PO* *NPaths*

*Period* 周期

*PO* 位相偏移

*NPaths* 路径数。当小于等于0时, 由即时计算决定。

*V<sub>j</sub>*和*V<sub>k</sub>* **UFFVsp3**定义的原子常数。

- 基于原子类型势垒高度的UFF扭角(UFF [16]) (和UFFTor1不同, 那里采用的是原子参数) :  $[V/2]*[1-\cos(\text{Period}*\text{PO})*\cos(\text{Period}*\theta)]/\text{NPaths}$ , 其中 $V=\text{Sqrt}(V_j*V_k)$   
**UFFTor2** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *Period PO NPaths*  
*Period* 周期  
*PO* 位相偏移  
*NPaths* 路径数。当小于等于0时, 由即时计算决定。  
 $V_j$ 和 $V_k$  **UFFVOx**定义的原子常数。
- 与Gaussian 98兼容的Dreiding特殊扭角。处理过程中用DreiTRS代替, 使用以下参数:
  - 如果有三个原子和第三个中心成键, 且第四个中心是H, 则删除该项。
  - 如果有三个原子和第三个中心成键, 且其中至少有一个是H, 但第四个中心不是H, 则使用以下参数:  $V=4.0$ ,  $PO=0.0$ ,  $\text{Period}=3.0$ , 和 $\text{NPaths}=-1.0$ 。
  - 否则使用以下值:  $V=1.0$ ,  $PO=0.0$ ,  $\text{Period}=6.0$ , 和 $\text{NPaths}=-1.0$ 。**OldTor** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4  
**不适扭角(Amber [1]):**  $\text{Mag}*[1+\cos(\text{Period}*(\theta-\text{PO}))]$   
**ImpTrs** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *Mag PO Period*  
*Mag* V/2大小  
*PO* 位相偏移  
*Period* 周期
- 三项Wilson角(Dreiding [28c], UFF [19]):  $\text{ForceC}*(C1 + C2*\cos(\theta) + C3*\cos(2\theta))$ , 对三个Wilson角 $\theta$ 做平均。  
**Wilson** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *ForceC C1 C2 C3*  
*ForceC* 力常数  
*C1, C2, C3* 系数
- 振性Wilson角(MMFF94 [6]):  $(\text{ForceC}/2)*(\theta^2)$ , 对三个Wilson角 $\theta$ 求和。  
**HrmWil** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 原子类型-4 *ForceC*  
*ForceC* 力常数
- 伸缩-弯曲I(MMFF94 [5]):  $(\text{ForceC1}*(R_{12}-\text{Req}_{12})+\text{ForceC2}*(R_{32}-\text{Req}_{23}))*(\theta-\theta_{eq})$   
**StrBnd1** 原子类型-1 原子类型-2 原子类型-3 *ForceC1 ForceC2 Req<sub>12</sub> Req<sub>23</sub>  $\theta_{eq}$*   
*ForceC1, ForceC2* 力常数(单位: md/rad)  
*Req<sub>12</sub>, Req<sub>23</sub>* 平衡键长  
 $\theta_{eq}$  平衡键角

#### 使用子结构

子结构可用来定义一个函数不同的参数值, 以区分某些结构的类别。子结构的编号附加在函数名称之后, 用连字符隔开(例如, **HrmStr-1**, **HrmStr-2**等等)。

以下子结构适用于与键伸缩有关的函数:

- 1 单键:  $0.00 \leq \text{键级} < 1.50$
- 2 双键:  $1.50 \leq \text{键级} < 2.50$
- 3 三键:  $\text{键级} \geq 2.50$

以下子结构适用于与键角有关的函数 (单位是度):

第一个子结构:

- 1  $0 \leq \theta \leq 45$
- 2  $45 < \theta \leq 135$

-3  $135 < \theta \leq 180$

第二个子结构:

-i-n 和中心原子结合的原子数。

对于二面角，可以用一或两个子结构(例如，**AmbTrs-1-2**)。第一个子结构使用0，只指定第二个子结构。

第一个子结构:

-0 跳过这个子结构(子结构“通配符”)

-1 单中心键:  $0.00 \leq \text{键级} < 1.50$

-2 双中心键:  $1.50 \leq \text{键级} < 2.50$

-3 三中心键:  $\text{键级} \geq 2.50$

第二个子结构:

-i-1 共振中心键( $1.30 \leq \text{键级} \leq 1.70$ )

-i-2 Amide中心键(优先于共振)

-i-3 以上皆非

例子

这里是一些简单的 MM 力场说明输入部分:

```
HrmStr1 H_ C_2 360.0 1.08
HrmStr1-1 C_2 C_2 350.0 1.50
HrmStr1-2 C_2 C_2 500.0 1.40
HrmBnd2 * C_2 * 50.0 120.0
DreiTrs-1 * C_2 C_2 * 5.0 180.0 2.0 -1.0
DreiTrs-2 * C_2 C_2 * 45.0 180.0 2.0 -1.0
```

## MNDO

说明

这个方法关键字使用 MNDO 哈密顿量[43, 45-52, 54]进行半经验计算。不需要指定基组关键字。

应用

能量，“解析”梯度，和数值频率。限制性开壳层(RO)波函数的优化计算只能使用 Fletcher-Powell 和赝 Newton-Raphson 方法 (Opt 关键字的选项分别是 **FP** 和 **EnOnly**)。

例子

MNDO 能量在输出文件中显示如下 (其后是偶极矩的 x, y, z 分量):

```
Energy= -.0908412558735 NIter= 10.
Dipole moment= .000000 .000000 -.739540
```

这是由半经验模型定义的能量。注意由半经验方法计算的能量差以 Hartree 为单位，可以与其它方法计算的结果直接比较。

## MP2 , MP3 , MP4 , 和 MP5 方法

### 说明

这些方法关键字要求在 Hartree-Fock 计算（单重态用 RHF，高自旋态用 UHF）之后接着进行 Møller-Plesset 相关能修正的计算[60]，在二次项截断为 **MP2**[21-23, 25, 65]，在三次项截断为 **MP3**[61, 66]，在四次项截断为 **MP4**[62]，在五次项截断为 **MP5**[64]。解析梯度可用于 MP2[22, 23, 139, 140]，MP3 和 MP4(SDQ)[141, 142]，解析频率可用于 MP2[25]。

### MP2 可用的算法

MP2 计算和在磁盘上产生转换(MO)积分的基本算法有四种：

- 半直接方法，使用可用的主存储器 and 外接（磁盘）存储器[23]。这是默认的算法。
- 直接方法，不使用外接存储，在转换积分过程中需要时才重算。
- 传统方法，将转换过的积分储存在磁盘上。是 Gaussian 88 中唯一可用的方法，是 Gaussian 90 在磁盘产生 MO 积分的唯一方法。它几乎不是好的选择，只适用于很小的计算机系统。
- In-core 方法，所有的 AO 积分在主存储器中产生和储存，然后使用在计算中，不存放在外接磁盘上。

根据可用的内存量和磁盘空间，决定默认的算法为 in-core，直接和半直接方法中的某一种。可用的磁盘大小可由关键字 **MaxDisk**，在计算执行路径部分或(最好)在 **Default.Route** 文件中指定。

注意直接或半直接 MP2 的选择和转换算法是与选则直接 SCF 方法（这是 Gaussian 03 的默认 SCF 算法）分开的。 $E^{(2)}$  的计算或转换接下来根据矢量化处理需要的形式重新计算积分。

### MP4 的变化

**MP4(DQ)**指定进行只使用双重和四重取代轨道空间的 MP4 计算，**MP4(SDQ)**进行只使用单重、双重和四重取代轨道空间的 MP4 计算，**MP4(SDTQ)**进行使用单重，双重，三重和四重取代轨道空间的完全 MP4 计算[62, 63]。**MP4(SDTQ)**是 **MP4** 的默认方法。

### MP5 的限制

MP5 代码只适用于开壳层分子体系，因此指定 **MP5** 的默认方法是进行 **UMP5** 计算。这个方法需要  $O^3V^3$  的磁盘存储空间和  $O^4V^4$  的 CPU 时间。

### 冻结核选项（后-SCF 方法）

**FC** 定义内壳层在相关能计算中执行冻结核的选项，对这些关键字都有效。细节说明参见本章的**冻结核选项**。

### 算法选择选项（MP2 方法）

注意：合适的 MP2 算法将根据 **%Mem** 和 **MaxDisk** 的设置自动选择。因此这些选项几乎用不到。

**FullDirect** 强制使用“完全直接”算法，除了 SCF 所需要的磁盘空间外无额外的磁盘空间需求。最少需要  $2OIN$  位的主存储器（ $O$  为占据轨道数， $V$  为虚轨道数， $N$  为基函数数量）。这几乎不是一个好的选择，只适用于有很大的主存储器而磁盘空间很有限的计算机。

**SemiDirect** 强制使用半直接算法。

**Direct** 使用某类直接方法。根据主存储器，磁盘空间限制和计算问题的大小决定选

用 **in-core**, 完全直接还是半直接方法。  
**InCore** 强制使用存入主存储器的算法。这种方法很快, 但需要使用  $N^4/4$  位的主存储器。通常和 **SCF=InCore** 同时使用。**NoInCore** 禁止使用 **In-core** 算法。

#### 应用

**MP2**: 能量, 解析梯度和解析频率。**ROMP2** 仅用于能量。  
**MP3, MP4(SD)**和 **MP4(SDQ)**: 能量, 解析梯度和数值频率。  
**MP4(SDTQ)**和 **MP5**: 解析能量, 数值梯度和数值频率。

#### 相关关键字

**HF, SCF, Transformation, MaxDisk**

#### 例子

能量。MP2 能量输出的形式如下, 以 **EUMP2** 标示:

|     |                 |        |                     |
|-----|-----------------|--------|---------------------|
| E2= | -3906492545D-01 | EUMP2= | -75003727493390D+02 |
|-----|-----------------|--------|---------------------|

接着是高阶 Møller-Plesset 方法的能量。以下是 **MP4(SDTQ)**计算的输出:

|                                |                 |              |                    |
|--------------------------------|-----------------|--------------|--------------------|
| Time for triples= .04 seconds. |                 |              |                    |
| MP4(T)=                        | - .55601167D-04 |              |                    |
| E3=                            | - .10847902D-01 | EUMP3=       | - .75014575395D+02 |
| E4 (DQ)=                       | - .32068082D-02 | UMP4 (DQ)=   | - .75017782203D+02 |
| E4 (SDQ)=                      | - .33238377D-02 | UMP4 (SDQ)=  | - .75017899233D+02 |
| E4 (SDTQ)=                     | - .33794389D-02 | UMP4 (SDTQ)= | - .75017954834D+02 |

以 **EUMP3** 标示的是 MP3 能量, 然后是多种 MP4 级别的修正能量。最后一行是 **MP4 (SDTQ)** 计算输出 (以 **UMP4 (SDTQ)** 标示)。

## Name

#### 说明

这个关键字指定将用户名称存入到计算的存档资料中。它把所需的用户名作为参数 (例如, **Name=RChavez**)。这个关键字主要是提供给 **浏览量子化学数据库系统(Browse Quantum Chemistry Database System)**的 Gaussian 用户使用。在 UNIX 系统中, 默认的用户名是以操作系统级别运行该任务的用户登陆名。

#### 相关关键字

**Archive, Test, Rearchive**

## NMR

#### 说明

这个特性关键字指定使用 Hartree-Fock 方法, 所有的 DFT 方法和 MP2 方法进行核磁共振屏蔽张量和磁化系数计算 [232, 234, 528]。

NMR 屏蔽张量可以用规范变换连续集合(Continuous Set of Gauge Transformations, CSGT)方法[231, 233, 235]和规范无关原子轨道(Gauge-Independent Atomic Orbital, GIAO)方法[226-230]计算。磁化系数可以用 CSGT 和 GIAO 方法计算。Gaussian 还提供了 IGAIM 方法[231, 233] (略微做了修改的 CSGT 方法)和单原点(Single Origin)方法, 用于计算屏蔽张量和磁化系数。

用于 NMR 计算的结构需要先在较高精度的理论级别上优化。注意 CSGT 计算必需使用大型基组才能得到准确的结果。

自旋-自旋耦合常数可以在 NMR 任务中用 **SpinSpin** 选项计算[238-241]。

#### 选项

|                          |                                                                                  |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SpinSpin</b>          | 除了通常的 NMR 特性以外, 还计算自旋-自旋耦合常数。这一计算类型的额外耗时约是振动频率计算的两倍。它只能用于 Hartree-Fock 和 DFT 方法。 |
| <b>CSGT</b>              | 指定只使用 CSGT 方法计算 NMR 性质。                                                          |
| <b>GIAO</b>              | 指定只使用 GIAO 方法计算 NMR 性质。这是默认的选项。                                                  |
| <b>IGAIM</b>             | 指定以原子中心作为规范原点。                                                                   |
| <b>SingleOrigin</b>      | 使用单规范原点。这个方法只是用于和其它方法作比较, 一般并不推荐。                                                |
| <b>All</b>               | 使用 <b>SingleOrigin</b> , <b>IGAIM</b> 和 <b>CSGT</b> 所有三种方法计算 NMR 性质。             |
| <b>PrintEigenvectors</b> | 显示每个原子的屏蔽张量本征矢。                                                                  |

#### 应用

SCF, DFT 和 MP2 方法。在 Gaussian 03 中, **NMR** 可以跟 **SCRF** 合用。

#### 例子

这是一个 **NMR** 默认输出的例子:

```
Magnetic properties (GIAO method)

Magnetic shielding (ppm):
  1  C      Isotropic =   57.7345  Anisotropy =   194.4092
      XX=   48.4143  YX=         .0000  ZX=         .0000
      XY=         .0000  YY=   -62.5514  ZY=         .0000
      XZ=         .0000  YZ=         .0000  ZZ=   187.3406
  2  H      Isotropic =   23.9397  Anisotropy =     5.2745
      XX=   27.3287  YX=         .0000  ZX=         .0000
      XY=         .0000  YY=    24.0670  ZY=         .0000
      XZ=         .0000  YZ=         .0000  ZZ=    20.4233
```

对于这个分子体系, 给定类型原子的所有值都是相同的, 所以我们只截取了前两个原子的输出。

之后是自旋-自旋耦合计算的附加输出, 如下:

```
Total nuclear spin-spin coupling K (Hz):
      1      2
  1  0.000000D+00
  2  0.147308D+02  0.000000D+00
Total nuclear spin-spin coupling J (Hz):
      1      2
  1  0.000000D+00
  2  0.432614D+03  0.000000D+00
```

输出文件中耦合常数的各个分量打印在这部分之前。以倒三角形式打印每对原子间各向

相同的自旋-自旋耦合矩阵。K矩阵给出和同位素无关的值，J矩阵给出考虑了任务中特定同位素的值（不论是另外指定还是默认同位素）。

## ONIOM

### 说明

这个关键字进行两层或三层的 ONIOM [153–159] 计算。在这个程序中，要研究的分子 *t* 体系分成两层或三层，分别用不同的化学模型处理。接下来的结果自动组合到最终要预测的结果。

常用的层有 Low, Medium 和 High 三种。原子默认放置到 High 层。（从某种角度来看，常规的计算可以视为单层 ONIOM）。层的分配作为分子说明的一部分指定（见下）。

对于 ONIOM(MO:MM) 计算任务，Gaussian 03 使用微迭代 [163] 和可选的四次耦合算法 [162] 增强了 ONIOM 优化程序。后一算法考虑用内坐标描述的原子（通常是要模拟的部分）和用笛卡尔坐标描述的原子（通常是仅在 MM 层的原子）之间的耦合作用，以产生更准确的步骤（后者可以用选项 `Opt=QuadMacro` 指定）。

ONIOM(MO:MM) 计算可以利用电子内嵌方法。电子内嵌将 MM 区内部分电荷加入到量子力学哈密顿中。这一技术提供对 QM 和 MM 区域之间静电作用的更好描述，并允许对 QM 波函数被极化。

### 必需的输入

**ONIOM** 关键字的选项需要指定两个或三个需要的化学模型，顺序为 High, Medium, Low（最后一个可以被忽略）。不同模型之间用冒号分开。例如，这是一个三层 ONIOM 计算的计算执行路径部分，对 Low 层使用 UFF，Medium 层使用 AM1，High 层使用 HF：

```
# ONIOM(HF/6-31G(d):AM1:UFF)
```

原子层的分配是分子说明的一部分，对每一行加上一些附加的参数，语法为：

```
atom coordinate-spec layer [link-atom [bonded-to [scale-fac1 [scale-fac2 [scale-fac3]]]]]
```

其中 *atom* 和 *coordinate-spec* 是通常的分子说明中的原子输入。*Layer* 是对原子指定层的关键字，是 **High**, **Medium** 和 **Low** 其中之一。其它可选的参数指定如何处理层面边界上的原子。链接原子（可以包含原子类型和部分电荷及其它参数）可以用来指定替代当前原子。不同层的两个原子之间如果存在共价键，则必须用链接原子使悬键饱和。

**注意：**用户必须定义所有链接原子。Gaussian 03 不会自动定义链接原子或提供任何默认设置。

成键参数指定哪个原子在高级别计算部分与当前原子成键。如果忽略，Gaussian 会尝试自动识别。

通常 Gaussian 03 将原键长（也就是真实体系的键长）乘上一个由程序自动决定的换算因子，用于确定原子和链接原子间的距离。但是也可以直接指定换算因子。对于两层的计算，换算因子指定模型系统内链接原子的键长，分别用在低级和高级的计算中。在三层的 ONIOM 计算中，要指定三个换算因子（次序为低，中，高）。所有这些换算因子对应于文献 [158] 中定义的 *g*-因子，但扩展为允许对每一个 ONIOM 计算层使用不同的值。

如果只指定一个参数，那么在两层的 ONIOM 计算中两个换算因子都使用相同的值，三层 ONIOM 计算中三个换算因子都使用相同的值；若只定义了两个参数，那么第三个换算因子使

用第二个换算因子的数值。

如果换算因子直接定义为 0.0，那么程序会用常规的方法确定相应的换算因子。因此，如果只想改变第二个换算因子（模型体系在中等理论级别计算），则必须直接指定第一个换算因子为 0.0。对于三层的 ONIOM 计算，在这种情况下如果不明确指定一个非 0 的值，第三个换算因子会使用第二个换算因子相同的值（也就是说在第二种情况下，忽略这个值和指定为 0.0 具有一样的意义）。

#### 各层电荷和自旋多重度

ONIOM 计算中也可以定义多个电荷和自旋多重度。对于两层的 ONIOM 任务，这一输入行的格式为：

*chrg<sub>real-low</sub> spin<sub>real-low</sub> [chrg<sub>model-high</sub> spin<sub>model-high</sub> [chrg<sub>model-low</sub> spin<sub>model-low</sub> [chrg<sub>real-high</sub> spin<sub>real-high</sub>]]]*

其中的下标指定这些数值用于哪一层的计算中。第四对数值仅适用于 ONIOM=SValue 计算。如果只设定一对数值，则所有的层都使用这对数值。如果设定两对，则第三对的值默认为第二对的数值。如果在 S-value 计算中忽略最后一对数值，那么默认为真实体系在低级别的值。

在三层 ONIOM 的计算中，数值和默认设置的方式类似（在下标中，第一个符号可以是：Real, Int=中介体系，Mod=模型体系，第二个符号可以是：H, M 和 L，分别表示 High, Medium 和 Low 级别）：

*C<sub>RealL</sub> S<sub>RealL</sub> [C<sub>IntM</sub> S<sub>IntM</sub> [C<sub>IntL</sub> S<sub>IntL</sub> [C<sub>ModH</sub> S<sub>ModH</sub> [C<sub>ModM</sub> S<sub>ModM</sub> [C<sub>ModL</sub> S<sub>ModL</sub>]]]]]*

对于三层的 ONIOM=SValue 计算，可以额外指定三对值：

*... C<sub>IntH</sub> S<sub>IntH</sub> [C<sub>RealM</sub> S<sub>RealM</sub> [C<sub>RealH</sub> S<sub>RealH</sub>]]]*

如果忽略电荷/自旋多重度的一对值，默认使用下一个较高层计算和/或体系大小的电荷/自旋多重度。因此如果指定的数值少于六对或九对，则根据以下方案确定默认的电荷和自旋多重度，其中每个单元中的数值用于指定用哪一对数值进行相应环境下的计算：

| 电荷和自旋的默认值  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 指定的数据对数量   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 计算         | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Real-Low   | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Int-Med    | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Int-Low    | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Model-High | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Model-Med  | 1 | 2 | 2 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Model-Low  | 1 | 2 | 2 | 4 | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Int-High   | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 7 | 7 | 7 |
| Real-Med   | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 8 | 8 |
| Real-High  | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 8 | 9 |

#### 选项

**EmbedCharge** 在模型体系的的 QM 计算中使用来自真实体系的 MM 电荷。默认选项是 **NoEmbedCharge**。

**MKS** 指定在用电子内嵌的几何优化微迭代过程中，使用 Merz-Kollman-Singh（参见 **Population**）近似电荷。默认选项是 **Mulliken**。

**ScaleCharge=i j k l m n**

|                 |                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SValue</b>   | 指定在 QM 计算中内嵌电子的 MM 电荷换算参数。这个整数乘以 0.2 得到实际的换算因子。和内部计算层相连的原子使用的换算因子为 0.2n，两键之外的原子用 0.2m，等等。但是 i 到 n 的数值必须单调递减，其中用于所有参数的最大值是该参数左边的值。因此，555500，123500 和 500 都相等。默认值为 500 (即，555500)。 <b>ScaleCharge</b> 意味着 <b>EmbedCharge</b> 。 |
| <b>Compress</b> | 指定做完全平方进行测试，产生取代的值 (S-值) 用于 S-值测试 [160]。可以为附加的计算指定电荷和自旋多重度的一对数据 (见下)。                                                                                                                                                        |
| <b>Compress</b> | 在 ONIOM 的二阶导数计算中，进行压缩操作和储存以激活原子；这是默认的。 <b>NoCompress</b> 进行不压缩的计算。 <b>Blank</b> 也进行不压缩的计算，但不计算非激活原子的贡献 (目前仅对核矩微扰不是 0 的有：屏蔽和自旋-自旋耦合张量)。                                                                                       |

### 应用

能量，梯度和频率。注意如果有某一指定的模型需要进行数值频率计算，那么将对所有的模型进行数值频率计算，即使是对这些模型也能进行解析频率计算。

ONIOM 也可以对一或多层进行 CIS 和 TD 计算。**Gen**, **Pseudo=Read**, **ChkBas**, **Sparse** 和 **NoFMM** 关键字指定给相关的模型。如果可以的话，也可以用密度拟合基，使用通常的方式指定 (参见例子)。NMR 计算也可以使用 ONIOM 模型。

### 相关关键字

**Geom=Connect**, 分子力学关键字, **Opt=QuadMacro**

### 例子

**ONIOM 任务的分子说明。**这是一个简单的 ONIOM 输入文件：

```
# ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):AM1:UFF) Opt Test

3-layer ONIOM optimization

0 1
C
O, 1, B1
H, 1, B2, 2, A1
C, 1, B3, 2, A2, 3, 180.0, 0 M H
C, 4, B4, 1, A3, 2, 180.0, 0 L H
H, 4, B5, 1, A4, 5, D1, 0 M
H, 4, B5, 1, A4, 5, -D1, 0 M
H, 5, B6, 4, A5, 1, 180.0, 0 L
H, 5, B7, 4, A6, 8, D2, 0 L
H, 5, B7, 4, A6, 8, -D2, 0 L

变量的定义
```

**High** 层由前面的三个原子组成 (默认)。其它原子位于 **Medium** 和 **Low** 层。注意当包含 ONIOM 输入时，Z-矩阵的定义必须在最后包含代码 0，以表示是 Z-矩阵格式。

这是一个两层 ONIOM 计算的输入文件，高层使用 DFT 方法，低层使用 Amber 方法。分子说明部分包含原子类型 (对 UFF 是可选的，而对 Amber 是必须的)。注意，主原子和链接原子的说明都要设定原子类型：

```
# ONIOM(B3LYP/6-31G(d):Amber) Geom=Connectivity

2 layer ONIOM job
```

```

0 1 0 1 0 1      Charge/spin for entire molecule (real system), model system-high
level & model-low
C-CA--0.25  0  -4.703834  -1.841116  -0.779093  L
C-CA--0.25  0  -3.331033  -1.841116  -0.779093  L H-HA-0.1  3
C-CA--0.25  0  -2.609095  -0.615995  -0.779093  H
C-CA--0.25  0  -3.326965   0.607871  -0.778723  H
C-CA--0.25  0  -4.748381   0.578498  -0.778569  H
C-CA--0.25  0  -5.419886  -0.619477  -0.778859  L H-HC-0.1  5
H-HA-0.1    0  -0.640022  -1.540960  -0.779336  L
H-HA-0.1    0  -5.264565  -2.787462  -0.779173  L
H-HA-0.1    0  -2.766244  -2.785438  -0.779321  L
C-CA--0.25  0  -1.187368  -0.586452  -0.779356  L H-HA-0.1  3
C-CA--0.25  0  -2.604215   1.832597  -0.778608  H
H-HA-0.1    0  -5.295622   1.532954  -0.778487  L H-HA-0.1  5
H-HA-0.1    0  -6.519523  -0.645844  -0.778757  L
C-CA--0.25  0  -1.231354   1.832665  -0.778881  L H-HC-0.1  11
C-CA--0.25  0  -0.515342   0.610773  -0.779340  L
H-HA-0.1    0  -3.168671   2.777138  -0.778348  L H-HA-0.1  11
H-HA-0.1    0  -0.670662   2.778996  -0.779059  L
H-HA-0.1    0   0.584286   0.637238  -0.779522  L

1 2 1.5 6 1.5 8 1.0
2 3 1.5 9 1.0
3 4 1.5 10 1.5
4 5 1.5 11 1.5
5 6 1.5 12 1.0
6 13 1.0
7 10 1.0
8
9
10 15 1.5
11 14 1.5 16 1.0
12
13
14 15 1.5 17 1.0
15 18 1.0
16
17
18

```

这个输入文件是由GaussView产生。 注意它用**Geom=Connect**提供原子连接关系的信息。这计算任务也说明了在ONOIOM任务中使用多个电荷和自旋多重度的设定。

**复杂的ONIOM计算路径。**这是一个复杂ONIOM计算路径的例子：

```
# ONIOM(BLYP/6-31G(d)/Auto TD=(NStates=8):UFF)
```

这个例子对DFT高层的含时激发态计算使用密度拟合。

**在ONIOM几何优化计算中冻结原子。**ONIOM几何优化可以使用分子说明部分中可选的第二个位置。如果忽略的话，这个位置默认是0。如果设为-1，那么在几何优化时该原子将被冻结：

```
C -1 0.0 0.0 0.0
H   0.0 0.0 0.9
...
```

注意，如果不用冗余内坐标做几何优化计算，在非ONIOM的几何优化计算中这些原子也

会被冻结。后者是默认的，其中使用选项**Opt=ModRedundant**可以冻结原子。

只有在 ONIOM 计算中，如果这个位置设定为除了-1 以外的负值，那么在几何优化中会被作为刚体片段的一部份进行处理：所有具有相同值(< -1)的原子会像刚体一样一起移动。

**S-值测试**。这是**ONIOM=SValue**选项的部分输出：

| S-Values (between gridpoints) and energies: |   |             |   |             |             |
|---------------------------------------------|---|-------------|---|-------------|-------------|
| high                                        | 4 | -39.322207  | 7 | -39.305712  | 9           |
|                                             |   | -114.479426 |   | -153.801632 | -193.107344 |
| med                                         | 2 | -39.118688  | 5 | -39.106289  | 8           |
|                                             |   | -114.041481 |   | -153.160170 | -192.266459 |
| low                                         | 1 | -38.588420  | 3 | -38.577651  | 6           |
|                                             |   | -112.341899 |   | -150.930320 | -189.507971 |
|                                             |   | model       |   | mid         | real        |

整数是格点数，每个数字之下是能量值。水平方向格点之间是 S-值。这些是用取绝对值获得的 s-值。但是在做 S-值测试时需要当心，需要使用对应的能量和 S-值（参见文献[160]）。

## Opt

### 说明

这个关键字进行分子几何优化计算。计算过程中持续调整分子的几何形状，直到发现势能曲面上的稳定点为止。如果使用的方法能计算能量梯度，则利用梯度进行几何优化计算。对于 Hartree-Fock, CIS, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSCF, 所有的 DFT 及半经验方法，能量最小化计算（局部能量最小值的优化）和过渡态及高阶鞍点的优化计算的默认算法是利用冗余内坐标[149, 150]的 Berny 方法(用选项 **Redundant** 指定)。对于所有不能使用解析梯度的计算方法，几何优化计算的默认算法是本征值跟踪算法 (**Opt=EF**)。也可以使用内坐标的 Berny 算法（选项 **Opt=Z-matrix**）[136, 148, 529]。

相当长的余下部分将讨论几何优化的各个方面，包括以下内容：

- **Opt** 关键字的选项。
- Gaussian 03 中的几何优化综述。
- 产生初始力常数的方法。
- 优化过渡态和高阶鞍点。
- Berny 优化算法综述。
- 冗余内坐标优化的注释，包含 **Opt** 输入、输出以及使用 **ModRedundant** 选项的例子。
- **Opt=Z-Matrix** 的例子。

用户应当根据兴趣和需要参考这些内容。

关于几何优化的基本信息，技术以及缺陷，在《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》[308]一书的第 3 章有详细讨论。如果对设定各类型分子的 Z-矩阵感兴趣，还可以参看附录 B。

### 一般程序选项

**MaxCycle=N** 指定优化计算最大迭代次数为 N。默认是（默认的计算程序）所用冗余内坐标数目的两倍，最大为 20，或是（其它计算程序）做优化计算的变量

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | 数目的两倍。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>MaxStep=N</b>   | 设定优化步长的最大尺寸（也就是初始可信半径）为 $0.01N$ Bohr 或弧度。 $N$ 的默认值是 30。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>TS</b>          | 进行过渡态而不是局部最小值的优化计算。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Saddle=N</b>    | 进行 $N$ 阶鞍点的优化计算。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>QST2</b>        | 使用 STQN 方法寻找过渡态结构。这个选项需要输入反应物和产物分子结构，先后通过两组接续的标题和分子说明部分定义。注意在这两个结构中的原子顺序必需一致。 <b>TS</b> 不能和 <b>QST2</b> 合用。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>QST3</b>        | 使用 STQN 方法寻找过渡态结构。这选项需要输入反应物，产物和最初的过渡态结构，先后由三组接续的标题和分子说明部分定义。注意在这三个结构中的原子顺序必需一致。 <b>TS</b> 不能和 <b>QST3</b> 合用。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Path=M</b>      | <p>与 <b>QST2</b> 或 <b>QST3</b> 选项结合，用冗余内坐标同时进行过渡态和 <math>M</math> 个点的反应路径的优化[164]。在这种类型的计算中，没有可以冻结的坐标。</p> <p>如果指定了 <b>QST2</b>，输入通常需要反应物和产物结构的标题和分子说明部分。路径上余下的 <math>M-2</math> 个点接下来由反应物和产物输入结构之间的线性内插方法产生。最高能量的结构成为过渡结构的初始猜测。在路径放松的每一步，每一步的最高点朝着过渡结构优化。</p> <p>如果指定了 <b>QST3</b>，在输入文件中必须包含第三套标题和分子说明部分，用作过渡态的初始猜测。路径上余下的 <math>M-3</math> 个点由连续两个线性内插方法产生，第一个在反应物和过渡结构之间产生，第二个在过渡结构和生成物之间产生。默认的中心点优化到过渡结构，而不管能量顺序。在这种情况下，<math>M</math> 必须是奇数，以保证路径上的点可以均匀地分布在过渡结构的两侧。</p> <p>在同时优化计算的输出中，在预测的优化过渡结构之后是所有 <math>M</math> 个收敛的反应路径结构列表。</p> <p>输入的反应物和产物的处理由其它选项控制：<b>OptReactant</b>, <b>OptProduct</b>, 和 <b>BiMolecular</b>。</p> <p>注意在反应物波谷处结构的 SCF 波函可以与产物波谷处的结构不同。<b>Guess=Always</b> 可用于防止类似于反应物结构的波函用作类似于生成物结构波函的初始猜测。</p> |
| <b>OptReactant</b> | 指定在同时优化计算中，反应物的输入结构应当优化到局部最小值。这是默认的。 <b>NoOptReactant</b> 用于保留输入结构作为反应路径上已存在的一个点(这一般意味着它在前面已经优化到了最小值)。 <b>OptReactant</b> 不能和 <b>BiMolecular</b> 一起使用。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>BiMolecular</b> | 指定反应物和产物是生物分子，输入结构将用作定位点。这个定位点不会出现在路径的 $M$ 个点中。相反，它用来控制过渡态的反应物一侧以何种程度分布。该选项默认关闭。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>OptProduct</b>  | 指定在同时优化计算中，产物的输入结构应当优化到局部最小值。这是默认的。 <b>NoOptProduct</b> 用于保留输入结构作为反应路径上已存在的一个点(这一般意味着它在前面已经优化到了最小值)。 <b>Optproduct</b> 不能和 <b>BiMolecular</b> 一起使用。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Conical</b>     | 使用态平均 CASSCF 方法搜寻圆锥交点或避免交叉点。细节和例子见 <b>CASSCF</b> 关键字的说明。 <b>Conical</b> 的同义字为 <b>Avoided</b> 。注意需要使用 <b>CASSCF=SlaterDet</b> 以便找出单重态和三重态之间的圆锥交叉点的位置。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

**Restart** 由 checkpoint 文件重新开始几何优化计算。在这种情况下，完整的计算路径部分包括 **Opt** 关键字以及和原计算工作定义的相同选项（加上 **Restart**）。不需要其它输入（见例子）。

**NoFreeze** 将所有变量激活（即解冻，通常和 **Geom=Check** 合用）。

**ModRedundant** 添加，删除和修改冗余内坐标说明（包含扫描和坐标限制信息）。这个选项需要一个单独的输入数据部分出现在分子几何结构说明部分之后。当与 **QST2** 或 **QST3** 合用时，**ModRedundant** 输入部分必需接在每个几何说明部分之后。**AddRedundant** 是 **ModRedundant** 的同义字。

**ModRedundant** 输入部分的行可以用下列语法：

```
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]value] [A | F] [[min] max]]
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]value] B [[min] max]]
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] K | R [[min] max]]
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]value] D [[min] max]]
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]value] H diag-elem [[min] max]]
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]value] S nstep stepsize [[min] max]]
```

其中的 *N1*, *N2*, *N3* 和 *N4* 为原子编号或通配符（说明见后）。原子编号从 1 开始，不包含虚原子。*value* 对定义的坐标指定新的值，*+= value* 为坐标增加需要的 *value*。

原子数和坐标值之后是一个字母代码，表示执行的坐标修正；执行代码有时还要接上面指出的附加参数。如果不包含执行代码，则对指定的坐标执行默认的操作。以下是可用的执行代码：

- A** 激活要优化的坐标，如果它还冻结的话。
- F** 在优化中冻结坐标。
- B** 添加坐标，并创建所有有关的坐标。
- K** 删除坐标，并杀死所有与这个坐标有关的坐标。
- R** 从定义列表中删除坐标(但不包含有关坐标)。
- D** 从该坐标的初始 Hessian 的行和列计算数值二阶导数。
- H** 在初始 Hessian 中，把该坐标的对角元素改为 *diag-elem*。
- S** 执行放松的势能曲面扫描。设定该坐标的初始值(或它的当前值) 为 *value*，并把坐标用 *stepsize* 步长增加 *nsteps* 次，对每个结果的初始结构执行优化。

原子序号位置的星号(\*)表示通配符。*Min* 和 *Max* 用于对包含通配符的坐标说明部分定义范围(如果没有给出 *min* 值，则是最大值)。只有在坐标值位于此范围，才进行执行代码定义的操作。

这里是一些使用通配符的例子：

|                |                         |
|----------------|-------------------------|
| <b>*</b>       | 所有原子使用笛卡尔直角坐标。          |
| <b>**</b>      | 所有定义的键。                 |
| <b>3 *</b>     | 原子 3 所有定义的键。            |
| <b>** *</b>    | 所有定义的键角。                |
| <b>* 4 *</b>   | 原子 4 周围所有定义的键角。         |
| <b>** ** *</b> | 所有定义的二面角。               |
| <b>* 3 4 *</b> | 连接原子 3 和 4 成键的所有定义的二面角。 |

当执行代码 **K** 和 **B** 用于一个或两个原子时，通配符表示扩展到包含所有可用的原子，而不仅仅是包含那些定义的坐标。

默认的坐标类型由定义的原子数决定：一个原子是笛卡尔直角坐标，两个原子是键拉伸，三个原子是键角，四个原子是二面角。此外 *type* 也可以用来决定这些以及附加的坐标类型：

- X** 笛卡尔直角坐标。在这种情况下，*value*，*min* 和 *max* 每个都有三个数，分别指定 X，Y，Z 坐标。
- B** 键长。
- A** 键角。
- D** 二面角。
- L** 线性弯曲，由三个原子（如果 N4 是-1）或四个原子定义，其中第四个原子用于确定线性弯曲的两个垂直方向。在这种情况下，*value*，*min* 和 *max* 每个都是一对数值，用于定义两个垂直弯曲的分量。
- O** 对一个中心(N1)和三个连接原子，定义离开平面的弯曲坐标。使用这个关键字的说明见本部分后面的例子。

关于使用这个关键字的说明，见本节后面的例子。

**InitialHarmonic=N**

对初始结构加上力常数为  $N/1000 \text{ Hartree/Bohr}^2$  的简谐限制。该选项的同义字是 **IHarmonic**。

**ChkHarmonic=N**

在 chk 文件储存的初始结构上添加力常数为  $N/1000 \text{ Hartree/Bohr}^2$  的简谐限制。该选项的同义字是 **CHarmonic**。

**ReadHarmonic=N**

在从输入文件读入的结构（在输入的方位）上添加力常数为  $N/1000 \text{ Hartree/Bohr}^2$  的简谐限制。该选项的同义字是 **RHarmonic**。

#### 坐标系统选择选项

**Redundant**

在冗余内坐标上用 Berny 算法进行优化计算。当解析梯度可用时这是默认的选项。

**Z-matrix**

用内坐标系统进行优化计算。在这种情况下，关键字 **Fopt** 而不是 **Opt** 要求程序确认进行了完全优化（即，包含非活性变量在内的变量之间是线性无关的，并且自由度的范围被分子对称性所允许）。**Popt** 形式要求进行内坐标的部分优化。在优化结束后它还支持频率分析，这包含每个点的二阶导数（使用 **CalcAll** 选项）。

**Cartesian**

在笛卡尔直角坐标中使用 Berny 算法进行优化计算。注意初始结构输入可以用任何一种坐标系统。在使用纯笛卡尔坐标体系进行优化计算时，不能做部分优化或冻结变量的计算；如果使用 **Opt=Z-matrix** 选项，并在 Z-矩阵中把所有要优化的原子以直角坐标定义，则可以进行混合的优化计算（细节和例子见附录 B）。

如果在分子说明部分的 Z-矩阵中没有定义变量，并且定义了

**Opt=Z-matrix**，那么优化计算实际上用直角坐标执行。

**OldRedundant**

使用 Gaussian 94 的冗余内坐标生成程序。

注意其它各种坐标系，如距离矩阵坐标，可以用 **ModRedundant** 选项构造。

#### 和初始力常数有关的选项

**EstmFC**

使用旧的对角猜测用于估算力常数。只适用于 Berny 算法。

**NewEstmFC**

使用价键力场估算力常数。这是默认选项。

**ReadFC**

从 checkpoint 文件读入力常数。这通常是一个在较低理论模型上优化的

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | 最终近似力常数，或是在一个较低理论模型的频率计算中正确计算的力常数（后者较前者更好）。                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>StarOnly</b>    | 指定对力常数进行数值估算，但不进行优化。这与振动频率计算无关。为了对 Murtaugh-Sargent 程序以这种方法进行力常数的估算，可以用 <b>Opt=StarOnly</b> 选项产生力常数，接着用 <b>Opt (MS, ReadFC)</b> 运行实际的优化。                                                                                                                                                                   |
| <b>FCCards</b>     | 从分子说明部分之后的输入数据串中读入笛卡尔直角坐标作用力和力常数。这个选项可用来读取从 Quantum Chemistry Archive 恢复的力常数，使用内部 <b>FCList</b> 指令。输入的格式为：<br><br><div style="margin-left: 2em;">能量 （格式 D24. 16）<br/> 笛卡尔直角坐标作用力 （6F12. 8 格式的多行）<br/> 力常数 （6F12. 8 格式的多行）</div><br>力常数以倒三角形式表示—— $((F(J, I), J=1, I), I=1, Nat3)$ ，其中的 $Nat3$ 是笛卡尔直角坐标的数量。 |
| <b>RCFC</b>        | 指定从 checkpoint 文件读入一个来自于频率计算的直角坐标力常数。这个选项用于当改变变量的定义使得原有内坐标力常数不再适用时。 <b>RCFC</b> 的同义字为 <b>ReadCartesianFC</b> 。                                                                                                                                                                                             |
| <b>CalcHFFC</b>    | 指定在第一个点进行解析的 HF 力常数计算。 <b>CalcHFFC</b> 用于 MP2 优化，相当于 DFT 方法的 <b>CalcFC</b> 。                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>CalcFC</b>      | 指定在第一个点处使用当前的方法（只能用于 HF，MP2，CASSCF，DFT 和半经验方法）计算力常数。                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>CalcAll</b>     | 指定在第一个点处使用当前的方法（只能用于 HF，MP2，CASSCF，DFT 和半经验方法）计算力常数。注意在收敛的结构上自动进行振动频率分析，且计算的结果保存为频率任务。                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>VCD</b>         | 在 Hartree-Fock <b>Opt=CalcAll</b> 优化的每一个点计算 VCD 强度。                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>NoRaman</b>     | 指定在 Hartree-Fock <b>Opt=CalcAll</b> 任务中的每一点不计算拉曼强度（因为它包括用最后一个优化点处的结果进行的频率分析）。拉曼强度对每一个中间二阶导数点增加 10-20% 的计算量。                                                                                                                                                                                                |
| <b>和收敛有关的选项</b>    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 这些选项只适用于 Berny 算法。 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Tight</b>       | 这一选项收紧作用力和步长的截断值，这个值用来决定收敛程度。使用选项 <b>Opt=Tight</b> 的优化计算比使用默认截断值的优化计算要多算几步。对于具有很小力常数的分子体系（低频振动模式），必需要使用这个选项以确保适当的收敛和随后任务步骤中频率计算的可靠度。该选项只能用于 Berny 优化。对于 DFT 计算，还要同时指定 <b>Int=UltraFine</b> 。                                                                                                               |
| <b>VeryTight</b>   | 使用极严格的优化计算收敛标准。 <b>VeryTight</b> 的同义字是 <b>VTight</b> 。对于 DFT 计算，还要同时指定 <b>Int=UltraFine</b> 。                                                                                                                                                                                                              |
| <b>EigenTest</b>   | 在 Berny 优化计算中测试曲率，用 <b>NoEigenTest</b> 可以禁止。这个测试在对使用内坐标（Z-矩阵）或笛卡尔直角坐标的过渡态结构做优化计算时是默认的，推荐对笛卡尔直角坐标做测试。有时虽然没有通过曲率测试，但过渡态结构优化计算还是收敛，而 <b>NoEigenTest</b> 仅用于大型的预算。                                                                                                                                             |
| <b>Expert</b>      | 放松 Berny 程序对力常数和步长最大和最小值的各种限制。该选项可以得到较快的收敛，但相当危险。通常只适合有经验的用户使用，用于当                                                                                                                                                                                                                                         |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Loose                | 作用力和力常数与典型的分子和 Z-矩阵有很大差异时。有时和 <b>Opt=CalcFC</b> 或 <b>Opt=CalcAll</b> 合用。反义字是 <b>NoExpert</b> , 这是默认的选项。设定优化收敛标准的最大步长为 0.01 au, RMS 作用力为 0.0017 au。这些值和 <b>Int(Grid=SG1)</b> 关键字一致, 适用于使用 DFT 方法对大分子做初步的优化计算, 通常在该计算之后用默认的 ( <b>Fine</b> ) 网格再进行完全收敛优化计算。这个选项不推荐单独使用。 |
| <b>算法有关的选项</b>       |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Micro                | 在 ONIOM(MO:MM) 优化中使用微迭代, 这是默认的, 对微迭代选择 L120 或 L103 依赖于电子嵌套是打开还是关闭。使用 <b>Opt=NoMicro</b> 选项关闭 ONIOM(MO:MM) 优化中的微迭代。<br><b>Mic120</b> 指定即使是对力学内嵌, 在模块 L120 中也对 ONIOM(MO:MM) 使用微迭代。对电子内嵌这是默认的。 <b>Mic103</b> 指定对 ONIOM(MO:MM) 使用模块 L103 进行微迭代计算。对力学内嵌这是默认的, 但不能用于电子内嵌。  |
| QuadMacro            | 控制在 ONIOM(MO:MM) 的几何优化计算中是否使用耦合的二次宏步骤。它可用于力学内嵌, 但不适用于电子内嵌。默认是 <b>NoQuadMacro</b> 。                                                                                                                                                                                   |
| CheckCoordinates     | 在每一个优化步骤前, 重新建立连接矩阵。如果产生了变化, 重新建立冗余内坐标系统。该选项默认关闭。                                                                                                                                                                                                                    |
| Linear               | 在 Berny 优化计算中使用线性搜索方法, 用 <b>NoLinear</b> 禁止。默认是尽可能使用线性搜索。                                                                                                                                                                                                            |
| TrustUpdate          | 在 Berny 优化计算中动态调整可信半径, 用 <b>NoTrustUpdate</b> 禁止。默认从最小值升级。                                                                                                                                                                                                           |
| RFO                  | 在 Berny 优化计算中使用有理函数优化[530]。这是默认的。                                                                                                                                                                                                                                    |
| GDIIS                | 使用修正的 GDIIS 算法[531-533]。推荐用于大体系, 严格的优化和平坦势能曲面的分子。这对半经验计算是默认的。该选项可用 <b>RFO</b> 和 <b>Newton</b> 选项关闭。                                                                                                                                                                  |
| Newton               | 在 Berny 优化计算中使用 Newton-Raphson 走步而非 RFO 走步。                                                                                                                                                                                                                          |
| NRSscale             | 在 Berny 优化计算中使用 Newton-Raphson 方法的步长超过最大值时, 将步长调整回来。 <b>NoNRSscale</b> 在一最大步长的球面上进行最小化计算[534]。步长换算对过渡状态的优化计算是默认的, 最小化计算默认是在球面上进行最小化。                                                                                                                                 |
| EF                   | 使用本征值跟踪算法[530, 535, 536]。适用于最小值和过渡态计算, 使用 <b>CalcAll</b> 选项计算二阶解析导数, <b>CalcFC</b> 选项计算一阶解析导数, 默认的选项 <b>EnOnly</b> 不计算解析导数。 <b>EF</b> 的同义字有 <b>EigFollow</b> , <b>EigenFollow</b> , 和 <b>EigenvalueFollow</b> 。注意当有解析梯度可用, 并且跟踪最低的本征矢量时, 默认的 Berny 算法具有本征值跟踪算法的全部特征。 |
| Steep                | 在 Berny 优化计算中使用陡降法, 代替 Newton-Raphson 方法。这只适用于 Berny 局部最小值优化计算。当开始的分子结构离最小值很远时可以用陡降法, 但它通常无法达到完全收敛。                                                                                                                                                                  |
| UpdateMethod=keyword | 指定 Hessian 的更新方式。可用的方式有: <b>Powell</b> , <b>BFGS</b> , <b>PDBFGS</b> , <b>ND2Corr</b> , <b>OD2Corr</b> , <b>D2CorrBFGS</b> , <b>Bofill</b> , <b>D2CMix</b> 和 <b>None</b> 。                                                                                           |
| Big                  | 使用快速方程求解方法[537], 对坐标变换和 Newton-Raphson 或 RFO 步                                                                                                                                                                                                                       |

骤进行优化。这个选项对于半经验计算是默认的。这个选项可以用 **Opt=Small** 关闭。**Large** 是 **Big** 的同义字。这个方法避免了矩阵对角化。因此，本征矢跟踪 (**Opt=TS**) 方法不能与它结合使用。**QST2** 和 **QST3** 的计算用有关的表面近似控制，但是不如包括本征矢跟踪的常规方法高效。

#### 解释数值误差选项

|                      |                                                                                                                                                                     |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>HFError</b>       | 假定能量和作用力的数值误差足以满足 HF 和 PSCF 计算(分别是 1.0D-07 和 1.0D-07)。这是使用这两种方法进行优化计算的默认值。                                                                                          |
| <b>FineGridError</b> | 假定能量和作用力的数值误差足以满足默认网格的 DFT 计算(分别是 1.0D-07 和 1.0D-06)。这对使用 DFT 方法和默认网格(或指定 <b>Int=FineGrid</b> )进行优化的计算是默认的。该选项的同义字为 <b>SEError</b> ，这些数值也适用于半经验方法计算(它们也是半经验方法的默认值)。 |
| <b>SG1Error</b>      | 假定能量和作用力的数值误差足以满足用 SG-1 网格的 DFT 计算(分别是 1.0D-07 和 1.0D-05)。这对使用 <b>Int(Grid=SG1Grid)</b> 的 DFT 方法是默认的。                                                               |
| <b>ReadError</b>     | 读入能量和作用力的精度，格式为 2F10.6(这部分输入只需要一行，因此不需要用一空行作为结束)。                                                                                                                   |

#### Gaussian 的几何优化概述

Gaussian 的几何优化计算默认使用冗余内坐标系统。这和旧版 Gaussian 程序的方法不同。关于最适合于优化计算的理想坐标体系经过了近些年的充分论证。例如处理环状分子使用直角坐标体系比使用内坐标(Z-矩阵)效果好[538]。而对有些情况使用内坐标与直角坐标的混合坐标反而更有利[539](对其中的某些特定类型的分子，比较易于使用)。

然而 Pulay[540-542]却证明多环分子的优化使用冗余内坐标最佳，Baker 在把内坐标与直角坐标进行比较时，也得到了类似的结论[543]。Gaussian 的几何优化计算默认对冗余内坐标使用 Berny 算法；这些新的程序也是 H. B. Schlegel 等人的工作[149]。

几何优化程序和其它电子结构程序(包括 Gaussian 94 和更早的版本)中传统上所用的程序有些不同：

- 初始分子结构所用坐标体系的选择基本上是无紧要的，它对优化过程无影响。因使用不同坐标系统引起的计算效率考虑都不再需要，因为所有优化计算都在内部先转换成冗余内坐标。
- 除非使用 **ModRedundant** 选项将变量冻结，否则在冗余内坐标系统上进行的几何优化计算将是完全的几何优化计算。在输入的分子说明部分包含一个独立的固定变量部分，不会造成任何变量的冻结。类似地，如果要求 Z-矩阵中所有变量都是线性无关的，则不能用于这些优化计算。

在冗余内坐标上进行的优化计算需要使用几何限制信息和数值微分条件。详见示例部分。

可以用 **Opt=Z-Matrix** 选项使用分子内坐标进行几何优化计算，这是 Gaussian 92 的默认选项。

#### 产生初始力常数的方法

如果没有另外指定，Berny 几何优化计算开始时使用二阶导数矩阵——也就是 Hessian——的初始猜测，这个矩阵是由来自原子半径和简单价键力场的原子连接关系确定的[149, 544]。这个近似矩阵在优化过程的每一点处通过计算一阶导数加以改进。

这个计算方法通常很好，但在某些情况下却不成功，例如 Z-矩阵中有特殊排列的虚原

子，初始猜测太差以致于优化计算不能有个好的开始，或在计算初期耗费许多步骤改善 Hessian 矩阵却达不到优化的结构。另外，在进行过渡态结构优化计算（见下）时，需要知道鞍点附近势能曲面的曲率，并且始终要修改默认的近似 Hessian。

在这些情况中，可以用几种方法提供较好的力常数：

- **使用在较低级别计算得到的力常数：**力常数可以从 checkpoint 文件读取 (**Opt=ReadFC**)。通常是较低级优化计算的最后近似力常数，或是在较低级频率计算中正确计算的力常数，而且后者较好。
- **从 checkpoint 文件读取直角坐标力常数：**直角坐标（而不是内坐标）力常数可以从 checkpoint 文件中读取。正常情况下应使用转换成内坐标的力常数。但是在频率计算中，有时候需要显示将分子扭曲变形到较低的对称性。通常这表示需要对新的 Z-矩阵指定较低的对称性，以把分子优化到较低的能量结构。在这种情况下不能使用由旧的 Z-矩阵变量表示的力常数，而应该用命令 **Opt=RCFC** 读入直角坐标的力常数，然后再转换到当前的 Z-矩阵变量。  
注意在频率计算的 checkpoint 文件中只有直角坐标力常数。如果由于在近似二阶导数矩阵中出现了一些错误的负本征值而使优化计算中断，则不能使用该选项。此时需要从最接近的分子结构开始，并用数值方法计算某些导数。
- **在 HF 级别计算初始力常数：**可以在优化计算的第一点上计算解析 Hartree-Fock 二阶导数。这可用于 HF，DFT 或后-SCF 的梯度优化计算中。可以通过定义 **Opt=CalcHFFC** 完成。注意这个选项相当于 DFT 方法的 **CalcFC**。
- **在目前使用的理论上计算初始力常数：**可以指定用 **Opt=CalcFC** 在优化计算的第一点上以当前使用的理论计算二阶导数。这只适用于 HF，DFT，MP2 和半经验方法。
- **在每一点上计算新的力常数：**一旦初始力常数决定之后，通常在每一点上使用优化计算中产生的梯度信息更新力常数。在 Hartree-Fock，MP2 和半经验方法的优化计算中，可以用关键字 **Opt=CalcAll** 指定在优化过程的每一点上重新计算二阶导数。不用说，这是十分昂贵的计算。
- **输入新的猜测：**使用默认的近似矩阵，但可以读入部分或全部的 Hessian 矩阵对角元素作为新的猜测。这可以在 **ModRedundant** 输入或 Z-矩阵的变量定义行中指定。例如：

| 冗余内坐标          | Z-矩阵         |
|----------------|--------------|
| 1 2 3 104.5    | A 104.5      |
| 1 2 1.0 H 0.55 | R 1.0 H 0.55 |

第一行指定由原子 1，2 和 3 形成的键角（相当于 Z-矩阵中的变量 A）从 104.5 开始，第二行设定原子 1 和 2 之间的初始键长（相当于 Z-矩阵中的变量 R）的值为 0.55 埃。第二行中的字母 H 表示程序为坐标指定对角力常数，值为 0.55 hartree/au<sup>2</sup>。注意所用单位为 Hartree，Bohr 或弧度。

这个选项只适用于 Berny 算法。

- **用数值方法计算部分或全部 Hessian 矩阵元素：**可以用优化程序以数值方法计算部分二阶导数矩阵。在这种情况下，每一个指定变量的数值都只朝一个方向逐渐增加，而不是精确计算力常数中所用的朝上和朝下两个方向的改变。因此计算的二阶导数结果不如从频率计算得到的准确，但对开始优化计算，这种准确度足够了。当然，这需要程序对每个指定的变量另外作梯度计算。这一程序可以在变量定义行中用标记 (D) 指定：

| 冗余内坐标         | Z-矩阵       |
|---------------|------------|
| 1 2 1.0 D     | R1 1.0 D   |
| 2 3 1.5       | R2 1.5     |
| 1 2 3 104.5 D | A1 104.5 D |

|             |          |
|-------------|----------|
| 2 3 4 110.0 | A2 110.0 |
|-------------|----------|

这个输入要求程序在进行优化计算第一步之前,先做三个单点计算:即原有的第一个点,原子 1 和 2 之间键长 (R1) 再增加上一个微小值后的结构,以及原子 1, 2 和 3 之间键角 (A1) 增加一微小值后的结构。这个程序将对另外两个坐标使用默认的对角力常数,并由这三个点对键 (1, 2) /R1 和角 (1, 2, 3) /A1 估算所有 (对角的和去对角的) 力常数。这个方法只适用于 Berny 和 EF 算法。

#### 过渡态和高阶鞍点的优化

**使用同步过渡引导的准 Newton (STQN) 方法进行过渡态优化计算。**Gaussian 使用 STQN 方法用于局部过渡态结构。这个 STQN 方法是 H. B. Schlegel 等人设计的程序[149, 150], 使用二次同步过渡方法得到接近过渡态的二次区域,之后再使用准 Newton 或本征矢跟踪算法完成优化计算。和能量最小化计算的默认算法一样,过渡态结构优化计算的默认方法使用冗余内坐标。如果能提供一个由经验方法估计的 Hessian 矩阵以及合适的初始结构,这个方法能有效地得到收敛。

这个方法可以用选项 **QST2** 和 **QST3** 指定。**QST2** 计算需要两个分子说明部分的输入,一个是反应物,另一个是产物;而 **QST3** 计算需要三个分子说明部分的输入,分别是反应物,产物和过渡态的初始结构。所有这些分子说明中的原子顺序必需一致。这个方法的输入和输出参见例子。

尽管表面上看很相似,这个方法不同于由 **LST** 关键字指定的用于定位过渡结构的线性同步过渡方法。**Opt=QST2** 产生过渡结构的猜测,它位于冗余内坐标中反应物和产物的中间,接下来自动从初始结构向一阶鞍点优化。线性同步过渡方法仅仅用来沿着连接两个结构的反应路径定位最大值,这两个结构可以用作后面人工开始的过渡态优化计算的初始结构;**LST** 不能确定合适的驻点。相反, **QST2** 和 **QST3** 可以用来确定合适的过渡态。

**使用 Berny 算法进行传统的过渡态优化计算。**如果处理得巧妙, Berny 优化程序也可以用内坐标进行鞍点优化计算。对于过渡态 (一阶鞍点) 和在 N 个方向都是极大值的鞍点,分别要用选项 **Opt=TS** 和 **Opt (Saddle)=A** 指定。

在寻找局部最小值时, Berny 算法使用有理函数优化 (RFO) 和线性搜寻步骤的组合方法,以便快速和可靠地计算 (在下面说明)。线性搜索步骤不能用来寻找过渡态。因此过渡态的优化计算对势能曲面的曲率非常敏感。过渡态的优化计算必需对指定的曲率信息由使用上述的选项之一开始。如果没有计算完整的二阶导数矩阵,计算的第一步依赖于所用的坐标体系,因此最好将反应坐标 (负曲率方向) 对应于一或两个冗余内坐标或 Z-矩阵变量 (见下面的例子)。

在极端的情形中,优化计算从已知有正确曲率的区域开始 (例如,从 **Opt=CalcFC** 开始), 在进入具有错误曲率的区域时,可以用 **Opt=CalcAll** 选项来改变。这是相当昂贵的计算,但是如果从所要的区域开始,在每一点都进行正确二阶导数的完全优化计算,通常可以达到有正确曲率的驻点。关于定位过渡态的建议,请参见文献[148]。

本征值跟踪 (模式漫步) 的优化方法[146, 147]可由 **Opt=EF** 指定。在 Gaussian 88 中这个方法有时优于 Berny 方法,但是现在因为 Berny 算法已包括 RFO 步骤[530], EF 方法不再是最佳的选择,除非非要用到其跟随某一特定模式的功能,或者是在无法是用梯度的情况 (这种情况下无法使用 Berny 算法)。这方法只能处理 50 个活性变量。默认跟随能量最低的模式。如果在具有正确曲率的区域,并且是向上跟随最软模式,默认的选择是正确的。默认设置可以用以下方式更改:

- 如果要选定的模式在某一 Z-矩阵变量上有最大的分量,则可在变量的定义行上加入数字 4 进行选取:

- 在选用按照 Hessian 本征值从小到大排列的第 N 个模式时,可在第 N 个变量定义行后加入数字 10, 就像这个输入文件:

```
# Opt=(EF, TS)

HCN -> HNC transition state search
This job deliberately follows the wrong (second) mode!

0, 1
N
C, 1, CN
H, 1, CH, 2, HCN

CN 1.3
CH 1.20 10      要求计算第二个模式。
HCN 60.0
```

Berny 优化程序默认在过渡态优化计算的每一步检查近似二阶导数矩阵的曲率(负本征值的数量)。如果数量不正确(过渡态的数目是 1),任务即被终止。搜寻能量最小值的计算通常总能够成功,即使是真实或近似的曲率很差,这是因为陡降法和算法的 RFO 部分使优化计算始终维持向下移动,虽然这也可能表明优化计算已经偏离了所要的能量最小值结构,从过渡态朝着另一能量最小的结构移动。另一方面,如果当前点的曲率是错误的话,过渡态优化计算成功的机会就很低。但是检查计算可以用选项 **NoEigenTest** 禁止。如果使用了 **NoEigenTest**,最好把 **MaxCycle** 设置为小值(例如, 5),并在几个迭代计算后检查分子结构。

#### Berny 优化算法

Gaussian 中使用的 Berny 几何优化算法基于 H. B. Schlegel 早期设计的程序[136]。因为这个早期版本使用了其它算法和未公布的技术,因此进行了较多的改进,成为目前这里总结的 Berny 算法。

在 Berny 优化计算的每一步,进行下面的操作:

- 除了已经计算了解析 Hessian 矩阵或在计算的第一步以外,都进行 Hessian 更新,其中第一步的 Hessian 是估算的。在冗余内坐标中,正常的更新对最小值使用迭代的 **BFGS**,对过渡态使用迭代的 **Bofill**,并对内坐标的优化使用修正的 **Schlegel** 更新程序。默认是从价键力场[544]得到,但也可以使用单位矩阵或者对角 Hessian 产生估算值。
- 如果寻找的是最小值,则使用 Fletcher 方法[545-547]更新可信半径(Newton-Raphson 步骤中允许的最大值)。
- 把对应冻结变量的梯度矢量分量设置为零,或进行投影,以消除这些变量在下一个优化步骤中的直接贡献。

如果寻找的是最小值,则在上一点和目前最佳点(已找到的能量最低点)之间进行线性搜索。如果在每一点能计算二阶导数,并且寻找的是最小值,则先尝试进行五次多项式拟合计算;如果在这个多项式可接受的范围内(见下)无最小值,或是二阶导数不可用,则再尝试束缚四次多项式拟合计算。这将把四次多项式拟合到这两点的能量和一阶导数(沿两点连线),并要求多项式的二阶导数在其最小值处恰好为零,因此保证这个多项式本身在区域内正好只有一个最小值。如果拟合计算失败,或是计算结果的步长不可接受,则再进行简单的三次多项式拟合计算。

如果上一点是目前的最佳点,则任何一个五次或四次多项式拟合的结果都是可以接受

的,但是如果上一点不是目前的最佳点,则线性搜索必须回到在上一点和已找到的最佳点之间的某一点上。三次多项式拟合的结果通常都是不可接受的,除非这些点是在两点之间,或者步长不如前一步大。最后,如果所有的拟合都失败,并且上一步找到的点是目前的最佳点,则不再进行线性搜索。如果所有的拟合都失败,并且上一步找到的点不是最佳点时,则从上一点和最佳点之间连线的中点上继续进行线性搜寻。

- 如果上一步找到的点是目前的最佳点,或是要寻找过渡态,则使用目前(可能是近似的)二阶导数确定二次步长。如果进行了线性搜索,则在使用线性搜索外推所得的点处拟合得到二次步长,并且使用在线性搜索两端点处的作用力进行内插得到的该点作用力。这一步默认使用有理函数优化(RFO)方法[146, 147, 530, 536]。如果当前位置的曲率不是所要的曲率时, RFO 方法比旧版 Gaussian 所用的 Newton-Raphson 方法好。旧的 Newton-Raphson 方法可以用选项指定。
- 将对应于冻结变量的二次拟合结果的步长矢量中所有的分量设置为零,或将其投影。
- 如果二次拟合步长超过可信半径且要寻找最小值时,则在半径为可信半径的球面上找出这个二次函数的最小值,从而把步长缩短到可信半径值上,见 Jorgensen 的讨论[534]。如果寻找的是过渡态,或是使用了选项 **NRSscale**,则二次步长将简单地调整到可信半径。
- 最后,用最大力分量、力的均方根、最大步长分量和步长均方根等标准检查计算收敛情况。步长是上一点和下一点之间的改变(线性步长和二次步长之和)。

#### 始于 Gaussian 98 的传统收敛标准的变化

对于决定收敛结构的标准, Gaussian 98 做了一些很小但很重要的变动。当力比截断值小两个数量级时(即,极限值的 1/100), 结构即被认为是收敛的,即便是位移比截断值还大。这个变动有利于大分子的优化,因为它们的最小值周围可能有非常平缓的势能曲面。

Gaussian 98 也更新了产生弱束缚化合物冗余内坐标的产生。会自动包含氢键。此外,通过弱键连接另一片段(以氢键和其它方式),所有距离在最接近原子对间距的 1.3 倍之内,分属两个片段的原子对,会把其距离添加到内坐标中。如果找到至少 3 个这样的原子对,则不会加入涉及多个片段的键角和二面角。但是,如果只有一或两对原子很靠近,则加入有关的键角和二面角,以保证坐标体系的完整。选项 **ModRedundant** 通常可用来人工增加或删除任何坐标。

#### 应用

解析梯度可用于 HF, 所有的 DFT 方法, CIS, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSCF, 以及所有的半经验方法。

选项 **Tight**, **VeryTight**, **Expert**, **Eigentest** 和 **EstmFC** 只能用于 Berny 算法。

#### 相关关键字

**IRC, Scan, Force**

#### 使用冗余内坐标优化的例子

这一部分的例子集中在 Gaussian 正常的优化计算。但是在这一部分的最后,也给出了传统的基于 Z-矩阵用 Berny 算法优化的例子。

**基本优化输入。**传统上,几何优化计算需要使用 Z-矩阵指定开始的结构和要被优化的变量。例如下面左列的输入文件可以用来做水分子的优化计算:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| # HF/6-31G(d) Opt Test | # HF/6-31G(d) Opt Test |
| Water opt              | Water opt              |
| 0 1                    | 0 1                    |

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| O1           | O 0.00 0.00 0.00  |
| H1 O1 R      | H 0.00 0.00 1.00  |
| H2 O1 R H1 A | H 0.97 0.00 -0.25 |
| Variables:   |                   |
| R=1.0        |                   |
| A=104.5      |                   |

这个 Z-矩阵指定水分子中原子核开始的结构。另外也指定了在优化计算中决定分子能量最小的 R 和 A 的值。因为对两个氢原子的 OH 键长使用相同的变量，这个 Z-矩阵同时也对分子加上了（适当的）对称性限制。

右列的直角坐标输入和左列的 Z-矩阵输入是相等的。早期版本的 Gaussian 程序将会使用直角坐标进行优化计算；但是在 Gaussian 92 中，用这两种坐标系统进行的优化计算都使用 Z-矩阵输入。

形成对照的是，从 Gaussian 98 开始，这两个输入文件是完全相等的，并且在 Gaussian 03 中继续保持。二者都在冗余内坐标上使用 Berny 优化算法，并产生相同的最终结果。

**优化工作的输出。**Berny 优化程序的输出中，以字符串 **GradGradGrad...** 为界。在开始的初始化阶段，程序打印出一个需要优化的变量初始值表。对在冗余内坐标系统进行的优化计算，所有用到的坐标都会打印在表中（不只是分子说明部分出现的坐标和变量）：

|                                                                      |            |                         |                  |   |
|----------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------|------------------|---|
| GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad |            |                         |                  |   |
| Berny optimization.                                                  |            | 优化算法由标题格式和本行确定          |                  |   |
| Initialization pass.                                                 |            |                         |                  |   |
| -----                                                                |            |                         |                  |   |
| !                                                                    |            | Initial Parameters      | !                |   |
| !                                                                    |            | (Angstroms and Degrees) | !                |   |
| -----                                                                |            |                         |                  |   |
| ! Name                                                               | Definition | Value                   | Derivative Info. | ! |
| -----                                                                |            |                         |                  |   |
| ! R1                                                                 | R(2, 1)    | 1.                      | estimate D2E/DX2 | ! |
| ! R2                                                                 | R(3, 1)    | 1.                      | estimate D2E/DX2 | ! |
| ! A1                                                                 | A(2, 1, 3) | 104.5                   | estimate D2E/DX2 | ! |
| -----                                                                |            |                         |                  |   |

初始二阶导数的类型打印在标题 **Derivative Info** 以下。本例中的二阶导数是估算的。优化计算的每一步用这样的一行加以区分：

|                                                                      |  |  |  |  |
|----------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|
| GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad |  |  |  |  |
| Berny optimization.                                                  |  |  |  |  |
| Search for a local minimum.                                          |  |  |  |  |
| Step number 4 out of a maximum of 20                                 |  |  |  |  |

一旦优化计算完成后，程序显示最终结构：

|                            |            |                           |                  |   |
|----------------------------|------------|---------------------------|------------------|---|
| Optimization completed.    |            |                           |                  |   |
| -- Stationary point found. |            |                           |                  |   |
| -----                      |            |                           |                  |   |
|                            |            | ! Optimized Parameters    | !                |   |
|                            |            | ! (Angstroms and Degrees) | !                |   |
| -----                      |            |                           |                  |   |
| ! Name                     | Definition | Value                     | Derivative Info. | ! |
| -----                      |            |                           |                  |   |
| ! R1                       | R(2, 1)    | 0.9892                    | -DE/DX = 0.0002  | ! |
| ! R2                       | R(3, 1)    | 0.9892                    | -DE/DX = 0.0002  | ! |
| ! A1                       | A(2, 1, 3) | 100.004                   | -DE/DX = 0.0001  | ! |
| -----                      |            |                           |                  |   |

冗余内坐标的定义在表的第二列给出。括号中的数值指的是分子说明中的原子。例如变量 R1 定义为 R(2, 1)，表示原子 1 和原子 2 之间的键长。

当在最初的分子说明中使用了 Z-矩阵时，只要可能，输出将给出这种格式的优化结构形式。

优化的能量位于最后一步优化的输出，位于输出文件中这个表格之前。

关于几何优化输出更详细的资料，参见《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》一书的第 3 章。

**复合任务。**几何优化之后，通常在优化的结构上进行频率计算。要进行这个计算，可以在输入文件的计算执行路径部分把 **Opt** 关键字和 **Freq** 结合使用，这种组合自动产生两步计算任务。

通常在优化计算之后用更高级别的理论进行单点计算。下面的计算执行路径部分自动进行 HF/6-31G(d, p) 优化，之后是 MP4/6-31G(d, p) 单点计算：

```
# MP4/6-31G(d, p)//HF/6-31G(d, p) Test
```

注意这种情况不需要 **Opt** 关键字。但是可以包含 **Opt** 需要的选项。

**指定冗余内坐标。**下面的输入解释了在输入文件中定义冗余内坐标的方法：

```
# HF/6-31G(d) Opt=ModRedun Test

Opt job

0, 1
C1 0.000 0.000 0.000
C2 0.000 0.000 1.505
O3 1.047 0.000 -0.651
H4 -1.000 -0.006 -0.484
H5 -0.735 0.755 1.898
H6 -0.295 -1.024 1.866
O7 1.242 0.364 2.065
H8 1.938 -0.001 1.499

3 8
2 1 3
```

这是用 OH 代替甲基上一个氢的乙醛结构；第一个输入行用于 **ModRedundant**，创建羰基上氢原子和氧原子之间的氢键。注意这一行只添加这两个原子之间的键。如果需要的话，还需要添加相应的键角和二面角。

**显示所需坐标的值。**对 **ModRedundant** 的第二个输入行定义 C-C=O 键角，保证它的值出现在每个优化步骤的总结列表中。

**在冗余内坐标中使用通配符。**距离矩阵坐标系统可以用下面的方法指定：

```
* * B          定义每对原子间所有成键
* * * K        删除所有其它冗余内坐标
```

下面的输入定义部分距离矩阵坐标，用于连接最靠近的原子层：

```
* * B 1.1      定义在 1.1 Å 以内的所有原子成键
* * * K        删除所有其它冗余内坐标
```

下面的输入设置在冗余内坐标优化中从 N1 原子到 Nn 原子被冻结（这样的任务可能需要 **NoSymm** 关键字）。注意因为只定义了一个原子序号，包含 **B** 操作代码的行将对所有包含指定原子的坐标产生直角坐标：

```

N1 B          产生包含原子 N1 的直角坐标
...
Nn B          产生包含原子 Nn 的直角坐标
* F           冻结所有直角坐标

```

下面的输入通过从冗余内坐标中删除所有的二面角，定义特殊的“球”内坐标，用于描述像 C<sub>60</sub>[548]这样的分子：

```

* * * * R      删除所有二面角

```

下面的输入沿着 N2-N3 键把体系转动 10 度：

```

* N2 N3 * +=10.0    把对 N2-N3 键的二面角值增加 10.0

```

其它的例子在下面关于平缓势能曲面扫描的部分可以找到。

**进行部分优化。**下面的任务解释了冗余内坐标优化中的冻结变量方法：

```

# HF/6-31G* Opt=ModRedundant Test
Partial optimization
1 1
C
H 1 R1
H 1 R1 2 A1
O 1 R2 2 A2 3 120.0
H 4 R3 3 A3 2 180.0
A1=120.0
...
R3=1.1

4 5          1.3 F
5 4 3 2      F

```

结构用传统的 Z-矩阵定义，其中变量在单独的部分定义。输入部分最后给出了用于选项 **ModRedundant** 的值。这个输入固定 O-H 键和到最后一个氢原子的二面角，注意以这种方法定义的任何值都不能和在前面 Z-矩阵列出的值相同(这里也就是 O-H 键长)；通过调整结构来保证这个限制。限制的值是可选的。例如在这个例子中，第二个修改的冗余内坐标值默认为 Z-矩阵的值(180.0)。

**修改优化的结构(为什么不用 Z-矩阵呢?)**。使用直角坐标的优化结构作为起始点。它可以用以下的计算执行路径产生：

```

# Guess=Only Geom=Check

```

(这也可以从存档文件得到。)一旦得到了直角坐标的分子结构，就可以按照各种方法使用它：

- **从中添加或删除原子。**添加的原子可以用直角坐标或内坐标定义。
- **用取代原子或取代基修改。**例如可以通过编辑结构把氢原子改成甲基：把指定的氢原子替换为碳原子，接着添加与这个碳原子成键的三个附加的氢原子。后者可以用内坐标给出：

|                |                         |
|----------------|-------------------------|
| H6 1.2 2.3 1.1 | H6 1.2 2.3 1.1          |
| H7 1.2 0.0 -.9 | C7 1.2 0.0 -.9          |
| H8 0.0 -.9 0.0 | H8 0.0 -.9 0.0          |
|                | H9 C7 R H5 A C2 180.0   |
|                | H10 C7 R H6 A C2 180.0  |
|                | H11 C7 R H8 A C2 -180.0 |
|                | R=1.0                   |

|  |                    |
|--|--------------------|
|  | A=120.0<br>7 2 1.5 |
|--|--------------------|

右边新的结构也使用了附加的冗余内坐标（在最后任务中指定 **Opt=ModRedundant**），以用于替换（和原子 2 成键的）氢的新碳原子改变键长。

如果想改变一个或多个变量的值或激活/冻结一个或多个变量的状态，可以使用 **Geom=ModRedundant** 而不是现在这个方法。

**重新开始优化。**失败的优化可以从 checkpoint 文件重新开始，只需通过简单重复原始任务的计算执行路径部分，并对 **Opt** 关键字添加 **Restart** 选项。例如，这个计算执行路径重新开始二阶鞍点的 Berny 优化：

```
# RHF/6-31G(d) Opt=(Saddle=2,Restart,MaxCyc=50) Test
```

**从 Checkpoint 文件读入结构。**冗余内坐标结构可以从 checkpoint 文件重新得到，通常使用 **Geom=Checkpoint**。读入的结构也可以通过定义 **Geom=ModRedundant** 改变；修改结构与 **Opt=ModRedundant** 的输入具有相同的格式：

```
[Type] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]Value] [Action [Params]] [[Min] Max]]
```

**用 STQN 方法定位过渡态结构。****QST2** 开始搜索一个连接特定反应物和生成物的过渡态结构。该选项输入的一般结构为：

|                          |                                   |
|--------------------------|-----------------------------------|
| #HF/6-31G(d, p) Opt=QST2 | #HF/6-31G(d) (Opt=QST2, ModRedun) |
| 第一个标题部分                  | 第一个标题部分                           |
| 反应物的分子说明                 | 反应物的分子说明                          |
| 第二个标题部分                  | 反应物的 ModRedundant 输入              |
| 产物的分子说明                  | 第二个标题部分                           |
|                          | 产物的分子说明                           |
|                          | 产物的 ModRedundant 输入               |

注意每一个分子说明之前是其标题部分（以及一个空行）。如果指定了 **ModRedundant** 选项，那么每个分子说明之后可以是任何对冗余内坐标所作的修改。

Gaussian 将自动对反应物和产物的中间过渡结构产生初始结构，并对一阶鞍点执行优化。

**QST3** 选项允许对过渡态指定更好的初始结构。它像 **QST2** 一样需要对反应物和产物分别指定两个标题和分子说明部分，另外对初始过渡态结构指定第三个标题和分子说明部分（以及分隔用的空行），如果指定了 **ModRedundant** 选项的话，还有三个相应的对冗余内坐标的修改。程序接着将定位连接反应物和产物的过渡结构，直到最接近的指定初始结构。

由 **QST2** 或 **QST3** 得到的优化结构在输出中出现的格式类似于其它类型的几何优化输出：

|        |            |                           |          |         |                  |   |
|--------|------------|---------------------------|----------|---------|------------------|---|
| -----  |            |                           |          |         |                  |   |
|        |            | ! Optimized Parameters    | !        |         |                  |   |
|        |            | ! (Angstroms and Degrees) | !        |         |                  |   |
| -----  |            |                           |          |         |                  |   |
| ! Name | Definition | Value                     | Reactant | Product | Derivative Info. | ! |
| -----  |            |                           |          |         |                  |   |
| ! R1   | R(2, 1)    | 1.0836                    | 1.083    | 1.084   | -DE/DX = 0.      | ! |
| ! R2   | R(3, 1)    | 1.4233                    | 1.4047   | 1.4426  | -DE/DX = -0.     | ! |

|       |         |         |         |         |          |     |   |
|-------|---------|---------|---------|---------|----------|-----|---|
| ! R3  | R(4, 1) | 1. 4154 | 1. 4347 | 1. 3952 | -DE/DX = | -0. | ! |
| ! R4  | R(5, 3) | 1. 3989 | 1. 3989 | 1. 3984 | -DE/DX = | 0.  | ! |
| ! R5  | R(6, 3) | 1. 1009 | 1. 0985 | 1. 0995 | -DE/DX = | 0.  | ! |
| ! ... |         |         |         |         |          |     | ! |

除了列出的优化值以外，表中还包含了反应物和产物的值。

**进行平缓势能曲面扫描。****Opt=Z-matrix** 和 **Opt=ModRedundant** 关键字也可以用于进行平缓势能曲面(PES)的扫描。类似于早期版本 Gaussian 提供的扫描工具，平缓 PES 扫描步骤使用 PES 上选择内坐标包含的矩形网格。它不同于 **Scan** 关键字操作之处是，在每一个点都进行限定结构的优化。

平缓 PES 扫描只能用于 Berny 算法。如果有扫描变量在计算中破坏了对称性，那么必须在任务的计算执行路径部分包含 **NoSymm**，否则会失败。

用 **Opt=ModRedundant** 选项指定的冗余内坐标可以用 **S** 字母代码扫描：

*N1 N2 [N3 [N4]] [[+=]value] S 步数 步长*

例如，这个输入在原子 2 和 3 之间添加一个键，设定初始值为 1.0 Å，并指定三次扫描，每步 0.05 Å：

2 3 1.0 S 3 0.05

**ModRedundant** 输入中的通配符对于设定平缓 PES 扫描可能非常有用。例如，下面的输入用于包含 N1-N2-N3-N4 二面角的势能曲面扫描。注意该键周围所有其它二面角都被删除：

|                      |                               |
|----------------------|-------------------------------|
| * N2 N3 * R          | <i>删除所有包含 N2-N3 键的二面角</i>     |
| N1 N2 N3 N4 S 20 2.0 | <i>20 步平缓 PES 扫描，步长增量为 2°</i> |

#### 内坐标(Z-矩阵)优化的例子

**完全优化对部分优化。**当用内坐标(Z-矩阵)进行优化时，Berny 优化算法使完全优化和部分优化有所不同。完全优化对所有的变量优化，以获得最低的能量结构，而部分优化只优化指定的一组变量。注意 **Fopt** 关键字用于对要优化的变量在开始优化前先进行线性独立测试。

这些数值保持固定的变量在一个单独的输入部分指定，变量部分通常由一个空行或第一列是空格后面是字符串常量的行分开：例如，下面的输入文件只优化键长 R，而不优化键角 A，键角在整个优化计算中固定为 105.4 度：

```
# HF/6-31G(d) Opt Test

Partial optimization for water

0 1
0
H1 0 R
H2 0 R H1 A
  Variables:
R 1.0
  Constants:
A 105.4
```

**内坐标优化中对称性的破坏。**下面两个是水的结构说明。左边的使用  $C_{2v}$  对称性；因为两个键长都使用同一个变量，它们的值总保持相同：

|                                                    |                                                              |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0<br>H 1 R1<br>H 1 R1 2 A<br><br>R1=0.9<br>A=105.4 | 0<br>H 1 R1<br>H 2 R2 2 A<br><br>R1=0.9<br>R2=1.1<br>A=105.4 |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|

相反, 因为右边的两个键长定义了不同初始值的变量, Z-矩阵不受对称性限制。注意从  $C_{2v}$  结构开始的冗余内坐标的优化在计算的自始至终都保持其对称性。

**平缓 PES 扫描。**对于 **Opt=Z-matrix**, 平缓 PES 扫描只需要简单地标记 Z-矩阵变量, 其值用 **S** 字母代码, 步数和步幅增量进行改变。例如, 下面的输入文件对给定分子进行平缓 PES 扫描:

```
# HF/6-31G(d) Opt=Z-matrix Test

Relaxed PES scan

0 1
0
H 1 R1
C 1 R2 2 A2
...
    Variables:
R1 0.9 S 5 0.05
R2 1.1
A2 115.4 S 2 1.0
...
```

这会使变量 **R1** 增加五次, 每次增加 0.05 Å, 变量 **A2** 增加两次, 每次增加 1 度, 结果总共是 18 个几何优化(每个变量的初始值也构成扫描的点)。

## Output

### 说明

**Output** 关键字要求 Fortran 非格式化输出文件。它的选项控制创建文件的内容。

### 选项

- WFN** 写 PROAIMS 波函文件(.wfn)。创建文件的名称从输入串中读取。**PSI** 是 **WFN** 的同义字。
- Pickett** 把g张量和其它超精细光谱的张量[272-275, 277, 279]写到一个输出文件, 格式为Pickett的程序[280]输入格式(参见: spec. jpl.nasa.gov)。以下张量可以用Gaussian 03[207, 212-214, 276, 278]计算:
- 核电四极常数: 所有的工作
  - 转动常数: Freq=(VibRot[, Anharmonic])
  - 四阶离心畸变项: Freq=(Anharmonic)
  - 电子自旋转动项: NMR
  - 核自旋转动项: NMR
  - 偶极超细项: 所有的工作

**ReadAtoms** Fermi 接触项：所有的工作  
读入一组原子，包含在 Pickett 程序所需的输入中（注意，这个程序只接受八个原子核的张量）。原子编号以自由格式给定，并用一个空白行结束。默认为用程序自动选择八个“感兴趣的”原子。

相关关键字

**Punch**

## OVGF

说明

这些方法关键字进行关于电子亲和力和电离势的外部价电子 Green 函数（传播子）计算 [243-249, 549]。

**OVGF** 计算默认存储  $\langle ia || bc \rangle$  积分，但是可以用 **Tran=Full** 通过增加磁盘的使用来节省 CPU 时间，或者用 **Tran=IJAB** 通过增加 CPU 时间来节省磁盘。对于后一种情形，不计算电子亲和力和。

默认只计算 20 eV 以下的电离势。

可以用 **ReadOrbitals** 选项指定起始轨道和终止轨道来改进输入文件。默认使用全部轨道。

选项

**FC** 用于把内壳层排除在电子相关能计算之外的冻结核选项可以用于这个关键字。细节参见**冻结核选项**的说明。

**ReadOrbitals** 指定起始轨道和终止轨道来改进输入轨道，这一部分需要一个空白行作为结束。对于自旋非限制的计算，需要在单独的区域分别指定 alpha 和 beta 轨道（位于同一行内）。

应用

仅能用于单点能计算。

例子

对于 **OVGF** 计算，每个轨道的结果显示如下：

|                                           |                 |                       |
|-------------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Summary of results for alpha spin-orbital | 6               | P3:                   |
| Koopmans theorem:                         | -0.72022D+00 au | -19.598 eV            |
| Converged second order pole:              | -0.61437D+00 au | -16.718 eV 0.840 (PS) |
| Converged 3rd order P3 pole:              | -0.63722D+00 au | -17.340 eV 0.854 (PS) |

第二个输入行给出对指定轨道估算的电离势/电子亲和力（根据轨道是否占据而定）的估计值。电极强度用于衡量激发的难易程度，最大值是 1.0。注意轨道在输出文件中按照对称性顺序列出（而不是按照数值大小顺序）。

## PBC

### 说明

这个关键字指定周期边界条件任务的选项。注意，通过在输入结构中包含平移矢量即可启动 PBC，这个关键字仅用于控制 PBC 计算的执行。如果不需要使用以下选项，在执行 PBC 计算时就不要使用这个关键字。

### 选项

**GammaOnly** 只做  $\Gamma$  点( $k=0$ )的积分，而非全部的  $k$ -积分。  
**NKPoint=N** 做  $N$ 个  $k$ -点近似积分。  
**CellRange=N** 在每个方向上延伸  $N$  Bohr 长度，用于设定映像晶胞。  
**NCellMin=N** 至少包含  $N$ 个晶胞。  
**NCellMax=N** 在计算的任何部分最多包含  $N$ 个晶胞。  
**NCellDFT=N** 在DFT的XC积分中至少包含 $N$ 个晶胞。**NCellXC**是该选项的同义字。  
**NCellK=N** 在精确交换项计算中至少使用  $N$ 个晶胞。默认如果包含精确交换项，则使用的晶胞数是用于重叠积分有关的量和 XC 积分的计算中使用的晶胞数的两倍。  
**NCellE2=N** 在 MP2 计算中至少使用  $N$ 个晶胞。

## PM3 和 PM3MM

### 说明

这个方法关键字使用 PM3 哈密顿量[55, 56]进行半经验计算。Li 的参数已经升级，说明参见[402]。**PM3MM** 指定的 PM3 模型包含对 HCON 联接可选的分子力学修正。这两个关键字不需要指定基组关键字。

### 应用

能量，“解析”梯度，和数值频率。

### 例子

PM3 能量在输出文件中显示如下（其后是偶极矩的 x, y, z 分量）：

```
Energy=      -.080731473251 NIter=  10.  
Dipole moment=   .000000   .000000   -.739540
```

这是由 PM3 半经验模型定义的能量。注意由半经验方法计算的能量差值单位为 Hartree，可以直接和使用其它方法计算的能量差值进行比较。

## Polar

### 说明

这个方法关键字指示进行偶极电场极化率的计算（如果可能的话也计算超极化率）。这个关键字本身不包括分子结构改变或导数的计算，但是这个关键字在同一计算工作中可以组

合，通过在计算执行路径部分同时指定 **Freq** 和 **Polar**，可以进行作用力的数值微分计算。**Freq** 和 **Polar** 不能与没有解析梯度的方法合用(如 MP4(SDTQ), QCISD(T), CCSD(T), BD 等)。注意如果用解析方法计算能量的二阶导数时，默认进行 **Polar** 计算。

在通常情况下，极化率和超极化率是用静态频率计算的。但是可以在输入文件的计算路径内用关键CPHF=RdFreq并指定所用的频率，可以进行含频极化率和超极化率的计算 [220-222, 224, 225]。

用选项 **OptRot** [223, 267-271, 305, 554] 可用于预测旋光性 [261-266, 550-553]。

#### 选项

|                      |                                                                                                                                                 |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>OptRot</b>        | 进行旋光性的计算。                                                                                                                                       |
| <b>DCSHG</b>         | 对 dc-SHG(直流二次谐波生成)超极化率执行额外的含频 CPHF 计算。该选项还意味着 <b>CPHF=RdFreq</b> 。                                                                              |
| <b>Step=<i>N</i></b> | 指定电场中的步长为 0.0001 <i>N</i> 原子单位。                                                                                                                 |
| <b>Analytic</b>      | 计算解析的极化率和超极化率。可以用于 RHF, UHF 和 MP2, 对它们是默认的。在解析频率的计算中，总是计算极化率。                                                                                   |
| <b>Cubic</b>         | 对解析极化率做数值微分，计算超极化率。                                                                                                                             |
| <b>Numerical</b>     | 用偶极矩的数值导数方法计算极化率（偶极矩本身是能量的解析微分，而非 MP2 或 CI 能量计算中的期待值）。对只有一阶解析导数的方法，这是默认设置。                                                                      |
| <b>EnOnly</b>        | 进行能量的两阶数值微分以计算极化率。 <b>EnergyOnly</b> 是 <b>EnOnly</b> 的同义字。这个名称使用不当，因为解析能量一阶导数如果可以计算的话，也可以微分两次，以计算超极化率。                                          |
| <b>Restart</b>       | 从 checkpoint 文件重新开始数值极化率的计算。失败的 <b>Polar</b> 计算可以通过其 checkpoint 文件重新开始计算，只需简单重复原任务的计算执行路径部分，并在 <b>Polar</b> 关键字后加入 <b>Restart</b> 选项即可。不需要其它输入。 |
| <b>Dipole</b>        | 计算偶极极化率（这是默认选项）。                                                                                                                                |

#### 应用

对 HF，所有的 DFT 方法和 MP2 将自动计算极化率和超极化率。对 CIS，MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD，QCISD 和 CASSCF 方法，**Polar** 将只计算极化率，**Polar=EnOnly** 将计算极化率和超极化率。对所有其它方法 **Polar** 将只计算极化率（因为对于没有解析导数的方法，**EnOnly** 为默认选项）。注意，半经验方法不能使用 **Polar**。

#### 相关关键字

**Freq**, **CPHF=RdFreq**

#### 例子

含频性质。以下任务将用  $\omega=0.1$  Hartree 计算含频极化率和超极化率：

```
# Polar CPHF=RdFreq B3LYP/6-31G(d)
Frequency-dependent calculation: w=0.1
分子说明部分
0.1
```

对指定频率执行一个含频 **Polar** 计算，计算结果打印在静态极化率计算的结果之后。例如，这是一个含频 ( $\omega=0.1$  Hartree) 任务的极化率值：

```
SCF Polarizability for W= 0.000000:
```

|                                                         | 1            | 2            | 3            |
|---------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1                                                       | 0.482729D+01 |              |              |
| 2                                                       | 0.000000D+00 | 0.112001D+02 |              |
| 3                                                       | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.165696D+02 |
| Isotropic polarizability for W= 0.000000 10.87 Bohr**3. |              |              |              |
| SCF Polarizability for W= 0.100000:                     |              |              |              |
|                                                         | 1            | 2            | 3            |
| 1                                                       | 0.491893D+01 |              |              |
| 2                                                       | 0.000000D+00 | 0.115663D+02 |              |
| 3                                                       | 0.000000D+00 | 0.000000D+00 | 0.171826D+02 |
| Isotropic polarizability for W= 0.100000 11.22 Bohr**3. |              |              |              |

静态极化率计算只有第一部分的输出。之后是超极化率和其它特性的类似输出。

**旋光性。**以下是旋光性任务 (**OptRot**选项) 输出的主要部分。在这个例子中，在计算路径部分使用 **CPHF=RdFreq**，并指定频率为 500 nm 进行含频计算：

|                                                                     |                |                        |            |
|---------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|------------|
| w=                                                                  | 0.000000 a.u., | Optical Rotation Beta= | 1.2384 au. |
| Molar Mass = 74.4103 grams/mole, [Alpha]D = 643.30 deg.             |                |                        |            |
| G' tensor for W= 0.091127:                                          |                |                        |            |
| -27.88112715                                                        | 8.27183975     | 58.48555729            |            |
| -7.74920313                                                         | 9.64293589     | 28.50024234            |            |
| -14.62301919                                                        | 4.52918305     | 10.26760578            |            |
| w=                                                                  | 0.091127 a.u., | Optical Rotation Beta= | 2.6569 au. |
| Molar Mass = 74.4103 grams/mole, [Alpha] ( 5000.0 A) = 1917.10 deg. |                |                        |            |

先列出静态结果( $\omega=0.0$ )，接着是在指定频率的结果。计算的旋光率数值已在输出中加粗。

## Population

### 说明

这个特性关键字控制分子轨道，几种布居分析以及原子电荷分布的打印。默认只打印总原子电荷和轨道能量，除了对 **Guess=Only** 任务以外，它默认是 **Pop=Full**（见下）。对单点计算只做一次布居分析，对几何优化在最初和最终的分子结构上各做一次布居分析。

用来做布居分析计算的密度由关键字 **Density** 控制。注意在一个工作步骤中只能使用一种密度和电荷拟合方法。如果需要多种方法的组合，为避免重复昂贵的计算，可以在输入中指定关键字 **Guess=Only Density=Check** 以添加额外的计算步骤。

布居分析结果以标准分子方位给出。

**Pop** 关键字的输出控制包括：

- 分子轨道和轨道能量
- 原子电荷分布
- 多极矩（从偶极到十六极）

Gaussian 默认打印分子轨道，并通过把半经验计算的 MO 因子作为正交原子轨道 (OAO) 的因子执行布居分析。这样考虑虽然有一些重要的理论原因，但是有些其它的半经验程序认为这些因子来源于原始的原子轨道。使用 **Iop(4/24=3)** 可以把半经验方法计算的轨道与其它程序的结果进行比较。

### 控制输出文件内容的选项

**None** 不打印分子轨道，也不做布居分析。

|                |                                                                                                           |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Minimal</b> | 打印原子总电荷和轨道能量。除了使用关键字 <b>Guess=Only</b> 的任务以外，这是默认选项。                                                      |
| <b>Regular</b> | 打印五个能量最高的占据轨道，五个能量最低的虚轨道，以及密度矩阵和完全的（一个轨道接一个轨道，一个原子接一个原子）Mulliken 布居分析。因为输出文件和分子大小的平方成正比，因此对较大的分子，输出文件相当大。 |
| <b>Full</b>    | 除了它打印所有虚轨道以外，和 <b>Regular</b> 布居分析相同。                                                                     |

#### 键分析选项

|                |                                                                          |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>Bonding</b> | 除了进行标准分析之外，还进行键布居分析。这是 Mulliken 布居分析，计算中只保留含不同原子中心基函数的密度项。其它选项用于控制打印的多少。 |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|

#### 自然轨道相关选项

|                        |                                                                                                                               |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>NaturalOrbitals</b> | 对总密度进行自然轨道分析。 <b>NaturalOrbitals</b> 的同义字是 <b>NO</b> 。                                                                        |
| <b>NOAB</b>            | 分别进行 $\alpha$ 和 $\beta$ 密度的自然轨道分析。 <b>NOAB</b> 的同义字是 <b>NaturalSpinOrbitals</b> 。                                             |
| <b>AlphaNatural</b>    | 分别进行 $\alpha$ 和 $\beta$ 密度的自然轨道分析，但只把自旋为 $\alpha$ 的密度储存在.wfn文件中（见 <b>Output=WFN</b> ）。 <b>AlphaNatural</b> 的同义字为 <b>NOA</b> 。 |
| <b>BetaNatural</b>     | 分别进行 $\alpha$ 和 $\beta$ 密度的自然轨道分析，但只把自旋为 $\beta$ 的密度储存在.wfn文件中（见 <b>Output=WFN</b> ）。 <b>BetaNatural</b> 的同义字为 <b>NOB</b> 。   |
| <b>SpinNatural</b>     | 对自旋密度（以自旋 $\alpha$ 为正）产生自然轨道。                                                                                                 |

自然轨道默认不包含在 checkpoint 文件中。使用这种形式的两步任务可以把自然轨道放入 checkpoint 文件中：

```
--Link1--
%Chk=name
# Guess=(Read, Save, Only, NaturalOrbitals) Geom=AllCheck
```

对结果的 checkpoint 文件运行 **formchk** 工具，可以产生用于可视化程序的轨道。

#### 产生静电势导出电荷的选项

|                    |                                                                                                          |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MK</b>          | 对拟合到所选点上的静电势产生电荷，选点根据 Merz-Singh-Kollman 方案[216, 217]。 <b>MK</b> 的同义字是 <b>ESP</b> 和 <b>MerzKollman</b> 。 |
| <b>CHelp</b>       | 对拟合到所选点上的静电势产生电荷，选点根据 CHelp 方案[218]。                                                                     |
| <b>CHelpG</b>      | 对拟合到所选点上的静电势产生电荷，选点根据 CHelpG 方案[219]。                                                                    |
| <b>Dipole</b>      | 当拟合电荷到电势时，使之重新产生偶极矩。 <b>Dipole</b> 的同义字是 <b>ESPDipole</b> 。                                              |
| <b>AtomDipole</b>  | 当拟合电荷到电势时，同时也在每一个原子中心拟合一个点偶极矩。                                                                           |
| <b>ReadRadii</b>   | 对每一元素读入不同的半径值（单位 Angstrom）用于拟合势。数据格式是每行一个元素符号及其半径值，最后用一空行终止。                                             |
| <b>ReadAtRadii</b> | 对每一原子读入不同的半径值（单位 Angstrom）用于拟合势。数据格式是每行一个原子编号及其半径值，最后用一空行终止。                                             |

#### NBO 有关选项

|                |                                    |
|----------------|------------------------------------|
| <b>NBO</b>     | 使用 NBO 版本 3，进行完全的自然键轨道分析[12-19]。   |
| <b>NPA</b>     | 只执行 NBO 的自然布居分析阶段。                 |
| <b>NBORead</b> | 进行完全的 NBO 分析，使用从输入读入的数据控制分析计算。使用这个 |

|                  |                                                                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  | 关键字用于指定 NBO 版本 4 和 5。输入的细节参阅 NBO 文档。                                                                           |
| <b>NBODel</b>    | 进行删除某些相互作用预测其影响的 NBO 分析。只适用于 SCF 方法。这意味着需要读入 NBO 输入；细节请参考 NBO 的文档。注意 NBO 的输入从第二列开始，因此，UNIX shell 不能解释最前面的\$符号。 |
| <b>SaveNBOs</b>  | 把自然键轨道保存在 checkpoint 文件中(以后用于可视化程序显示)。                                                                         |
| <b>SaveNLMOs</b> | 把自然局域化分子轨道保存在 checkpoint 文件中(以后用于可视化程序显示)。                                                                     |
| <b>SaveMixed</b> | 把占据轨道的 NBO 和非占据轨道的 NLMO 保存在 checkpoint 文件中(以后用于可视化程序显示)。                                                       |

#### 相关关键字

**Density, Output=WFT**

#### 例子

以下是用NBO 5进行键级分析的输入文件：

```
# B3LYP/6-31G(d,p) Pop=NBORead

Example of NBO bond orders

  0  1
C    0.000000    0.665676    0.000000
H    0.919278    1.237739    0.000000
H   -0.919239    1.237787    0.000000
C    0.000000   -0.665676    0.000000
H   -0.919278   -1.237739    0.000000
H    0.919239   -1.237787    0.000000

$nbo bndidx $end
```

## Pressure

#### 说明

指定用于热化学分析的压强（单位：大气压）。这个值应作为选项定义：

```
# ... Pressure=1.5
```

默认是1大气压。

## Prop

#### 说明

这个特性关键字指示 Gaussian 计算静电特性[276, 278, 377, 555]。默认计算在每个原子核处的势，电场和电场梯度。用于静电分析的密度由关键字 **Density** 控制。

#### 特性选择选项

|                  |                                                      |
|------------------|------------------------------------------------------|
| <b>EFG</b>       | 指示计算电势，场和场梯度。这是默认的选项。                                |
| <b>Potential</b> | 指示只计算电势，而不计算场和场梯度。 <b>NoPotential</b> 禁止计算电势和更高级的特性。 |
| <b>Field</b>     | 指示只计算电势和场，而不计算场梯度。                                   |
| <b>EPR</b>       | 指示计算各向异性超精细耦合常数（也就是自旋-偶极项）[276, 278, 377]。           |

#### 输入来源有关的选项

如果同时指定 **Read** 和 **Opt**，那么输入部分的顺序先是固定点(**Read**)，然后是优化的点(**Opt**)。

|                  |                                                                                                                                                        |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Read</b>      | 这个选项命令程序从输入信息中读入一系列额外的原子中心，并计算这些原子的特性。每一原子的直角坐标是自由格式，单位是 Angstrom，一个原子占一行，标准方向。                                                                        |
| <b>Opt</b>       | 和 <b>Prop=Read</b> 一样读入一系列额外的原子中心，但接下来寻找离每一指定点最近的静电势最小值。                                                                                               |
| <b>FitCharge</b> | 对在范德瓦尔斯曲面上的静电势拟合原子电荷。                                                                                                                                  |
| <b>Dipole</b>    | 指定对偶极矩拟合原子电荷。                                                                                                                                          |
| <b>Grid</b>      | 指定在一个或多个网格点上计算静电势（这个选项通常用 <b>cubegen</b> 代替）。这个选项指定将静电势映射到二维网格点上。这些网格点既可以是均匀的矩形网格，也可以是从辅助文件读取的任意点集合（都在下面说明），或者用 <b>Cube=Potential</b> 指定格式的输入（参见附录 D）。 |

对于均匀的矩形网格，需要以下三行附加的输入：

*KTape, X0, Y0, Z0*      读入网格数据的 Fortran 单元编号，以及网格左下角的坐标。

*N1, X1, Y1, Z1*          网格的行数以及垂直步长。

*N2, X2, Y2, Z2*          网格的列数以及水平步长。

如果点从辅助文件读入，则全部所需的输入信息仅仅有一行：

*N, NEFG, LTape, KTape*

以 Angstrom 为单位的 *N* 个点的坐标从 *LTape* 单元读入，格式为 3F20.12。*LTape* 默认值为 52。将会计算势(*NEFG*=3)，势和场(*NEFG*=2)或者势，场，和场梯度(*NEFG*=1)，并写到单元 *KTape* 中。例如以下的例子指定从 Fortran 单元 10 读入 19,696 个用于静电势计算（代码 3）的点，计算输出将写到 Fortran 单元 11 中：

19696,3,10,11

#### 应用

HF，所有的 DFT 方法，CIS，MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD 和 QCISD。

#### 相关关键字

**Density, Cube**

# Pseudo

## 说明

这一关键字要求用模型势代替核电子。选项 **Cards** 是最常使用的方式。Gaussian 提供了一种新的有效核势(ECP)输入格式(与在 **ExtraBasis** 使用的格式相似), 说明见下。当读入赝势时, 不要使用与内置赝势相同的名称: **CEP**, **CHF**, **LANL1**, **LANL2**, **LP-31**, **SDD** 和 **SHC**。

如果使用 **ONIOM, Pseudo** 关键字用于 ONIOM 的所有层。如果要仅对一层 ONIOM 读入 ECP, 则用 **GenECP** 关键字替换。

## 选项

|              |                                                         |
|--------------|---------------------------------------------------------|
| <b>Read</b>  | 由输入资料读入赝势数据。格式说明见下一部分。 <b>Cards</b> 是 <b>Read</b> 的同义字。 |
| <b>Old</b>   | 使用旧的格式 (Gaussian 92 和更早期版本使用) 读入赝势数据。                   |
| <b>CHF</b>   | 使用无核的 Hartree-Fock 势。该选项通常和 LP-31G 基组同时使用。              |
| <b>SHC</b>   | 使用 SHC 势。                                               |
| <b>LANL1</b> | 使用 LANL1 势。                                             |
| <b>LANL2</b> | 使用 LANL2 势。                                             |

## 完整的 ECP 输入格式

有效核势算符是多项式径向函数, 高斯径向函数和角动量投影算符乘积的和。ECP 输入指定在每一个原子中心使用哪种势, 接着是对 ECP 的每一角动量中每个势的每一项定义三项:

(因子, R 的幂次, 指数)

因为只有最初几个角动量分量有不同的项, 因此势可以表示为: (1) 一般形式, 通常是 d 或 f, 以及更高阶函数的投影, 和 (2) 对每一特殊的角动量函数加入额外的项。因此对于包含特殊的 s 和 p 投影项的 LP-31G 势函数, 输入的数据包括一般项 (d 及高阶函数), s-d 项 (也就是添加到一般项上构成 s 分量) 和 p-d 项。

所有 ECP 输入采用自由格式。每一部分的第一行包括原子中心编号 (由分子说明部分定义), 和 / 或原子符号, 用来指定使用的原子和/或原子类型 (仅用于一般基组输入——见 **Gen** 关键字说明)。列表以数值 0 作为结束。

接着是这些原子中心的赝势:

*Name, Max, ICore*      势函数名称, 势函数的最大角动量 (也就是特别的 s 和 p 投影为 2, s, p 和 d 投影为 3), 以及由势代替的核电子数目。如果 *Name* 和先前定义的势函数相同, 则使用先前定义的势函数, 除了段落的终止行 (见下) 之外不需其它输入。

对于当前势的每一个分量 ( $I=1$  到 *Max*), 读入一组数据, 包含以下信息:

*Title*                    段落的说明, 不要用在其它地方。

*NTerm*                   段落中项的数量。

*NPower, Expon, Coef*    在 *Nterm* 个项中, 每一项的 R 的幂次, 指数, 和系数。NPower 包括  $R^2$  Jacobian 因子。

下面给出一个包括非标准 ECP 及其相应基组文件的例子。

## 简单的 ECP 输入格式

Gaussian 对 ECP 的输入增加了灵活性, 可以使用前面定义的基组名称。ECP 定义可由一行含有已定义基组的标准关键字代替。在这种情况下, 对应指定原子类型的定义基组内的 ECP 将用于该原子 (参见例子)。

## STUTTGART/DRESDEN 型 ECP 输入的关键字

在 **Pseudo** 输入中, ECP 的关键字形式为 **ECP $n$ XY**, 其中  $n$  是用赝势代替的核电子数,  $X$  表示用于产生赝势的参考体系 (**S** 表示单个价电子的离子, **M** 表示中性原子)。

$Y$  指定参考数据的理论级别: **HF** 用于 Hartree-Fock, **WB** 用于 Wood-Boring 准相对论, **DF** 用于 Dirac-Fock 相对论。对于有一个或两个价电子的原子来说, **SDF** 是很好的选择; 否则, 推荐使用 **MWB** 或 **MDF** (虽然对于小原子或对于相对论影响的考虑, 相应的 **SHF** 和 **MHF** 赝势可能会很有用)。

## 应用

能量只适用于到  $f$  函数, 梯度适用于到  $d$  函数。

## 相关关键字

**ChkBasis, ExtraBasis, Gen, GenECP**

## 例子

**指定 ECP。** 这个输入文件对过氧化氢进行 RHF/LP-31G 计算, 并从输入文件中读入 ECP 基组:

```
# HF/Gen Pseudo=Read Test

Hydrogen peroxide

0, 1
0
H, 1, R2
O, 1, R3, 2, A3
H, 3, R2, 1, A3, 2, 180., 0

R2=0.96
R3=1.48
A3=109.47

普通基组输入
****

0 0          所有氧原子的 ECP。
OLP 2 2      ECP 名称为 OLP, 使用 d 和高阶函数, 代替两个电子。
D component 普通项的说明。
3           接下来的项数。
1 80.0000000 -1.60000000
1 30.0000000 -0.40000000
2 1.0953760 -0.06623814
S-D projection 投影项的修正 (最低角动量)。
3
0 0.9212952 0.39552179
0 28.6481971 2.51654843
2 9.3033500 17.04478500
P-D          投影项的修正 (最高角动量)。
2
2 52.3427019 27.97790770
2 30.7220233 -16.49630500
          空行, 结束第一个氧原子的 ECP 定义。
```

分子说明部分结束后是基组数据。ECP 数据的第一行要求对原子 1 和 3 (都是氧原子) 读入一个势 (类型 7), 原子 2 和 4 (都是氢原子) 不使用赝势。

ECP 数据的第二行要求一个读入的势，开始第一个原子中心（本例中是氧原子 1）的输入。该原子中心的势名称为 OLP，它是普通项，应用于角动量 2(D) 和更高阶函数，这个势代替两个电子。接下来是普通项的标题，该项分量的数量，以及每一个分量，然后是投影项的修正，由低角动量开始。最后，是下一个势，本例中是原子中心 3，只有一行。它使用和前面（原子中心 1）相同名称的势，因此再次使用已读入的信息。注意，必须指定最大角动量和核电子数，虽然它们通常都与给定的势使用的相同。

**使用标准基组关键字定义 ECP。** 下面的输入文件描述使用简化的 ECP 输入格式：

```
# Becke3LYP/Gen Pseudo=Read Opt Test

HF/6-31G(*) Opt of Cr(CO)6

0 1
Cr 0.0 0.0 0.0
分子系统说明部分继续.....

C 0 0          指定所有的碳和氧原子使用 6-31G(d) 基组。
6-31G(d)
****
Cr 0          指定铬原子使用 LANL2DZ 基组。
LANL2DZ
****
Cr 0          铬原子的 ECP。
LANL2DZ      使用这种基组中的 ECP。
```

## Punch

### 说明

这一输出说明关键字允许用户在计算各阶段打印有用的信息，用时髦的话来说就是传递个别的输出文件。这个输出通常作为相应操作系统上的 Fortran 备用单元输出的形式进行处理（例如，在 UNIX 系统中，单元 7 发送给文件 fort.7）。输出的信息由下列选项指定。所有这些选项可以组合使用，除了 **MO** 和 **NaturalOrbitals** 只能选用其一之外。但是注意，合用选项的输出数据各自独立，不互相影响。例如 **Punch(MO, Gamess)** 把分子轨道和 Gamess 输入信息发送到文件；它并不把 MO 信息按照 Gamess 输入格式进行格式化。

### 选项

|                        |                                                                          |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>Archive</b>         | 指示打印重要计算结果的总结。这一输出的格式和 Browse Quantum Chemistry Database System 使用的格式相同。 |
| <b>Title</b>           | 打印任务的标题部分。                                                               |
| <b>Coord</b>           | 打印原子编号及其直角坐标，使用可由 Gaussian 98 读取的格式。                                     |
| <b>Derivatives</b>     | 打印能量，原子核直角坐标导数和二阶导数，格式是 6F12.8，可用于随后的 <b>Opt=FCCards</b> 计算。             |
| <b>MO</b>              | 打印轨道，使用适于 <b>Guess=Cards</b> 输入的格式。                                      |
| <b>NaturalOrbitals</b> | （对用关键字 <b>Density</b> 选择的密度）打印自然轨道。                                      |
| <b>HondoInput</b>      | 打印 Hondo 计算输入文件，可能对其它程序容易修改。                                             |
| <b>GAMESSInput</b>     | 打印 GAMESS 计算输入文件。                                                        |
| <b>All</b>             | 打印除了自然轨道之外的以上全部。                                                         |

相关关键字

**Output**

## QCISD

说明

这个方法关键字进行包括单、双取代的二次 CI [72] 计算。注意这个关键字只要求做 QCISD 计算，默认不包括三重激发修正（参见下面的 **T** 选项）[556, 557]。

选项

- T** 进行二次 CI 计算，包括单、双取代并加入三重激发贡献[72]。
- E4T** 指示进行包括单、双取代并加入三重激发能量贡献的二次 CI 计算，并计算三重激发修正的 MP4。必需和选项 **T** 合用。
- TQ** 指示进行包括单、双取代并加入三重、四重[64]激发能量贡献的二次 CI 计算。
- T1Diag** 进行 T. J. Lee 等人[423, 558]的 Q1 诊断计算。注意在使用 QCISD 替代耦合簇方法时，Q1 相当于 CCSD 的 T1 诊断计算。
- FC** 定义内壳层在相关能计算中执行冻结核的选项，对这些关键字都有效。细节说明参见本章的**冻结核选项**。
- Conver=*N*** 设定能量计算收敛到  $10^{-N}$ ，波函数计算收敛到  $10^{-(N+2)}$ 。单点计算默认  $N=7$ ，梯度计算默认  $N=8$ 。
- MaxCyc=*n*** 指定最大的循环次数。默认是 50。

应用

QCISD 的解析能量和梯度，QCISD(T)的数值梯度，所有方法都能计算数值频率。

相关关键字

**CCSD**

例子

QCISD 计算的能量输出显示在最后一步 QCISD 迭代计算之后：

DE (CORR)= -.54999890D-01          E (CORR)= -.7501966245dD+02

当指定了 **QCISD(T)**关键字，接在前面的输出之后的是包含非迭代三重激发贡献的能量：

QCISD(T)= -.75019725718D+02

## ReArchive

说明

这个计算类型关键字指示使用 checkpoint 文件内的信息产生存档资料。在这种情况下，不进行新的计算。

相关关键字

**Archive, Test**

## SAC-CI

### 说明

这个关键字指定进行Nakatsuji等人[121-135]的对称性匹配簇/组态相互作用 (SAC-CI) 方法。关于这个方法的详细信息，参见SAC-CI的文档，位于以下网址：

[www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab](http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab)

SAC-CI 任务必须指定用于稍后激发态计算的参考态。对于闭壳层体系，SAC-CI 使用默认的 RHF 波函。对于开壳层体系，除了 SAC-CI 关键字以外，还需要在计算路径部分用 **ROHF** 指定使用 ROHF 基态波函，或者用 **AddElectron** 或 **SubElectron** 选项指定使用闭壳层态做为基态。更多的信息参见以下的例子。

### 自旋态选项

**Singlet**=(*suboptions*)

指示计算自旋单态。括号内的子选项列表指定要计算的态以及其它计算参数。其它的自旋态选项有 **CationDoublet** (同义字是 **Doublet**)，**AnionDoublet**，**Triplet**，**Quartet**，**Quintet**，**Sextet** 和 **Septet**。可指定一个以上的自旋态。

### 自旋态子选项

**SpinState**=(**NState**=(*i1*, *i2*, ...))

对分子点群的各种不可约表示指定计算类型的态数。与分子对称性有关，最多可以指定八个值（例如， $D_{2h}$  是 8， $C_{2v}$  是 4，等等）。简写形式 **NState**=*N* 对每一个不可约表示指定一个 *N* 值。通过假定最接近的线性对称性来处理简并（例如，对  $T_d$  用  $D_2$ ）。

**SpinState**=(**Density**)

计算无松弛密度矩阵，并对自旋为 *SpinState* 的所有 SAC-CI 计算的态进行 Mulliken 布居分析。更多信息参见下面的例子。

**SpinState**=(**SpinDensity**)

对自旋为 *SpinState* 的所有 SAC-CI 计算的态计算自旋密度矩阵。这还意味着 **FullActive** 选项。

**SpinState**=(**NoTransitionDensity**)

默认情况下，如果 *SpinState* 是 **Singlet**，则计算 SAC 基态和 SAC-CI 单重激发态之间的跃迁密度和振荡强度；对于其它的自旋态，则计算最低的 SAC-CI 态和 SAC-CI 激发态之间的跃迁密度和振荡强度。选项 **NoTransitionDensity** 指定禁止对相应的自旋态进行这些计算。

### 其它的常用选项

**TargetState**=(**SpinState**=*s*, **Symmetry**=*m*, **Root**=*n*)

指定用于几何优化或梯度计算的目标态，或者和 **Density** 关键字合用。*s* 是指定多重度的关键字 (即，**Singlet**，**Doublet**，等等)，*m* 是其点群不可约表示的编号，*n* 是所计算自旋态中解的序号 (由以前的

|                                                                             |                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                             | 能量计算决定)。                                                                                                                                                  |
| AddElectron                                                                 | 在开壳层参考 SCF 组态上加入一个电子。这是以下体系的默认选项： <b>CationDoublet</b> , <b>Doublet</b> , <b>Quartet</b> 和 <b>Sextet</b> 。                                                |
| SubElectron                                                                 | 在开壳层参考 SCF 组态上去掉一个电子。这是以下体系的默认选项： <b>AnionDoublet</b> 。                                                                                                   |
| TransitionFrom=(SpinState= <i>s</i> , Symmetry= <i>m</i> , Root= <i>n</i> ) | 指定用于跃迁密度矩阵计算的初始态。 <i>s</i> 是指定多重度的关键字(即, <b>Singlet</b> , <b>Doublet</b> , 等等), <i>m</i> 是其点群不可约表示的编号, <i>n</i> 是所计算自旋态中解的序号(和上面的 <b>TargetState</b> 相同)。 |
| AllProperties                                                               | 计算直到十六极矩的多极矩, 直到四阶的所有力矩, 所有静电特性和反磁项(遮蔽和磁化系数)。这选项适用于用 <b>Density</b> 子选项指定的所有自旋态。                                                                          |
| NoProperty                                                                  | 不计算任何分子特性。                                                                                                                                                |
| SelectCISOnly                                                               | 在 CIS 初始猜测计算结束后就终止计算。可以用这个选项确定感兴趣的态的序号(例如, 可用于 <b>TargetState</b> )。其它方法参见下面的例子。                                                                          |
| SACOnly                                                                     | 只计算参考态, 不计算任何激发态。                                                                                                                                         |

## 适用于专业用户的附加选项

### 自旋态的附加子选项

*SpinState*=(**MaxR**=*N*) 指定最大激发级别为 *N*。

*SpinState*=(**NonVariational**)

对非对称矩阵解 SAC-CI 方程。**Variational** 通过将对称化矩阵作对角化进行计算, 这是默认的。注意, 这个选项只能用于计算的激发态部分(基态计算总是使用非变分的程序)。

*SpinState*=(**InCoreDiag**)

强制使用 in-core 算法。

*SpinState*=(**Iterative**=*item*)

强制使用迭代算法。*item* 指定初始猜测的类型: CIS 用 **SInitial**, CISD 用 **SDInitial**。

### 程序的选项

**FC**

冻结核选项, 可用来定义把内层轨道排除在这个关键字指定的相关能计算之外。一般来说, 活性空间的大小对 SAC-CI 计算结果的精度有很大的影响。因此推荐使用所有的轨道窗口进行计算。对于几何优化和梯度计算, 默认为 **Full**。

**LMO**=*type*

使用指定类型的局域化 MO 做为参考轨道。可用的类型有 **PM** (Pipek-Mezey) 和 **Boys**。

**MacroIteration**=*N*

在一个几何优化步骤内做 *N* 次宏迭代。*N* 的默认值是 0。

**InCoreSAC**

用 in-core 算法求解 SAC 方程。

**MaxItDiag**=*N*

设定对角化迭代计算的最大次数。

**MaxItSAC**=*N*

设定求解 SAC 方程的最大迭代次数。

**DConvDiag**=*M*

设定对角化计算的收敛标准为  $10^{-M}$ 。

**DConvSAC**=*M*

设定求解 SAC 方程的收敛标准为  $10^{-M}$ 。

## 精度级别选项

|                            |                                                                                                                                                            |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SD-R</b>                | 指定用单、双连接的激发算符进行计算。这是默认的。                                                                                                                                   |
| <b>General-R</b>           | 在计算中使用最高到六阶的连接激发算符。                                                                                                                                        |
| <b>LevelOne</b>            | 设定双激发算符的选择阈值为建议的最低级别。最准确的级别是 <b>LevelThree</b> ，是默认的。 <b>LevelTwo</b> 的精度介于两者之间。                                                                           |
| <b>WithoutDegeneracy</b>   | 默认进行微扰选择，用以保持简并。这个选项禁止这一测试，以降低计算需求。在正式应用时，不推荐使用这个选项。<br>Include all types of unlinked terms. Forces the use of the in-core algorithm.                      |
| <b>NoLinkedSelection</b>   | 禁止连接算符使用微扰选择阈值（也就是包含所有的算符）。                                                                                                                                |
| <b>NoUnlinkedSelection</b> | 禁止非连接算符使用微扰选择阈值（也就是包含所有的算符）。                                                                                                                               |
| <b>FullUnlinked</b>        | 包含所有类型的非连接项。强制使用 in-core 算法。<br>为了包含所有的项，上面的三个选项都要用到，目前会极大降低计算效率。                                                                                          |
| <b>WithoutR2S2</b>         | 忽略R2S2非连接积分。这个选项实现计算精度和计算资源需求之间的折衷。                                                                                                                        |
| <b>EgOp</b>                | 使用指数生成算法产生 General-R 方案中的四阶和更高阶的连接算符。对于单点能计算这是默认的。最高阶的激发级别可以用选项 <b>MaxR</b> 指定（最大值为 6）。微扰选择阈值由 <b>LevelOne</b> ， <b>LevelTwo</b> 和 <b>LevelThree</b> 选项设定。 |
| <b>FullRGeneration</b>     | 产生 General-R 方案中的所有高阶连接算符，直到 <b>MaxR</b> =4，然后进行上面的微扰选择。对于梯度计算和几何优化这是默认的。                                                                                  |

## 群求和操作选项

在多点计算类型中，例如势能曲面扫描，这个选项用来保证所有点之间的一致性。Scan 计算必须执行三次：在这一点用**BeforeGSUM**，之后在某些或后面全部各点用**CalcGSUM**，最后对所有的点用**AfterGSUM**。真正的结果由最后的计算提供。这个程序只适用于单重态，三重态，电离的和加入电子的态，不能和**General-R**选项合用。

|                   |                                                      |
|-------------------|------------------------------------------------------|
| <b>BeforeGSUM</b> | 初始化一系列的连接计算。这个选项用于第一点的计算。                            |
| <b>CalcGSUM</b>   | 在特定的点搜集数据，并确定阈值和算符的选择，以构成可用于每一点的一致集合。                |
| <b>AfterGSUM</b>  | 在每一点使用以前用 <b>CalcGSUM</b> 选项收集的 GSUM 数据进行 SAC-CI 计算。 |

## 内存使用选项

如果因计算资源不足导致计算失败，可用以下选项增加程序的默认内存。

|                  |                                             |
|------------------|---------------------------------------------|
| <b>MaxR2Op=N</b> | 设定在微扰选择之后，R2 算符的最大数量为 $N$ 。默认为 100,000。     |
| <b>MaxEgOp=N</b> | 设定在 General-R 方法之后，算符的最大数量为 $N$ 。默认为 5,000。 |

## 应用

解析能量，几何优化和数值频率。

几何优化默认使用全部轨道窗口。在几何优化计算中指定不同的冻结核选项会导致用数值梯度计算，计算效率较差。

## 相关关键字

**Density**

## 例子

如果要找出能量最低的两个单重激发态，应该使用这样的计算执行路径：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(NState=8))/6-31G(d) NoSymm ...
```

计算工作将会寻找8个单重态，忽略对称性。这两个能量最低的激发态将可能出现在计算出的电子态之中。

也可以使用以下的计算执行路径：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(NState=4))/6-31G(d) ...
```

这个计算将会找出每个不可约表示中能量最低四个单重激发态。

要对具有 $C_{2v}$ 对称性的分子指定每个不可约表示中单重激发态的数目，可以用这样的计算执行路径：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(2, 2, 1, 2))/6-31G(d) ...
```

**用便宜的初始计算找出激发态。**可用初步的，低精度的计算找出所要的激发态，以节省计算成本。例如，以下计算执行路径将对每种对称类型找出4个单重激发态：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(NState=4), LevelOne)/6-31G(d) ...
```

接下来可以对感兴趣的态进行正常的计算(**LevelThree**)。例如：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(1, 0, 1, 0))/6-31G(d) ...
```

**开壳层体系的计算。**要预测乙烯基，一种中性的二重态自由基，的激发态，可用以下计算执行路径：

```
# ROHF/6-31G(d) SAC-CI=(Full, Doublet=(NState=3), Quartet=(NState=3)) ...
```

这里指定在基态使用ROHF波函，对每一个不可约表示计算三个二重和三个四重激发态。对于亚甲基的三重基态，可以用类似的方法处理。

**几何优化。**要对指定的激发态进行几何优化，可以用**TargetState**选项：

```
# Opt SAC-CI=(Singlet=(Nstate=4),  
  TargetState=(SpinState=Singlet, Symmetry=1, Root=2))/6-31G(d) ...
```

**计算电子密度和分子特性。**要对所有预测的激发态计算非松弛密度和进行布居分析，可以用以下计算执行路径：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(..., Density), Triplet=(..., Density))/6-31G(d) ...
```

如果只计算三重态的非松弛密度和进行布居分析，可以在**Singlet**选项中忽略**Density**子选项。

如果只对特定的态计算松弛密度和进行布居分析，可以用以下计算执行路径：

```
# SAC-CI=(Full, Singlet=(NState=4), TargetState=(...)) Density=Current ...
```

注意，这个任务要求进行完整的梯度计算，因此要比前面的计算要昂贵许多。

**SAC-CI 的输出。**SAC-CI 计算对每一个要求的自旋态（在这个例子中是单重态）产生如下表格：

|       |
|-------|
| ----- |
|-------|

| Transition dipole moment of singlet state from SAC ground state |     |                        |                                  |         |         |               |
|-----------------------------------------------------------------|-----|------------------------|----------------------------------|---------|---------|---------------|
| Symmetry                                                        | Sol | Excitation energy (eV) | Transition dipole moment (au)    |         |         | Osc. strength |
|                                                                 |     |                        | X                                | Y       | Z       |               |
| A1                                                              | 0   | 0.0                    | Excitations are from this state. |         |         |               |
| A1                                                              | 1   | 8.7019                 | 0.0000                           | 0.0000  | 0.4645  | 0.0460        |
| A1                                                              | 2   | 18.9280                | 0.0000                           | 0.0000  | -0.4502 | 0.0940        |
| A1                                                              | 3   | 18.0422                | 0.0000                           | 0.0000  | -0.8904 | 0.3505        |
| A1                                                              | 4   | 18.5153                | 0.0000                           | 0.0000  | 0.0077  | 0.0000        |
| A2                                                              | 1   | 7.1159                 | 0.0000                           | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000        |
| A2                                                              | 2   | 18.2740                | 0.0000                           | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000        |
| B1                                                              | 1   | 1.0334                 | -0.2989                          | 0.0000  | 0.0000  | 0.0023        |
| B1                                                              | 2   | 18.7395                | -0.6670                          | 0.0000  | 0.0000  | 0.2042        |
| B1                                                              | 3   | 22.1915                | -0.1500                          | 0.0000  | 0.0000  | 0.0122        |
| B1                                                              | 4   | 15.8155                | 0.8252                           | 0.0000  | 0.0000  | 0.2639        |
| B2                                                              | 1   | 11.0581                | 0.0000                           | 0.7853  | 0.0000  | 0.1671        |
| B2                                                              | 2   | 15.6587                | 0.0000                           | 1.5055  | 0.0000  | 0.8696        |
| B2                                                              | 3   | 24.6714                | 0.0000                           | -0.7764 | 0.0000  | 0.3644        |
| B2                                                              | 4   | 23.5135                | 0.0000                           | -0.1099 | 0.0000  | 0.0070        |

注意：输出中的各激发态按照对称类型分组，而不是按照能量增加的顺序。

## Scale

### 说明

指定用于热化学分析的频率换算因子。值以选项方式指定：

```
# ... Scale=0.95
```

除了所用计算方法本身已指定了默认值的情况以外，默认值为 1.0。

## Scan

### 说明

这个计算类型关键字指示进行分子势能曲面(PES)扫描计算。计算进行刚性 PES 扫描：在选定的内坐标系统上，由分布在方形网格上的一组单点能计算构成。分子结构必须用 Z-矩阵定义。每一变量的步数和步长在输入文件的变量定义部分指定，接在各变量初始值之后。例如：

```
R1 1.41 3 0.05
A1 104.5 2 1.0
A2 120.0
```

这个输入表示变量 R1 以步长 0.05 增加三次。因此一共有四个 R1 的值(1.41, 1.46, 1.51 和 1.56)与其它变量的值组合。同理，使用三个 A1 值，而 A2 的值固定在 2.2。总共要进行 12 个能量计算。可以扫描的变量数目没有限制。步长的单位由关键字 **Units** 控制，默认是埃和度。

平缓 PES 的扫描计算（对每一点进行几何优化计算）由关键字 **Opt** 指定。

如果在计算过程中进行扫描的变量破坏了对称性，那么必须在任务的计算执行路径中包含 **NoSymm**，否则任务会因出错而失败。

#### 选项

**Restart** 重新开始 PES 扫描计算。从 checkpoint 文件可重新开始失败的 **Scan** 计算，只需简单重复原输入文件的计算执行路径，并对 **Scan** 关键字添加 **Restart** 选项。不需要其它输入。

#### 相关关键字

##### **Opt**

#### 例子

PES 扫描计算的输出包含一个总结扫描能量计算的表格：

|                                        |        |          |           |
|----------------------------------------|--------|----------|-----------|
| Scan completed.                        |        |          |           |
| Summary of the potential surface scan: |        |          |           |
| N                                      | R      | A        | HF        |
| -----                                  | -----  | -----    | -----     |
| 1                                      | 0.9600 | 104.5000 | -38.39041 |
| 2                                      | 1.0100 | 104.5000 | -38.41306 |
| 3                                      | 1.0600 | 104.5000 | -38.42336 |
| 4                                      | 0.9600 | 105.5000 | -38.39172 |
| 5                                      | 1.0100 | 105.5000 | -38.41430 |
| 6                                      | 1.0600 | 105.5000 | -38.42453 |
| 7                                      | 0.9600 | 106.5000 | -38.39296 |
| 8                                      | 1.0100 | 106.5000 | -38.41547 |
| 9                                      | 1.0600 | 106.5000 | -38.42564 |
| 10                                     | 0.9600 | 107.5000 | -38.39412 |
| 11                                     | 1.0100 | 107.5000 | -38.41657 |
| 12                                     | 1.0600 | 107.5000 | -38.42668 |
| -----                                  | -----  | -----    | -----     |

《*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*》一书[308]的第 8 章提供了对势能曲面扫描的详细说明。

## SCF

#### 说明

这个关键字控制 SCF 计算程序的各项功能。选项用来指定计算类型、改变算法等等。关于对不同问题最大效率地执行 SCF 的更多信息，见第 4 章。

由于计算速度的原因，单点直接 SCF 计算自动使用中等程度的收敛标准。这一默认条件可达到 0.1 kcal mole<sup>-1</sup> 精度的 SCF 能量，密度矩阵准确到小数点后三位——足以用于电子布居分析、静电势导出电荷等的计算。这种情况需要使用 **SCF=Tight** 进行完全收敛。

对于使用弥散函数基组的 SCF 和 DFT 单点能计算，应当用 **SCF=Tight** 关键字指定严格的 SCF 收敛标准。

另一种极端情况是，在几何优化计算的初期有时候使用较低精度的积分、SCF 和 CPHF 截断值，以及收敛标准，只有当分子结构稳定之后才使用较高的精度和更昂贵的方法。**Sleazy**

选项可以减少所有的截断值。它还能用于关闭存档。

默认的SCF程序使用EDIIS [559]和CDIIS的组合，没有阻尼或Fermi展宽。

关于 SCF 收敛和稳定性的讨论，见文献[560]。

#### 算法选择选项

|                                             |                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>DIIS</b>                                 | 使用 Pulay 的迭代子空间中直接反转外推方法[561]， <b>NoDIIS</b> 禁止这一选项。                                                                                        |
| <b>CDIIS</b>                                | 只进行 CDIIS。 <b>CDIIS</b> 同时意味着 <b>Damp</b> 。                                                                                                 |
| <b>Fermi</b>                                | 指定在初期迭代中使用温度展宽[562]，并加上 CDIIS 和阻尼。 <b>NoFermi</b> 禁止 Fermi 展宽，也是默认的。它还包含了能级移动。                                                              |
| <b>Damp</b>                                 | 指定在初期 SCF 迭代中使用动态阻尼。默认是 <b>NoDamp</b> 。但是如果指定了 <b>SCF=Fermi</b> 或 <b>SCF=CDIIS</b> ，则会使用阻尼。注意，不要同时使用阻尼和 EDIIS。                              |
| <b>NDamp=<math>N</math></b>                 | 允许对直到第 $N$ 次 SCF 迭代使用阻尼(默认为 10)。                                                                                                            |
| <b>QC</b>                                   | 要求使用二次收敛 SCF 程序[388]。默认是当离收敛很远时使用线性搜索，接近收敛时使用 Newton-Raphson 方法（除非能量增加）。这个方法较通常加入 DIIS 外推的 SCF 方法慢，但是更稳定。 <b>SCF=QC</b> 不能用于限制性开壳层 (RO) 计算。 |
| <b>XQC</b>                                  | 对于一级 SCF 尚未收敛的情况，再加入额外的 <b>SCF=QC</b> 步骤。                                                                                                   |
| <b>MaxConventionalCycles=<math>N</math></b> | 在 <b>SCF=XQC</b> 计算中，设定常规 SCF 循环的极限为 $N$ 。                                                                                                  |
| <b>SD</b>                                   | 进行陡降法 SCF 计算。                                                                                                                               |
| <b>SSD</b>                                  | 进行调整幅度的陡降 SCF 计算。                                                                                                                           |
| <b>DM</b>                                   | 使用直接最小化 SCF 程序[564]。它通常比 <b>SCF=QC</b> 差，主要用于向下兼容性，不到万不得已不推荐使用。只适用于闭壳层 RHF 和开壳层 UHF 计算。                                                     |
| <b>VShift[=<math>N</math>]</b>              | 将轨道能量提升 $N \times 0.001$ （也就是 $N$ millihartree）；默认的 $N$ 为 100。这个选项禁止自动存档。 $N=-1$ 禁止能级移动；等价于 <b>NoVShift</b> 。                               |
| <b>MaxCycle=<math>N</math></b>              | 改变 SCF 循环的最大数量为 $N$ ，默认的 $N$ 为 64（对 <b>SCF=DM</b> 和 <b>SCF=QC</b> 默认为 512）。注意，当开启 DIIS 后，内存需求会随最大循环次数的增加而增加。                                |
| <b>FullLinear</b>                           | 指定在每一次迭代计算中用 L508（ <b>SCF=QC</b> ， <b>SD</b> 或 <b>SSD</b> ）进行完全的线性搜索。默认情况下，只有当初始微迭代导致能量增加时才进行完全最小化计算。                                       |
| <b>MaxRot=<math>N</math></b>                | 设定 <b>SCF=QC</b> 中 Newton-Raphson 步骤的最大转动梯度为 $10^{-N}$ 。在这个值以上使用调整幅度的陡降法，此值 100 倍以上使用陡降法。默认的 $N$ 值是 2。                                      |
| <b>FinalIteration</b>                       | 在 SCF 使用了 DIIS 或者 SCF 收敛以后， <b>FinalIteration</b> 进行最后一次非外推、非递增的迭代计算。反义字是 <b>NoFinalIteration</b> 。默认是 <b>NoFinalIteration</b> 。            |
| <b>IncFock</b>                              | 强制使用递增的 Fock 矩阵分组。这是直接 SCF 方法的默认选项。反义字 <b>NoIncFock</b> 禁止使用递增的 Fock 矩阵分组，这是传统 SCF 方法的默认选项。                                                 |
| <b>Pass</b>                                 | 在 In-Core 计算中把积分保存在磁盘上，以避免在 Link 1002 中重新计算这些积分。只适用于 <b>SCF=InCore</b> 的频率计算。 <b>NoPass</b> 指定在每一                                           |

|                       |                                                                                                                                                                 |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       | 个 In-Core 阶段重算所有的积分。                                                                                                                                            |
| <b>TightLinEq</b>     | 在整个 <b>SCF=QC</b> 计算的线性方程求解中使用严格的收敛。默认为当转动梯度降低时使用严格的收敛标准。                                                                                                       |
| <b>VeryTightLinEq</b> | 在整个 <b>QCSCF</b> 计算的线性方程求解（微迭代）中使用更严格的收敛标准。对于某些情况下需要使用近于线形的依赖关系时，使用该选项。 <b>VeryTightLinEq</b> 的同义字是 <b>VTL</b> 。                                                |
| <b>积分存储选项</b>         |                                                                                                                                                                 |
| <b>Direct</b>         | 进行直接 SCF 计算，双电子积分在需要时才重新计算。这是 Gaussian 默认的 SCF 计算程序。它能用于所有可用的计算方法，除了 MCSCF 二阶导数和使用复数轨道的方法之外。注意如果想加快计算速度，对于单点的直接 SCF 计算可以使用较低的收敛条件( $10^{-4}$ )。                 |
| <b>InCore</b>         | 要求在进行 SCF 计算时，将所有积分存放在存储器内。如果有足够的存储器可用，直接 SCF 计算会自动转换成 InCore。使用 <b>SCF=InCore</b> 将会强制积分值存放在存储器内，如果空间不足，计算会终止。 <b>NoInCore</b> 用于对 SCF 和 CPHF 禁止使用 in-core 程序， |
| <b>Conventional</b>   | 把双电子积分存储在磁盘上，并在每一 SCF 迭代中读取。 <b>NoDirect</b> 是 <b>Conventional</b> 的同义字。                                                                                        |
| <b>收敛和阈值的有关选项</b>     |                                                                                                                                                                 |
| <b>Conver=N</b>       | 设置 SCF 的收敛条件为 $10^{-N}$ 。除了对 GVB 和 CASSCF 之外，这是根据密度确定的收敛条件，而 GVB 和 CASSCF 的收敛条件分别是轨道的改变和能量的改变。                                                                  |
| <b>VarAcc</b>         | 在初步的直接 SCF 计算中使用中等积分精度，稍后再转换成正常精度。这对直接 SCF 方法是默认的，可以用 <b>NoVarAcc</b> 关闭。 <b>VarAcc</b> 的同义字为 <b>VarInt</b> ， <b>NoVarAcc</b> 的同义字为 <b>NoVarInt</b> 。           |
| <b>Tight</b>          | 使用正常的较严格的 SCF 收敛条件。除了 CASSCF 和直接 SCF 的单点计算之外，这对所有其它方法是默认的。同义字为 <b>NoSinglePoint</b> ， <b>NoSP</b> ， <b>NoSleazy</b> 和 <b>TightIntegrals</b> 。                   |
| <b>SinglePoint</b>    | 要求放松 SCF 的收敛标准，以适合单点计算；等价于 <b>SCF=(Conv=4, VarInt, NoFinal, Direct)</b> 。这对单点 CASSCF 或直接 SCF 计算是默认的。可以缩写成 <b>SP</b> 。 <b>Sleazy</b> 是 <b>SinglePoint</b> 的同义字。  |
| <b>VerySleazy</b>     | 进一步降低截断阈值；在迭代中使用 <b>Int=CoarseGrid</b> 和单点的积分精度，接着用通常的单点格点 ( <b>MediumGrid</b> ) 进行一次迭代计算。不推荐用于正式的计算中。                                                          |
| <b>对称性有关的选项</b>       |                                                                                                                                                                 |
| <b>IDSymm</b>         | 在第一次迭代中进行密度矩阵的对称化，以和分子的对称性相符（“初始密度对称化”）。默认是 <b>NoIDSymm</b> 。                                                                                                   |
| <b>DSymm</b>          | 在每一 SCF 迭代中，进行密度矩阵的对称化，以和分子的对称性相符（“密度对称化”）。默认是 <b>NoDSymm</b> 。 <b>DSymm</b> 同时也意味着使用 <b>IDSymm</b> 。                                                           |
| <b>NoSymm</b>         | 取消所有轨道对称性的限制。它的同义字为 <b>Guess=NoSymm</b> 和 <b>Symm=NoSCF</b> 。                                                                                                   |
| <b>Symm</b>           | 保留所有对称性限制：使每一对称类型（阿贝尔不可约表示）的占据轨道数与初始猜测相匹配。使用这一选项可以在整个计算中保留波函                                                                                                    |

|                    |                                                                                                                       |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                    | 特定的态。这是 GVB 计算的默认选项。                                                                                                  |
| <b>IntRep</b>      | 要求在 SCF 程序中利用对称操作，通过复制积分考虑积分的对称性。即使波函不具有完整的分子对称性，仍可以使用较短的积分列表。适用于 L502（默认用于 HF，ROHF 和 UHF）和 L508 模块( <b>SCF=QC</b> )。 |
| <b>FockSymm</b>    | 要求 SCF 程序用 Fock 矩阵对称化的方法考虑积分的对称性（使用“小型”积分列表）。这是默认选项。 <b>FockSymm</b> 的同义字是 <b>FSymm</b> 。                             |
| <b>重新开始计算的有关选项</b> |                                                                                                                       |
| <b>Save</b>        | 在每一次迭代中将波函保存在 checkpoint 文件中，用来重新进行 SCF 计算。这对直接 SCF 是默认的。 <b>NoSave</b> 禁止保存波函。                                       |
| <b>Restart</b>     | 从 checkpoint 文件重新开始 SCF 计算。 <b>SCF=DM</b> 计算不能重新开始。                                                                   |

## SCRF

### 说明

这一关键字指定在溶剂存在的环境下进行计算，可以使用以下模型之一

- Onsager 模型[281-284, 565, 566]，它把溶质放在溶剂反应场内的球穴中。
- Tomasi 等的极化连续模型(PCM)[285-293, 295]，其中的空穴通过一系列的重叠球创建。当前的程序是 Barone 等人[285-287, 297, 299-303]和 Tomasi, Mennucci 等人[293, 294, 296, 298]的工作。
- （静态）等密度面极化连续模型(IPCM)[307]。
- 自洽等密度 PCM (SCI-PCM)模型[307]。

Gaussian 03 还可以使用 Klamt 的导体反应场模型(COSMO)[567]进行 PCM 计算，产生 COSMO-RS 溶度程序所需的输入数据。详细内容参看 **COSMORS** 关键字的说明。COSMO-RS 由 COSMOlogic GmbH, [www.cosmologic.de](http://www.cosmologic.de)，作为 COSMOtherm 程序发行。

### 必需的和可选的输入：PCM 模型

指定 PCM 计算细节的关键字和选项(**SCRF=PCM**，**CPCM** 或 **IEFPCM**)可以在包括一个终止空行的输入部分指定，同时需要指定 **Read** 选项。这一部分的关键字遵循一般的 Gaussian 输入规则。可以使用的关键字在最后提供的例子中列出。

### 必需的输入：Onsager 模型

Onsager 模型(**SCRF=Dipole**)需要读入以埃为单位的两个自由格式的实数：溶质分子半径和溶剂的介电常数，它们位于输入数据的同一行。合适的溶质半径是（在一个另外的计算中）由气相分子体积计算得来的；见下面 **Volume** 关键字的说明。

### 必需的输入：IPCM 和 SCI-PCM 模型

对于 IPCM 和 SCI-PCM 模型，输入由一行包含溶剂介电常数和可选的等密度线值（后者默认是 0.0004）构成。

### 指定溶剂的选项

**Solvent=item** 选择用于计算的溶剂。注意在输入数据中，溶剂对不同的 SCRF 方法，定义方法也可能不同。如果未指定，默认的溶剂是水。*Item* 是从下表选出的溶剂名：

| 溶剂                                                                     | $\epsilon$ | 溶剂                                                 | $\epsilon$ |
|------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------|------------|
| 水[H <sub>2</sub> O]                                                    | 78.39      | 苯[C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]                  | 2.247      |
| 乙腈[CH <sub>3</sub> CN]                                                 | 36.64      | 甲苯[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ] | 2.379      |
| 二甲亚砜[DMSO]                                                             | 46.7       | 氯苯[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl]               | 5.621      |
| 甲醇[CH <sub>3</sub> OH]                                                 | 32.63      | 硝基甲烷[CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]             | 38.2       |
| 乙醇[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH]                                 | 24.55      | 庚烷[C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ]                | 1.92       |
| 异喹啉                                                                    | 10.43      | 环己烷[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ]               | 2.023      |
| 喹啉                                                                     | 9.03       | 苯胺[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ] | 6.89       |
| 氯仿[CHCl <sub>3</sub> ]                                                 | 4.9        | 丙酮[CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ]             | 20.7       |
| 二乙醚[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] | 4.335      | 四氢呋喃[THF]                                          | 7.58       |
| 二氯甲烷[CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]                                 | 8.93       | 氩[Ar]                                              | 1.43       |
| 二氯乙烷[CH <sub>3</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl]                             | 10.36      | 氪[Kr]                                              | 1.519      |
| 四氯化碳[CCl <sub>4</sub> ]                                                | 2.228      | 氙[Xe]                                              | 1.706      |

为方便起见，这里也列出溶剂的介电常数 ( $\epsilon$  值)。注意，介电常数只是定义溶剂的众多内部参数之一。因此，只改变  $\epsilon$  值并不能正确定义一个新的溶剂。

#### 方法选择选项

##### PCM

使用量子力学方法 IEF-PCM 模型[288, 290, 293] (见下)，进行反应场计算。这是默认选项。注意：这选项和 Gaussian 98 内的意义不同。另外，形式和程序执行也有所改变，说明参看[302]。

##### IEFPCM

使用积分方程形式的模型[288, 293-295]进行 PCM 计算。Chipman 的模型[568]和这个程序的早期版本[569]有密切的关系。

注意，如果 IEF-PCM 用于各向异性的或离子的溶剂，那么 PCM 输入部分内的项必须用于选择这类溶剂的各向异性的或离子的介电模型，使用 **Read** 选项 (见下)。

##### CPCM

使用 CPCM 极化导体模型[292, 303]进行 PCM 计算。

##### Dipole

进行 Onsager 模型反应场计算。

##### IPCM

进行 IPCM 模型反应场计算。**IPCM** 的同义字是 **Isodensity**。

##### SCIPCM

进行 SCI-PCM 模型反应场计算：由等密度面得到的自洽确定空穴，用它进行 SCRF 计算。这对单点能和几何优化计算是默认的。

##### COSMORS

使用 Klamt 的模型和他建议的原子半径和其它参数，进行导体 PCM 计算 (CPCM)。在输入数据的分子结构、基组和其它数据之后，要提供一个文本文件的文件名，COSMO-RS 程序所需的输入数据将写到这个文件中。

#### 偶极模型选项

##### A0=val

在计算执行路径部分设定溶质分子半径的值 (而不是从输入数据中读取)。如果使用了该选项，那么也必须使用 **Solvent** 或 **Dielectric**。

##### Dielectric=val

设定溶剂的介电常数值。如果和 **Solvent** 同时指定，该选项优先。

#### PCM 模型选项

##### Read

表示从输入数据单独的一部分中读取提供计算参数的关键字和选项 (说明见上)。

##### Modify

从checkpoint文件提取SCRF信息，还从输入数据中读入修改。

#### IPCM 模型选项

**GradVne** 对数值积分使用 Vne 区。  
**GradRho** 对数值积分使用密度区。如果出现非核的吸引子，任务将会失败。

#### SCI-PCM 模型选项

**UseDensity** 强制使用密度矩阵以计算电子密度。  
**UseMOs** 强制使用 MO 以计算电子密度。  
**GasCavity** 使用气相等密度面以定义空穴，而不是以自洽方式求解曲面。该选项主要用于调试。

#### 应用与限制

PCM 模型适用于 HF, DFT, MP2, MP3, MP4(SDQ), QCISD, CCD, CCSD, CASSCF, CIS, TD, CID 和 CISD 能量计算，以及 HF, DFT, MP2, CIS 和 CASSCF 梯度计算。

PCM MP2的溶剂反应场计算在SCF级别的溶质电子密度上取得平衡。注意， $\Delta G^{\text{solvation}} = E^{\text{PCM-MP2}} - E^{\text{MP2}}$ 不能用PCM SCFVac选项获得，而需要从比较两个分别在气相和溶剂内进行的独立计算的结果获得。

CIS PCM[298]和TD PCM[300]计算默认是非平衡计算，涉及输入中的溶剂反应场和电子态的电荷密度之间的极化过程（其中基态是默认的）。但是在几何优化计算中，默认是平衡的CIS PCM计算。

CASSCF PCM[297]计算默认对应平衡计算，涉及溶剂反应场和溶质电子密度极化过程。非平衡的溶剂-溶质相互作用计算包含两个不同的电子态（例如，垂直跃迁的起始态和最终态），要用 **NonEq=typePCM** 关键字计算，在两个独立的任务步骤中指定（见以下 PCM 输入部分）。

IPCM 模型只用于 HF, DFT, MP2, MP3, MP4(SDQ), QCISD, CCD, CCSD, CID 和 CISD 能量计算。

SCI-PCM 模型用于 HF 的 DFT 能量，几何优化和数值频率计算。

Onsager 模型适用于 HF, DFT, MP2, MP3, MP4(SDQ), QCISD, CCD, CCSD, CID 和 CISD 能量计算，以及 HF 和 DFT 的优化和频率计算。

关键字组合 **Opt Freq** 不能用于 **SCRF=Onsager** 计算。

**COSMORS** 选项只能用于单点能计算。通常用 SCRF=PCM 优化的结构进行单点溶剂物的计算。

**SCRF=PCM** 和 **SCRF=IPCM** 任务可以从 checkpoint 文件重新开始，通过在任务的计算执行路径部分使用 **Restart** 关键字。在 SCF 迭代中失败的 **SCRF=SCIPCM** 计算，应当用 **SCF=Restart** 关键字重新计算。

#### 相关关键字

**Volume, SCF**

#### 例子

**PCM能量。**除Onsager之外的SCRF模型计算得到的能量在输出文件内以正常的形式显示，之后还有计算相关信息。例如，以下是包含PCM计算预测的能量的部分输出文件：

```
SCF Done: E(RHF) = -100.029187240 A.U. after 5 cycles
          Conv = 0.4249D-05 -V/T = 2.0033
          S**2 = 0.0000

-----
Variational PCM results
=====
<psi(f)| H |psi(f)> (a.u.) = -98.568013
<psi(f)| H+V(f)/2 |psi(f)> (a.u.) = -98.573228
```

|                                                                            |                  |                   |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| <b>Total free energy in solution:<br/>with all non electrostatic terms</b> | <b>(a. u.) =</b> | <b>-98.569083</b> |
| (Polarized solute)-Solvent                                                 | (kcal/mol) =     | -3.27             |
| Cavitation energy                                                          | (kcal/mol) =     | 5.34              |
| Dispersion energy                                                          | (kcal/mol) =     | -3.08             |
| Repulsion energy                                                           | (kcal/mol) =     | 0.34              |
| Total non electrostatic                                                    | (kcal/mol) =     | 2.60              |

在使用各种PCM选项时，会出现其它相关输出信息。

溶液中的总能量是SCF能量与所有非静电能量项之和（上面用粗体标明）。注意，PCM结果还包含在气相和在溶液中的偶极矩（这里没有显示），以及预测SCRF能量和 $\Delta G^{\text{solvation}}$ 的各个分量。

注意，对于所有的迭代 SCRF 方法，使用的能量是在达到收敛信息之前出现的值（也即 SCRF 方法最后一次迭代的能量值）。

**Onsager 能量。** Onsager SCRF 计算的能量在输出文件中显示如下：

Total energy (include solvent energy) = -74.95061789532

**COSMO/RS的例子。** 这里是一个简单的输入文件例子：

```
# B3LYP/6-311+G(2d, 2p) SCF=(Tight) SCRF=COSMORS

Water generating COSMO-RS input

0 1
o
h, 1, r
h, 1, r, 2, a

r .96
a 104.5

water.cosmo
```

这个任务将产生一个数据文件water.cosmo。

#### PCM 计算的附加关键字

PCM SCRF计算可以指定更多的关键字。它们位于独立的输入部分，例如：

```
# HF/6-31++G(d, p) SCF=Tight SCRF=(PCM, Read, Solvent=Cyclohexane) Test

PCM SP calculation on hydrogen fluoride

0, 1
H
F 1 R

R=0.9161

TABS=300.0
ALPHA=1.21
TSNUM=70
```

这个Gaussian任务对在环己烷溶剂内的HF分子执行PCM能量计算。执行计算的系统温度为300 K，除了酸性氢原子以外，所有原子使用换算因子1.21，每个球采用数值70个小格。最后的输入部分需要用空白行结束。

以下关键词用来控制 PCM 计算（相关的项目放在一起）：

#### 指定溶剂

PCM 计算所用的溶剂通常可以用 **SCRF** 关键字的 **Solvent** 选项指定。溶剂名称关键字或 ID 号也可位于 PCM 输入部分。或者在 PCM 的输入部分使用 **EPS** 和 **RSOLV** 关键字，直接定义溶剂：

**EPS**=*e*            溶剂的介电常数。

**RSOLV**=*radius*    以埃为单位的溶剂半径。

**DENSITY**=*val*     溶剂的密度。

**EPSINF**=*val*      可选的值，用于无穷频率时的介电常数。

注意，如果指定其中任何一个参数，那么其它参数默认还是用水的值，因此可能需要设定所有的参数才合适。

#### 计算方法变化

**NODIS**            跳过离散溶质-溶剂相互作用能的计算。

**NOREP**           跳过排斥溶质-溶剂相互作用能的计算。

**NOCAV**           跳过空穴能量的计算。

默认计算并打印非静电能量贡献，但在几何优化过程中不会加入到系统能量及其导数中。在极少情况下可用关键字 **DDis**，**DRep**，和 **DCav** 把这些贡献包含进来。对于这些少数情况，非静电能量项已知会影响几何结构。在这种情况下，几何优化过程中需要多注意，优化过程可能更复杂，而且更长。

**SCFVAC**           在溶液计算之前先做一次气相计算。它允许计算  $\Delta G^{\text{solvation}}$ ，偶极矩在溶液中的变化，等等，但只能用于 HF 或 DFT 方法。默认是 **NOSCFVAC**。对这一计算类型推荐的半径是联合原子拓扑模型，应用在 HF/6-31G(d) 理论级别优化的半径（用 **RADII=UAHF** 指定）。

**FITPOT**           按照原子或原子团附加贡献的方法分析溶质和溶剂相互作用能。分析包含了原子电荷对溶液的分子静电势的拟合。

**FIXGRD**           计算静电能量梯度，忽略几何的贡献（即，固定空穴）。默认为 **MobGrd**。

**FIXHSS**           计算静电能量二阶导数，忽略几何的贡献（即，固定空穴）。默认为 **MobHss**。

**ITERATIVE**       用类似 Jacobi 的方案，通过线性标度迭代方法计算极化电荷，以此求解 PCM 静电问题。这是默认的。

**INVERSION**       通过转置矩阵的算法计算极化电荷，以此求解 PCM 静电问题。这是默认的。

**MXITER**=*N*       在迭代求解静电问题中，指定允许迭代的最大次数。默认为 200。

**QCONV**=*type*|*N*    设定 PCM 极化电荷迭代计算的收敛阈值为  $10^{-N}$  或以下几种预订类型之一：**VeryTight** ( $10^{-12}$ )，**Tight** ( $10^{-9}$ ) 和 **Sleazy** ( $10^{-6}$ )。PCM 能量计算的默认收敛阈值为 **QConv=Tight**，PCM 能量梯度计算的默认收敛阈值为 **QCONV=VeryTight**。

**NODIIS**           在使用 Jacobi 方案时，对迭代求解的 PCM 问题跳过 DIIS 算法。

**MxDIIS**=*N*       设定用于 DIIS 外推的矢量数。

**NoFMM**           在迭代求解中关闭快速多极方法的使用。默认为 **FMM**。

**LMax**=*N*          设定 FMM 中静电势多极展开的多项式级数，默认是 6。

**BoxLen**=*N*       设定 FMM 箱的边长，单位是埃。默认为 6.0。

|                         |                                                                                 |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PRECOND=<i>N</i></b> | 设定 PCM 迭代解的预处理类型。0 表示不做预处理。1 表示用简单 Jacobi 预处理，2 表示预处理基于对位于同一球上电荷的相关作用的考虑。默认是 2。 |
| <b>BiCGS</b>            | 设定用稳定化的双共轭梯度的迭代算法。这个关键字不能和 DIIS 选项一起使用，这时应使用对 Jacobi 默认的算法。                     |
| <b>CGS</b>              | 设定用平方共轭梯度的迭代算法。这对 CPCM 计算是默认的。                                                  |
| <b>CG</b>               | 设定用共轭梯度的迭代算法。                                                                   |

过去用来指定电荷补偿模式的 ICOMP 关键字，如今不再需要，并且不赞成使用。。

#### 各向异性和离子溶剂

|                    |                                                                                                                                   |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ANISOTROPIC</b> | 根据 IEF-PCM 公式对各向异性溶剂进行 PCM 计算。代表介电常数的三列对称张量值必须用六个额外的关键字指定：EPSX, EPSY, EPSZ, EUPHI, EUTHE, 和 EUPSI (它们都带参数，如：EPSX= <i>value</i> )。 |
| <b>IONIC</b>       | 根据 IEF-PCM 公式对各离子溶剂进行 PCM 计算。离子强度单位是 $\text{mol/dm}^3 \text{\AA}^2$ ，需要用关键字 DISM 作为数值指定。                                          |

#### 指定分子空穴

程序默认用联合原子 (UA) 模型构造空穴，也就是在每个溶质重原子周围放置小球：氢原子总是附着在与其成键原子的小球上。有三种 UA 模型可用。

空穴在 PCM 的输入部分可以做大幅修改：可以围绕指定的氢原子放置球，改变球的参数和空穴的拓扑结构，为默认产生的空穴加入更多的球，等等。用户也可以在输入部分提供整个分子空穴。

|                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------|-----|----------------------------------|---------|-------------------------------------------|-------|------------------------|-------|-----------------------------------------|
| <b>RADII=<i>model</i></b>  | 表明使用拓扑模型和/或原子半径集合。可用的模型和集合有： <table> <tr> <td>UA0</td><td>使用联合原子拓扑模型，用于UFF力场的原子半径。</td></tr> <tr> <td>UAHF</td><td>使用联合原子拓扑模型，用于HF/6-31G(d)理论级别优化的原子半径。对于由SCFVAC PCM关键字指定的<math>\Delta G^{\text{solvation}}</math>计算，这是推荐的原子半径。</td></tr> <tr> <td>UAKS</td><td>使用联合原子拓扑模型，用于PBE0/6-31G(d)理论级别优化的原子半径。</td></tr> <tr> <td>UFF</td><td>使用UFF力场的原子半径。氢原子使用自己的球（氢原子直接定义）。</td></tr> <tr> <td>PAULING</td><td>使用Pauling(实际上是Merz-Kollman)原子半径（氢原子直接定义）。</td></tr> <tr> <td>BONDI</td><td>使用Bondi的原子半径（氢原子直接定义）。</td></tr> <tr> <td>KLAMT</td><td>使用COSMO方法的原子半径。如果使用了SCRF=CosmoRS，这是默认的。</td></tr> </table> | UA0 | 使用联合原子拓扑模型，用于UFF力场的原子半径。                                    | UAHF | 使用联合原子拓扑模型，用于HF/6-31G(d)理论级别优化的原子半径。对于由SCFVAC PCM关键字指定的 $\Delta G^{\text{solvation}}$ 计算，这是推荐的原子半径。 | UAKS | 使用联合原子拓扑模型，用于PBE0/6-31G(d)理论级别优化的原子半径。 | UFF | 使用UFF力场的原子半径。氢原子使用自己的球（氢原子直接定义）。 | PAULING | 使用Pauling(实际上是Merz-Kollman)原子半径（氢原子直接定义）。 | BONDI | 使用Bondi的原子半径（氢原子直接定义）。 | KLAMT | 使用COSMO方法的原子半径。如果使用了SCRF=CosmoRS，这是默认的。 |
| UA0                        | 使用联合原子拓扑模型，用于UFF力场的原子半径。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| UAHF                       | 使用联合原子拓扑模型，用于HF/6-31G(d)理论级别优化的原子半径。对于由SCFVAC PCM关键字指定的 $\Delta G^{\text{solvation}}$ 计算，这是推荐的原子半径。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| UAKS                       | 使用联合原子拓扑模型，用于PBE0/6-31G(d)理论级别优化的原子半径。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| UFF                        | 使用UFF力场的原子半径。氢原子使用自己的球（氢原子直接定义）。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| PAULING                    | 使用Pauling(实际上是Merz-Kollman)原子半径（氢原子直接定义）。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| BONDI                      | 使用Bondi的原子半径（氢原子直接定义）。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| KLAMT                      | 使用COSMO方法的原子半径。如果使用了SCRF=CosmoRS，这是默认的。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| <b>SPHEREONH=<i>N</i></b>  | 当使用 UA0 模型时，将个别的球放在原子列表中第 <i>N</i> 个位置的氢原子上。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| <b>SPHEREONACIDICH</b>     | 当使用 UA0 模型时，将个别的球放在酸性氢原子上(与 N, O, S, P, Cl 以及 F 原子成键的氢原子)。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| <b>ALPHA=<i>scale</i></b>  | 指定静电换算因子，用于与球半径相乘。默认值是 1.2。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| <b>SURFACE=<i>type</i></b> | 指定代表溶剂-溶质边界的分子表面类型。可用的选项有： <table> <tr> <td>SES</td><td>溶剂占用曲面。这个球面由原子或原子团球面，以及对曲面平滑而自动产生的球面（“新加球面”）生成。对于静电贡献这是默认的。</td></tr> <tr> <td>VDW</td><td>范德瓦耳斯曲面。使用未换算的原子半径，并跳过“新加</td></tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | SES | 溶剂占用曲面。这个球面由原子或原子团球面，以及对曲面平滑而自动产生的球面（“新加球面”）生成。对于静电贡献这是默认的。 | VDW  | 范德瓦耳斯曲面。使用未换算的原子半径，并跳过“新加                                                                           |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| SES                        | 溶剂占用曲面。这个球面由原子或原子团球面，以及对曲面平滑而自动产生的球面（“新加球面”）生成。对于静电贡献这是默认的。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |
| VDW                        | 范德瓦耳斯曲面。使用未换算的原子半径，并跳过“新加                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |                                                             |      |                                                                                                     |      |                                        |     |                                  |         |                                           |       |                        |       |                                         |

|                            |                                                                                                                                    |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                            | 球面”进行曲面平滑的产生。                                                                                                                      |
| SAS                        | 溶剂可接触曲面。给未换算的原子或原子团的半径加入溶剂半径。                                                                                                      |
| NOADDSPH                   | 避免产生对空穴曲面进行平滑的新加球面。默认是 <b>ADDSPH</b> 。                                                                                             |
| MODIFYSPH                  | 更改一个或多个球的参数。修改的球在PCM的输入部分提供，格式如下：<br><br>ModifySph<br>原子编号 半径 [ <i>alpha</i> ]                                                     |
| EXTRASPH= <i>N</i>         | 加入用户提供的 <i>N</i> 个球到空穴中。球参数用以下的格式指定：<br><br>ExtraSph= <i>N</i><br><i>X Y Z</i> 半径 [ <i>alpha</i> ] <i>X, Y, Z</i> 是标准方位的直角坐标       |
| NSPH= <i>N</i>             | 使用用户提供的 <i>N</i> 个球建立空穴，在每行按照如下格式指定：<br><br>原子编号 半径 [ <i>alpha</i> ]<br><i>X Y Z</i> 半径 [ <i>alpha</i> ] <i>X, Y, Z</i> 是标准方位的直角坐标 |
| NOSYMMCAV                  | 指定不要对空穴使用对称性。默认为 <b>SymmCav</b> 。                                                                                                  |
| OFAC= <i>value</i>         | 指定相嵌球之间的重迭指数[570]。降低这个指数会导致加入的球数变少。默认为 0.89。                                                                                       |
| RMIN= <i>value</i>         | 设定为 SES 加入的球的最小半径，单位是埃。缩小这个数值会导致加入的球数变少。默认值为 0.2。                                                                                  |
| TSARE= <i>area</i>         | 指定空穴内表面每个球面上产生的小格的平均面积，单位是 Å <sup>2</sup> (默认值为 0.2)。缩小这个数值会导致较精细的表面分割。在精度和数值稳定性之间折衷的值建议在 0.2 和 0.4 之间，对于分子力学计算可以用较大的值。            |
| SMALLTESSERA= <i>value</i> | 小格面积的阈值(默认是 10 <sup>-4</sup> Å <sup>2</sup> )。                                                                                     |
| SHORTEDGE= <i>value</i>    | 小格短边长度的阈值(默认是 5.0*10 <sup>-7</sup> Å)。                                                                                             |
| <b>输出选项</b>                |                                                                                                                                    |
| GEOMVIEW                   | 产生描述空穴的 tesserae.off 文件。这一文件包含 GeomView 程序(参见 <a href="http://geomview.org">geomview.org</a> )的输入，可用于显示分子空穴。                       |
| PCMDOC                     | 将所有 PCM 内部参数的描述和数值包含在 Gaussian 的日志文件内。                                                                                             |

## SP

### 说明

这个计算类型关键字指定进行单点能量计算。如果没有指定计算类型关键字，这是默认的计算类型。

### 应用

适用于所有方法。

### 例子

参见其它方法关键字的例子中关于能量输出格式的说明。

## Sparse

### 说明

使用稀疏矩阵存储，用于改进大计算（400 个原子以上）的执行效率[34]。这个关键字选项允许定义截断值，低于这个值的矩阵元素认为是 0。

### 选项

**Loose**      设定截断因子为  $5 * 10^{-5}$ 。  
**Medium**    设定截断因子为  $5 * 10^{-7}$ 。这对半经验方法是默认的。  
**Tight**      设定截断因子为  $1 * 10^{-10}$ 。这对 DFT 方法是默认的。  
*N*            设定截断因子为  $1 * 10^{-N}$ 。

### 应用

用于 AM1，Hartree-Fock 和 DFT 方法的能量和梯度（闭壳层计算）。对于 200 个原子以上的 AM1 计算是有用的。这个关键字也可以用于 ONIOM 层内的方法。

### 相关关键字

**FMM**

## Stable

### 说明

这一计算类型方法指定进行 Hartree-Fock 或 DFT 波函的稳定性测试计算。Gaussian 可以测试单行列式波函在放松各种限制时的稳定性[106, 107]（另外参见[560]）。这其中包括：

- 允许 RHF 行列式变成 UHF 行列式。
- 允许轨道变成复数。
- 降低轨道对称性。

默认方法是检查所有的不稳定性，但不会重新优化波函。如果使用 **Stable=Opt**，必要的话波函默认可以是自旋非限制的。在做频率计算之前先检查计算结果，对自旋限制的波函检查单态是否存在不稳定性，对自旋非限制的波函检查（单态或三态）是否存在不稳定性。在进行 Møller-Plesset 计算之前先检查计算结果，只有混合的一对分子轨道属于相同空间对称性时，内部的不稳定性才会影响到计算结果。如果波函在系统变成 UHF 时会造成不稳定现象，根据这个波函进行的自旋限制 Møller-Plesset 能量计算的正确性值得怀疑[571]。

**Stable** 关键字指定程序按照正常的方式计算波函，然后决定结果的行列式对指定的自由度是否是局域最小。注意：只有当波函不存在内部不稳定性时，解析频率的计算才有效，只有当波函在使用的对称性内不存在内部不稳定性时，Møller-Plesset 的能量计算才有意义。默认只找寻实型轨道（而不是复型轨道）的不稳定性。检查复型轨道稳定性的代码(Link 902)较老，而且不很可靠，只有要研究复型轨道的稳定性时才使用。

### 一般选项

|             |                                           |
|-------------|-------------------------------------------|
| <b>RExt</b> | 检查波函的外部实型不稳定性和内部不稳定性（默认）。                 |
| <b>Int</b>  | 只检查波函内部不稳定性（具有相同的自旋限制的较低行列式）。             |
| <b>RRHF</b> | 指定波函测试或重优化是实型自旋限制的。同义字是 <b>Singlet</b> 。  |
| <b>RUHF</b> | 指定波函测试或重优化是实型自旋非限制的。同义字是 <b>Triplet</b> 。 |
| <b>CRHF</b> | 允许测试自旋限制波函的实型和复型不稳定性。                     |
| <b>CUHF</b> | 允许测试自旋非限制波函的实型和复型不稳定性。                    |

#### 波函再优化选项

|             |                                                                                                             |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Opt</b>  | 如果发现不稳定性，适当降低限制重新优化波函，反复进行稳定性检查和波函优化计算直到找到稳定的波函为止。 <b>Opt</b> 的同义字是 <b>RepOpt</b> 。默认的 <b>NoOpt</b> 禁止重新优化。 |
| <b>1Opt</b> | 一旦发现不稳定性，重新进行 SCF 计算。                                                                                       |

#### 算法有关的选项

|                |                                                                                                |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Direct</b>  | 强制使用直接算法（默认）。                                                                                  |
| <b>MO</b>      | 强制使用转换的双电子积分（即分子轨道基）进行稳定性计算。                                                                   |
| <b>AO</b>      | 使用原子轨道积分（写到磁盘上）进行稳定性计算，避免积分转换。AO 基通常不是最佳选择，除非是在有限磁盘空间的系统上计算小分子。在指定 <b>SCF=Conven</b> 时，这是默认选项。 |
| <b>InCore</b>  | 使用 in-core 算法。                                                                                 |
| <b>ICDiag</b>  | 在存储器内对由转换积分构成的矩阵进行 in-core 完全对角化计算。它意味着使用分子轨道积分。                                               |
| <b>Restart</b> | 从 checkpoint 文件重新开始计算。这还意味着 <b>SCF=Restart</b> 。                                               |

#### 应用

HF 和 DFT 方法。

#### 相关关键字

**SCF**

## Symmetry

#### 说明

这个关键字指定在计算中使用分子对称性。如果使用了对称性，分子可能先被旋转到一个不同的坐标系统中，称为 *标准方位*，然后才进行计算。求导数时再旋转回原来的（输入）方位。分子轨道以标准方位打印，分子性质和背景电荷分布的输入数据必需使用标准方位。

**NoSymmetry** 关键字可避免重新定位的运算，并导致所有计算以 Z-矩阵方位进行。默认情况是只要有可能尽量使用分子对称性，以降低 CPU，磁盘储存空间和 I/O 需求。**NoSymm** 可以完全禁止对称性的使用，也可以使用 **Symm** 关键字和下列选项修改对称性：

#### 选项

|             |                                                                     |
|-------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>Int</b>  | 使用积分对称性（使用“小型列表”）， <b>NoInt</b> 不使用积分对称性。也可写成 <b>Int=[No]Symm</b> 。 |
| <b>Grad</b> | 在积分的导数计算中使用对称性。 <b>NoGrad</b> 禁止使用。                                 |
| <b>SCF</b>  | 在 SCF 计算中使用 $N^3$ 对称性，这在 GVB 计算中是默认的。 <b>NoSCF</b> 禁止使用。            |

|                     |                                                                                             |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | <b>SCF=NoSCF</b> 等价于 <b>Guess=LowSym</b> ，并结合所有的不可约表示。                                      |
| <b>Loose</b>        | 在第一步计算时，指示程序在决定对称性时使用较放松的截断值。当输入的分子结构并不满足理想的对称性时，可以用该选项。 <b>Tight</b> 表示在第一步计算使用常规标准，这是默认的。 |
| <b>Follow</b>       | 在优化过程中，尝试维持点群和方位。                                                                           |
| <b>PG=group</b>     | 使用指定点群以下的对称性。                                                                               |
| <b>Axis=[X Y Z]</b> | 指定轴以帮助确定子群。                                                                                 |
| <b>On</b>           | 在某些关闭对称性的情况中启动对称性，例如在 <b>message</b> 中。这可能会导致错误的结果，因此，只有在你知道自己所做的一切时才能使用！                   |

#### 相关关键字

**Int, SCF**

## TD

#### 说明

这个方法关键字使用含时 Hartree-Fock 或 DFT 方法进行激发态能量计算[109-111]。

注意：使用的归一化标准是 $\langle X+Y | X-Y \rangle = 1$ 。

在这些计算中也可以进行电子圆二色性 (ECD) 分析[255-260]。

#### 选项

|                  |                                                                                                                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Singlets</b>  | 只求解单重激发态。仅用于闭壳层体系。这是默认选项。                                                                                                                                |
| <b>Triplets</b>  | 只求解三重激发态。仅用于闭壳层体系。                                                                                                                                       |
| <b>50-50</b>     | 求解一半单重激发态和一半三重态。仅用于闭壳层体系。                                                                                                                                |
| <b>Root=N</b>    | 指定感兴趣的态。默认是第一激发态 ( $N=1$ )。                                                                                                                              |
| <b>NStates=M</b> | 求解 $M$ 个电子态 (默认是 3)。如果使用 <b>50-50</b> ， <b>NStates</b> 给出求解的每种类型电子态的数量 (也就是默认计算 3 个单重激发态和 3 个三重激发态)。                                                     |
| <b>Add=N</b>     | 从 checkpoint 文件中读取收敛的态，并求解另外 $N$ 个态。这一选项还意味着 <b>Read</b> 。                                                                                               |
| <b>Read</b>      | 从 checkpoint 文件中读取态的初始猜测。注意和 SCF 计算不同，一个基组的初始猜测不能用在另一基组的计算中。                                                                                             |
| <b>EqSolv</b>    | 指定是否进行平衡或非平衡的 PCM 计算。默认是 <b>NonEqSolv</b> 。                                                                                                              |
| <b>IVOGuess</b>  | 强制使用 IVO 猜测。这对 TD Hartree-Fock 是默认的。 <b>NoIVOGuess</b> 强制使用正则单激发作为最初猜测，对 TD-DFT 是默认的。 <b>HFIVOGuess</b> 选项强制使用 Hartree-Fock IVO 作为最初猜测，即使是对 TD-DFT 也是如此。 |
| <b>SOS</b>       | 指定执行电子态之和的极化率计算。默认是对所有求解的态。需要读入一系列进行求和的频率。零频率总是要被计算，因此不必列出。                                                                                              |

#### 应用

用 SCF 或 DFT 方法进行能量计算。可以用数值梯度进行几何优化。

#### 相关关键字

**CIS, Zindo, OutPut**

## 例子

这里是 TD 激发态计算输出的关键部分：

```
Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State  1:  Singlet-A2      4.1280 eV  300.35 nm  f=0.0000
      8 ->  9      0.68197
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle
RhoCI density.

Excited State  2:  Singlet-B2      6.4912 eV  191.00 nm  f=0.0356
      8 -> 10      0.70318

Excited State  3:  Singlet-A1      7.4378 eV  166.69 nm  f=0.0541
      8 -> 11      0.70219
```

其中总结了每个态的结果，包括自旋和空间对称性，激发能，振荡强度，以及（在每个态的第二行）CI 展开的最大因子。

出现在输出中的 ECD 结果如下：

```
<0|del|b> * <b|rxdel|0> (Au), Rotatory Strengths (R) in
cgs (10**-40 erg-esu-cm/Gauss)
      state      X      Y      Z      R(velocity)
      1      0.0045    -0.0007   -0.0001     5.6444
      2     -0.0040    -0.0004     0.0018    -2.9442
      3     -0.0007    -0.0024     0.0043     1.3201
<0|r|b> * <b|rxdel|0> (Au), Rotatory Strengths (R) in
cgs (10**-40 erg-esu-cm/Gauss)
      state      X      Y      Z      R(length)
      1     -0.0300     0.0048     0.0007     5.7826
      2      0.0193     0.0017    -0.0083    -3.0068
      3      0.0034     0.0111    -0.0200     1.3067
```

## Temperature

### 说明

指定用于热化学分析的温度（单位：开）。其数值应当作为选项指定：

```
# ... Temperature=300
```

默认是 298.15 K。

## Test

### 说明

这个关键字禁止在计算结束时自动产生存档数据（以前用于 Browse Quantum Chemistry Database System）。反义词是默认的 **Archive**。注意，存档数据可以通过用 **pluck** 工具，从 Gaussian 的日志文件得到。

有关关键字

**Archive, Rearchive**

## TestMO

说明

计算和存储积分时使用的截断值，以及SCF和CPHF计算中使用的收敛标准，适用于大部分的分子和基组。但是如果使用近乎呈线性依赖关系的基组时，可能会出现数值极大的MO系数，当和精度有限的其它项组合时，会产生显著的数值误差。在CPHF和后-SCF默认的计算中，如果任何一个MO因子大于1000即终止整个计算。（注意，这相当于一个AO积分对包含四个虚轨道的MO积分的贡献达到 $10^{12}$ 。）使用关键字**NoTestMO**可禁止这一检查，它必需在仔细考虑后才能使用。**TestMO**是默认的。

## TrackIO

说明

这个关键字指定每一个模块的 I/O 以及 CPU 使用的统计资料。

相关关键字

**#p**

## Transformation

说明

这个关键字控制用于积分转换的算法，以及产生的转换积分的类型。

积分转换算法选项

- |                     |                                                                                                |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Direct</b>       | 指定使用直接转换程序。等价于 L804。Link 804 将会在 in-core，完全直接和半直接方法之间自动选择。这是默认选项。                              |
| <b>InCore</b>       | 指定在 Link 804 内使用 in-core 方法。                                                                   |
| <b>FullDirect</b>   | 指定在 Link 804 内使用完全直接（MO 积分存于内存）方法。                                                             |
| <b>SemiDirect</b>   | 指定在 Link 804 内使用半直接方法。                                                                         |
| <b>Conventional</b> | 指定使用传统转换方法，将积分存在外部存储器上。这对 Gaussian 90 和更早版本是唯一的选项。 <b>Conventional</b> 的同义字是 <b>NoDirect</b> 。 |
| <b>Old2PDM</b>      | 指定在后-SCF 梯度的 2PDM 计算中使用旧的处理方式（在 L1111 中分类后接着用 L702 和 L703 处理）。这个方法较慢，但需要内存较少。这个选项不能用于冻结核计算。    |
| <b>New2PDM</b>      | 指定在后-SCF 梯度的计算中用 L1111 产生 2PDM，并在使用后删除。这是最快也是默认的方法，在冻结核计算中必需使用这种方法。                            |

#### 积分选择选项

|             |                                                               |
|-------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Full</b> | 强制对所有轨道（包括转换积分时包含的所有虚轨道）进行转换。 <b>Full</b> 的同义字是 <b>ABCD</b> 。 |
| <b>IJAB</b> | 只产生<IJ  AB>积分。                                                |
| <b>IAJB</b> | 产生<IJ  AB>和<IA  JB>积分。                                        |
| <b>IJKL</b> | 产生<IJ  AB>，<IA  JB>和<IJ  KL>积分。                               |
| <b>IJKA</b> | 产生<IJ  AB>，<IA  JB>，<IJ  KL>和<IJ  KA>积分                       |
| <b>IABC</b> | 产生<IJ  AB>，<IA  JB>，<IJ  KL>，<IJ  KA>和<IA  BC>积分              |

## UFF

参见上面的分子力学方法。

## Units

#### 说明

**Units** 关键字控制在 Z-矩阵内使用的长度，角度以及有关值，如数值微分的步长等的单位。默认的单位是埃和度。

#### 选项

|            |                 |
|------------|-----------------|
| <b>Ang</b> | 距离以埃为单位（这是默认的）。 |
| <b>AU</b>  | 距离用原子单位(Bohrs)。 |
| <b>Deg</b> | 角度以度为单位（这是默认的）。 |
| <b>Rad</b> | 角度以弧度为单位。       |

#### 限制

**Charge**，**Cube** 和 **Message** 关键字不受 **Units** 关键字设置的影响，它们的输入所用的单位总是解释为埃和度。

## Volume

#### 说明

这个方法关键字指定计算分子体积，定义为密度在 0.001 电子/bohr<sup>3</sup> 范围之内的空间。关键字 **Density** 可用来指定所使用的电子密度。由于用 Monte-Carlo 方法做积分计算，计算的体积精确到小数点后面两位数，足以用来估计 Onsager 溶液反应场模型中使用的半径。输出中将打印这个建议的半径（比计算体积对应的半径大 0.5Å）。

因为 Gaussian 03 还提供其它更精确的溶剂模型，因此这个关键字只适用于使用 **SCRF=Dipole** 作频率计算的准备工作。

#### 选项

**Tight** 指定增加点的密度以提高积分的精度。默认点数计算的体积精度在 10%左右。如果计算更高精度的分子体积，推荐使用该选项。

#### 应用

Hartree-Fock, 所有的 DFT 方法, CIS, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD 以及 QCISD。

#### 有关关键字

**SCRF=Dipole**

## W1U 和 W1BD

#### 说明

这些方法关键字指定进行Martin的W1方法[94, 95]的两种变体的计算。第一种选择的关键字是**W1U**, 是W1U方法。这是在W1方法修改后, 对开壳层体系使用UCCSD代替ROCCSD。第二种变体是**W1BD**, 它对有关方法用BD代替耦合簇[96]。两种方法都比CBS-QB3和G3昂贵, 但也更准确。

如果要对 W1 任务使用不同的同位素, 可以用标准方法指定。而 **ReadIsotopes** 选项是用来在不同的条件下重新进行整个已完成的计算。

#### 选项

##### ReadIsotopes

用于改变温度, 压强, 以及同位素 (默认是 298.15 K, 1 个大气压, 以及最丰同位素)。这部分信息在独立的输入部分输入, 格式为:

```
temp pressure [scale]           必须是浮点数
isotope mass for atom 1
isotope mass for atom 2
...
isotope mass for atom n
```

其中 *temp*, *pressure* 和 *scale* 分别代表温度, 气压, 和用于热化学分析的可选的频率数据换算因子 (默认不换算)。以后各行是分子中各原子的同位素质量, 按照在分子说明部分出现的顺序排列。如果用整数定义原子质量, 程序将自动使用实际相应的精确同位素质量 (例如, 指定  $O^{18}$  质量为 18, Gaussian 将使用值 17.99916)。

**Restart** 重新启动一个未完成的 W1 计算。

#### 例子

**计算结果输出。** 在构成任务步骤的所有输出之后, Gaussian 打印这些方法结果的表格。以下是 W1U 计算输出的关键部分:

|              |                   |                 |            |
|--------------|-------------------|-----------------|------------|
| W1           | Electronic Energy | -76.483031      |            |
| Temperature= | 298.150000        | Pressure=       | 1.000000   |
| E(ZPE)=      | 0.020965          | E(Thermal)=     | 0.023800   |
| W1 (0 K)=    | -76.462067        | W1 Energy=      | -76.459231 |
| W1 Enthalpy= | -76.458287        | W1 Free Energy= | -76.479709 |

预测的能量打印在热化学分析数据之前。

## ZINDO

### 说明

这个关键字使用 ZINDO-1 方法[112-120]计算激发态的能量。注意 ZINDO 计算不能指定基组关键字。

默认的 ZINDO 计算使用 10 个最高占据轨道和 10 个最低虚轨道。可以使用 **Window** 选项定义不同的轨道集合。

ZINDO 计算的输出非常类似于前面的 CIS 计算输出。

### 选项

|                                       |                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Singlets</b>                       | 只求解单重激发态。仅用于闭壳层体系。对闭壳层体系这是默认选项。                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Triplets</b>                       | 只求解三重激发态。仅用于闭壳层体系。                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>50-50</b>                          | 求解一半单重激发态和一半三重态。仅用于闭壳层体系。                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Root=<i>N</i></b>                  | 指定感兴趣的态。默认是第一激发态 ( $N=1$ )。                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>NStates=<i>M</i></b>               | 求解 <i>M</i> 个电子态 (默认是 3)。如果使用 <b>50-50</b> , <b>NStates</b> 给出求解的每种类型电子态的数量 (即, 默认计算 3 个单重和 3 个三重激发态)。                                                                                                                                            |
| <b>Add=<i>N</i></b>                   | 从 checkpoint 文件中读取收敛的态, 并求解另外 <i>N</i> 个态。                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Window=(<i>m</i> [, <i>n</i>])</b> | 这两个值定义使用的起始和终止轨道。零值表示从第一个到最后一个轨道, 依赖于使用的位置。如果第一个轨道的值为负 ( $-m$ ), 则保留最高的 <i>m</i> 个轨道; 如果最后一个轨道的值为负 ( $-n$ ), 则最高的 <i>n</i> 个轨道被冻结。如果 <i>m</i> 为正并忽略 <i>n</i> , 那么 <i>n</i> 默认是 0。如果 <i>m</i> 为负并忽略 <i>n</i> , 那么保留最高的 $ m $ 个占据轨道和最低的 $ m $ 个虚轨道。 |

### 应用

仅用于从 H 到 Cd 元素的能量计算。ZINDO 计算忽略 **Density** 关键字。

### 相关关键字

CIS, TD

## Link 0 命令总结

这一部分列出了所有的 Link 0 命令, 它们都是可选的, 如果使用的话, 必需放在计算路径指令之前。关于 scratch 文件命名命令的更多细节, 参见第 2 章。

|                                |                                                                                              |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>%Mem=<i>N</i></b>           | 指定使用 <i>N</i> 个位 (8 <i>N</i> 字节) 的动态内存。默认是 6 MW。 <i>N</i> 后可以接单位名称: KB, MB, GB, KW, MB 或 GW。 |
| <b>%Chk=文件名</b>                | 定位和命名 checkpoint 文件。                                                                         |
| <b>%RWF=文件名</b>                | 定位和命名一个单独的标准读写文件 (旧式语法)。                                                                     |
| <b>%RWF=位置1, 尺寸1, 位置2, 尺寸2</b> | 用于在两块或更多的磁盘 (或文件系统) 中分割读写文件的一种语法。每个位置之后接该位置存储的文件片段最大尺寸。每个尺寸的默认单位                             |

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,...          | 是位；数值后还可以接单位KB, MB, GB, KW, MW或GW（中间没有空格）。如果尺寸参数为-1，表示使用该位置所有可用的空间，如果尺寸为0，表示已存在的片断应保持其现有大小。位置可以是目录位置，也可以是完整的路径名。注意在UNIX系统中，目录说明必须包含终端的正斜杠(/)。                                                                                                                                                                                                                                   |
| %Int=spec      | 定位和命名双电子积分文件。spec可采用任何一种（如上面描述的）读写文件的格式。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| %D2E=spec      | 定位和命名双电子积分导数文件。spec可采用任何一种（如上面描述的）读写文件的格式。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| %KJob LN [M]   | 指示程序在执行Link N的第M个事件之后停止。例如，% KJob L502 2表示执行模块502两次后停止。如果M 值省略，默认值为1。                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| %NProcLinda=N  | 指定在分布式内存的并行执行中使用N个处理器。这个功能只能在某些计算机体系上使用，Gaussian必须在并行处理激活后编译。在并行机中，通常在Default.Route文件中设定计算使用的处理器数量，%NProcLinda Link 0命令用来覆盖本机的默认值（例如，虽然默认使用4个处理器，但为了调试可以使用单个处理器计算）。如果没有使用%NProcLinda，并且在Default.Roulte文件中也没有提供默认值的话，则只使用一个处理器。注意：旧版程序使用的%NProc指令已经作废。                                                                                                                           |
| %NProcShared=N | 指定在SMP多处理器计算机的共享内存并行执行中使用N个处理器。这个功能只能在某些计算机体系上使用，Gaussian必须在并行处理激活后编译。在并行机中，通常在Default.Route文件中设定计算使用的处理器数量，%NProcShared Link 0命令用来覆盖本机的默认值（例如，虽然默认使用4个处理器，但为了调试可以使用单个处理器计算）。如果没有使用%NProcShared，并且在Default.Roulte文件中也没有提供默认值的话，则只使用一个处理器。                                                                                                                                       |
| %Save          | 指定Link 0在计算结束时保存scratch文件。在运行成功结束时，默认所有未指定的scratch文件都被删除，而所有命名的scratch文件都被保留。                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| %NoSave        | 指定Link 0在计算结束时除了删除scratch文件之外，也删除在此命令之前命名的任何文件。换句话说，如果在%NoSave之前命名了一个文件，它将被不被保存。但是，如果在%NoSave指令之后用%指令命名了文件，文件将会保留。<br>例如，这些命令定义checkpoint文件名，读写文件的别名和目录位置，在Gaussian任务结束后，只保存checkpoint文件：<br>%RWF=/chem/scratch2/water                      到这里为止，文件都被删除<br>%NoSave<br>%Chk=water                                          到这里为止，文件都被保存<br>如果%Save和%NoSave都定义了，那么在输入文件中最后出现的优先。 |
| %Subst LN dir  | 指定Link 0从另一目录dir取得Link的执行文件(.exe)。例如：%SUBST L913 /user/chem表示使用/usr/chem/1913.exe而非默认（在\$g98root中）的执行文件。目录说明应当是相应计算机的通用格式。只需要定义目录；文件名必须是1nnnn.exe的标准形式，其中nnnn是Link序号。                                                                                                                                                                                                           |

## 定义非标准的计算执行路径

如果选项或Link 的组合与标准的计算执行路径有明显的差异时，可读入一组完整的占

位符和具有相应选项的 Link。在计算类型输入部分，应以下面的指令行开始：

```
# NonStd
```

在这之后对每个需要的占位符接一行，按照执行的顺序，给出占位符编号，一个斜线 /，需要的选项，另一个斜线 /，执行 Link 的列表，最后是一个分号：

*占位符/选项=值, 选项=值, ... /链接, 链接, ...;*

例如：

```
7/5=3, 7=4/2, 3, 16;
```

表示以Link 702, Link 703和Link 716的次序进行计算，每一个Link中，选项5设置为3，选项7设置为4。如果所有选项都使用默认值，则这一行应写成：

```
7//2, 3, 16;
```

对计算执行路径做进一步说明的是跳转行数。它在Link列表最后分号之前的括号中给出。它表示在完成当前占位符后，执行哪个占位符行。如果省略，默认值是+0，表示程序进入列表的下一行（不跳行）。另一方面，如果跳转行数设置为-4，例如

```
7//2, 3, 16(-4);
```

则表示本占位符完成后将执行前面第四行的占位符（本行不计）。

这个功能允许在计算路径部分建立循环结构，这对几何优化计算非常有用。程序连接路径的一个参数可以控制是否继续执行循环。它用在几何优化计算中，需经过一系列的占位符的行执行循环，直到优化过程完成为止，这时再执行循环后的第一行计算。

注意，通常非标准计算执行路径不是从scratch创建，而是根据相似计算类型的标准计算执行路径通过打印并修改执行次序而建立的。利用工具程序**testrt**可以很容易地完成这项工作（在第5章有说明）。

#### 例子

**一个简单的计算执行路径。**标准路径为：

```
# RHF/ST0-3G
```

产生以下非标准计算执行路径：

```
1/29=10000/1;  
2/10=1, 12=2/2;  
3/11=1, 25=14, 30=1/1, 2, 3, 11, 14;  
4/7=1/1;  
5//2;  
6/7=2, 8=2, 9=2, 10=2, 19=1, 28=1/1;  
99/5=1, 9=1/99;
```

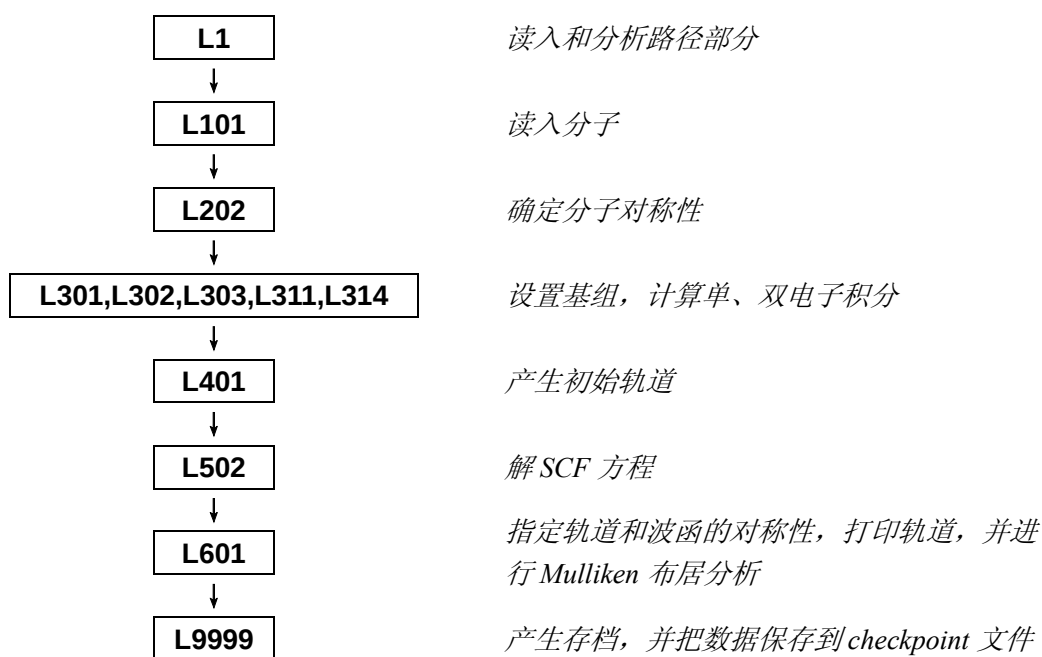
程序执行的顺序如下图。

除了Link 1（用于读取并解释计算执行路径）先于实际的计算之外，程序执行的基本顺序与任何其它从头计算程序相同，之后是Link 9999（产生存档）。AM1单点计算类似，除了只包含来自占位符3的Link 301（设置基组），以及用Link 402（代码来自MOPAC程序）代替Link 502之外。类似地，MP4单点计算在布居分析之后和Link 9999之前插入积分转换模块（Link 801和802）和MP计算模块（Link 901, 909, 910, 911, 912和913）。Link 9999在计算任务完成后自动终止任务步骤。

**一个含有循环的执行路径例子。**标准计算执行路径为：

```
# RHF/ST0-3G Opt
```

产生下面的非标准执行路径：



```

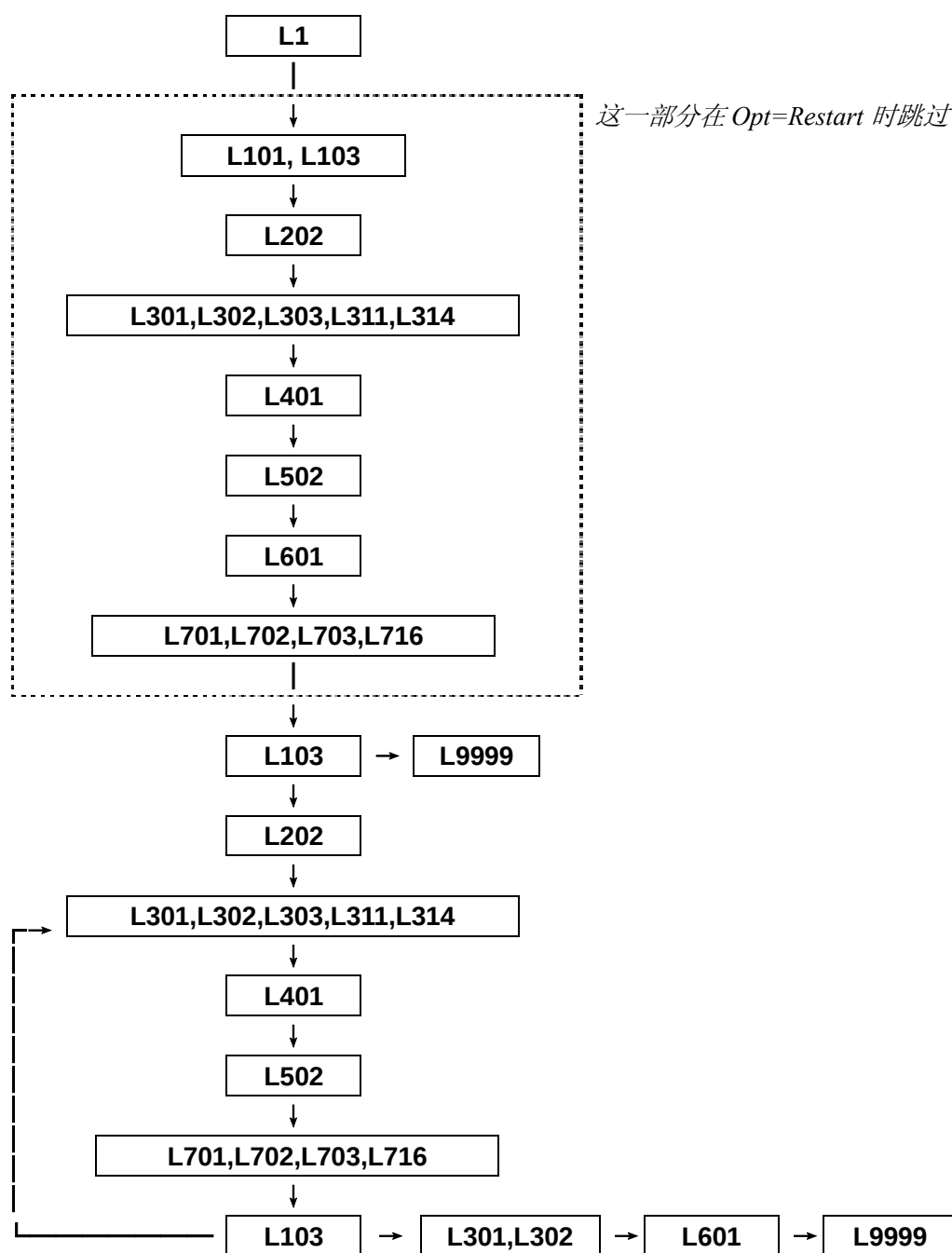
1/10=7, 29=10000/1, 3;
2/10=1, 12=2/2;
3/11=1, 25=14, 30=1/1, 2, 3, 11, 14;
4/7=1/1;
5//2;
6/7=2, 8=2, 9=2, 10=2, 28=1/1;
7/25=1, 27=1, 29=1/1, 2, 3, 16;
1/10=7/3(1);
99//99;
2//2;
3/11=1, 25=14, 30=1/1, 2, 3, 11, 14;
4/5=5, 7=1, 16=2/1;
5//2;
7/27=1/1, 2, 3, 16;
1//3(-5);
3/11=1, 30=1, 39=1/1, 3;
6/7=2, 8=2, 9=2, 10=2, 28=1/1;
99/9=1/99;

```

程序最终的执行顺序如下图所示。

对这个计算路径的几点考虑使问题变得复杂：

- 优化计算的第一步必须和以后各步骤分开处理，因为有几个操作只需做一次。例如读入最初的Z-矩阵和产生初始分子轨道。
- 必需有一个对分子几何构型做优化计算的循环，用优化程序（本例中使用Berny优化程序Link 103）决定是否需要做另一个优化，以及是否获得了最优的分子结构。
- 如果分子结构收敛，则程序计算一次能量梯度，在确认已得到最优的分子结构后，退出。
- 只在第一个和最后一个分子结构进行布居分析并打印轨道，不要在不感兴趣的中间结构进行这些操作。



第一个点的处理分成两部分，计算路径各由一系列的积分、猜测、SCF、以及积分求导的计算组成。第一部分包括 Link 101（读入初始结构）和 Link 103（进行本身的初始化），并有选项指示 Link 401 产生初始猜测。第二部分计算在优化过程中使用由 Link 103 产生的分子结构，并且有选项指示 Link 401 取回前一结构的波函数，做为下一步的初始猜测。

第八行中指示向前跳行，表示如果 Link 103 正常结束（没有任何特殊的操作），下一行（调用 Link 9999）则跳过不执行。通常在第二次激活 Link 103 时，会检查最初的能量梯度，然后选出新的结构。下一个要执行的是 Link 202，用来处理新的 Z-矩阵，接着是第二部分其它的能量和梯度计算，它们构成主要的优化计算循环部分。如果在 Link 103 的第二次激活时发现几何结构已经收敛，计算将会终止并产生禁止向前跳行的信号，然后执行下一行的 Link 9999，完成整个计算。

第 10-15 行构成主要的优化计算循环。该循环计算优化计算中第二个点以及后面各点的积分、波函、和梯度。它以 Link 103 结束。如果几何结构还未收敛，Link 103 会选择新的

结构并正常结束计算，这会造成执行次序由第 15 行往回跳到第 10 行，进行新的循环。如果 Link 103 发现结构已经收敛，它将退出并禁止跳行，执行结束行(16-18)。

结束行使用 Link 601 对最后的结构产生多极积分，这将打印出最终的多极矩、轨道以及布居分析，如果需要的话。最后，Link 9999 产生存档项目并结束计算任务。

AM1 优化的计算路径类似，但占位符 3 的调用中只用到 Link 301, Link 402 替代 Link 501，不用占位符 7 (Link 402 中 MOPAC 的代码在内部计算梯度信息)。MP 和 CI 几何优化计算中使用积分转换和相关的占位符 (8 和 9)，后-SCF 梯度占位符 (按照顺序 11 和 10) 插入到占位符 7 之前。用数值微分方法产生频率或极化率的计算也使用相同的两段路径结构。

**Opt=Restart** 的计算路径基本上就是原来优化计算的主要循环部分，省略了第一步中的几行。保留 Link 103 的第二次调用，作为重新开始计算的的实际位置。

#### 非标准计算执行路径有关的关键字

**ExtraLinks** 将额外的 Link 包含在其它标准计算执行路径之后 (模块名称作为选项指定)。它们总是在当前占位符的所有标准 Link 之后执行。例如 **ExtraLink=(L901)** 指定 Link 901 将被包含在每一个出现的占位符 9 中，在该占位符内各模块执行完毕后执行 Link 901。

**ExtraOverlays** 提供定制计算执行路径的机制，它是使用 **ExtraLinks** 和读入新的非标准执行路径之间的过渡。指定它之后，程序指示在计算路径的空行之后仍有一行或多行的输入。这些输入就是前面的占位符行。需要使用一个空行把最后一个额外的占位符行与标题部分分开。程序将分析这些标准执行路径，并把这些额外的占位符行添加到标准计算路径最后的占位符中，位于 Link 99 的 99//99 行之前。这比 **ExtraLinks** 关键字提供更多的灵活性，因为用户可以对附加的 Link 提供新的选项，而不是仅仅接受这些可能已在给定的占位符中存在的选项。

**Skip** 在分析程序产生的标准计算路径中，这个关键字让用户跳过几个占位符行的执行。可以用两种方法调用：

**Skip=0vn** 跳过所有占位符，直到占位符 n 第一次出现。

**Skip=M** 跳过最初的 M 个占位符。

**Use** 让用户在计算的某个阶段选用另外的计算方法。这个选项主要用于调试；在 *Gaussian 03 Programmer's Reference* 中有说明。

参见本章前面 **%KJob** Link 0 的讨论。

# 第4章 效率的考虑

Gaussian设计为在各种给定的计算机配置中能够有效地工作。在给定的内存和磁盘限制下，程序尝试选择最有效的算法。由于Gaussian提供多种算法供选择，使用者需对各种算法的优缺点有足够了解，才能实现最佳的运行效果。

在开始前，我们强调非常重要的两点：

- 除了非常大型的计算之外，程序选择的默认算法对所有的任务可以得到相当理想的计算效率。注意，为了反映目前典型问题的尺寸，Gaussian 03改变了一些的默认设置。程序早期版本使用的默认值对小任务设置为100个基函数以下。Gaussian使用的默认算法通常考虑到计算时间较长的工作。
- 对于经常进行大型计算的用户或站点而言，以下位于Default.Route文件（见第六章）的默认值一般产生很好的执行效率：

```
-M- available-memory
# MaxDisk=available-disk
```

其中使用内存和磁盘的总量在指定中定义；每一个的默认单位是8字节的位，也可以是数值后加上KB，MB，GB，KW，MW或GW(不要插入空格)，来定义千-、兆-、或吉-字节或位的单位。对很多站点来说，一旦设置了Default.Route文件，不需要其它的专门操作就可以完全有效使用程序了。默认的内存是6MW。

## 估计计算的内存需求

下面的公式可以用来估计Gaussian各种类型任务的内存需求（单位是8字节的位）：

$$M + 2N_B^2$$

其中 $N_B$ 是计算中使用的基函数数量，M是和工作任务类型有关的最小值，如下表所示：

| 任务类型  | 最高角动量基函数 |       |       |       |        |
|-------|----------|-------|-------|-------|--------|
|       | f函数      | g函数   | h函数   | i函数   | j函数    |
| SCF能量 | 4 MW     | 4 MW  | 9 MW  | 23 MW | ≈60 MW |
| SCF梯度 | 4 MW     | 5 MW  | 16 MW | 38 MW |        |
| SCF频率 | 4 MW     | 9 MW  | 27 MW |       |        |
| MP2能量 | 4 MW     | 5 MW  | 10 MW | 28 MW | ≈70 MW |
| MP2梯度 | 4 MW     | 6 MW  | 16 MW | 38 MW |        |
| MP2频率 | 6 MW     | 10 MW | 28 MW |       |        |

例如32位系统，包括g函数的300个基函数HF几何优化，需要大约5.2 MW (约42 MB) 内存。

注意1 MW = 1,048,576位 (= 8,388,608字节)。表中的值是32位计算机系统的；对64位系统需要增加一倍。它们还反映了使用默认类型的更高角动量非收缩f-及其以上的函数。对于收缩的高角动量函数的微商，需要更大的内存。

这一章的余下部分适用于那些希望了解更多关于各种选项内部的折衷考虑的用户,以个别而不是对所有任务得到最佳的运行效果。技术还涵盖了大型的和小规模的任务。此外,有关信息可以在参考文献[572]中找到。

## 并行计算的内存需求

当使用有共享内存的多个处理器时,估算每个节点的内存需求的较好方法是来自上面表格的内存量。因此,如果表格的值是10 MW,并且想使用四个有共享内存的处理器,那么**%Mem**至少要设置为40 MW。

对于分布式内存的计算(也就是说,用Linda执行),**%Mem**指定的内存量应当大于或等于上面表格的值。

在Gaussian 03中,两种并行方法可以混合。例如,为了在有8个CPU位于4台双接头共享内存的多处理器平台上运行任务,应当使用以下指令(假定上面表格给出的内存值为10 MW):

|                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| <b>%Mem=20MW</b>      | 每个多处理器需要的内存             |
| <b>%NProcLinda=4</b>  | 使用4个Linda任务(每个多处理器分配一个) |
| <b>%NProcShared=2</b> | 在每个多处理器计算机上使用两个共享内存处理器  |

## 积分的存储,转换和验算

影响到计算效率的最重要因素之一是程序处理大量的电子排斥积分的方式。Gaussian 提供五种方法处理双电子排斥积分:

- AO** 原子轨道的双电子积分(AO 积分)一旦计算就储存在磁盘上,这是传统 SCF 计算的方法。
- MO** 对 AO 积分只计算一次就储存在磁盘上,然后转换到分子轨道基中。转换的(MO)积分也储存在磁盘上。这是早期版本的 Gaussian 对所有关于能量计算使用的方法。
- Direct** 直接方法。AO 积分(可能也包括这些积分的微分)只有在计算过程中需要时才计算。这避免  $O(N^4)$  的内存或磁盘存储,但也增加许多额外的积分计算量。在有些情况下,从磁盘的 I/O 节省下来的时间足可弥补增加的计算时间。在内存或磁盘存储空间不足的情况下作最大计算时,直接方法是唯一的选择。与早期版本的程序相反,直接方法是 Gaussian 中 SCF 计算的默认设置。
- Semi-Direct** 半直接方法。AO 积分(可能也包括这些积分的微分)只有在计算的过程中需要时才计算。此外,只要磁盘空间足够用,MO 积分就临时储存在磁盘内。
- InCore** 对 AO 积分计算一次后,以标准次序储存在主存储器内(包括数值为零的积分)。这种方法需要使用大量的内存,但接下来的积分计算可用简单的矩阵运算处理,避免磁盘的 I/O 操作,因此非常快。

上述的处理方式中至少有两种可用于Gaussian的所有计算方法中。给定任务的默认方法是对小型和中型分子选择得到的,能够得到较高的效率。每种方法的各种选项和折衷考虑在以下部分说明。

## SCF 能量和梯度

SCF 计算的效率问题包括积分的处理方式，以及当默认的处理方法无法得到收敛结果时应如何选择其它方法。

## 积分的存储

SCF 计算的默认方法是直接方法。乍看起来可能会认为只有在磁盘空间不足时才用直接方法，其实不然。由于使用了截断值，直接 SCF 方法的计算量随分子大小增加的标度是  $N^{2.7}$ ，或者更好些，而传统的 SCF 方法实际上是  $N^{3.5}$  [572]。因此重新计算（那些需要的）积分所需的 CPU 时间要少于使用储存在磁盘上的积分时间，这是相当快的。两个时间的交叉点和直接 SCF 方法中积分计算的速度有关，并且每种计算机都不同。在现代计算机体系中，最有效的方法是尽可能使用 in-core SCF，内存空间不足时使用直接方法。传统方法对于这样的系统实际上并不是好方法。

考虑到这些因素，在 Gaussian 98 中把直接 SCF 作为默认算法。只有在内存很小的计算机上，像快要淘汰的某些 PC 机，这种才需要用到 **SCF=Conven** 关键字。

也可以使用 in-core SCF。指定使用直接 SCF 方法时，如果系统有足够的内存用来储存积分，程序会自动转换成 in-core SCF 方法。可以用 **SCF=InCore** 指定使用 in-core SCF 方法，如果系统没有足够的内存储存全部积分，计算工作会终止。一般来说，in-core SCF 方法处理闭壳层系统需要大约  $N^4/8+500,000$  字节的内存空间，UHF 或 ROH 需要大约  $N^4/4+500,000$  字节的内存空间。这相当于 100 个基函数的计算工作需要 100 MB，200 个基函数的计算工作需要 1.6GB，300 个基函数的计算工作需要 8.1GB（闭壳层）。

GVB 和 MCSCF 计算也可以用直接或 in-core 方法 [405]。内存空间的需求和前述的开壳层 Hartree-Fock 状况相似。主要的差别是在每一个迭代计算中要建立许多 Fock 算子。GVB 计算中有  $2N_{\text{orb}}$  个算子， $N_{\text{orb}}$  是 GVB 电子对的轨道数。MCSCF 计算中有  $N_{\text{active}}(N_{\text{active}}-1)/2+1$  个算子，其中  $N_{\text{active}}$  是在活性空间内的轨道数。因此：

- 截断值的效果较 Hartree-Fock 计算中的差，因此效率交叉点位于较大数目的基函数。
- 对于较大的 MCSCF 活性空间计算，算子数目相当大，若有足够的内存空间同时储存所有的密度和算子矩阵，则可改善计算效率。否则，每一次迭代运算中积分将计算一次以上。

## 直接 SCF 方法

为了加快直接 HF 计算速度，迭代计算分两步进行：

- 用准确到小数点后六位的积分（在 DFT 计算中还要使用中等大小的积分网格），将电子密度收敛到  $10^{-5}$ 。这一步骤在 21 次迭代计算后结束。不论是否已收敛。如果出现了过渡金属原子，这一步骤默认情况下将被忽略。
- 用准确到小数点后十位的积分将电子密度收敛到  $10^{-8}$ ，两步共可进行 64 次循环。

在所有的测试中，这种方法比一开始就使用高精度积分进行计算快很多。在某些困难的情况下可指定 **SCF=NoVarAcc**，要求一开始就使用高精度积分进行迭代计算，这要花较多的 CPU 时间。更详细的信息参见第三章的 **SCF** 关键字。

## 单点直接 SCF 收敛

为了改善单点的直接和 in-core SCF 计算的效率，SCF 的默认方法已改成：

- 除了用全电子基组（非 ECP）计算包含 Ar 以上原子的分子之外，积分只计算到  $10^{-6}$  的精度。
- SCF 计算的能量和电子密度都收敛到  $10^{-4}$ ，或只有能量收敛到  $10^{-5}$  为止，无论哪一个先达到都可以。

对于大部分的单点 SCF 计算结果的实际应用，精度已经足够，如相对能量，布居数分析，多极矩，静电势以及静电势导出电荷等等。传统的 SCF 单点能以及单点能以外的所有类型的计算工作都使用较严格的收敛条件，电子密度收敛到  $10^{-8}$ 。可以用 **SCF=Tight** 要求直接 SCF 的单点能计算使用较严格的收敛条件。更详细的信息参见第三章的 **SCF** 关键字。

## 收敛的问题

默认的 SCF 计算方法现在使用两种*迭代子空间的直接反演(DIIS)*方法：EDIIS 和 CDIIS 的组合。EDIIS [559]使用能量外推，对于 SCF 收敛过程的最初几次迭代。CDIIS 对 Fock 矩阵和密度矩阵轮流进行外推，用于 SCF 收敛的较后阶段。这种新的算法非常可靠，以前棘手的 SCF 收敛问题，现在用默认算法几乎总能实现收敛。对于很少见的病态收敛情况，Gaussian 03 提供了与 CDIIS 结合使用的 Fermi 展宽和阻尼（包含自动的能级移动）。

如果默认的方法无法得到收敛结果，可以尝试用其它方法解决（已用对应的关键字标明）：

|                      |                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SCF=Fermi</b>     | 在最初的迭代中要求温度展宽[562]，需要与 SCF 最初迭代的 CDIIS 和动态阻尼结合使用。                                                                                                                                                                              |
| <b>SCF=QC</b>        | 基于 Bacskey 的方法[563]，进行二次收敛 SCF 计算。这种方法结合了 Bacskey 建议的 Netwon-Raphson 算法和线性最小化计算，因此保证最后一定会收敛到一稳定点。一般而言， <b>SCF=QC</b> 的计算量是传统 SCF 计算量的两倍。由于 <b>SCF=QC</b> 方法可靠，可以用于直接 SCF 方法，因此通常是遇到计算不收敛情况时的首选。它适用于 RHF 和 UHF，但不适用于复杂情况或 ROHF。 |
| <b>Guess=Alter</b>   | 有时收敛困难是由于最初猜测的占据轨道错误造成的。出现不收敛的情形时应检查最初猜测的占据轨道是否正确，特别是占据轨道的对称性， <b>Guess=Alter</b> 可用来修改占据轨道的选择。                                                                                                                                |
| <b>SCF=NoDIIS</b>    | 指定使用旧的 3 点或 4 点外插的传统 SCF 方法。通常对 RHF 和 UHF 计算这不是理想的选择，但有时对 ROHF 计算有用，这种情况下很少有其它方法可选。可能需要多于 64 次的循环才能收敛。                                                                                                                         |
| <b>SCF(MaxCyc=N)</b> | 将 SCF 计算迭代数目增加到 N。注意，对默认算法只增加 SCF 迭代次数通常没有多大的帮助。                                                                                                                                                                               |
| <b>SCF=DM</b>        | 这是 Seeger[564]旧的最速下降算法。适用于复杂的 SCF 计算，不适用于直接 HF 或 DFT。                                                                                                                                                                          |

这些方法都在迫使分子系统收敛到轨道空间内最接近的一个稳定点上，对轨道转动而言这个稳定点可能不是最小值。要验证是否已得到适当的 SCF 解，可进行稳定性计算（参见第三章 **Stable** 关键字）。需要注意，应检验最后的波函数是否对应所要的电子态，特别当选用 **Guess=Alter** 时。

## SCF 频率

Hartree-Fock 二阶导数计算有四种积分处理方式，分别用下列关键字指定：

- Direct** 求解耦合微扰 Hartree-Fock (CPHF) 方程时，在每一次迭代计算中使用重算的积分。由于截断值的效果在直接 CPHF 方法中不如在直接 SCF 方法中好，因此要到较大的基函数数目时直接方法才比传统方法快。然而即使对 100 个基函数而言，使用直接方法计算振动频率只比传统方法(AO)慢 40%。因此对于直接 SCF 方法，在矢量计算机上，100 个以上基函数的分子体系用直接方法较好；在标量计算机上，当磁盘空间不足时，也只能用直接方法。这是默认的方法。
- AO** 使用储存在磁盘上的 AO 积分求解 CPHF 方程。可以使用 **petit**(对称性约化) 列表。对 100 个基函数以下的分子体系这可能是最佳的选择。
- MO** 使用转换成分子轨道的积分求解 CPHF 方程。在其它大多数电子结构程序中这是唯一的方法，对小型计算这种方法比 AO 方法快一些，但浪费许多磁盘空间。它通过在计算执行路径部分指定 **CPHF=MO** 进行选择。该选项不能用于 DFT 方法。
- In-Core** 积分以标准的次序储存在内存内，内存的需求与 In-Core SCF 方法相同。若有足够的内存，这是最快的方法。选择该算法使用 **SCF=InCore**。  
在 in-core 频率计算的默认方法中，每个用到积分的模块都会把积分计算一次。这使得磁盘的使用量下降到和直接方法的磁盘使用量相同—— $O(N^3)$ 。如果有  $N^4/8$  磁盘可用，而且为了提高计算速度而使用 in-core 方法，则可指定 **SCF=(InCore,Pass)**，这会使第一次计算的积分存放在磁盘的读写文件中。在以后的计算中，要用到这些积分时再从磁盘上读取，而不必重算。

HF 频率计算默认包括预测红外和拉曼振动光谱强度，红外光谱强度的额外计算量很小，而拉曼光谱强度的计算量约增加 10-20%。如果不关心拉曼光谱强度，可以指定 **Freq=NoRaman** 禁止其计算。

对于 DFT 和 MP2 的频率计算，**Freq=Raman** 用数值微分产生拉曼强度。使用这一选项不改变计算的磁盘需求量，但会增加 CPU 时间。计算预共振拉曼光谱强度（用 **CPHF=RdFreq**）会使 CPU 时间增加几乎一倍。

虽然频率计算工作可使用中等大小的内存，但如果有足够的内存使得各主要计算步骤一次就可以处理的话，可使大型的频率计算工作效率大幅提升。如果只有某些矩阵保存在内存中，模块 L1110 对每个自由度（共有  $3 \times$  原子数的个数）都必须建立一个“框架导数 Fock 矩阵”，它将不止一次计算积分的导数。同样地，在每一次 CPHF 迭代计算中，模块 L1002 必需对所有的微分 Fock 矩阵保持最新。模块 L1110 用到  $3N_A N^2/2$  个字节的内存，加上储存用于最优化运行的积分导数的固定大小内存。模块 L1002 用到  $3N_A N^2$  位的内存，另外加上用于优化运行的固定内存大小。

在第 5 章说明的工具程序 **freqmem** 可用来对各种参数的频率计算估算最佳内存大小（也就是在一个进程中，主要步骤的内存需要量）。

## MP2 能量

MP2 能量计算有四种计算方法可用，但大部份的决定是由程序自动完成的。对决定起重要作用的是 **MaxDisk** 的值，这个值的设定应考虑计算机系统的配置（见第 3 章）。**MaxDisk**

以位为单位指定最大数量的可用磁盘空间。若不在计算执行路径部分或者 Default.Route 文件中指定 **MaxDisk** 的数值, Gaussian 假设有足够的磁盘空间可用, 因此不会做多余的计算, 这对大型计算工作而言可能会造成问题。因此, 要想最有效地进行 MP2 计算, 最重要的方式是指定可用的内存和磁盘空间的大小。这使程序能够选择最适合于计算机配置的计算方法, 可以由 Default.Route 文件中的 **-M-** 和关键字 **MaxDisk** 指定 (尽管也可以在输入文件中指定 **MaxDisk** 和 **%Mem**)。

MP2 能量计算的算法有:

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Semi-Direct</b>  | AO 积分在用到时才计算。对一个或一个以上占据轨道 $i$ , 半转换积分 $(ip \lambda\sigma)$ 储存在磁盘上。这种方法只需要 $O(N^2)$ 的内存和 $N^3$ 的磁盘空间, 通常是最佳的选择。它通过 <b>MP2=SemiDirect</b> 定义。                                                                                                          |
| <b>In-Core</b>      | AO 积分只计算一次并以标准的次序储存在内存中, 需要 $N^4/4$ 内存。如果有足够的内存空间, 这是最快的方法, 这个算法可以通过 <b>MP2=InCore</b> 指定, 表示进行 in-core SCF 和 MP2 计算。                                                                                                                                |
| <b>FullDirect</b>   | 在计算 $E^{(2)}$ 时, 需要用到 AO 积分时才重新计算。这不需外部存储。依照可用内存大小决定计算积分的数量。这种方法只适用于有庞大物理内存的计算机。它通过 <b>MP2=FullDirect</b> 指定。                                                                                                                                        |
| <b>Conventional</b> | AO 积分计算出来后储存在磁盘上, 经过转换计算后进行 MO 积分的反对称化以产生 $E^{(2)}$ 。这是 Gaussian 88 和更早版本中的默认算法。传统 MP2 方法用 <b>MP2=Conven</b> 关键字指定。而新的 (Semi-Direct) 方法使用中等大小的内存可以处理 $N$ 值很大的计算, 但对于只用到 s,p 和 d 型基函数的计算仍有约 1MW 的固定内存需求。旧的代码虽然在所有计算机上都较慢, 但可以只使用很少的内存, 适合在低档计算机上进行计算。 |
| <b>Use=L903</b>     | AO 积分计算出来后储存在磁盘上, 然后在内存中进行积分转换和 $E^{(2)}$ 的计算。需要 $N^3/2$ 内存。这是的 Gaussian 88 选项, 适用于不需要梯度的能量计算。这种算法用 <b>Use=L903</b> 指定。                                                                                                                              |

此外, 当使用 direct, semi-direct, 和 in-core MP2 算法的时候, SCF 步骤可以是 conventional, direct, 或 in-core。默认的是 direct 或 in-core SCF。

## MP2 梯度

MP2 梯度计算的选项和 MP2 能量计算的选项大致相同, 除了下列几点:

- 传统算法要求储存双电子密度矩阵, 因此比只做能量计算要使用更多的磁盘空间。新的方法进行梯度计算比能量计算不需要使用更多的磁盘空间。
- 现代的方法至少两次计算轨道积分的微分, 一次在  $E^{(2)}$  阶段, 另一次在 CPHF 阶段之后。因此对 (50 个基函数以内的) 小型体系在标量计算机上计算时, 传统的方法较快。
- 新的计算方法中如果使用 f 型基函数, 在  $E^2$  阶段计算轨道积分的微分需要相当大的内存。

和 MP2 能量计算相同, 默认的计算方法是在 direct 或 in-core SCF 计算后, 视情况选用 semi-direct, direct 或 in-core  $E^2$ 。

## MP2 频率

解析 MP2 二阶导数计算只能用 semi-direct 方法。这种算法的磁盘空间需求比传统算法低。

MP2 频率计算工作仍需要大量的内存。对于大的计算任务，应增加默认的量 6 MW。如果使用了 f 函数，对于 64 位计算机系统应使用 8 MW 内存。

## 更高级的相关方法

比 MP2 更高级的电子相关方法（MP3, MP4, MP5, CCSD, CISD, QCISD, 等）都需要将一些转换的 MO 积分储存在磁盘上，因此磁盘空间的需求以分子大小的四次方的比例增加（和 MP2 的能量和梯度的计算不同）。这些转换的积分的产生，储存和其余项的计算有三种方式：

- Gaussian 的默认计算方法是 semi-direct 方法。AO 积分可以写到磁盘上，在计算的 SCF 阶段再读回来，或是用 direct 或 in-core 的方式进行 SCF 计算。在积分转换时，需要的 AO 积分才重新计算，并且在磁盘上只存放最少量的 MO 积分（见下）。其余的项使用重新计算的 AO 积分进行计算。
- 如果 **MaxDisk** 提供了足够的磁盘空间，则进行全部转换。这比其它的方法快，除非是计算机系统的 I/O 非常慢。
- 对 Gaussian 90 默认的传统算法包括把 AO 积分存储到磁盘，在转换时重新读取，以及构成除了包含四个虚轨道以外的所有 MO 双电子积分。四个虚轨道项通过读入 AO 积分计算。在 Gaussian 中使用这一方法可以通过在计算执行路径部分定义 **Tran=Conven**。但是只有非常慢的计算机上，像快要淘汰的某些 PC 机，才适合用这个选项。

当保持磁盘使用量在 **MaxDisk** 以下时，如果后-SCF 计算可以用完全的积分转换进行，则进行完全转换；否则进行部分转换，某些项将在 AO 基中计算。因此对这类任务，在计算执行路径部分对当前任务或在 Default.Route 文件中对整个系统直接指定 **MaxDisk** 的值是至关重要的。如果未设置 **MaxDisk**，程序将假定磁盘足够用，默认进行完全转换。如果 **MaxDisk** 没有设置，且并没有足够的磁盘用于完全转换，任务将会失败。

下面总结 **MaxDisk** 对后-SCF 方法的影响：

- CID, CISD, CCD, BD, 和 QCISD 能量也有固定的磁盘存储需求量，大小为  $O^2N^2$ ，还要乘上一个很大的因子，但是遵守 **MaxDisk** 的定义以避免更大的存储需求。
- CCSD, CCSD(T), QCISD(T), 和 BD(T) 能量也有固定的磁盘存储需求量，大小为  $ON^3$ ，不受 **MaxDisk** 的限制。
- CID, CISD, CCD, QCISD 密度和 CCSD 梯度有固定的磁盘存储需求量，对闭壳层是  $N^4/2$ ，开壳层是  $3N^4/4$ 。

## 激发态的能量和梯度

除了积分存储的选择以外，明智地使用重新开始功能可以改善 CIS 和 TD 计算的效率。

## 积分的存储

用单激发组态相关进行激发态计算可以使用五种方法（在 CIS 关键字相应的选项中注释）：

|               |                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Direct</b> | 利用迭代对角化，由实时计算的双电子积分建立乘积向量，对指定数目的电子态求解。这种方法的内存和磁盘空间的需求降至 $O(N^2)$ 。                                                                                                                                                                   |
| <b>InCore</b> | 指定 A0 积分以 Raffenetti 组合方式储存在内存中。InCore 是很有效的方法，但只适用于小分子系统或具有大内存的计算机，需要 $N^4/4$ 位内存。如果有足够的内存，程序会自动使用这个方法。                                                                                                                             |
| <b>MO</b>     | 利用迭代的 (Davidson) 对角化，由 MO 积分建立乘积向量，对指定数目的电子态求解。这是最快也是默认的方法。对使用 150 个以内基函数的分子体系，依占据轨道数目而定，这是很有效的算法。占据轨道越多，越应使用 <b>direct</b> 方法。因为计算只需要用到涉及两个虚轨道的积分（即使是梯度计算也是如此），程序会设法使用由 <b>MaxDisk</b> 指定的磁盘空间。最少磁盘需求是 $4O^2N^2$ （开壳层是 $6O^2N^2$ ）。 |
| <b>A0</b>     | 利用迭代对角化，由储存的 A0 积分建立乘积向量，以求解指定数目的电子态。这是很慢的方法，不常使用。                                                                                                                                                                                   |
| <b>ICDiag</b> | 指定整个 CIS 哈密顿矩阵载入到内核进行对角化计算。这会产生所有可能的电子态，但需要用到 $O^2V^2$ 内存和 $O^3V^3$ CPU 时间。因此这只适用于非常小的分子系统，或用于调试的目的。                                                                                                                                 |

## 重新开始任务和波函数的再使用

CIS 和 TD 任务可以从 Gaussian 的 checkpoint 文件重新开始计算。对小型计算这不是很有用，因为小型计算可用 MO 基进行，因此必需计算新的积分和进行积分转换，但这对直接 CIS 计算却是很有效的方法。如果直接 CIS 计算在 CIS 的计算阶段因故终止，则应同时指定 **SCF=Restart** 和 **CIS=Restart** 或 **TD=Restart**，因为最后的 SCF 波函只有在整个计算工作步骤（或优化步骤）完成后才会写到正式存放的位置（适合于 **Guess=Read**）。

## CIS 激发态密度

若只进行密度分析，并且已找到激发态，CIS 电子密度可以从 checkpoint 文件中获得，使用关键字 **Density=(Check,Current) Guess=Only**。这将计算出目前使用的计算方法（假设是 CIS）所储存的任何广义电子密度，并重复布居数分析计算。注意可以分析单电子（非松弛的）密度和广义的（松弛）密度，但使用单电子密度（也就是忽略轨道的松弛项）在 CIS 级别计算的偶极矩和其它特性的精度很差[108, 447]。因此应避免使用 CIS 单电子密度，除非要与正确的密度或与不能提供广义密度的程序结果比较时才可使用。

产生多个电子态的广义密度需另外计算，因为每个电子态的 CPHF 计算必需分别进行。要做这样的计算，首先要解出所有的电子态，还要计算出第一激发态的电子密度。如果计算  $N$  个电子态密度的话：

```
# CIS=(Root=1,NStates=N) Density=Current
```

然后做 N-1 个附加计算，使用的计算执行路径是：

```
# CIS=(Read,Root=M,NStates=N) Density=Current
```

其中 M=2 到 N。

## 开壳层激发态的缺陷

因为UHF参考态不是 $S^2$ 的本征函数，因此参考态不能是CIS或TD产生的激发态[573]。

## 稳定性计算

对于RHF和UHF以及限制和非限制DFT波函的三重态和单重态，利用关键词**Stable**可要求进行稳定性计算。可用的选项有**MO**，**A0**，**Direct**和**In-Core**，分别使用相应的算法。默认的方法是**Direct**。**Direct**方法的稳定性计算可以重新开始，参见上面CIS的说明。

## CASSCF 的效率

CASSCF 计算工作的主要困难在于选择适当的活性空间轨道。有以下几种方法：

- 使用标准的非局域初始猜测轨道。如果活性空间全由  $p$  电子组成就适合用这种方法。使用 **Guess=Only** 选项检查各轨道，并在实际计算之前决定是否需要更改。
- 使用局域初始猜测轨道。这种方法适用于要将特定的成键电子对包括在活性空间内的情况，因为局域化会造成电子对的分离。
- 使用由 UHF 计算 (CAS-UNO) 的总电子密度建立的自然轨道[415, 416]。对于单重态，这要求将 UHF 的计算合并到一个对称性破坏的波函数上(通常以 **Guess=Mix** 指定)。它适用于复杂体系，其中不清楚哪些电子最不适合用双占据轨道描述。

在所有的情况中，分子结构优化计算之前应先做单点能计算，以便检查收敛的活性空间轨道，以保证在计算之前指定的活性电子已经进行相关能计算。对激发态求解 CASSCF 波函还有附加的考虑（详细情况将在第 3 章的 CASSCF 关键字中讨论）。

## CASSCF 频率

CASSCF 频率计算需要使用大量的内存。因此增加可用的内存总可以改善 CASSCF 频率计算的执行效率（而其它类型的频率计算效率不会因可用内存增加而显著改善）。这些计算同样需要  $O^2N^2$  磁盘空间。

## 第5章 实用程序

这一章讨论Gaussian 03中包含的各种实用程序。本章中，将按照字母顺序讲解这些工具。

大多数工具既可以在UNIX版也可以在Windows版的Gaussian中使用。但是，必须考虑到和程序一起发布的说明信息只适用于特定的操作系统。

下面的表列出了所有的工具及其功能（加\*号的项在Gaussian 03W的Utilities菜单中）。

| 工具       | 功能                                                            |
|----------|---------------------------------------------------------------|
| c8603    | 将旧版 Gaussian 程序产生的 checkpoint 文件转换成 Gaussian 03 程序格式。         |
| chkchk*  | 显示 checkpoint 文件的计算方法和标题。                                     |
| cubegen* | 标准的立方区域生成工具                                                   |
| cubman*  | 处理 Gaussian 产生的电子密度和静电势的立方区域（允许它们进行加、减，等等）。                   |
| formchk* | 将二进制的 checkpoint 文件转换成 ASCII 码形式，以便可视化程序使用，以及在各种不同的计算机系统之间移动。 |
| freqchk* | 由 checkpoint 文件打印频率和热化学数据，还可以指定用于热化学分析的同位素、温度、压强以及换算因子。       |
| freqmem  | 确定频率计算需要的内存。                                                  |
| gauopt   | 进行变量优化，而不是分子坐标的优化。                                            |
| ghelp    | Gaussian 在线帮助。                                                |
| mm       | 独立的分子力学程序。                                                    |
| newzmat* | 不同分子几何坐标格式之间相互转换。                                             |
| testrt*  | 对输入文件的计算执行路经部分进行语法检查，并产生非标准的计算任务。                             |
| unfchk*  | 把格式化的 checkpoint 文件变回到二进制格式（例如，在各种不同的计算机系统之间移动以后）。            |

## GAUSS\_MEMDEF 环境变量

GAUSS\_MEMDEF环境变量可以对那些不提供这类选项的工具增加使用的内存。它的值应设定为以位为单位的所需内存总量。

### c8603

**c8603**程序从Gaussian 86经由Gaussian 98，到Gaussian 03之间转换checkpoint文件格式。它使用checkpoint文件的名称作为变量，并把它放到适当的位置，使重新格式化的文件与源文件有相同的文件名。例如，下面的命令把Gaussian scratch目录的checkpoint文件taxol.chk转换到Gaussian 03格式：

```
$ c8603 $GAUSS_SCRDIR/taxol.chk
```

## chkchk

**chkchk**程序显示checkpoint文件的计算方法和标题部分，并简要说明文件中出现的其它信息。对于那些忘记其内容，且文件名是非描述性的随机checkpoint文件，该程序可以用来确定其内容。这是一个使用的例子：

```
$ chkchk important
Checkpoint file important.chk:
Title: Optimization and frequencies for pentaprismane
Route: #T BECKE3LYP/6-31+G(D,P) OPT FREQ POP=FULL
Atomic coordinates present.
SCF restart data present.
This file appears to be from the middle of a restartable job.
Internal force constants may be present.
```

**-p**选项可用于从checkpoint文件打印附加的信息，包括分子的坐标，**Gen**格式的基组，对**Guess=Cards**打印正确格式的分子轨道。

## cubegen

Gaussian提供的一个独立工具，用于从格式化checkpoint文件的数据产生立方区域（等价于以前的Cube关键字）。这个工具名为**cubegen**，语法如下：

**cubegen** *memory kind fchkfile cubefile npts format*

所有的参数都是可选的；如果需要的话，**cubegen**将提示fchkfile。默认的命令为：

**cubegen 0 density=scf response-to-prompt test.cube 0 h**

不分大小写的参数含义如下：

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>memory</i> | 以位为单位的分配的动态内存总量。 <b>0</b> 值意味着机器指定的默认值。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <i>kind</i>   | 定义产生立方区域类型的关键字：<br><b>mo=<i>n</i></b> 分子轨道 <i>n</i> 。关键字 <b>Homo</b> , <b>Lumo</b> , <b>All</b> , <b>OccA</b> （全部是 alpha 占据）， <b>OccB</b> （全部是 beta 占据）， <b>Valence</b> （所有价轨道）和 <b>Virtuals</b> （所有虚轨道）也可以用来代替特定的轨道数。<br><b>density=<i>type</i></b> 指定类型的总密度。<br><b>spin=<i>type</i></b> 指定类型的自旋密度（ $\alpha$ 和 $\beta$ 密度之间的差）。<br><b>alpha=<i>type</i></b> 指定类型的 alpha 自旋密度。<br><b>beta=<i>type</i></b> 指定类型的 beta 自旋密度。<br><b>potential=<i>type</i></b> 使用指定类型密度的静电势。<br>关键字 <i>type</i> 是用于 <b>SCF</b> , <b>MP2</b> , <b>CI</b> , <b>QCI</b> 等的 <b>Density</b> 关键字的其中一个单电子密度选项(注意，不支持 <b>Current</b> )。 <b>Fdensity</b> , <b>falpha</b> 和 <b>fbeta</b> 的形式需要使用全部电子密度而不是冻结核密度。默认是 <b>SCF</b> 。<br><b>Gradient</b> 计算密度和梯度。<br><b>Laplacian</b> 计算密度的拉普拉斯算符( $\nabla^2\rho$ )。 |

|                 |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | <b>NormGradient</b>         | 计算每个点密度梯度的范数。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                 | <b>CurrentDensity=I</b>     | 当前密度的磁诱导(GIAO)大小，其中 I 是应用的磁场方向 (X, Y 或 Z)。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                 | <b>ShieldingDensity=IJN</b> | 磁屏蔽密度。其中I是应用的磁场方向，J是诱导场方向 (X, Y或Z)，N是计算屏蔽密度(GIAO)的核子数量。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <i>fchkfile</i> |                             | 格式化checkpoint文件名。如果没有出现， <b>cubegen</b> 将会提示。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <i>cubefile</i> |                             | 输出的立方区域文件名；如果没有直接指定，默认是 <b>test.cube</b> （也就是说，指定checkpoint文件名不会改变默认的立方文件名）。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <i>npts</i>     |                             | 立方区域每个边的点数。选择 <b>0</b> 使用默认值，由程序自动产生 $80^3$ 个点，均匀分布在矩形网格（不一定是立方网格）内。正的 <i>npts</i> 值同样指定每个边上的点数：例如，100 指定 1,000,000 ( $100^3$ )个点的网格。<br>值-2，-3 和-4 分别对应于关键字 <b>Coarse</b> ， <b>Medium</b> 和 <b>Fine</b> ，对应值为 3 个点/Bohr，6 个点/ Bohr，和 12 个点/ Bohr。 <i>npts</i> <-5 的负值指定网格内的点之间间隔为 <i>npts</i> * $10^{-3}$ Angstrom。<br>值-1 表示从输入文件中读取立方区域的说明，使用的格式为：<br>IFlag, X0, Y0, Z0                      输出单元编号和网格原点。<br>N1, X1, Y1, Z1                        X-方向的点数和点的间隔。<br>N2, X2, Y2, Z2                        Y-方向的点数和点的间隔。<br>N3, X3, Y3, Z3                        Z-方向的点数和点的间隔。<br><i>IFlag</i> 是输出单元编号。如果 <i>IFlag</i> 小于零，那么将产生格式化文件；否则写非格式化文件。<br>如果 $N_1 < 0$ ，假定输入的网格点坐标单位是 Bohr，反之则为 Angstrom。无论何种情况，都使用 $ N_1 $ 作为 X 轴向的网格点数；N2 和 N3 分别指定 Y 轴向和 Z 轴向的点数。注意这三个轴必须严格按照定义使用；它们不必互相垂直，所以网格不一定是矩形的。<br>值-5 表示从标准的输入读取任意的一列点。如果是从键盘输入的，结束输入时应当用文件结束命令（在 Unix 下，也就是^D）。还可以把标准输入改向到一个包含点列表的文件中（在文件结束不要加空行或^D）。 |
| <i>format</i>   |                             | 输出文件格式： <b>h</b> 表示包含头信息(默认)； <b>n</b> 表示不包含。当产生未格式化的立方文件时，将忽略这个参数。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

## cubman

**cubman** 程序对立方区域内由 Gaussian 产生的电子密度和静电势的值进行操作。该程序会对进行的操作和接下来需要的文件名产生提示。可进行的操作及其相应的子命令有：

|          |                                |
|----------|--------------------------------|
| add      | 将两立方区域内的数值相加，并产生一个新的立方区域。      |
| copy     | 复制一个新的立方区域，以便在格式化和非格式化文件中相互转换。 |
| diff     | 计算两个立方区域的差，但不产生新的立方区域。         |
| prop     | 计算一个立方区域的特性。                   |
| subtract | 计算两个立方区域的差，并产生一个新的立方区域。        |
| scale    | 将一立方区域乘以一个常数因子，并产生一个新的立方区域。    |

所有操作的子命令都可以缩写为能够相互区分开的最短形式。

这里有一些 **cubman** 运行的例子，加了注释(用户输入内容是黑体字，由于空间的考虑，输出略微做了压缩)：

第一个例子

```
$ cubman
Action [Add, Copy, Difference, Properties, SUBtract, SCAle]? p
Input file? b.cube
Is it formatted [no,yes,old]? y
Opened special file b.cube.
Input file titles:
First excited state of propellane          任务的标题行
CI Total Density                          立方文件的内容

SumAP= 13.39263 SumAN= .00000 SumA= 13.39263    立方内容的统计
CAMax= 3.35320 XYZ= .18898 -1.32280 .000004
CAMin= .00000 XYZ= -9999.00000 -9999.00000 -9999.00000

DipAE= -.8245357658      .7624198057      .1127178115
DipAN= -.0000060000      -.0000060000      .0000000000
DipA= -.8245417658      .7624138057      .1127178115
```

第二个例子

```
$ cubman
Action [Add, Copy, Difference, Properties, SUBtract, SCAle]? su
First input? b.cube
Is it formatted [no,yes,old]? y
Opened special file b.cube.
Second input? a.cube
Is it formatted [no,yes,old]? y
Opened special file a.cube.
Output file? c.cube          新保存的立方文件
Should it be formatted [no,yes,old]? y
Opened special file c.cube.
Input file titles:
First excited state of propellane          第一个文件的标题
CI Total Density                          第一个立方区域的内容
Input file titles:
Propellane HF/6-31G*                      第二个文件的标题
SCF Total Density                          第二个立方区域的内容
Output file titles:                        合成后的新文件标题
First excited state of propellane || Propellane HF/6-31G*
CI Total Density - SCF Total Density      计算的差

SumAP= 13.39263 SumAN= .00000 SumA= 13.39263    第一个立方文件统计
CAMax= 3.35320 XYZ= .18898 -1.32280 .000004
CAMin= .00000 XYZ= -9999.00000 -9999.00000 -9999.00000
```

|        |              |        |              |       |              |           |
|--------|--------------|--------|--------------|-------|--------------|-----------|
| SumBP= | 13.38168     | SumBN= | .00000       | SumB= | 13.38168     | 第二个立方文件统计 |
| CBMax= | 3.39683      | CBMin= | .00000       |       |              |           |
| SumOP= | .63453       | SumON= | -.62358      | SumO= | .01094       | 输出立方文件统计  |
| COMax= | .49089       | COMin= | -.39885      |       |              |           |
| DipAE= | -.8245357658 |        | .7624198057  |       | .1127178115  |           |
| DipAN= | -.0000060000 |        | -.0000060000 |       | .0000000000  |           |
| DipA=  | -.8245417658 |        | .7624138057  |       | .1127178115  |           |
| DipBE= | -.8306292172 |        | .5490287046  |       | .1243830393  |           |
| DipBN= | -.0000060000 |        | -.0000060000 |       | .0000000000  |           |
| DipB=  | -.8306352172 |        | .5490227046  |       | .1243830393  |           |
| DipOE= | .0060934514  |        | .2133911011  |       | -.0116652278 |           |
| DipON= | -.0000060000 |        | -.0000060000 |       | .0000000000  |           |
| DipO=  | .0060874514  |        | .2133851011  |       | -.0116652278 |           |

在输出文件中，输入的立方区域标记为**A**和**B**，输出的立方文件定义为**O**。其它字母代码为：**N**依赖于上下文，表示“负值”或“原子核”，**P**表示“正值”，**E**表示“电子”，**C**表示“电荷”，**Dip**表示“电偶极矩”，**Sum**表示“求和”，**Max**表示“最大值”，**Min**表示“最小值”。因此**SumAN**是第一个输入的立方区域负值总和，而**DipON**是输出立方区域中原子核对电偶极矩的贡献。类似地，**CBMax**是第二个输入的立方区域的最大电荷，**SumO**是输出的立方区域内包含正、负值在内的数值总和。

## formchk

**formchk** 把 Gaussian 的 checkpoint 文件中的数据转换到格式化的形式，用作各种可视化软件的输入。

**formchk** 的语法是：

```
formchk [-c] [-2] chkpt-file formatted-file
```

其中的 *chkpt-file* 是需要格式化的二进制的 checkpoint 文件名，*formatted-file* 是结果的文件名。例如，下面的命令将从 checkpoint 文件 `propell.chk` 产生格式化的 checkpoint 文件 `propell.fchk`：

```
$ formchk propel.chk propel.fchk
```

在 UNIX 系统和其它支持可变长度扩展名的计算机中，格式化 checkpoint 文件通常的扩展名是 **.fchk**，而其它扩展名限制在三个字符的操作系统如 PC 中，扩展名是 **.fck**。

注意，格式化 checkpoint 文件可用作不同计算机平台间的数据交换格式。在原计算机使用 **formchk**，在目标计算机创建二进制 checkpoint 文件使用 **unfchk**。**-2** 选项允许使用逻辑数组和分子力学参数数据。当在不同类型计算机之间移动数据时，应当包含它。

命令 **formchk -c** 会使分子结构的原子类型以字符串形式而不是整数形式出现在格式化的 checkpoint 文件中。

## freqchk

**freqchk** 工具用于从 checkpoint 文件中获取频率和热化学数据，以及可选的温度，气压，换算因子，和/或同位素取代等信息。

**freqchk** 会对其它需要的信息给出提示。作为它工作方式的例子，以下是带有注释的一些记录（用户输入的是黑体）：

```
$ freqchk
Checkpoint file? solvent.chk
Write Hyperchem files? n
Temperature (K)? [0=>298.15] 0          0 必须输入；回车无效
Pressure (Atm)? [0=>1 atm] 0
Scale factor for frequencies during thermochemistry? [0=>1/1.12] 0
Do you want the principal isotope masses? [Y]: 回车接受默认值
打印每个原子的同位素
Full mass-weighted force constant matrix:
Low frequencies --- -948.3077      .0008      .0020      .0026
...

下面是 Gaussian 的简正频率输出...

              1              2
              ?A              ?A
Frequencies --- 1885.3939          3853.5773
Red. masses ---   1.0920          1.0366
Frc consts  ---   2.2871          9.0697
IR Inten    ---  17.3416          21.5997
Raman Activ ---   7.8442          67.0384
Depolar     ---   .7428          .2248
Atom AN     X      Y      Z      X      Y      Z      简正模式
  1   8      .06    .00    .04    .04    .00    .02
  2   1     -.70    .00    .03    .01    .00   -.71
...

-----
- Thermochemistry -
-----

Temperature  298.150 Kelvin.  Pressure  1.00000 Atm.
Thermochemistry will use frequencies scaled by .8929.
...
Zero-point vibrational energy      53494.5 (Joules/Mol)
                                   12.78550 (Kcal/Mol)
VIBRATIONAL TEMPERATURES:  2422.01  4950.36  5495.38 (KELVIN)
                               零点能和热修正:
Zero-point correction=             .020375 (Hartree/Particle)
Thermal corr to Energy=            .023210
Thermal corr to Enthalpy=          .024154
Thermal corr to Gibbs Free Energy= .045589
      E=热能;  CV=恒定体积的摩尔热容;  S=熵
              E              CV              S
            KCAL/MOL    CAL/MOL-KELVIN    CAL/MOL-KELVIN
```

|               |             |           |            |
|---------------|-------------|-----------|------------|
| TOTAL         | 14.564      | 6.001     | 45.114     |
| ELECTRONIC    | .000        | .000      | .000       |
| TRANSLATIONAL | .889        | 2.981     | 34.609     |
| ROTATIONAL    | .889        | 2.981     | 10.500     |
| VIBRATIONAL   | 12.787      | .039      | .005       |
| 配分函数          |             |           |            |
|               | Q           | LOG10(Q)  | LN(Q)      |
| TOTAL BOT     | .561443D-01 | -1.250695 | -2.880127  |
| TOTAL V=0     | .132155D+09 | 8.121085  | 18.699192  |
| VIB (BOT)     | .424961D-09 | -9.371650 | -21.579023 |
| VIB (V=0)     | .100030D+01 | .000129   | .000297    |
| ELECTRONIC    | .100000D+01 | .000000   | .000000    |
| TRANSLATIONAL | .300436D+07 | 6.477751  | 14.915574  |
| ROTATIONAL    | .439749D+02 | 1.643204  | 3.783618   |

```
$ freqchk solvent.chk Checkpoint 文件名可位于命令行
Write Hyperchem files? n
Temperature (K)? [0=>298.15] 300 改变温度
Pressure (Atm)? [0=>1 atm] 1.5 改变气压
Scale factor for freqs during thermochem? [0=>1/1.12] 1 不换算
Do you want to use the principal isotope masses? [Y]: n
For each atom, give the integer mass number.
In each case, the default is the principal isotope.
Atom number 1, atomic number 8: [16] 回车, 接受默认值
Atom number 2, atomic number 1: [1] 2 以整数形式指定同位素质量
...
以下的频率输出内容同上。注意如果定义了换算因子, 只会反映在热化学数据中,
频率不做换算。
```

在一个命令行中, 你还可以指定所有的**freqchk**输入, 例如全部执行相同的操作, 交互输入部分同上:

```
$ freqchk solvent.chk N 300 1.5 1 N
```

如果最后的参数是**N**的话, 程序将会提示同位素。

## freqmem

**freqmem**工具获取频率计算的参数, 确定依次处理计算所有步骤的内存需求总量, 以达到最大的计算效率。所有的参数必须在命令行提供, 使用下面的语法:

```
freqmem natoms nbasis r/u c/d functions
```

其中的参量为:

**natoms**: 分子中的原子数

**nbasis**: 体系所用基组的基函数总数

**r|u**: 一个字母代号, 分别表示 RHF (闭壳层) 或 UHF (开壳层) 计算。

**c|d**: 一个字母代号, 表示计算使用传统算法 (c) 还是直接算法 (d)。

**functions**: 一个字符串, 表示所选基组的基函数类型: sp, spd, spdf 等。

下面是一个使用的例子，估算紫杉酚（113 个原子）RHF/STO-3G 频率计算的内存资源需要量：

```
$ freqmem 113 361 r d sp
RHF direct frequencies with sp functions:
One pass requires 44.80 megawords.
```

输出显示：完成一次频率计算，程序需要大约 360 MB 内存。

如果 **freqmem** 定义的内存需要量不足，频率计算通过多次处理，仍能完成。在 Link 0 命令部分使用 **%Mem** 定义可用的内存量。通常最佳的选择是设定这个参数为 **freqmem** 推荐内存量的二分之一或三分之一。

Gaussain 计算中使用的基函数数量打印在输出文件的开头。还可以通过设置计算任务的输入文件，在 Link 0 命令部分包含 **%KJob=301** 来计算。它告诉程序，一旦执行到模块 301 程序就（几乎是立即）停止。可以从 log 文件得到分子特定基组使用的基函数数量，命令为：

```
$ grep "basis func" name.log
361 basis functions      1083 primitive gaussians
```

## gauopt

**gauopt** 工具用来反复执行 Gaussian 进行优化。通过这种方式，它可以优化输入串中的任何参数，包括常规的和修改的基函数。它通过反复创建运行 Gaussian 的子进程来操作。**gauopt** 最常用来优化基组的参数，因为在 Gaussian 中没有标准的优化方法。使用时，用 **gauopt** 命令调用程序，并由键盘输入所需数据。

**gauopt** 的输入由模板文件构成，其中某些内容用优化的变量替换。模板文件用于构造 Gaussian 使用的输入文件，并对每个能量求解使用目前的变量值。在计算的每一步，通过运行 Gaussian 单点能计算，自动得到能量。模板第一行的格式为：

*NVar, MaxIt, SaveFlag, Conv, ConvV*

使用的格式为 2I3, L2, D9.2。含义定义如下：

|              |                                                                                                                               |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>NVar</i>  | 变量数目。                                                                                                                         |
| <i>MaxIt</i> | 优化计算进行循环的最大次数。                                                                                                                |
| <b>T F</b>   | 逻辑变量标记，决定是否保存 Gaussian 产生的中间输出文件。这些中间文件的名称为 <b>fork.com</b> , <b>fork.log</b> , <b>fork.rwf</b> , 等。默认是删除，但是可以保存，用来帮助调试模板的输入。 |
| <i>Conv</i>  | 变量的 RMS 改变值作为收敛条件。如果参数设置为 0.0，则使用相当严格的默认值。                                                                                    |
| <i>ConvV</i> | 能量的收敛条件。如果参数设置为 0.0，则使用默认值 1 milliHartree。                                                                                    |

模板文件的下一行有一对或多对值，遵循下面的语法：

*Value C|V*    重复 *n* 次(不要插入空格)

其中的 *Value* 是变量的值，第二个值是一个字符标记，可以设置为 **C** 冻结变量(即在当前的运行中不进行优化)，或设置为 **V** 对变量进行优化。这一行的每一对变量使用格式 F14.9, A1。

模板文件余下的部分包含 Gaussian 输入文件模板。在输入文件中，每个需要插入先前定义变量的部分应当包含  $\langle n \ x. \ y \rangle$ ，表示在该点以格式  $Fx. \ y$  插入第  $n$  个变量，或  $\langle -n \ x. \ y \rangle$ ，表示在这里插入  $-1$  倍的变量  $n$ 。

一个例子将有助于弄清这些概念。下面的 **gauopt** 模板文件对水分子最小基组 STO-2G 展开式中的换算因子进行优化：

```
3 3 T      0.0      0.0
          7.66V      2.25V      1.24
# RHF/GenTest

Water RHF/STO-2G basis with optimized scale factors

0.1
0
H, 1, r
H, 1, r, 2, a

r 0.96
a 104.5

1 0
sto 1s 2 <1 12.10>
sto 2sp 2 <2 12.10>
***
2 0
sto 1s 2 <3 12.10>
****
3 0
sto 1s 2 <3 12.10>
****
```

两个氢原子的换算因子通过在多处使用相同的 **gauopt** 变量，来保持相等。当然，指定每个氢原子使用相同的基组，也可以达到同样的效果。

## ghelp

**ghelp** 是 Gaussian 的分级帮助工具。输入 **ghelp** 将显示一般的信息，以及可能用到帮助的主题列表。命令 **ghelp topics** 只显示主题列表。

显示 Gaussian 关键字和选项的信息，可以使用下面的格式：

**ghelp route** *keyword* [*option*]

关于占位段  $n$  中的内部选项  $m(\text{IOP}(n/m))$  的信息，使用下面方式获得：

**ghelp route ov** $n$  **iop** ( $m$ )

Gaussian 各工具的信息，可以使用工具名作为基本主题，或者通过 **utilities** 主题获取。

## mm

独立的分子力学程序。这个程序从标准键盘输入读取Gaussian输入文件，并把（可能优化的）分子结构作为标准输出，写到一个新的输入文件中。需要的力场必须从**-Dreiding**，**-UFF**，**-Amber**，或**-Param**选项选取（最后一个见下）。运行的任务类型用**-Force**，**-Freq**，**-Opt**，和**-Micro**命令行选项指定；默认为能量计算。（为了预优化分子的MM部分），用**-Micro**只优化实际体系中的原子。

### 附加的命令行选项

|                            |                                                                                                                                                                       |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>-Param <i>N</i></b>     | 使用力场 <i>N</i> （与 Gaussian 中的 IOp(1/64)= <i>N</i> 相同）。                                                                                                                 |
| <b>-ReadParam</b>          | 读入附加的参数。内部存储的参数优先于读入的参数。                                                                                                                                              |
| <b>-ReplaceParam</b>       | 读入附加的参数。读入的参数优先于内部存储的参数。                                                                                                                                              |
| <b>-OptCyc <i>N</i></b>    | 定义优化循环的最大数量为 <i>N</i> 。                                                                                                                                               |
| <b>-ReadCon</b>            | 从输入文件读取分子连接的信息（也就是说，在输入文件中使用 <b>Geom=Connect</b> ）。                                                                                                                   |
| <b>-Test <i>N</i></b>      | 设定调试标记 <i>N</i> （数值越大，调试信息越多）。                                                                                                                                        |
| <b>-TRScale <i>num</i></b> | 对刚性平移/转动使用换算方案 <i>num</i> ： <b>0</b> =no 换算（默认）； <b>1</b> 表示在刚性区用 1/ <i>N</i> 换算 <i>N</i> 个原子； <b>2</b> 表示在刚性区用 1/SQRT( <i>N</i> ) 换算 <i>N</i> 个原子，负值用 $ N /1000$ 换算。 |

## newzmat

这个工具把不同标准格式的分子结构说明相互转化。它还有多种相关的功能，例如从 Gaussian checkpoint 文件提取分子结构说明。它的全部功能如下：

- **newzmat** 可以将分子结构说明部分在各种数据文件格式之间进行转换。这包括由其它程序产生的文件转换成 Z-矩阵（用于 Gaussian 输入），以及在这些程序的格式之间进行转换。因此 **newzmat** 可用于从几个常见分子绘图和分子力学程序的数据文件产生 Gaussian 输入文件，允许它们作为 Gaussian 的图形输入前端。这样产生的数据文件将具有正确的对称性限制，以（尽可能）提高计算效率。
- **newzmat** 可以由其它数据文件产生 Gaussian 03 的 checkpoint 文件，并且（更重要的是）可以从 checkpoint 文件产生数据文件。这个功能可用来提取数据供可视化程序显示。
- **newzmat** 可以从来自几何优化（或优化过程中）的 checkpoint 文件恢复中间过程的结构，用于重新计算或绘图。

### 命令语法

**newzmat**具有下面的一般语法：

**newzmat** *option(s) input-file output-file*

其中的 *option(s)*可以是一个或多个选项，用来指定进行操作的类型。*input-file* 是包含要被转换（或重新读入）的分子结构的文件，*output-file* 是用来存新的分子结构说明（或 Gaussian 输入）的文件。如果输入文件名或输出文件名用连字符“**-**”代替，则表示使用标准输入（键盘）或标准输出（终端屏幕）。

如果省略输出文件名, 则输出文件名与输入文件名相同, 并加上适当的扩展名表示其类型。一般来说, 如果遵守扩展名命名习惯的话, 扩展名可以从文件说明中忽略。默认的扩展名在下面的表中列出:

| 扩展名  | 文件类型                            | 选项形式             |
|------|---------------------------------|------------------|
| .bgf | Biograf 内部数据文件                  | bgf              |
| .cac | CaChe 分子文件                      | cache            |
| .chk | Gaussian 03 checkpoint 文件       | chk              |
| .com | Gaussian 输入文件 (Z-矩阵分子说明)        | zmat             |
| .com | Gaussian 输入文件 (笛卡尔直角坐标分子说明)     | cart             |
| .con | QUIPU 系统数据文件                    | con              |
| .dat | Model/XModel/MM2 数据文件           | model            |
| .dat | MacroModel 数据文件 (可以是格式化的和非格式化的) | mmmodel, ummodel |
| .ent | Brookhaven 数据文件 (即 PDB)         | ent              |
| .com | 晶体结构的分数坐标 (需要三个平移操作)            | fract            |
| .inp | MOPAC 输入文件                      | mopac            |
| .pdb | 蛋白质数据库格式文件 (即 Brookhaven)       | pdb              |
| .ppp | 某些 PPP 程序输出文件                   | ppp              |
| .xyz | 纯笛卡尔直角坐标格式                      | xyz              |
| .zin | 旧版本 ZINDO                       | zindo            |

#### 输入和输出选项

指定分子说明格式的输入和输出选项分别由字符串 **-i** 和 **-o** 开始, 其后紧接上表中所列的适当字符串 (不留空格), 以指定所对应的分子说明格式。例如 **-ipdb** 表示以 PDB 格式输入分子结构说明, 如果没有指定扩展名的话, .pdb 用作输入文件名的扩展名。同理, **-oxyz** 表示以笛卡尔直角坐标格式输出分子结构说明, 且输出文件名以 .xyz 作为默认的扩展名。默认的输入和输出选项分别是 **-izmat** 和 **-ozmat**。注意 **-izmat** 和 **-icart** 是同义字, 两者都可读入一个 Gaussian 输入文件, 不论其中的分子说明格式是 Z-矩阵, 笛卡尔坐标, 或是内坐标与笛卡尔坐标的混合。

#### 其它关于输入和输出的选项

下面的选项进一步定义 **newzmat** 的输入:

- step N** 读取 Gaussian 03 几何优化的 checkpoint 文件中第 N 步的分子结构 (必须和输入选项 **-ichk** 合用)。  
这个选项不能用于冗余内坐标 (默认的坐标系) 的优化。在以后的任务中, 从 checkpoint 文件读入结构的替代方法是, 在计算执行路径部分加入 **Geom=(Check, Step=N)**。
- ubhor** 输入文件内的长度单位为 Bohr (默认值为 Angstrom)。
- urad** 输入文件内的角度单位为弧度 (默认值为度)。

下面的选项进一步定义输出文件格式:

- mof1** 使用 macromodel 第一种格式 (仅用于 **-ommodel**)。
- mof2** 使用 macromodel 第二种格式 (如果定义了 **-ommodel**, 这是默认的)。
- optprompt** 提示优化哪些参数; 用于设置定义几何优化的分子结构说明, 并且需要指定 **-ozmat** (或者不指定输出选项格式)。默认对所有不受对称性限制的参数都进行优化。
- prompt** 当使用了 **-ozmat** 时 (或不指定输出选项格式), 将对计算执行路径和标题行,

以及电荷与多重度部分进行提示。**newzmat**产生的默认Gaussian输入文件是HF/6-31G(d)单点能计算。

#### 例子

下面的命令从 PDB 文件 water.pdb 读取分子说明，并把一个 Gaussian 输入文件写到 h2o.com 文件，包括等价的 Z-矩阵：

```
$ newzmat -ipdb water h2o          -ozmat 是默认的，所以可以忽略。  
Charge and multiplicity [0,1]?    回车接受显示的默认值。
```

由于电荷和多重度不能从 PDB 文件决定，**newzmat** 将会对 Z-矩阵提示这些信息。

下面的命令从 Gaussian 03 的 checkpoint 文件 G98-11234.chk 读取分子说明，并写出一个 PDB 文件 propell.pdb：

```
$ newzmat -ichk -opdb G98-11234 propell.hin
```

下面的命令从几何优化的 checkpoint 文件 newopt.chk 的第五步读取分子说明，并产生一个 Mopac 文件 step5.inp：

```
$ newzmat -ichk -omopac -step 5 newopt step5
```

下面的命令从 checkpoint 文件 mystery.chk 打印分子说明，并以 Gaussian 输入文件格式在终端屏幕上显示（假定命令是交互执行的）：

```
$ newzmat -ichk mystery.chk -
```

下面的命令从用户交互输入的 Gaussian 输入文件创建 checkpoint 文件：

```
$ newzmat -ochk quick  
#  
anything  
0 1  
0  
H 1 1.0  
H 1 1.0 2 120.  
  
^D
```

空行结束输入文件

注意输入文件必须以一空行作为结束。

下面的命令从 Mopac 文件 newsalt.inp 读取分子说明，写到包含等价 Z-矩阵的 Gaussian 输入文件 newsalt.com，并对计算执行路径和标题行，以及分子的电荷与多重度部分给出提示：

```
$ newzmat -imopac -prompt newsalt  
Percent or Route card? # Becke3LYP/6-31G(d,p) Opt  
Route card?          用一空行结束计算执行路径。  
Titles? Optimization of caffeine at Becke3LYP/6-31G**  
Titles?              用一空行结束标题部分  
Charge and Multiplicity? 0,1
```

#### 选择输出格式

为了与不支持的可视化系统进行通信，首先可以尝试的选项格式是 PDB 文件。这种格式包括原子相互连接的信息，并得到广泛支持。注意有些软件包使用 **.ent** 扩展名，而不是 **.pdb**；

-ient 和 -oent 选项选择前者，而 -ipdb 和 -opdb 选择后者。另一个经常使用的选择是 Mopac 文件格式。

#### 其它 newzmat 选项

**newzmat** 其它选项与产生原子之间连接的信息有关，其中使用标准几何参数，并且确定和使用分子对称性。完整的原子连接关系表格可用来产生适合于包含对称性限制的 Z-矩阵。这个表格对于分子力学程序数据文件的输出，也是必需的。如果使用了包括全部原子连接关系的输入文件格式（如 MacroModel 数据文件），则原子连接关系写到输出文件。

但是，当输入文件是 Z-矩阵或 MOPAC 格式，则只能使用含有内坐标的原子连接信息。因此，如果要产生包括分子对称性的新 Z-矩阵，则必需设法产生其它的原子连接信息。因为笛卡尔直角坐标文件不含原子连接信息，当输入为直角坐标格式时，程序默认是利用内部存储的原子半径数据产生原子连接信息。此外，当用分子力学程序生成输入结构时，可能不会产生正好满足实际对称性的键长和坐标。可以用以下选项控制些情况。

|                     |                                                                                                       |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>-allbonded</b>   | 建立新的原子连接信息，假设所有原子都成键。                                                                                 |
| <b>-bmodel</b>      | 在决定键长时，使用内部数值和标准模型 B 键长数据。                                                                            |
| <b>-density N</b>   | 产生密度数 N 的自然轨道。该选项仅用来产生 CAChe 文件。对于 HF 计算，N 值设为 0，MP2 计算 N 值设为 2，CI 计算 N 值设为 6，QCISD 或 CCD 计算 N 值设为 7。 |
| <b>-fudge</b>       | 利用内部存储的数值猜测合理的键长，对模型输入是默认的，不要在其它地方用。                                                                  |
| <b>-gencon</b>      | 利用内部存储的原子半径数据产生原子连接信息。                                                                                |
| <b>-getfile</b>     | 要求所有输入参数必需以文件名定义，而不是用标准的键盘输入和终端机输出。                                                                   |
| <b>-lsymm</b>       | 决定分子对称性时使用放松的截断值，该选项包含 <b>-symav</b> 。                                                                |
| <b>-mdensity M</b>  | 由选项 <b>-density</b> 指定计算的密度减去广义密度 M 以产生密度差，这个密度差再转换成自然轨道。                                             |
| <b>-nofudge</b>     | 不猜测键长。除了对模型输入以外，这是默认且唯一的选项。                                                                           |
| <b>-nogetfile</b>   | 取消 <b>-getfile</b> 。                                                                                  |
| <b>-noround</b>     | 不做 Z-矩阵参数的四舍五入处理。                                                                                     |
| <b>-nosymav</b>     | 不做输入坐标的平均。                                                                                            |
| <b>-nosymm</b>      | 不使用对称性。                                                                                               |
| <b>-order</b>       | 尽可能保持和输入文件相同的原子顺序。                                                                                    |
| <b>-round</b>       | 将 Z-矩阵参数四舍五入到 0.01 Å 和 1 度。                                                                           |
| <b>-symav</b>       | 用近似的对称性操作把输入坐标值平均，以达到准确的对称性。                                                                          |
| <b>-symm</b>        | 指定分子的对称性。                                                                                             |
| <b>-tsymm</b>       | 决定分子对称性时使用较严格的截断值。该选项是默认的。                                                                            |
| <b>-rebuildzmat</b> | 建立新的 Z-矩阵而不是用读入的 Z-矩阵（对于 Z-矩阵或 MOPAC 输入是默认的）。该选项包含 <b>-gencon</b> ，并可缩写成 <b>-redoz</b> 。              |

#### 在使用 newzmat 中的已知困难

- 对称性平均程序通过给定的坐标猜测指定的对称性，但这只是近似的对称性，并不总是指定的对称性。它需要从 Gaussian 输出文件中读取小数点后六位数的原子坐标来重建分子对称性，如果分子力学程序的优化计算能够在多次迭代计算后收敛，其结果可用来创建坐标。以 MacroModel 产生坐标为例，在正常的能量最小化计算后，有时需要最终再做完整的 Newton-Raphson 计算。

- **newzmat** 对最初读入结构和最后产生的用于一致性检查的结构分别计算核排斥能。如果二者不一致则会打印警告信息。如果二者相差很大，则表示程序的计算失败。

## testrt

**testrt** 是把标准的 Gaussian 计算执行路径作为输入，并产生等价的非标准执行路径的工具。执行路径通常在命令行定义（外面加引号）：

```
$ testrt "#rhf/sto-3g"
```

如果没有包含在命令行中，**testrt** 将打印出相应的非标准路径。如果出现语法错误则会显示出来。因此，即使是在用户对非标准计算路径一无所知的情况下，也可使用 **testrt** 检查计算执行路径部分的语法正确性。

下面是一些运行 **testrt** 的例子：

```
$ testrt "#qcisd(modredun)/6-31G* scf=direct"
-----
# qcisd(modredun)/6-31G* scf=driect
-----
QPERR ---- A SYNTAX ERROR WAS DETECTED IN THE INPUT LINE.
# QCISD(MODREDUNDANT)
      ' ModRedundant 是一个有效的 Gaussian 选项，但对 QCISD 无效。
...
```

```
$ testrt "# mp4 stable"
...
Failure in RteDef: Jtype=25, Iprcl=4, MaxDer=0, JP=1, JD=0
...
      稳定性计算不能用于 MP4 方法
```

```
$testrt
Please type in the route spec., terminated with a blank line
# Opt=QST2/6-31G* Test
1/5=1, 18=20, 27=202/1,3;
2/12=2, 17=6, 18=5/2;
...
```

第一个例子表明，计算执行路径部分只有第一个错误被标记。第二个例子表示，错误信息来自无效的关键字组合。最后一个例子来自正确的计算路径测试输出。

注意 **testrt** 不能判断关键字使用正确与否。它仅检查给定的计算执行路径部分的语法。因此，它不会警告在计算执行路径部分包含两次 **MP2** 关键字会导致不可预期的结果（运行一个 MP4 任务）。

**Testrt** 的输出可以用标准的 UNIX 输出转向命令转向到一个文件中：

```
$ testrt "#rhf/sto-3g" > output file
```

## unfchk

这个工具与 **formchk** 相反。它以适于本地计算机的格式，把格式化的 checkpoint 文件转化为二进制 checkpoint 文件：

```
$ unfchk
Formatted Checkpoint file? water
Read formatted file water.fchk
Write checkpoint file water.chk
```

在 Windows 操作系统中，这个工具对指定的文件名使用扩展名.fch，在其它的计算机系统中，扩展名是.fchk。

注意，格式化的 checkpoint 文件可以用作不同计算机平台间的数据交换格式。在原计算机使用 **formchk**，在目标计算机创建二进制 checkpoint 文件使用 **unfchk**。

## 第6章 安装与配置 Gaussian

这一章讲述在UNIX和Windows系统中安装和配置Gaussian的一般过程。一定要检查随程序一起的说明书和发布说明，看附加的或可选的说明书与你的计算机系统是否一致。

### 系统需求

- 根据系统的不同，Gaussian 目录下可执行文件需要大约 150–750 MB 磁盘空间。
- G03W: 建议内存在 512 MB 以上，磁盘 10G 以上。
- 对于 UNIX 系统，同时计算的每个 Gaussian 任务需要使用大约 64 MB 交换空间，使用默认的 48 MB 的动态内存分配。当然，如果一个任务通过使用 Link 0 命令 %Mem，或者在 Default.Route 文件使用 -M 命令来占用更多的内存，将会需要更多的交换空间。
- 对于特殊的操作系统或编译需要，参看随 CD 一起的发布宣传品，或者联系 Gaussian 公司。

### 设置 Gaussian 运行环境

UNIX 系统下，Gaussian 在由几个环境变量定义的目录中定位可执行文件和创建 scratch 文件。不过，用户还需要建立两个文件：

- **g03root**: 指示 g03 所在的目录（即：它之上的目录）。
- **GAUSS\_SCRDIR**: 指示用于 scratch 文件的目录。

Gaussian 初始化文件根据需要负责初始化其它别名和环境变量。所有的 Gaussian 用户需要执行对 UNIX shell 特定的 Gaussian 初始化文件。详见第 2 章。

**g03.login** 和 **g03.profile** 创建的环境变量包括：

- **GAUSS\_EXEDIR**: 指定存储 Gaussian 映像的目录。默认包含主目录 \$g03root/g03 和几个可选的目录。
- **GAUSS\_ARCHDIR**: 指定保存站内主存档文件，以及主存档不可用时放置临时存档文件的目录。如果未设置，默认为 \$g03root/g03/arch。
- **G98BASIS**: 目录内的文件包含标准的 Gaussian 内置基组，以及按照一般基组输入格式的一些外加基组。提供这个环境变量是为了方便使用，方法是使用 @ 符号，加外部文件基组名（见第 3 章）。

Windows 系统下的环境设置，可以打开 File 菜单下的 Preferences，编辑出现的 Gaussian Preferences 卡。

### scratch 文件的考虑事项

在UNIX系统中，当用户没有指定文件名称时，Gaussian基于进程的ID产生唯一的scratch文件名。这一功能允许使用一个共同的scratch文件目录，同时运行多个Gaussian任务。

在默认情况下，当一个任务完成或彻底死掉后，scratch文件自动被清除。然而，当一个任务从外部被杀死，或者意外中断时，scratch文件不被删除。因此，余下的文件保留在scratch目录中。

避免出现大量杂乱的scratch文件的简单方法是所有用户共享同一个scratch文件目录，

通过在系统引导程序脚本（例如，`/etc/rc`，或者`/etc/rc.d/rc3.d`下的文件之一）中加入 **rm** 命令，当系统引导时清空 `scratch` 目录。如果使用了 NQS 批处理系统，在开始 NQS 之前也应清空 `scratch` 目录，保证在清空时没有计算任务使用该目录。

## 站内定制：Default.Route 文件

依赖于特定的计算机系统，由于执行的原因，有时不考虑一些程序内置的默认设置是必需的。这可以通过创建站内定制文件来完成。在 Unix 系统中，这个文件名为 **Default.Route**，位于 `$g03root/g03`。在 Windows 下，这个文件名为 **Default.Rou**，位于 `G03W` 的目录中（例如，`C:\G03W`）。文件的格式在所有的计算机系统中都是相同的。

以下小节讲述默认文件提供的信息类型。

## 默认路径

这些参数由 `##` 引入，与正常的计算执行路径命令有同样的形式。例如，这一命令将把默认的 SCF 算法设置为常规的（非直接）算法：

```
## SCF=Conventional
```

文件中可以有一个以上的 `##` 行。

**Default.Route** 中列出的命令只改变默认值；这些命令将被输入文件的计算执行路径中定义的任何命令覆盖。因此，如果 **Default.Route** 包含：

```
## MP2=NoDirect
```

而且计算执行路径包含 **MP2** 关键字，那么将使用常规的 MP2 算法。但是，如果计算执行路径包含 **MP2=Direct** 关键字，那么将使用直接算法。

大多数站点想在 **Default.Route** 文件中用 **MaxDisk** 关键字定义 `scratch` 文件使用的磁盘空间总量。例如，下面的行设置 **MaxDisk** 为 800 MB：

```
## MaxDisk=800M
```

这一行将影响半直接算法中使用磁盘的极限，最多到指定的量。应当为你的配置定义适合的限定。记住，可用的磁盘空间越多，求解越快，特别是对 MP2。

## Default.Route 的限制

并不是所有的计算执行路径关键字都用于 **Default.Route** 文件。一般的规则是，只有不影响计算结果的选项（即，不改变计算的数值）才被文件所允许。因此，仅改变积分存储算法的 **SCF=Conven** 将被允许，而影响很多计算类型结果的 **Int(Grid=3)** 将被忽略。

## 默认内存

常见的情况是 **Gaussian** 任务不能自动使用大量内存的而导致系统出现严重困难。指令 `-M` 强制默认的动态内存极限。例如，下面行设定使用的默认内存为 32 MB：

-M- 4000000

注意，这个极限可由 Link 0 命令 **%Mem** 绕开。数值后面可以接 **KB**, **MB**, **GB**, **KW**, **MW** 或 **GW** 表示字节以外的单位。默认的内存是 6 MW。

## 处理器数量

如果计算机系统有多个处理器，并且 Gaussian 的版本支持并行处理，可以指定在 **Default.Route** 文件使用的默认处理器个数。例如，下面的命令设置默认处理器个数为 4：

-P- 4

通常，程序的默认执行仅使用一个处理器。对于特定的任务，Link 0 命令 **%NProcShared** 可用于忽略默认设置。很明显，需要的处理器个数不能超过实际的处理器个数，否则会导致执行效率极大降低。

## 站点名称

站点名称可由指令定义，可以设置 **-S-** 作为 Gaussian 产生的存档项的站点名。默认的站点名是 GINC。例如，下面的行设置站点名为 **EXPCONS**：

-S- EXPCONS

## 典型的默认设置

这是一个适用于各种计算机配置的比较好的默认设置：

- 对于 64 MB 内存 1 GB 磁盘的小型工作站，默认的算法和内存分配是很好的。只需要定义 MaxDisk：

-#- MaxDisk=400M

- 对于用于大型计算任务，有 8 个处理器，1 GB 内存的大型工作站，默认使用全部 8 个处理器。同样，每个任务需要更多的内存：

-M- 64MW

-P- 8

-#- MaxDisk=10GB

## 用户默认文件

Gaussian 用户可以通过创建自己的 **Default.Route** 文件，设置自己的默认值。当一个任务开始的时候，Gaussian 检查当前工作目录，寻找这个名称的文件。本地文件的设置优先于站内文件，在任务的计算执行路径定义的选项优先于前两者。

## 运行 Gaussian 测试任务

Gaussian 提供了大量的测试任务，以及相应的输出文件。输入文件可以在 `$g03root/g03/tests/com` 目录下找到。输出文件在 `$g98root/g98/tests/` 中对每种计算机独立的子目录下，例如 `tests/rs6k` 是 RS/6000 的文件。还提供一个命令文件，用于自动运行规定范围内的测试任务（说明见下）。

如果从源代码编译程序，我们推荐运行一些测试任务，以检查程序是否正确安装。但是，全部运行这些测试任务通常是不必要的。对于二进制的发布文件，不需要运行测试任务。

测试任务输入文件的名称形式为 `testnnn.com`。测试 1, 28, 94, 155, 194, 296 和 302 包含了 Gaussian 98 一定范围的功能。注意有些测试任务适用于快速的硬件，而对于较小、较慢的计算机系统，计算相当昂贵。文件 `$g03root/g03/tests/tests.idx` 列出了每个测试任务做什么，以及 Gaussian 提供的参考输出文件显示的任务运行时间。可以用下面的命令提取这一信息：

```
$ cd $g03root/g03/tests/'gau-machine'  
$ grep "cpu time" *.log
```

其中 *gau-machine* 表示所有 UNIX 平台上的系统名称（也就是对应正在使用的计算机类型的关键字）。

## 运行测试文件前，重命名已存在的 Default.Route 文件

如果选择运行某些或全部 Gaussian 测试任务，需要保证它们使用了程序内置的默认设置。因此，需要重新命名站内的 `Default.Route` 文件（位于 `$g03root/g03` 目录）以及任何个人版本的默认文件，这样可以优先运行任何测试任务。注意这个文件中的某些设置会使一些测试任务失败。

## 例子

脚本 `submit.csh` 可用于运行测试任务。它使用两个参数：要运行的第一个和最后一个任务的名称（默认运行全部测试）。注意，应当在一个独立的目录中运行测试任务，以防止它们破坏参考的输出。

下面的命令描述运行测试任务的推荐步骤，作为例子，使用 `/chem/newtests` 目录作为任务执行区，任务 28 作为例子：

```
$ mkdir /chem/newtests; cd /chem/newtests  
$ ln -s $g03root/g03/tests/com  
$ mkdir `gau-machine`  
$ $g03root/g03/tests/submit.csh m n &
```

最后的命令运行测试 `m` 到 `n`。

测试任务完成后，检查是否完全正确。接下来使用 `d1` 脚本，把当前的输出与参考输出作比较。例如：

```
$ $g03root/g03/tests/d1 m n
```

**d1**脚本会过滤掉m到n测试输出文件中不重要的差别，并通过**more**用管道传送余下的输出。出现的差异仅限于非独立项。

# 附录

## A. G03 和 G98 之间变化的总结

这一部分简要总结Gaussian 03和Gaussian 98之间的主要区别。这些特点的全部细节见手册前面的部分。

### 新方法和新功能

- 一维，二维和三维周期边界条件(PBC)。
- 纯DFT计算的密度拟合。支持的密度基组已添加到各种基组关键字中。密度基组也可以自动产生。
- 解析的分子力学频率。
- 广义分子力学力场，以及独立的MM程序。
- 新的SCF收敛算法(EDIIS+CDIIS)。
- 限制活性空间(RAS) CASSCF计算。
- 解析的CCSD梯度。
- Douglas-Kroll-Hess标量相对论哈密顿量(Int=DKH)。
- SAC-CI能量和梯度。
- ADMP和BOMD分子动力学。
- 预共振拉曼强度(Freq=Raman CPHF=RdFreq)。
- GIAO磁化系数(NMR)。
- 自旋-自旋耦合常数。
- 电子圆二色性(ECD)转动强度(TD)。
- 振转耦合(Freq=VibRot)。
- 用微扰理论计算非谐性的振动和振转耦合(Freq=Anharm)。
- 含频极化率和超极化率(Polar CPHF=RdFreq)。
- 超精细谱张量(Output=Pickett)。
- 解析的PCM频率(SCRF)。
- 对振动光谱、NMR以及其它特性，对激发态，以及对ADMP计算的溶剂影响。
- 大体系的ONIOM微迭代，包括力学的和电子的嵌入。
- ONIOM(MO:MM)计算的电子嵌入。
- G3方法及变体(G3)。
- W1方法及变体(参见W1U)。
- CIS(D)的激发态方法。
- 现在可以使用扩展Huckel方法(Huckel)。
- 现在可以保存NB0轨道，用于在可视化程序以及随后的任务(如CASSCF计算)中使用(Pop=SaveNB0s)。
- 新添加的DFT泛函: OPTX, PBE, B95, B1, B98, B97-1, B97-2, VSXC, HCTH。
- 新添加的基组: UGBS, MTSmall, DGDZVP, DGTZVP。

- 现在可以使用附加的冻结核选项（参见FC）。

## 效率的改进

- 现在自动使用FMM工具，无需用户设定。
- $O(N)$  对Hartree-Fock和DFT的精确交换。
- CASSCF的活性空间对能量和优化可以使用直到14个轨道。
- ONIOM(MO:MM) 优化算法的二次耦合算法和微迭代。
- 纯DFT计算的库仑引擎。
- Guess=Read可用于ONIOM和Counterpoise。
- 增强的PCM工具（SCRF）。

## Gaussian 03 和 Gaussian 98 功能的差别

- 默认的初始猜测变为使用Harris猜测（参见Guess）。
- 基本物理常数已经升级到最新的值（参见Constants）。
- SCRF和SCRF=PCM现在都默认为SCRF=IEFPCM。
- 同位素现在作为分子说明的一部分指定。
- 用于热化学分析的温度、压强和频率换算因子现在分别可以用Temperature, Pressure, 和Scale关键字指定。
- 在半经验计算之后的布居分析中显示的轨道，默认是直接来自计算的轨道。而在Gaussian 98中，它们被看作是对称正交A0轨道，在显示之前会转换到A0中（通过乘上 $S^{-1/2}$ ）。IOP(4/24=1)可用于请求以前的处理办法。

## 在 Gaussian 98 最后一个版本中引进的修改

- CBS外推的默认方案使用基于最小基布居的局域化（参见CBSExtrapolate）。
- CBS-4模型化学已经用新的局域化方案和改善的经验参数实现升级。为了反映这一变化，关键字的名称改为CBS-4M。
- 现在用Counterpoise关键字执行平衡计算。

## 对工具程序的增强

- freqchk需要的所有参数现在都可以在命令行指定。
- chkchk -p可用于从checkpoint文件产生用于输入文件的数据（结构，基组，MO，等）。
- newzmat现在提供对晶体结构分数坐标的支持。

## B. 程序的限制

这一附录概述 Gaussian 03 存在的各种尺寸限制。这些限制以固定大小的声明和算法设计限制的形式出现，它们影响全部计算的大小和类型。

### Z-矩阵的限制

Z-矩阵对计算中的最多变量数和最多原子数有限制。最多可处理 20,000 个真实原子(包括空原子，但不包含虚原子。空原子和虚原子的说明见附录 C)，以及最多 20,000 个 Z-矩阵中心(包括真实原子，空原子和虚原子)。另外，在 Berny 几何优化计算方法中没有限制可以指定的变量数目，而在 Murtaugh-Sargent 或 **Opt=EF** 几何优化计算方法中变量数目不能超过 50 (Fletcher-Powell 优化方法中为 30)。

### 基组的限制

在整个 Gaussian 03 系统中，基组限制以两种方式表现出来。主要的限制是在积分求解程序中，限制原高斯函数的数量以及它们如何组合成原子轨道基函数。其次是维数的需要限制了基函数的总数，这用在一些较早的能量求解程序中。

### 积分程序的限制

要想完全了解积分程序的限制，读者必须了解 **Gen** 关键字(非标准基的输入)讨论中出现的概念。在这里出现的术语中，基函数的限制如下：原壳层的最大总数为 60,000；原 d-壳层的最大总数为 20,000；原 f-及更高壳层的最大总数为 20,000；收缩壳层的最大总数为 20,000。允许的最大收缩度为 100。

其它出现在积分程序中的主要限制是积分标记被用完。这些限制仅发生在写双电子积分时，可以用 **SCF=Direct** 完全避免(在 Gaussian 03 中是默认的)。正常情况下，在达到以下限制之前，磁盘空间的限制强制使用直接方法。

当选择使用传统的积分储存程序(不同于 Raffentti(PK)存储模式[574])时，双电子积分( $\mu \nu | \lambda \sigma$ )的后缀  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$  和  $\sigma$  在 UNIX 版本里占用 8 字节，而在 UniCos 版里占用 16 字节。因此在用这一模式进行传统方法计算时，在 UNIX 中限定基函数的总数为 255 个。如果选用 Raffenetti 储存模式(用于 **SCF=Conventional**，除了也同时指定 **Tran=Conventional**, **Stable=Complex** 或 **CASSCF** 以外)，两个线性后缀( $\mu \nu$ )和( $\lambda \sigma$ )(其中( $\mu \nu = (\mu(\mu-1)/2) + \nu$ ) 占用一个位。这对 32 位计算机系统上的传统计算，基函数的理论限制为 361 个。直接计算不受此限。

### SCF 和后 SCF-计算的限制

只有少数其它链接有另外的维数限制。使用默认算法的 RHF, UHF, ROHF, DFT, MP, CI,

QCISD, CC 或 BD 计算没有进一步的限制。复数 HF 计算的限制是 180 个基函数, 复数 MP2 计算受到需要  $O(N^3)$  位的主存储器限制, 另外还有使用 f 函数的限制。GVB 程序仅限于 100 个成对轨道, 实际上已经不算是限制。

其余的限制是在有些算法程序中的一些特定要求。**SCF=DM** 限于 255 个基函数, 不过更好 **SCF=QC** 可以使用直接 SCF, 且无维数限制。Link 903(in-core MP2) 需要使用  $O(N^3)$  位的主存储器。

## NBO 的大小

NBO 的大小是 200 个原子和 10000 个基函数。

## C. 构建 Z-矩阵

这一部分简要介绍常用来描述分子体系的 Z-矩阵。

### 使用内坐标

Z-矩阵中的每一行给出分子中每一原子的内坐标。最常用的 Z-矩阵格式语法如下：

*元素标号, 原子 1, 键长, 原子 2, 键角, 原子 3, 二面角[, 格式代码]*

虽然例子中使用逗号分隔开一行内的项,但是各项之间可用任何一种有效的间隔符号加以分隔。元素标号是由原子的化学符号或原子序数表示的字符串。如果使用化学符号,则可在其后接一数字,表示该原子在分子内的识别编号。经常在元素名后接二级识别整数,例如 C1, C2, 等等。

原子 1, 原子 2, 原子 3 是在前面定义的原子符号,用于定义当前原子的位置。也可以使用其它原子在分子说明部分出现的行号表示变量值,其中电荷和自旋多重度的行是第 0 行。

当前原子的位置由三个量定义:到原子 1 的键长,由该键长和原子 1, 原子 2 之间键长形成的角度,由原子 1, 原子 2, 原子 3 构成的平面和由当前原子, 原子 1, 原子 2 构成的平面间的二面角。注意键角范围必须是  $0^\circ < \text{键角} < 180^\circ$ 。二面角可以用任何值。

可选的格式代码参数定义 Z-矩阵输入的格式,在这里使用的格式,代码总是 0。这个代码仅用于当普通的 Z-矩阵说明数据之后接附加参数时,例如 ONIOM 计算。

以过氧化氢分子为例。该体系的 Z-矩阵为:

```
H
O 1 0.9
O 2 1.4 1 105.0
H 3 0.9 2 105.0 1 120.0
```

Z-矩阵第一行简单定义氢原子。下一行列出氧原子,并指定它到氢原子的核间距是 0.9 埃。第三行定义下一个氧原子,其中 O-O 键长 1.4 埃(从原子 2,也即另一个氧原子),O-O-H 键角(使用原子 2 和 1)为 105°。第四行也就是最后一行需要给出三个内坐标。它定义另一个氢到第二个氧的键长为 0.9 埃,H-O-O 键角 105°,以及 H-O-O-H 二面角 120°。

也可以用变量定义 Z-矩阵中的某些或者所有值。下面是前一个 Z-矩阵的另一个版本:

```
H
O 1 R1
O 2 R2 1 A
H 3 R1 2 A 1 D
Variables:
R1 0.9
R2 1.4
A 105.0
```

```
D 120.0
```

分子的对称性限制表现在内坐标上。两个 H-O 键长以及两个 H-O-O 键角由同一个变量定义。当这样的 Z-矩阵用于内坐标几何优化时 (**Opt=Z-matrix**)，将会优化这些变量值确定最低能量的分子结构。当进行全部优化计算 (**F0pt**) 时，这些变量必需是线性无关的，并且包含了分子的所有自由度。在进行部分几何优化计算时 (**P0pt**)，必需在另一部分（常标明为 **Constants:**）指定保持数值固定的变量，只对第一部分的变量进行优化计算：

```
Variables:
R1 0.9
R2 1.4
A 105.0
Constants:
D 120.0
```

关于内坐标优化的更多信息，参见第 3 章 **Opt** 关键字讨论中的例子。

## 混合内坐标和笛卡尔坐标

笛卡尔直角坐标是 Z-矩阵的特例，例如：

```
C 0.00 0.00 0.00
C 0.00 0.00 1.52
H 1.02 0.00 -0.39
H -0.51 -0.88 -0.39
H -0.51 0.88 -0.39
H -1.02 0.00 1.92
H 0.51 -0.88 1.92
H 0.51 0.88 1.92
```

在同一 Z-矩阵中，还可以同时使用内坐标和笛卡尔直角坐标，例如：

```
O 0 xo 0. zo
C 0 0. yc 0.
C 0 0. -yc 0.
N 0 xn 0. 0.
H 2 r1 3 a1 1 b1
H 2 r2 3 a2 1 b2
H 3 r1 2 a1 1 -b1
H 3 r2 2 a2 1 -b2
H 4 r3 2 a3 3 d3
Variables:
xo -1.
zo 0.
yc 1.
xn 1.
```

```

r1 1.08
r2 1.08
r3 1.02
a1 125.
a2 125.
d3 160.
b1 90.
b2 -90.

```

这个 Z-矩阵有几点值得注意：

- 笛卡尔坐标的变量名以符号给出，这与内坐标变量的方式相同。
- 原子符号后的 0 表示接下来是符号的笛卡尔坐标。
- 笛卡尔坐标就像二面角一样，与正负号的改变有关。

## 另一种 Z-矩阵格式

另一种 Z-矩阵格式允许对原子的位置使用两个键角，而非一个键角和一个二面角的方式来定义。这在附加的字段中用 **1** 表示后面接第二个角（这一字段默认是 **0**，表示第三部分是二面角）：

```

C4 O1 0.9 C2 120.3 O2 180.0 0
C5 O1 1.0 C2 110.4 C4 105.4 1
C6 O1 R C2 A1 C3 A2 1

```

第一行使用二面角，而后面两行都使用两个键角。

## 使用虚原子

这一部分讲解在 Z-矩阵中使用虚原子，它由臆原子符号 **X** 表示。下面的例子描述使用虚原子固定  $C_{3v}$  群氨分子的三重对称轴：

```

N
X 1 1.
H 1 nh 2 hnx
H 1 nh 2 hnx 3 120.0
H 1 nh 2 hnx 3 -120.0

nh 1.0
hnx 70.0

```

虚原子在轴上的位置并不重要，使用的键长 1.0 可以用任何其它的正数代替。**hnx** 是 NH 键和三重对称轴间的夹角。

这是一个环氧乙烷的 Z-矩阵：

```

X
C1 X halfcc

```

```

0   X       ox C1 90.
C2  X halfcc 0 90. C1 180.0
H1 C1       ch X hcc 0 hcco
H2 C1       ch X hcc 0 -hcco
H3 C2       ch X hcc 0 hcco
H4 C2       ch X hcc 0 -hcco

halfcc 0.75
ox      1.0
ch      1.08
hcc     130.0
hcco    130.0

```

这个例子说明两点。第一，虚原子位于 C-C 键的中心以帮助限制 CCO 为等边三角形。**ox** 是从 O 到 C-C 键的垂直距离，OXC 角度为 90 度。第二，Z-矩阵的某些项可以用负的二面角变量 hcco 表示。

下面的例子说明用虚原子指定线性成键。使用分子内坐标的几何优化计算无法处理线性分子片断中键角为 180 度的状况，例如乙炔，丁三烯的 C<sub>4</sub> 链。困难也可能发生在接近线性的情况，例如无对称性分子中的乙炔基。这些困难可在键角平分线上引进虚原子，并使用半角作为变量或常数的方式解决：

```

N
C 1 cn
X 2 1. 1 90.
H 2 ch 3 90. 1 180.

cn 1.20
ch 1.06

```

同样，在这个用于几何优化的 Z-矩阵中，**half** 表示接近于一条直线的 NCO 角度的一半。注意，**half** 变量小于 90° 表示 cis 构形：

```

N
C 1 cn
X 2 1. 1 half
O 2 co 3 half 1 180.0
H 4 oh 2 coh 3 0.0

cn 1.20
co 1.3
oh 1.0
half 80.0
coh 105.

```

## 几何结构构造模块

几何结构构造模块是 Gaussian 提供的一个工具，用来快速指定某些种类的分子体系。它可以由 **ModelA** 或 **ModelB** 选项来调用，并且需要在输入文件单独的部分提供额外输入。

几何结构构造模块的基本输入称为 **短公式矩阵**，由几行组成，每一行（用原子符号）定义一个原子及其连接关系，最多可以指定六项。每一项既可以用与当前原子成键的原子行数表示，也可以用端键与当前原子相连的原子符号（例如，H，F）表示，或者用与当前原子成键的终端官能团符号表示。目前可用的功能团符号有 OH，NH<sub>2</sub>，Me，Et，Npr，IPr，NBu，IBu 和 TBu。

短公式矩阵还按以下方式隐含定义每一键的旋转几何关系。假设原子 X 和原子 Y 已经定义。原子 X 出现在第 Y 行，Y 原子出现在第 X 行。令 I 为在 Y 行中原子 X 右边的原子，J 为在 X 行中原子 Y 右边的原子。那么原子 I 和 J 被放置在 X-Y 键的过渡位置。短公式矩阵之后可选择加入修改产生分子结构的几行。下面这样的每个行都有零个或更多的项，它们必需以下列次序成组出现：

**AtomGeom, I, Geom** 一个原子的局部几何结构通常可由该原子成键的数目和类型定义（例如甲烷分子中的碳原子是四面体，乙烯分子中的碳原子是三角形，等等）。中心原子处的所有键角必须都相等。**AtomGeom** 行可以用来更改在中心原子 I 处的键值。*Geom* 可以是浮点数或用字符串 **Tetr**, **Pyra**, **Trig**, **Bent**, **Line** 之一表示的键角。

**BondRot, I, J, K, L, Geom** 改变 I-J 和 K-L 键相对于 J-K 键的方向。*Geom* 可以是二面角或字符串 **Cis** ( $\geq 0$ )，**Trans** ( $\geq 180$ )，**Gaup** ( $\geq +60$ ) 或 **Gaum** ( $\geq -60$ ) 之一。

**BondLen, I, J, NewLen** 设置 I-J 键长为 *NewLen*（一个浮点数）。

结构构造模块只能建立具有正常价原子的分子结构。如果建立自由基分子，则额外的价键可以用虚原子固定，这可以通过在原子符号前加一负号（如 -H）来指定。只有键端的原子可以是虚原子。

可以使用两种不同的模型（A和B），不同之处在于，模型A中的键类型（单键，双键，三键等）是以键长来区分，而模型B中的键长依成键的原子类型来区分。除了He和Ne以外，从H到Cl的所有原子都可以用模型B。如果使用模型A，但键长在模型A中没有定义时，程序会从模型B中选用适当的键长代入。

## D. 补充的关键字

这一附录列出了没有在第3章主要讨论的三种关键字：

- 废弃的关键字和选项，对于这些，存在更好的同义字。
- 不赞成功能的关键字和选项，仅用于支持向下兼容。
- 对程序员有用，但不推荐一般用户使用的关键字和选项。

每一类将在下面说明。

### 废弃的关键字

下面的表列出了从前Gaussian版本使用过的废弃关键字。虽然Gaussian 03仍支持全部这些关键字，但我们强烈推荐使用表中列出的最新的等价关键字。

| 废弃的关键字                | 目前等价的关键字                  |
|-----------------------|---------------------------|
| Alter                 | Guess=Alter               |
| BD-T                  | BD(T)                     |
| BeckeHalfandHalf      | BHandH                    |
| Camp-King             | SCF=Camp-King             |
| CCSD-T                | CCSD(T)                   |
| CubeDensity           | Cube=Density              |
| Cube=Divergence       | Cube=Laplacian            |
| DIIS                  | SCF=DIIS                  |
| Direct                | SCF=Direct                |
| GridDensity           | Cube=Density              |
| Guess=Restart         | SCF=Restart               |
| MP2=Stingy和VeryStingy | 无（选项不再是操作）                |
| NoDIIS                | SCF=NoDIIS                |
| NoExtrap              | SCF=NoExtrap              |
| NoRaff                | Int=NoRaff                |
| OldConstants          | Constants=1979            |
| Opt=AddRedundant      | Opt=ModRedundant          |
| OptCyc= <i>n</i>      | Opt (MaxCycle= <i>n</i> ) |
| OSS                   | GVB (OSS)                 |
| PlotDensity           | Cube=Density              |
| Prop=Grid             | Cube=Density              |
| QCID                  | CCD                       |
| QCISD-T               | QCISD(T)                  |
| QCSCF                 | SCF=QC                    |
| Raff                  | Int=NoRaff                |
| Save                  | 无(Save不再是一个操作)            |
| SCFCon= <i>n</i>      | SCF (Conver= <i>n</i> )   |
| SCFCyc= <i>n</i>      | SCF (MaxCyc= <i>n</i> )   |

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| SCFDM           | SCF=DM            |
| SCFQC           | SCF=QC            |
| SCRF=Checkpoint | Field=EChk        |
| VShift [=n]     | SCF (VShift [=n]) |

## 废弃的工具

用于把 checkpoint 文件在不同的计算机体系之间，从二进制到文本格式相互转化的工具 chkmove，现在不再提供。它的功能由 formchk 和 unfchk 提供。

## 不赞成使用的功能

|             |                                                                                                                                           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCD+STCCD   | 指定耦合簇计算使用双取代，并使用CCD波函通过四级激发求解单、三级激发的贡献。它被CCSD(T)代替。CCD+STCCD的同义字是ST4CCD。                                                                  |
| CPHF=DirInv | 直接转换A-矩阵。默认是迭代求解，这总是最好的。                                                                                                                  |
| Cube        | 这一特性关键字可用于对网格（立方）点的三个方向上求解分子轨道，静电势，电子密度，密度梯度，密度梯度的范数，以及密度的拉普拉斯算符。由于有cubegen工具，不赞成使用它。                                                     |
| FormCheck   | 要求在计算成功结束后，写格式化的checkpoint文件。由于有formchk工具，不赞成使用它。格式化的checkpoint文件名称总是Test.FChk（注意混合的情况），位于任务运行的默认目录。这个关键字不能在格式化的checkpoint文件中存储跃迁密度或自然轨道。 |

### 选项

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| All             | 把所有信息都写入格式化的 checkpoint 文件中。       |
| ForceInt        | 用内坐标写力。                            |
| ForceCart       | 用笛卡尔坐标写力。                          |
| EField          | （用笛卡尔坐标）写电场特性。                     |
| OptInt          | 从内坐标的优化写中间结构。                      |
| OptCart         | 从笛卡尔坐标的优化写中间结构。                    |
| Basis           | 写基组数据（指数，因子，等）。                    |
| MO              | 写分子轨道。                             |
| Spin            | 分别写 $\alpha$ 和 $\beta$ 分量（默认为总密度）。 |
| UseNO           | 以自然轨道的表示方式写出总电子密度（下三角密度矩阵）。        |
| SCFDensity      | 写出 SCF 计算的电子密度。                    |
| CurrentDensity  | 写出用目前方法计算的广义电子密度。                  |
| AllDensities    | 写出所有可用的电子密度。                       |
| CurrTrans       | 写出基态和当前态之间的跃迁密度。                   |
| GroundTrans     | 写出基态和所有激发态之间的跃迁密度。                 |
| GroundCurrTrans | 写出关于基态或当前态的所有跃迁密度。                 |
| AllTrans        | 写出所有跃迁密度。                          |

|                        |                   |                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                        | <b>CurrEx1PDM</b> | 写出当前态的 CIS 1PDM。                                                                                                                                                                                        |
|                        | <b>AllEx1PDM</b>  | 写出所有的 CIS 1PDM。                                                                                                                                                                                         |
| <b>Geom=Coord</b>      |                   | 定义结构说明为笛卡尔直角坐标。笛卡尔直角坐标可以包含在分子说明部分，无需任何特殊的选项。                                                                                                                                                            |
| <b>LST 和 LSTCyc</b>    |                   | 对要产生的过渡结构使用线性同步过渡[575]获得初始猜测。 <b>LST</b> 程序定位连接两个结构路径的最大值，并对连接的过渡结构产生猜测。 <b>LST</b> 不能用于 <b>AM1</b> 。<br><i>注意：LST计算实际上并不能定位合适的过渡态。但是LST计算的结构可能适合作为随后<b>Opt=TS</b>的输入。但是，LST方法已经被<b>Opt=QST2</b>代替。</i> |
| <b>Message</b>         |                   | <b>Message</b> 关键字用于在分子说明部分和基组数据部分产生后，再进行修改。由于有 <b>ExtraBasis</b> ， <b>Charge</b> ， <b>Counterpoise</b> 和其它的关键字，不赞成使用它。完整的说明见下。                                                                         |
| <b>Opt=EnOnly</b>      |                   | 使用固定Hessian和能量数值微分产生梯度的赝Newton-Raphson方法进行优化。该选项要求Hessian从 <b>ReadFC</b> 或 <b>RCFC</b> 读入。它可以用来定位过渡结构和较高的鞍点。                                                                                            |
| <b>Opt=FP</b>          |                   | 使用Fletcher-Powell优化算法[144]，它不需要解析梯度。                                                                                                                                                                    |
| <b>Opt=Grad</b>        |                   | 使用默认方法进行梯度优化，除非定义了其它选项。只要可以使用解析梯度，这就是默认的，其它情况无效。                                                                                                                                                        |
| <b>Opt=MNDOFC</b>      |                   | 进行MNDO（或AM1，如果可能的话）力常数计算，并用于开始（有可能是从头计算的）几何优化。                                                                                                                                                          |
| <b>Opt=MS</b>          |                   | 指定Murtaugh-Sargent优化算法[145]。Murtaugh-Sargent优化算法是废弃的选项，在Gaussian 03中保留仅用于向下兼容。                                                                                                                          |
| <b>Opt=UnitFC</b>      |                   | 要求使用单元矩阵，代替Hessian中通常的价电子力场猜测。                                                                                                                                                                          |
| <b>Output=PolyAtom</b> |                   | 请求单变量积分文件输出，使用PolyAtom积分程序的格式。默认使用Caltech MQM程序的格式，但是可以很容易地通过修改模块L9999中的代码，以产生同样内容的其它类型格式。                                                                                                              |
| <b>Output=Trans</b>    |                   | 用Caltech (Tran2P5) 格式写MO因子文件。只适用于Caltech程序的用户。                                                                                                                                                          |
| <b>SCRF=OldPCM</b>     |                   | Gaussian 94中出现的PCM模型可以使用 <b>SCRF</b> 的这一选项调用。它需要溶液的介电常数和每个球的点数目作为输入。球半径可以通过包含 <b>ReadRadii</b> 选项，对每种类型的原子随意指定。用于拟合势的每个原子的备用半径，可以通过 <b>ReadAtRadii</b> 选项输入。                                            |
| <b>SCRF=DPCM</b>       |                   | 使用极化介电模型[285-287]，除了某些小的执行细节不同以外[302]，它对应于Gaussian 98的 <b>SCRF=PCM</b> 选项。对于一般的使用，这一模型不再推荐。默认的 <b>SCRF</b> 方法是IEF-PCM。                                                                                  |
| <b>SCRF=Numer</b>      |                   | 进行数值 <b>SCRF</b> 计算而不是解析计算。这个关键字用于 <b>Dipole</b> 以上的多极矩计算。该选项意味着使用球形空穴。这个选项没有梯度。                                                                                                                        |
| <b>SCRF=Dipole</b>     |                   | <b>Dipole</b> ， <b>Quadrupole</b> ， <b>Octopole</b> 和 <b>Hexadecapole</b> 选项指定在 <b>SCRF</b> 计算中使用的多极矩的级别。除了 <b>Dipole</b> 之外的所有选项都需要同时指定 <b>Numer</b> 选项。                                               |
| <b>SCRF=Cards</b>      |                   | 在指定介电常数和半径（三个自由格式的实数）的行之后，马上从输入资料读入以前计算的反应场，开始 <b>SCRF=Numer</b> 计算。                                                                                                                                    |
| <b>%SCR</b>            |                   | 使用.SCR scratch文件指定的路径。                                                                                                                                                                                  |
| <b>Stable=Symm</b>     |                   | 维持对称性限制。默认的 <b>NoSymm</b> 放松对称性限制。                                                                                                                                                                      |

## Cube 的说明

### 说明

**Cube** 特性关键字用于在一个三维网格（立方）点上求解分子轨道，静电势，电子密度，密度梯度，密度梯度的范数和电子密度的拉普拉斯算符。由于有 **cubegen** 工具，不赞成使用它。

**Cube** 默认计算电子密度（对应选项 **Density**）。使用的密度由 **Density** 关键字控制；使用 **Density=Current** 求解来自相关的或 CI-Singles 波函的立方区域内电子密度，而不是默认的 Hartree-Fock 密度。

注意在每一个计算步骤内只能计算一种性质。如果要计算多种性质，为了避免重复其它部分的计算，可以保存 checkpoint 文件（使用 **%Chk**），并在随后任务（或任务步骤）的计算执行路径中包含 **Guess=(Read,Only) Density=Checkpoint**。

Gaussian 提供了合理的默认网格，使用者不需在使用 **Cube** 时另外指定网格数据。但是必须提供输出文件名（见下）。

**Cube** 也可以用参数指定立方区域上每一边的点数（默认值为 80）。例如 **Cube=100** 指定使用 1,000,000（即  $100^3$ ）个点，这些点均匀分布在由程序产生的方形区域（不一定是正方体）。另外，旧版 Gaussian 的网格输入格式仍然支持；**Cube=Cards** 表示由输入文件读取网格。这可用来指定任意大小和形状的网格。

**Coarse**, **Medium** 和 **Fine** 选项也可以定义为 **Cube** 的参数。它们分别对应 3, 6 和 12 个点/Bohr 的密度。这些选项便于在分子周围获取相同规格的网格。

由 **Cube** 产生的文件可用工具程序 **cubman** 做进一步处理，这在第 5 章有说明。

注意 **Pop=None** 会抑制立方文件的产生。

### 输入格式

当用户要自行提供网格信息时，将从输入内容读取。第一行给出输出的立方文件名称，这对所有的 **Cube** 工作都需要指定。接下来的几行只有指定 **Cube=Cards** 时才需要，必须符合格式(I5,3F12.6)，语法如下：

|                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| 输出立方文件名称          | 对所有 Cube 任务都需要。 |
| IFlag, X0, Y0, Z0 | 输出单元编号和网格原点。    |
| N1, X1, Y1, Z1    | X-方向的点数和点的间隔。   |
| N2, X2, Y2, Z2    | Y-方向的点数和点的间隔。   |
| N3, X3, Y3, Z3    | Z-方向的点数和点的间隔。   |

*IFlag* 是输出单元编号。如果 *IFlag* 小于零，那么将产生格式化文件；否则写非格式化文件。

如果  $N_i < 0$ ，假定输入的网格点坐标单位是 Bohr，反之则为 Angstrom（这个关键字不受 **Units** 关键字设置的影响）。无论何种情况，都使用  $|N_i|$  作为 X 轴向的网格点数。注意这三个轴必须严格按照定义使用；它们不必互相垂直，所以网格不一定是矩形的。

如果使用选项 **Orbitals**，则在输出的立方文件名称（或立方文件名和网格说明输入部分）之后指定需要求解的分子轨道列表，它以自由格式输入，用一空行作为结束。除了轨道编号以外（ $\beta$  自旋轨道的编号从 N+1 开始），分子轨道列表还可以出现下列缩写：

|             |                    |
|-------------|--------------------|
| <b>HOMO</b> | 最高占据分子轨道           |
| <b>LUMO</b> | 最低空分子轨道            |
| <b>OCCA</b> | 所有 $\alpha$ 占据分子轨道 |

|                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| <b>OCCB</b>     | UHF 所有 $\beta$ 占据分子轨道 |
| <b>ALL</b>      | 所有分子轨道                |
| <b>VALENCE</b>  | 所有占据的非核分子轨道           |
| <b>VIRTUALS</b> | 所有空轨道                 |

示例输入文件参见例子部分。

#### 输出文件格式

使用默认的 **Cube** 输入会产生无格式的输出文件（可用工具程序 **cubman** 将之转换成格式化文件）。当使用 **Cards** 选项时，由参数 *IFlag* 的正负决定输出文件类型。如果 *IFlag*>0，则输出是无格式的。如果 *Iflag*<0，则输出是格式化的。输出立方文件的所有值都使用原子单位，不论输入文件使用何种单位。

对于电子密度和势能的网格，无格式文件每一记录占一行（即共有  $N_1*N_2$  个记录，每个记录有  $N_3$  的长度）。格式化输出的每一行的格式为 (6E13.5)。在这种情况下，如果  $N_3$  不是 6 的倍数，则有些行会有空格。

密度梯度的范数和拉普拉斯算符也都是标量（也就是每点一个值），因此书写格式相同。电子密度+密度梯度网格是类似的，输出文件中每一行包括两种数据（长度为  $N_3$  和  $3*N_3$ ）。电子密度+密度梯度+拉普拉斯算符网格文件的每一行包括三种数据（长度为  $N_3$ ， $3*N_3$  和  $N_3$ ）。

例如，电子密度的立方输出文件形式如下：

```

NAtoms, X-Origin, Y-Origin, Z-Origin
N1, X1, Y1, Z1      #在指针改变最慢的方向上点的间隔
N2, X2, Y2, Z2
N3, X3, Y3, Z3      #在指针改变最快的方向上点的间隔
IA1, Chg1, X1, Y1, Z1  第一个原子的原子序号, 电荷和坐标
...
IAn, Chgn, Xn, Yn, Zn  最后一个原子的原子序号, 电荷和坐标
共有 (N1*N2) 行记录 (每个长度 N3)  每一网格点上的电子密度值

```

注意，每一行记录是一个独立的写操作。

在分子轨道输出中，NAtoms 的值小于 0，且在最后一个原子的数据之后有一额外的记录（如果是格式化文件，格式为 10I5）：

NMO, (MO(I), I=1, NMO)      分子轨道数目及其编号

如果要计算  $N_{MO}$  个分子轨道，每个记录的长度为  $N_{MO}*N_3$ ，并且对所有的分子轨道在每一网格点上都有值。

#### 用 FORTRAN 程序读入立方文件

如果要把电子密度，拉普拉斯算符或势能的值读入到数组  $X(N_3, N_2, N_1)$  内，可使用下列 FORTRAN 循环：

```

Do 10 I1 = 1, N1
  Do 10 I2 = 1, N2
    Read(n, '(6E13.5)') (X(I3, I2, I1), I3=1, N3)
  10 Continue

```

其中 n 为立方文件的单元编号。

如果网格原点为  $(X_0, Y_0, Z_0)$ ，增量是  $(X_1, Y_1, Z_1)$ ，则网格点  $(I_1, I_2, I_3)$  的坐标是：

X-坐标:  $X0 + (I1-1)*X1 + (I2-1)*X2 + (I3-1)*X3$

Y-坐标:  $Y0 + (I1-1)*Y1 + (I2-1)*Y2 + (I3-1)*Y3$

Z-坐标:  $Z0 + (I1-1)*Z1 + (I2-1)*Z2 + (I3-1)*Z3$

如果还计算密度梯度或密度梯度与电荷密度的拉普拉斯算符, 它们的输出是类似的, 但对每一对 I1, I2 值分别有两个和三个记录。因此要将电子密度和密度梯度从格式化输出文件读入到数组  $D(N_3, N_2, N_1)$ ,  $G(3, N_3, N_2, N_1)$ ,  $RL(N_3, N_2, N_1)$  时, 应使用下面一组 FORTRAN 循环:

```
Do 10 I1 = 1, N1
Do 10 I2 = 1, N2
  Read(n, '(6F13.5)') (D(I3, I2, I1), I3=1, N3)
  Read(n, '(6F13.5)') ((G(IXYZ, I3, I2, I1), IXYZ=1, 3), I3=1, N3)
10 Continue
```

其中 n 为立方文件的单元编号。

#### 网格有关选项

**N** 每边使用的点数 (默认是 80)。例如, **Cube=100** 定义网格有 1,000,000 个点 ( $100^3$ ), 均匀分布在程序产生的方形网格中 (不一定是正方形)。

**Coarse** 对应 3 个点/Bohr。

**Medium** 对应 6 个点/Bohr。

**Fine** 对应 12 个点/Bohr。

#### 立方空间内容选项

**Density** 只计算电子密度。不能与 Volume 关键字或 Cube=Orbitals 选项组合。

**Potential** 在每一点计算静电势。

**Gradient** 计算电子密度和密度梯度。

**Laplacian** 计算密度的拉普拉斯算符  $\nabla^2 \rho$ 。Divergence 是 Laplacian 的同义字。

**NormGradient** 在每一点计算密度梯度的范数。

**Orbitals** 在每一点计算一个或多个分子轨道值。**MO** 是 Orbitals 的同义字。不能与 Volume 关键字或 Cube=Density 选项组合。

**FrozenCore** 删除 SCF 核电子密度。这是默认的电子密度, 但不适用于势能计算。**FC** 是 FrozenCore 的同义字。

**Full** 计算包括所有电子的电子密度。

**Total** 使用总电子密度。这是默认选项。

**Alpha** 只使用  $\alpha$  自旋电子密度。

**Beta** 只使用  $\beta$  自旋电子密度。

**Spin** 使用电子自旋密度 ( $\alpha$  和  $\beta$  自旋电子密度的差)。

**Cards** 从输入数据中读入网格说明 (说明见上)。

**Arbitrary** 读入一系列任意的点。

#### 相关关键字

**Density, cubegen**

#### 例子

下列任务将创建名为 orbitals.cube 的立方文件, 包含 HOMO 和 LUMO。

```
#n rhf/6-31g* 5d scf=tight cube=(orbitals) test
```

```
HOMO and LUMO in default cube
```

```
0, 1
```

```
0
```

```
H, 1, R2
```

```
F, 1, R3, 2, A3
```

```
Variables:
```

```
R2=0.96
```

```
R3=1.42
```

```
A3=109.47122063
```

```
orbitals.cube
```

```
homo
```

```
lumo
```

下一个立方文件讲解用**Cube=Cards**定义你自己的立方文件：

```
# rhf/6-31g* 5d scf=tight cube=(density,cards) test
```

```
Density cube with user-defined cube
```

```
0, 1
```

```
0
```

```
H, 1, R2
```

```
F, 1, R3, 2, A3
```

```
Variables:
```

```
R2=0.96
```

```
R3=1.42
```

```
A3=109.47122063
```

```
density.cube
```

```
-51      -2.0      -2.0      -1.0
```

```
40       0.1       0.0       0.0
```

```
40       0.0       0.1       0.0
```

```
20       0.0       0.0       0.1
```

## Message 的说明

### 说明

**Message** 关键字用于在分子说明部分和基函数组指定部分产生后，再进行修改。由于有 **ExtraBasis**, **Charge**, **Counterpoise** 和其它的关键字，不赞成使用它。

因此 **Message** 关键字允许在标准基组上添加额外的非收缩基函数。用这种方式可将极化

或弥散函数添加到原本不含这些函数的基组上。例如可将极化函数添加到 3-21G 基组上形成 3-21+G。类似地，将弥散函数添加到 6-311G 上形成 6-311G(5d3f)，这比内部存储的 6-311G 类型的最大基组 6-311G(3d1f) 还大。

在 **Message** 的修改发生之前，程序先将标准的基函数分配给各原子，修改后才由原子数计算电子数目。

使用修改的基组数据，计算不产生输出文档，也不利用分子对称性。**Message** 的某些功能已被 **ExtraBasis** 关键字取代。对于单点能量计算，可用 **Charge** 指定点电荷。

**Message** 也可用来做平衡和 BSSE 计算（见例子）。

#### 输入

**Message** 需要一或多行的输入，格式如下：

*center, func, exp, [c<sub>x</sub>, c<sub>y</sub>, c<sub>z</sub>]*

其中 *center* 是原子中心编号（依分子说明部分的顺序），*func* 为修改类型的代号（见下），*exp* 为高斯型或新核电荷的指数（添加空原子以 0 表示），当 *func* 值为 -1 时（见下），*c<sub>x</sub>*, *c<sub>y</sub>*, *c<sub>z</sub>* 表示以 Å 为单位的点电荷坐标。这一部分输入以空行结束。

*func* 的值可以是：

|         |          |
|---------|----------|
| 0 或 Nuc | 更改核电荷    |
| 1 或 SP  | 添加 SP 壳层 |
| 2 或 D   | 添加 D 壳层  |
| 3 或 P   | 添加 P 壳层  |
| 4 或 S   | 添加 S 壳层  |
| 5 或 F   | 添加 F 壳层  |
| -1 或 Ch | 添加点电荷    |

注意，这个关键字不受设置 **Units** 关键字的影响，其输入的单位总是理解为 Å。

#### 相关关键字

**Charge, ExtraBasis, Gen, Counterpoise**

#### 例子

**添加点电荷。**下面的输入文件使用 **Message** 关键字把点电荷添加到水的计算中。**注意：**这通常用 **Charge** 关键字和输入完成。

```
# RHF/6-31G(d) Message Test

Water with point charges

0 1
O -0.464 0.177 0.0
H -0.464 1.137 0.0
H 0.441 -0.143 0.0
0 ch 2.0 1.0 1.0 1.0
0 ch 2.5 1.0 -1.0 1.0
```

**添加基函数。**下面的输入给 D95 基组添加基函数（为了重复得到使用非标准基组文献的结果）。**注意：**这通常用 **ExtraBasis** 关键字和输入完成。

```
# RQCISD(Full)/D95 Freq=Numer Message Test

H2O Frequencies at QCISD(Full)/DZP
```

```

0 1
0
H 1 R
H 1 R 2 A

R=0.961882
A=104.612551

1 D 0.85
2 P 1.0
3 P 1.0

```

**人工计算平衡修正。**下面的输入文件进行平衡修正计算。注意这里没有使用 **Message** 关键字。要删除的原子简单地用空原子后缀(Bq)指定。**注意:** 现在使用 **Counterpoise** 关键字执行这种类型的计算。

```

# b3lyp/3-21G** nosymm scf=tight test

HBr + H2O manual counterpoise calculation, H2O removed

0 1
H      0.685176   -0.004924   -0.026973
Br     -0.771917    0.000050    0.001967
O-Bq   2.536864   -0.000136   -0.051401
H-Bq   3.015128    0.789231    0.184042
H-Bq   3.021888   -0.784986    0.185282

```

## 程序开发有关的关键字

以下关键字用于开发新的方法，以及其它的调试目的，但不推荐在产品级别的计算中使用。在 *Gaussian 03 Programmer's Reference* 中有说明。

- ExtraLinks
- ExtraOverlays
- IOp2及其同义字MDV和Core
- IOp33
- Restart
- Skip
- Use

*Gaussian 03 IOps Reference* 还提供了所有的内部选项 (IOp)。它们也可以从我们的网页访问: [www.gaussian.com/iops.htm](http://www.gaussian.com/iops.htm)。

## 参考文献

1. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
2. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, Gaussian 76(Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
3. J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, Gaussian 80 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
4. J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 82 (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
5. M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, and J. A. Pople, Gaussian 86 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1986).
6. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, and J. A. Pople, Gaussian 88 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1988).
7. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, K. Raghavachari, H. B. Schlegel, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, and J. A. Pople, Gaussian 90 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990).
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian 92 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992).
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian 92/DFT (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993).
10. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 94 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995).
11. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, Ö. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P.

- Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komáromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
12. J. E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 169, 41 (1988).
13. J. E. Carpenter, PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, 1987.
14. J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7211 (1980).
15. A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78, 4066 (1983).
16. A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1736 (1983).
17. A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83, 735 (1985).
18. A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88, 899 (1988).
19. F. Weinhold and J. E. Carpenter, *Plenum* 227 (1988).
20. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 141, 189 (1990).
21. M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 153, 503 (1988).
22. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 166, 275 (1990).
23. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 166, 281 (1990).
24. J. Almlöf, K. Korsell, and K. Faegri Jr., *J. Comp. Chem.* 3, 385 (1982).
25. M. Head-Gordon and T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 220, 122 (1994).
26. M. Head-Gordon and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 89, 5777 (1988).
27. P. M. W. Gill, *Adv. Quant. Chem.* 25, 143 (1994).
28. P. R. Taylor, *Int. J. Quant. Chem.* 31, 521 (1987).
29. J. M. Millam and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 106, 5569 (1997).
30. J. C. Burant, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 195, 8969 (1996).
31. J. C. Burant, M. C. Strain, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 258, 45 (1996).
32. J. C. Burant, M. C. Strain, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 248, 43 (1996).
33. M. C. Strain, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *Science* 271, 51 (1996).
34. A. D. Daniels, J. M. Millam, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 107, 425 (1997).
35. B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* 78, 3140 (1983).
36. B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 529, 37 (2000).
37. W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5179 (1995).
38. S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* 94, 8897 (1990).
39. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10024 (1992).
40. A. K. Rappé and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 95, 3358 (1991).
41. G. Segal and J. Pople, *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966).
42. J. A. Pople, D. Beveridge, and P. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47, 2026 (1967).
43. M. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4499 (1977).
44. R. C. Bingham and M. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1285 (1975).
45. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977).
46. M. J. S. Dewar and H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 777 (1978).

47. M. J. S. Dewar and M. L. McKee, *J. Comp. Chem.* 4, 84 (1983).
48. L. P. Davis, et. al., *J. Comp. Chem.* 2, 433 (1981).
49. M. J. S. Dewar, M. L. McKee, and H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3607 (1978).
50. M. J. S. Dewar and E. F. Healy, *J. Comp. Chem.* 4, 542 (1983).
51. M. J. S. Dewar, G. L. Grady, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6771 (1984).
52. M. J. S. Dewar, et. al., *Organometallics* 4, 1964 (1985).
53. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, and E. F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
54. M. J. S. Dewar and C. H. Reynolds, *J. Comp. Chem.* 2, 140 (1986).
55. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10, 209 (1989).
56. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10, 221 (1989).
57. C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
58. J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22, 571 (1954).
59. R. McWeeny and G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* 49, 4852 (1968).
60. C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
61. J. A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 11, 149 (1977).
62. R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* 14, 91 (1978).
63. R. Krishnan, M. J. Frisch, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 4244 (1980).
64. K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* 94, 5579 (1990).
65. S. Saebo and J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.* 154, 83 (1989).
66. J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 10, 1 (1976).
67. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* XIV, 545 (1978).
68. J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* 14, 35 (1969).
69. G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76, 1910 (1982).
70. G. E. Scuseria, C. L. Janssen, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89, 7382 (1988).
71. G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 90, 3700 (1989).
72. J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87, 5968 (1987).
73. N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, and G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* 164, 185 (1989).
74. C. E. Dykstra, *Chem. Phys. Lett.* 45, 466 (1977).
75. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
76. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
77. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
78. J. A. Pople, P. M. W. Gill, and B. G. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* 199, 557 (1992).
79. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
80. J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 90, 5622 (1989).
81. L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 93, 2537 (1990).
82. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94, 7221 (1991).
83. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98, 1293 (1993).

84. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem Phys.* 109, 7764 (1998).
85. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 110, 4703 (1999).
86. A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110, 7650 (1999).
87. M. R. Nyden and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 75, 1843 (1981).
88. G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* 94, 6081 (1991).
89. G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, and J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* 94, 6091 (1991).
90. J. A. Montgomery Jr., J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 101, 5900 (1994).
91. J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* 104, 2598 (1996).
92. J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 112, 6532 (2000).
93. J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 110, 2822 (1999).
94. J. M. L. Martin and G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* 111, 1843 (1999).
95. S. Parthiban and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 114, 6014 (2001).
96. J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, and J. M. L. Martin, in prep (2003).
97. D. Hegarty and M. A. Robb, *Mol. Phys.* 38, 1795 (1979).
98. R. H. E. Eade and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 83, 362 (1981).
99. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* 109, 417 (1984).
100. M. A. Robb and U. Niaz, *Reports in Molecular Theory* 1, 23 (1990).
101. J. J. McDouall, K. Peasley, and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 148, 183 (1988).
102. M. Klene, M. A. Robb, M. J. Frisch, and P. Celani, *J. Chem. Phys.* 113, 5653 (2000).
103. J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* 89, 2185 (1988).
104. M. Klene, M. A. Robb, L. Blancafort, and M. J. Frisch, in prep (2003).
105. F. W. Bobrowicz and W. A. Goddard III, in *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed. H. F. Schaefer III, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Plenum, New York, 1977) 79-126.
106. R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 66, (1977).
107. R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 104, 9047 (1996).
108. J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 96, 135 (1992).
109. R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 109, 8218 (1998).
110. R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 256, 454 (1996).
111. M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108, 4439 (1998).
112. A. D. Bacon and M. C. Zerner, *Theo. Chim. Acta* 53, 21 (1979).
113. W. P. Anderson, W. D. Edwards, and M. C. Zerner, *Inorganic Chem.* 25, 2728 (1986).
114. M. C. Zerner, G. H. Lowe, R. F. Kirchner, and U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 589 (1980).
115. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theo. Chim. Acta* 32, 111 (1973).
116. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theo. Chim. Acta* 42, 223 (1976).

117. M. A. Thompson and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 8210 (1991).
118. M. C. Zerner, in *Rev. Comp. Chem.*, Ed. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Vol. 2 (VCH Publishing, New York, 1991) 313-366.
119. M. C. Zerner, P. Correa de Mello, and M. Hehenberger, *Int. J. Quant. Chem.* 21, 251 (1982).
120. L. K. Hanson, J. Fajer, M. A. Thompson, and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 4728 (1987).
121. H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362 (1978).
122. H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 68, 2053 (1978).
123. H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 67, 329 (1979).
124. H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 177, 331 (1991).
125. H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 94, 6716 (1991).
126. H. Nakatsuji and M. Ehara, *J. Chem. Phys.* 98, 7179 (1993).
127. H. Nakatsuji, *Prog. Surf. Sci.* 53 (1996).
128. T. Nakajima and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 280, 79 (1997).
129. H. Nakatsuji, in *Computational Chemistry—Reviews of Current Trends*, Ed. J. Leszczynski, Vol. 2 (World Scientific, Singapore, 1997) 62-124.
130. T. Nakajima and H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* 242, 177 (1999).
131. M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 347, 493 (2001).
132. M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 350, 351 (2001).
133. M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, and H. Nakatsuji, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry*, Ed. K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002) 293.
134. K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 356, 1 (2002).
135. K. Toyota, I. Mayumi, M. Ehara, M. J. Frisch, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* in press (2003).
136. H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* 3, 214 (1982).
137. H. B. Schlegel and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 93, 43 (1982).
138. F. Bernardi, A. Bottini, J. J. W. McDougall, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Far. Symp. Chem. Soc.* 19, 137 (1984).
139. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 13, 325 (1979).
140. N. C. Handy and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 81, 5031 (1984).
141. G. W. Trucks, E. A. Salter, C. Sosa, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 147, 359 (1988).
142. G. W. Trucks, J. D. Watts, E. A. Salter, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 153, 490 (1988).
143. R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 4654 (1980).
144. R. Fletcher and M. J. D. Powell, *Comput. J.* 6, 163 (1963).
145. B. A. Murtaugh and R. W. H. Sargent, *Comput. J.* 13, 185 (1970).
146. J. Baker, *J. Comp. Chem.* 7, 385 (1986).
147. J. Baker, *J. Comp. Chem.* 8, 563 (1987).
148. H. B. Schlegel, in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Ed. J. Bertran (Kluwer Academic, The Netherlands, 1989) 33-53.
149. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* 17, 49 (1996).
150. C. Peng and H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* 33, 449 (1994).
151. C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 90, 2154 (1989).
152. C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 94, 5523 (1990).

153. F. Maseras and K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* 16, 1170 (1995).
154. S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 105, 1959 (1996).
155. T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* 60, 1101 (1996).
156. M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100, 19357 (1996).
157. M. Svensson, S. Humbel, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 105, 3654 (1996).
158. S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 462, 1 (1999).
159. T. Vreven and K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* 21, 1419 (2000).
160. K. Morokuma, D. G. Musaev, T. Vreven, H. Basch, M. Torrent, and D. V. Khoroshun, *IBM J. Res. & Dev.* 45, 367 (2001).
161. M. Torrent, T. Vreven, D. G. Musaev, K. Morokuma, Ö. Farkas, and H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 192 (2002).
162. T. Vreven, I. Komáromi, S. Dapprich, K. S. Byun, J. A. Montgomery Jr., K. Morokuma, and M. J. Frisch, in prep. (2003).
163. T. Vreven, K. Morokuma, Ö. Farkas, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* in press (2003).
164. P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 107, 375 (1997).
165. M. J. Bearpark, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* 223, 269 (1994).
166. I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi, and M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* 197, 217 (1992).
167. F. Bernardi, M. A. Robb, and M. Olivucci, *Chem. Soc. Reviews* 25, 321 (1996).
168. D. K. Malick, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* 108, 5704 (1998).
169. B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, and A. D. Magnusson, *J. Phys. Chem.* 84, (1980).
170. G. A. Petersson, in *Computational Thermochemistry*, Ed. K. K. Irikura and D. J. Frurip, 677 ed., ACS Symposium Series (Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1998) 237.
171. M. Schwartz, P. Marshall, R. J. Berry, C. J. Ehlers, and G. A. Petersson, *J. Phys. Chem.* 102, 10074 (1998).
172. G. A. Petersson, D. K. Malick, W. G. Wilson, J. W. Ochterski, J. A. Montgomery, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 109, 10570 (1998).
173. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3, 107 (1935).
174. D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 53, 2041 (1970).
175. D. G. Truhlar and A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1840 (1971).
176. R. T. Skodje, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett, *J. Chem. Phys.* 77, 5955 (1982).
177. D. L. Bunker, *Meth. Comp. Phys.* 10, 287 (1971).
178. L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Ed. M. Baer (CRC, Boca Raton, FL, 1985).
179. *Advances in Classical Trajectory Methods*, Vol. 1-3, Ed. W. L. Hase (JAI, Stamford, CT, 1991).
180. D. L. Thompson, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Ed. P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, P. A. Kollman, T. Clark, H. F. Schaefer III, J. Gasteiger, and P. R. Schreiner (Wiley, Chichester, 1998) 3506.
181. T. Helgaker, E. Uggerud, and H. J. A. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* 173, 145 (1990).
182. E. Uggerud and T. Helgaker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4265 (1992).
183. K. Bolton, W. L. Hase, and G. H. Peslherbe, in *Modern Methods for Multidimensional*

- Dynamics Computation in Chemistry, Ed. D. L. Thompson (World Scientific, Singapore, 1998).
184. W. Chen, W. L. Hase, and H. B. Schlegel, Chem. Phys. Lett. 228, 436 (1994).
  185. V. Bakken, J. M. Millam, and B. H. Schlegel, J. Chem. Phys. 111, 8773 (1999).
  186. J. M. Millam, V. Bakken, W. Chen, W. L. Hase, and B. H. Schlegel, J. Chem. Phys. 111, 3800 (1999).
  187. X. Li, J. M. Millam, and H. B. Schlegel, J. Chem. Phys. 113, 10062 (2000).
  188. H. B. Schlegel, S. S. Iyengar, X. Li, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 117, 8694 (2002).
  189. H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, A. D. Daniels, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 114, 9758 (2001).
  190. S. S. Iyengar, H. B. Schlegel, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 115, 10291 (2001).
  191. R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
  192. H. B. Schlegel, J. S. Binkley, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 80, 1976 (1984).
  193. Y. Yamaguchi, M. J. Frisch, J. Gaw, H. F. Schaefer III, and J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 84, 2262 (1986).
  194. M. J. Frisch, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, and J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 84, 531 (1986).
  195. N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, and H. B. Schlegel, Chem. Phys. Lett. 250, 373 (1996).
  196. R. D. Amos, Chem. Phys. Lett. 108, 185 (1984).
  197. B. G. Johnson and M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 100, 7429 (1994).
  198. B. G. Johnson and M. J. Frisch, Chem. Phys. Lett. 216, 133 (1993).
  199. R. E. Stratmann, J. C. Burant, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 106, 10175 (1997).
  200. A. Kormornicki and R. L. Jaffe, J. Chem. Phys. 71, 2150 (1979).
  201. P. Pulay and W. Meyer, J. Chem. Phys. 57, 3337 (1972).
  202. K. Raghavachari and J. A. Pople, Int. J. Quant. Chem. 20, 167 (1981).
  203. J. E. Gready, G. B. Bacskay, and N. S. Hush, J. Chem. Phys. 90, 467 (1978).
  204. W. H. Miller, in Potential Energy Surfaces and Dynamical Calculations, Ed. D. G. Truhlar (Plenum, New York, 1981) 265.
  205. W. H. Miller, B. A. Ruff, and Y. T. Chang, J. Chem. Phys. 89, 6298 (1988).
  206. D. A. Clabo, W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, Chem. Phys. 123, 187 (1988).
  207. V. Barone, J. Comp. Chem. in prep. (2003).
  208. W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams, J. Chem. Phys. 72, 99 (1980).
  209. M. Page and J. W. McIver Jr., J. Chem. Phys. 88, 922 (1988).
  210. C. Adamo, M. Cossi, N. Rega, and V. Barone, in Theoretical Biochemistry: Processes and Properties of Biological Systems, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 9 (Elsevier, New York, 1990).
  211. M. Page, C. Doubleday, and J. W. McIver Jr., J. Chem. Phys. 93, 5634 (1990).
  212. V. Barone, J. Chem. Phys. 101, 10666 (1994).
  213. C. Minichino and V. Barone, J. Chem. Phys. 100, 3717 (1994).

214. V. Barone and C. Minichino, THEOCHEM 330, 365 (1995).
215. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).
216. B. H. Besler, K. M. Merz Jr., and P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 11, 431 (1990).
217. U. C. Singh and P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 5, 129 (1984).
218. L. E. Chirlian and M. M. Francl, J. Comp. Chem. 8, 894 (1987).
219. C. M. Breneman and K. B. Wiberg, J. Comp. Chem. 11, 361 (1990).
220. J. Olsen and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 82, 3235 (1985).
221. H. Sekino and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 85, 976 (1986).
222. J. E. Rice, R. D. Amos, S. M. Colwell, N. C. Handy, and J. Sanz, J. Chem. Phys. 93, 8828 (1990).
223. S. P. Karna and M. Dupuis, J. Comp. Chem. 12, 487 (1991).
224. J. E. Rice and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 94, 4959 (1991).
225. J. E. Rice and N. C. Handy, International Journal of Quantum Chemistry 43, 91 (1992).
226. F. London, J. Phys. Radium, Paris 8, 397 (1937).
227. R. McWeeny, Phys. Rev. 126, 1028 (1962).
228. R. Ditchfield, Mol. Phys. 27, 789 (1974).
229. J. L. Dodds, R. McWeeny, and A. J. Sadlej, Mol. Phys. 41, 1419 (1980).
230. K. Wolinski, J. F. Hilton, and P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 (1990).
231. T. A. Keith and R. F. W. Bader, Chem. Phys. Lett. 194, 1 (1992).
232. J. Gauss, J. Chem. Phys. 99, 3629 (1993).
233. T. A. Keith and R. F. W. Bader, Chem. Phys. Lett. 210, 223 (1993).
234. J. Gauss, PCCP Phys. Chem. Chem. Phys. 99, 1001 (1995).
235. J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, G. W. Trucks, and T. A. Keith, J. Chem. Phys. 104, 5497 (1996).
236. K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen, and H. J. A. Jensen, J. Chem. Phys. 99, 3847 (1993).
237. P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, in prep. (2003).
238. T. Helgaker, M. Watson, and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 113, 9402 (2000).
239. V. Sychrovsky, J. Grafenstein, and D. Cremer, J. Chem. Phys. 113, 3530 (2000).
240. V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, and J. P. Snyder, J. Phys. Chem. A 106, 5607 (2002).
241. J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, and G. E. Scuseria, in prep. (2003).
242. J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, and P. J. Stephens, Chem. Phys. Lett. 252, 211 (1996).
243. J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. 89, 6348 (1988).
244. L. S. Cederbaum, J. Phys. B8, 290 (1975).
245. W. von Niessen, J. Schirmer, and L. S. Cederbaum, Comp. Phys. Rep. 1, 57 (1984).
246. V. G. Zakrzewski and W. von Niessen, J. Comp. Chem. 14, 13 (1993).
247. V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, Int. J. Quant. Chem. 53, 583 (1995).
248. J. V. Ortiz, Int. J. Quant. Chem. Symp. 22, 431 (1988).
249. J. V. Ortiz, Int. J. Quant. Chem. Symp. 23, 321 (1989).
250. Walker, J. Chem. Phys. 52, 1311 (1970).
251. P. W. Abegg and T.-K. Ha, Mol. Phys. 27, 763 (1974).

252. R. Cimiraglia, M. Persico, and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* 76, 169 (1980).
253. S. Koseki, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 96, 10768 (1992).
254. P. W. Abegg, *Mol. Phys.* 30, 579 (1975).
255. T. Helgaker and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 95, 2595 (1991).
256. K. L. Bak, P. Jørgensen, T. Helgaker, K. Ruud, and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* 98, 8873 (1993).
257. K. L. Bak, A. E. Hansen, K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, and P. Jørgensen, *Theor. Chim. Acta* 90, 441 (1995).
258. J. Olsen, K. L. Bak, K. Ruud, T. Helgaker, and P. Jørgensen, *Theor. Chim. Acta* 90, 421 (1995).
259. J. Autschbach, T. Ziegler, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 116, 6930 (2002).
260. A. E. Hansen and K. L. Bak, *Enantiomer* 4, 455 (1999).
261. A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* 12, 107 (1967).
262. A. D. Buckingham and G. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* 14, 63 (1968).
263. H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (Wiley, New York, 1944) 342.
264. P. W. Atkins and L. D. Barron, *Mol. Phys.* 16, 453 (1969).
265. L. D. Barron and A. D. Buckingham, *Mol. Phys.* 20, 1111 (1971).
266. R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* 87, 23 (1982).
267. K. Ruud and T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* 352, 533 (2002).
268. P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, O. Bortolini, and P. Besse, *Chirality* 14, (2002).
269. P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, and C. Rosini, *Org. Lett.* 4, 4595 (2002).
270. T. Helgaker, K. Ruud, K. L. Bak, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Faraday Discuss.* 99, 165 (1994).
271. P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. A* 105, 5356 (2001).
272. R. F. Curl Jr., *Mol. Phys.* 9, 585 (1965).
273. E. Hirota, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer Series in Chemical Physics 40 (Springer-Verlag, Berlin, 1985) 184-193.
274. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd ed., Ed. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu (Blackwell, Oxford; dist. CRC Press, Boca Raton, 1993).
275. E. Hirota, J. M. Brown, J. T. Hougen, T. Shida, and N. Hirota, *Pure & Appl. Chem.* 66, 571 (1994).
276. V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 262, 201 (1996).
277. J. Gauss, K. Ruud, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* 105, 2804 (1996).
278. N. Rega, M. Cossi, and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 105, 11060 (1996).
279. F. Neese, *J. Chem. Phys.* 115, 11080 (2001).
280. H. M. Pickett, *J. Mol. Spec.* 148, 317 (1991).
281. M. W. Wong, M. J. Frisch, and K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4776 (1991).
282. M. W. Wong, K. B. Wiberg, and M. J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 523 (1992).

283. M. W. Wong, K. B. Wiberg, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 95, 8991 (1991).
284. M. W. Wong, K. B. Wiberg, and M. J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1645 (1992).
285. S. Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55, 117 (1981).
286. S. Miertus and J. Tomasi, *Chem. Phys.* 65, 239 (1982).
287. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* 255, 327 (1996).
288. M. T. Cancès, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 107, 3032 (1997).
289. V. Barone, M. Cossi, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 107, 3210 (1997).
290. M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* 286, 253 (1998).
291. V. Barone, M. Cossi, and J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* 19, 404 (1998).
292. V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102, 1995 (1998).
293. B. Mennucci and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 106, 5151 (1997).
294. B. Mennucci, E. Cancès, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* 101, 10506 (1997).
295. J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 464, 211 (1999).
296. R. Cammi, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* 103, 9100 (1999).
297. M. Cossi, V. Barone, and M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* 111, 5295 (1999).
298. R. Cammi, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* 104, 5631 (2000).
299. M. Cossi and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 112, 2427 (2000).
300. M. Cossi and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 115, 4708 (2001).
301. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 114, 5691 (2001).
302. M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 117, 43 (2002).
303. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, *J. Comp. Chem.* in press (2003).
304. C. Cappelli, S. Corni, B. Mennucci, R. Cammi, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* 106, 12331 (2002).
305. B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, S. Gabriel, and P. J. Stephens, *J. Phys. Chem. A* 106, 6102 (2002).
306. J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Cappelli, and S. Corni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 5697 (2002).
307. J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 100, 16098 (1996).
308. J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed. (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996).
309. W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).
310. J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 64, 5142 (1976).
311. J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 939 (1980).
312. M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2797 (1982).
313. W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5039 (1982).
314. K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 7, 359 (1986).
315. K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 8, 861 (1987).
316. K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 8, 880 (1987).
317. R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).
318. W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56, 2257 (1972).

319. P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.* 27, 209 (1974).
320. M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 76, 163 (1980).
321. P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta* 28, 213 (1973).
322. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, and L. Radom, *J. Chem. Phys.* 107, 5016 (1997).
323. M. M. Francel, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* 77, 3654 (1982).
324. R. C. Binning Jr. and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* 11, 1206 (1990).
325. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* 109, 1223 (1998).
326. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* 22, 976 (2001).
327. G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 89, 2193 (1988).
328. A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72, 5639 (1980).
329. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 650 (1980).
330. A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* 52, 1033 (1970).
331. P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 66, 4377 (1977).
332. K. Raghavachari and G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* 91, 1062 (1989).
333. L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., and L. Radom, *J. Chem. Phys.* 103, 6104 (1995).
334. M. P. McGrath and L. Radom, *J. Chem. Phys.* 94, 511 (1991).
335. T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, 1976) 1-28.
336. A. K. Rappé, T. Smedly, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 85, 1662 (1981).
337. W. Stevens, H. Basch, and J. Krauss, *J. Chem. Phys.* 81, 6026 (1984).
338. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* 70, 612 (1992).
339. T. R. Cundari and W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 98, 5555 (1993).
340. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 270 (1985).
341. W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82, 284 (1985).
342. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 299 (1985).
343. P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, and L. v. Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.* 89, 418 (1989).
344. L. v. Szentpaly, P. Fuentealba, H. Preuss, and H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.* 93, 555 (1982).
345. P. Fuentealba, H. Stoll, L. v. Szentpaly, P. Schwerdtfeger, and H. Preuss, *J. Phys. B* 16, 1323 (1983).
346. H. Stoll, P. Fuentealba, P. Schwerdtfeger, J. Flad, L. v. Szentpaly, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 81, 2732 (1984).
347. P. Fuentealba, L. v. Szentpaly, H. Preuss, and H. Stoll, *J. Phys. B* 18, 1287 (1985).
348. U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, in *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, Ed. A. Veillard, Reidel, and Dordrecht (1986) 79.
349. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86, 866 (1987).
350. G. Igel-Mann, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* 65, 1321 (1988).
351. M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 90, 1730 (1989).

352. P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, and P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* 91, 1762 (1989).
353. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 75, 173 (1989).
354. D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77, 123 (1990).
355. M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 94, 1360 (1991).
356. W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* 74, 1245 (1991).
357. M. Dolg, P. Fulde, W. Kuechle, C.-S. Neumann, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 94, 3011 (1991).
358. M. Dolg, H. Stoll, H.-J. Flad, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 97, 1162 (1992).
359. A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* 80, 1431 (1993).
360. M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 85, 441 (1993).
361. M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 97, 5852 (1993).
362. U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* 78, 1211 (1993).
363. W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 100, 7535 (1994).
364. A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 102, 8942 (1995).
365. T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* 105, 1052 (1996).
366. X. Y. Cao and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* 115, 7348 (2001).
367. X. Y. Cao and M. Dolg, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 581, 139 (2002).
368. D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 98, 1358 (1993).
369. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96, 6796 (1992).
370. T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
371. K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 100, 7410 (1994).
372. A. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)* 388, 339 (1997).
373. E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* 220, 514 (1996).
374. A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 97, 2571 (1992).
375. A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100, 5829 (1994).
376. R. E. Easton, D. J. Giesen, A. Welch, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *Theor. Chim. Acta* 93, 281 (1996).
377. V. Barone, in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, Ed. D. P. Chong (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1996).
378. E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, *J. Chem. Phys.* 108, 5225 (1998).
379. F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, and A. B. F. da Silva, *J. Comp. Chem.* 18, 1565 (1997).
380. F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, and A. B. F. da Silva, *Chem. Phys.* 216, 317 (1997).
381. A. B. F. da Silva, H. F. M. d. Costa, and M. Trsic, *Mol. Phys.* 62, 91 (1989).
382. H. F. M. da Costa, M. Trsic, and J. R. Mohallem, *Mol. Phys.* 62, 1987 (1987).
383. J. R. Mohallem and M. Trsic, *J. Chem. Phys.* 86, 5043 (1987).
384. J. R. Mohallem, R. M. Dreizler, and M. Trsic, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 20, 45 (1986).
385. D. M. Silver and W. C. Nieuwpoort, *Chem. Phys. Lett.* 57, 421 (1978).
386. D. M. Silver, S. Wilson, and W. C. Nieuwpoort, *Int. J. Quant. Chem.* 14, 635 (1978).
387. N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Chem.* 70, 560 (1992).
388. C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*

- 96, 6630 (1992).
389. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* 4, 294 (1983).
  390. M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80, 3265 (1984).
  391. H. B. Schlegel and M. J. Frisch, *Int. J. Quant. Chem.* 54, 83 (1995).
  392. M. J. Frisch, G. E. Scuseria, K. Kudin, and G. W. Trucks, in prep. (2003).
  393. W. Shakespeare, *Macbeth*, III.iv.40-107 (London, c.1606-1611).
  394. G. Martyna, C. Cheng, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* 95, 1318 (1991).
  395. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Mol. Phys.* 92, 477 (1997).
  396. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Theor. Chem. Acc.* 103, 124 (1999).
  397. M. J. S. Dewar, C. Jie, and E. G. Zoebisc, *Organometallics* 7, 513 (1988).
  398. M. J. S. Dewar and K. M. Merz, *Organometallics* 7, 522 (1988).
  399. M. J. S. Dewar and C. Jie, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 187, 1 (1989).
  400. M. J. S. Dewar and Y.-C. Yuan, *Inorg. Chem.* 29, 3881 (1990).
  401. M. J. S. Dewar and A. J. Holder, *Organometallics* 9, 508 (1990).
  402. E. Anders, R. Koch, and P. Freunsch, *J. Comp. Chem.* 14, 1301 (1993).
  403. K. Bolton, W. L. Hase, and G. H. Peshlherbe, in *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computation in Chemistry*, Ed. D. L. Thompson (World Scientific, Singapore, 1998) 143.
  404. W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D.-H. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. V. Linde, A. Varandas, H. Wang, and R. J. Wolfe, *Quantum Chem. Program Exchange* 16, 671 (1996).
  405. M. J. Frisch, I. N. Ragazos, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* 189, 524 (1992).
  406. F. Bernardi, A. Bottoni, M. J. Field, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. A. Robb, and A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3050 (1988).
  407. F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, and G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 5993 (1988).
  408. F. Bernardi, A. Bottoni, M. A. Robb, and A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2106 (1990).
  409. F. Bernardi, M. Olivucci, I. Palmer, and M. A. Robb, *J. Org. Chem.* 57, 5081 (1992).
  410. I. J. Palmer, F. Bernardi, M. Olivucci, I. N. Ragazos, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 2121 (1994).
  411. G. Tonachini, H. B. Schlegel, F. Bernardi, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 483 (1990).
  412. T. Vreven, F. Bernardi, M. Garavelli, M. Olivucci, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12687 (1997).
  413. S. Koseki, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, and N. Matsunaga, *J. Phys. Chem.* 99, 12764 (1995).
  414. S. Koseki, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 102, 10430 (1998).
  415. J. M. Bofill and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* 90, 3637 (1989).
  416. T. P. Hamilton and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* 88, 4926 (1988).
  417. S. Clifford, M. J. Bearpark, and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 255, 320 (1996).
  418. J. Pipek and P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* 90, 4916 (1989).
  419. S. F. Boys, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, Ed. P. O. Löwdin

- (Academic Press, New York, 1966) 253.
420. J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32, 300 (1960).
  421. S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32, 296 (1960).
  422. R. J. Bartlett and G. D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.* 14, 516 (1978).
  423. T. J. Lee and P. R. Taylor, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 23, 199 (1989).
  424. G. G. Hall and C. M. Smith, *Int. J. Quant. Chem.* 25, 881 (1984).
  425. C. M. Smith and G. G. Hall, *Theo. Chim. Acta* 69, 63 (1986).
  426. M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, and T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 219, 21 (1994).
  427. M. Head-Gordon, D. Maurice, and M. Oumi, *Chem. Phys. Lett.* 246, 114 (1995).
  428. Mohr and Taylor, p. BG6 (August 2000).
  429. E. R. Cohen and B. N. Taylor, *The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants*, CODATA Bulletin (Pergamon, Elmsford, NY, 1986).
  430. R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber Company, Boca Raton, FL, 1980).
  431. *Pure and Applied Chemistry* 51, 1 (1979).
  432. *Pure and Applied Chemistry* 2, 717 (1973).
  433. S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* 105, 11024 (1996).
  434. S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
  435. J. Gerratt and I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* 49, 1719 (1968).
  436. P. Pulay, *J. Chem. Phys.* 78, 5043 (1983).
  437. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* 32, 335 (1960).
  438. R. McWeeny, *Phys. Rev.* 128, 1028 (1961).
  439. R. M. Stevens, R. M. Pitzer, and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 38, 550 (1963).
  440. J. L. Dodds, R. McWeeny, W. T. Raynes, and J. P. Riley, *Mol. Phys.* 33, 611 (1977).
  441. J. L. Dodds, R. McWeeny, and A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* 34, 1779 (1977).
  442. Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 75, 2919 (1981).
  443. Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 77, 383 (1982).
  444. C. E. Dykstra and P. G. Jasien, *Chem. Phys. Lett.* 109, 388 (1984).
  445. Diercksen, Roos, and Sadlej, *Chem. Phys.* 59, 29 (1981).
  446. Diercksen and Sadlej, *J. Chem. Phys.* 75, 1253 (1981).
  447. K. B. Wiberg, C. M. Hadad, T. J. LePage, C. M. Breneman, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 96, 671 (1992).
  448. *The Challenge of d and f Electrons*, Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner (ACS, Washington, D.C., 1989).
  449. R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
  450. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
  451. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
  452. *Density Functional Methods in Chemistry*, Ed. J. K. Labanowski and J. W. Andzelm (Springer-Verlag, New York, 1991).
  453. C. Sosa and C. Lee, *J. Chem. Phys.* 98, 8004 (1993).
  454. J. Andzelm and E. Wimmer, *J. Chem. Phys.* 96, 1280 (1992).
  455. G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 97, 7528 (1992).

456. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 97, 9173 (1992).
457. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 96, 2155 (1992).
458. P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, and M. J. Frisch, Chem. Phys. Lett. 197, 499 (1992).
459. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. S. Ashvar, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, Faraday Discuss. 99, 103 (1994).
460. P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, and C. F. Chabalowski, J. Phys. Chem. 98, 11623 (1994).
461. A. Ricca and C. W. Bauschlicher Jr., J. Phys. Chem. 99, 9003 (1995).
462. A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
463. K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).
464. J. P. Perdew, in Electronic Structure of Solids ' 91, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991) 11.
465. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992).
466. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, (1993).
467. J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996).
468. C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 108, 664 (1998).
469. P. M. W. Gill, Mol. Phys. 89, 433 (1996).
470. C. Adamo and V. Barone, J. Comp. Chem. 19, 419 (1998).
471. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
472. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
473. C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 116, 5933 (2002).
474. N. C. Handy and A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001).
475. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
476. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
477. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 157, 200 (1989).
478. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
479. J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
480. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).
481. T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 109, 400 (1998).
482. F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 109, 6264 (1998).
483. A. D. Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy, and M. Sprik, J. Chem. Phys. 112, 1670 (2000).
484. A. D. Boese and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 114, 5497; see also the supp. material: EPAPS Document No. E (2001).
485. C. Adamo and V. Barone, Chem. Phys. Lett. 274, 242 (1997).
486. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 107, 8554 (1997).
487. H. L. Schmider and A. D. Becke, J. Chem. Phys. 108, 9624 (1998).
488. P. J. Wilson, T. J. Bradley, and D. J. Tozer, J. Chem. Phys. 115, 9233 (2001).
489. A. J. Austin, M. J. Frisch, J. Montgomery, and G. A. Petersson, Theor. Chem. Acc. 107, 180 (2002).

490. L. Greengard and V. Rokhlin, *J. Comput. Phys.* 73, 325 (1987).
491. L. Greengard, *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems* (MIT Press, Cambridge, MA, 1988).
492. L. Greengard, *Science* 265, 909 (1994).
493. S. Califano, *Vibrational States* (Wiley, London, 1976).
494. D. Papousek and M. R. Aliev, in *Molecular Vibrational Spectra*, Ed. J. R. Durig (Elsevier, New York, 1982).
495. W. H. Miller, R. Hernandez, N. C. Handy, D. Jayatilaka, and A. Willets, *Chem. Phys. Lett.* 62, 172 (1990).
496. A. G. Baboul and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 107, 9413 (1997).
497. P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 108, 7560 (1998).
498. D. A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (Harper and Row, New York, 1973).
499. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics* (Wiley and Sons, New York, 1968).
500. J. A. Pople and M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4253 (1967).
501. J. Harris, *Phys. Rev. B* 31, 1770 (1985).
502. W. A. Goddard III and L. B. Harding, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 363 (1978).
503. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
504. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 40, 2745 (1964).
505. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 40, 2474 (1964).
506. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 40, 2480 (1964).
507. R. Hoffmann, *Tetrahedron* 22, 521 (1966).
508. P. Pyykko and L. L. Lohr, *Inorg. Chem.* 20, 1950 (1981).
509. P. Pyykko and L. Laaksonen, *J. Phys. Chem.* 88, 4892 (1984).
510. N. J. Fitzpatrick and G. H. Murphy, *Inorg. Chim. Acta* 111, 139 (1986).
511. M. Krack and A. M. Koster, *J. Chem. Phys.* 108, 3226 (1998).
512. V. I. Lebedev, *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* 15, 48 (1975).
513. A. D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
514. V. I. Lebedev, *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* 16, 293 (1976).
515. V. I. Lebedev, in *Proc. Conf. Diff. Eqn. Numer. Math.*, Novosibirsk, 1978, Ed. S. L. Sobolev (Nauka, Novosibirsk, 1980) 110-114.
516. V. I. Lebedev, *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.* 45, 587 (1992).
517. M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys. (NY)* 82, 89 (1974).
518. B. A. Hess, *Phys. Rev. A* 32, 756 (1985).
519. B. A. Hess, *Phys. Rev. A* 33, 3742 (1986).
520. G. Jansen and B. A. Hess, *Phys. Rev. A* 39, 6016 (1989).
521. W. A. deJong, R. J. Harrison, and D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* 114, 48 (2001).
522. M. Barysz and A. J. Sadlej, *THEOCHEM* 573, 181 (2001).
523. L. Visscher and K. G. Dyall, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 67, 207 (1997).
524. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 257, 213 (1996).
525. H. F. King and M. Dupuis, *J. Comp. Phys.* 21, 144 (1976).
526. M. Dupuis, J. Rys, and H. F. King, *J. Chem. Phys.* 65, 111 (1976).
527. J. Rys, M. Dupuis, and H. F. King, *J. Comp. Chem.* 4, 154 (1983).
528. J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, and M. J. Frisch, in prep. (2003).
529. H. B. Schlegel, in *Modern Electronic Structure Theory*, Ed. D. R. Yarkony (World Scientific

- Publishing, Singapore, 1995).
530. J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, and J. Ozment, *J. Phys. Chem.* 87, 2745 (1983).
  531. P. Csaszar and P. Pulay, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 114, 31 (1984).
  532. Ö. Farkas, PhD (CsC) thesis, Eötvös Loránd University and Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1995.
  533. Ö. Farkas and H. B. Schlegel, *J. Chem Phys.* 111, 10806 (1999).
  534. J. T. Golab, D. L. Yeager, and P. Jørgensen, *Chem. Phys.* 78, 175 (1983).
  535. C. J. Cerjan and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 75, 2800 (1981).
  536. A. Bannerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard, *J. Phys. Chem.* 89, 52 (1985).
  537. Ö. Farkas and H. B. Schlegel, *J. Chem Phys.* 109, 7100 (1998).
  538. J. Baker and W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* 12, 606 (1991).
  539. H. B. Schlegel, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 26, 243 (1992).
  540. P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, and J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2550 (1979).
  541. P. Pulay and G. Fogarasi, *J. Chem. Phys.* 96, 2856 (1992).
  542. G. Fogarasi, X. Zhou, P. Taylor, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 8191 (1992).
  543. J. Baker, *J. Comp. Chem.* 14, 1085 (1993).
  544. H. B. Schlegel, *Theor. Chim. Acta.* 66, 33 (1984).
  545. R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization* (Wiley, New York, 1980).
  546. J. M. Bofill, *J. Comp. Chem.* 15, 1 (1994).
  547. J. M. Bofill and M. Comajuan, *J. Comp. Chem.* 16, 1326 (1995).
  548. G. Veress, R. Hargitai, and Ö. Farkas, in prep. (2003).
  549. J. V. Ortiz, V. G. Zakrzewski, and O. Dolgounircheva, in *Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry*, Ed. J.-L. Calais and E. Kryachko (Kluwer Academic, 1997) 465-518.
  550. L. Z. Rosenfeld, *Physik* 52, 161 (1928).
  551. E. U. Condon, *Rev. Mod. Phys.* 9, 432 (1937).
  552. E. Charney, *The Molecular Basis of Optical Activity* (Wiley, New York, 1979).
  553. P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, and J. Olsen, *J. Chem. Phys.* 89, 3654 (1988).
  554. R. K. Kondru, P. Wipf, and D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 2204 (1998).
  555. B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 206, 239 (1993).
  556. J. Gauss and C. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* 150, 280 (1988).
  557. E. A. Salter, G. W. Trucks, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 90, 1752 (1989).
  558. T. J. Lee, A. P. Rendell, and P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* 94, 5463 (1990).
  559. K. N. Kudin, G. E. Scuseria, and E. Cancès, *J. Chem. Phys.* 116, 8255 (2002).
  560. H. B. Schlegel and J. J. McDouall, in *Computational Advances in Organic Chemistry*, Ed. C. Ogretir and I. G. Csizmadia (Kluwer Academic, The Netherlands, 1991) 167-185.
  561. P. Pulay, *J. Comp. Chem.* 3, 556 (1982).
  562. A. Rabuck and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 110, 695 (1999).
  563. G. B. Bacskay, *Chem. Phys.* 61, 385 (1981).
  564. R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 65, 265 (1976).
  565. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 2, 351 (1934).
  566. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
  567. F. Eckert and A. Klamt, *AIChE J.* 48, 369 (2002).
  568. D. M. Chipman, *J. Chem. Phys.* 112, 5558 (2000).
  569. E. Cancès and B. Mennucci, *J. Chem. Phys.* 114, 4744 (2001).

570. J. L. Pascual-Ahuir and E. Silla, *J. Comp. Chem.* 15, 1127 (1994).
571. P. Carsky and E. Hubak, *Theo. Chim. Acta* 80, 407 (1991).
572. H. B. Schlegel and M. J. Frisch, in *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, Ed. J. S. Formosinho, I. G. Csizmadia, and L. G. Arnaut, NATO-ASI Series C 339 (Kluwer Academic, The Netherlands, 1991) 5-33.
573. J. B. Foresman and H. B. Schlegel, in *Recent experimental and computational advances in molecular spectroscopy*, Ed. R. Fausto and J. M. Hollas, NATO-ASI Series C 406 (Kluwer Academic, The Netherlands, 1993) 11-26.
574. R. C. Raffanetti, *Chem. Phys. Lett.* 20, 335 (1973).
575. T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.* 49, 225 (1977).