

# Gaussian 中分子的几何构型

## 分子的几何构型

\*\*\*\*\*

分子的几何构型 (Molecular Geometry)

\*\*\*\*\*

分子的平衡构型 (molecular equilibrium geometry) 是分子电子能量和核间排斥能量最小时分子的核排列。

### 分子势能

一个含有  $N$  个原子核的非线性分子的几何构型可以用  $3N-6$  个独立的核坐标决定, 分子的电子能量,  $U(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$  是这些坐标的函数。

$$U = E_e + V_{NN}$$

注意到 3 个平移和 3 个转动自由度 (线性分子的转动自由度为 2) 对  $U$  是没有贡献的, 因

此对一个双原子分子,  $U$  的表达式中仅仅保护一个变量, 即两个核之间的距离,  $U(r)$ 。

对一个多原子分子,  $U$  是每两个原子核之间距离的函数, 是分子势能面 (potential energy surface, PES) 的一部分。对某一特定的分子核排列下  $U$  的计算被成为单点 (single-point) 计算, 因为这一计算仅仅涉及到分子 PES 上的一个点。

一个大分子可能在其 PES 上有多个极小点, 对应于不同的平衡构象和鞍点。

分子构象 (molecular conformation) 可以通过指定围绕单键的二面角的值得到。在能量极小点处的分子构象称为构型 (conformer)。

### 几何构型优化

从初始几何构型出发寻找  $U$  的极小值的过程称几何构型优化 (geometry optimization) 或者能量极小化 (energy minimization)。极小化的算法同时计算  $U$  和  $U$  梯度。

在一个局部最小点,  $U$  的  $3N-6$  个偏微分都是 0。PES 上  $\nabla U = 0$  的点称为稳定点 (stationary point) 或者判据点 (critical point), 它可以是极小点, 极大点或者鞍点。

除了  $\nabla U$  之外, 一些最小化方法使用到  $U$  的二阶偏微分, 从而生成 Hessian 矩阵, 又称为

力常数 (force constant) 矩阵, 因为  $d^2U/Q_i^2 = f_{ii}$  为力常数。

如果一个稳定点是电子能量面上的一个极小点, 其力常数矩阵的所有特征值都是正值。然而, 若一个稳定点是过渡态 (transition state, TS), 其中一个特征值是负值。

### Newton-Rapson

Newton-Rapson 方法是一种非常有效的寻找多变量函数的局部极小点的算法, 它将函数用 Taylor 展开到二次项, 包括函数的一次和二次微分, 并以此作为函数的近似。

### Quasi-Newton-Rapson

计算自洽场 (self consistent field, SCF) 能量的二阶微分是非常耗时的, 因此在优化时经常使用一种修正的方法, 即 quasi-Newton (或 quasi-Newton-Rapson) 方法。这种方法在每一步优化中通过计算梯度对 Hessian 值进行初始估算。

## 优化方法

为了优化几何构型，要先对平衡构型做一个估算，通常使用键长和键角的经验值。此外，我们还要选择好适当的方法和基组，然后就可以在所估算的平衡构型附近进行极小点的搜索了。

软件对电子 Schrodinger 方程进行求解并得到  $U$  及其在初始构型处的梯度。通过这些数值对 Hessian 矩阵进行估算，并调整  $3N-6$  个核坐标以得到在初始构型附近但能量更低的新的分子构型。

对新构型的  $U$  和  $\nabla U$  进行计算以继续改进分子坐标使分子构型更接近于极小点。SCF 计算

对新的分子构型不断重复，直到  $\nabla U$  和 0 之间的差足够小能满足对极小点的判据 (critia)。

一般而言，需要进行  $3N-6$  至两倍的 SCF 循环次数以找到一个极小点。(Gaussian 默认的循环次数为两倍要优化的变量，有时候对 OPT=Tight/Vtight 需要增大循环次数)。

[Schafer, J. Mol. Struct., 100, 51 (1983)]

## 中间体

局域最小点代表反应物，产物或者一个中间体 (Intermediate)，该中间体在多步反应中是既是一个反应的产物，同时又是另一个反应的反应物。因为反应中间体通常很快被反应掉或者其寿命很短而不能被光谱仪器检测到，中间体结构和能量的计算是计算化学中一个重要的应用。

## 反应表面

为了得到一个完整的反应表面  $U$ ，假设我们需要在解电子 Schrodinger 方程时在反应面上对  $3N-6$  个变量各取约 10 个点，这样一共要进行  $10^{3N-6}$  个计算。实际上并非如此，我们利用反应面别的重要性质来得到局部最小点和过渡态。

对于利用  $U$  表面特征的分析算法可以参照 Szabo & Ostlund, Modern Quantum Chemistry, pp. 437 - 458.

## TS 计算算法

为寻找过渡态，在 Gaussian 程序中有几种方法可供选择。

### TS

在 Gaussian 中的 OPT=(TS,CalcFC)算法，需要输入一个估计的过渡态结构，该过渡态是反应物和产物之间的一个中间体。

CalcFC 指定对初始结构进行 Hessian 数值计算 (用 Newton-Rapson 方法)，而不是默认地对其二阶微分进行估算 (用 quasi-Newton-Rapson 方法)。这一步骤增加了计算时间，但增大了 TS 寻找地成功率。

### QST2

另一个 Gaussian TS 搜索算法，由 OPT=QST2 指定，让程序自己通过反应物和产物的结构计算一个 TS 的初始结构。然后 Gaussian 用这一初始 TS 作为 TS 搜索的起始点。

### QST3

第三种 Gaussian TS 搜索方法，用 OPT=QST3 指定，在反应物，产物和用户给定的初始 TS 基础上进行搜索。

判断一个鞍点和 TS 构型，我们需要进行频率计算。如果我们想知道一个鞍点是否是 TS 构型，并要研究反应机理，需要从鞍点出发，沿  $U$  表面的反应路径分别得到反应物和产物。

对一个 TS，其虚频所对应的简振模式下的原子位移方向分别指象反应物和产物。  
当计算出 TS 构型和振动频率以及能垒高度后，就可以通过过渡态理论（Transition State Theory）对反应速率进行计算了。

#### 一阶鞍点

如果一个稳定点，即电子能量面上的一个极小点，是一个过渡态 TS，其 Hessian 矩阵有且仅有一个负特征值。

这个一阶鞍点条件意味着 TS 的能量在一个方向（负特征值）取得最大值，这一方向即反应坐标方向；而在其它方向上能量都是最小值（正特征值）。

#### TS 振动模式

一个 TS 有  $3N-7$ （线性分子为  $3N-6$ ）个标准振动，比正常的分子少一个。

负的力常数的物理意义在于，与 Hooke 定律所定义的力不同，与 TS 虚频  $\nu^\ddagger$  相关的力沿反应坐标，指向相反的，朝着产物的方向。

频率  $\nu^\ddagger$ ，沿着反应坐标，是一个虚数。