

优化第一步:

确定分子构型,可以根据对分子的了解通过 GVIEW 和 CHEM3D 等软件来构建,但更多是通过实验数据来构建(如根据晶体软件获得高斯直角坐标输入文件,软件可在大话西游上下载,用 GVIEW 可生成 Z-矩阵高斯输入文件),需要注意的是分子的原子的序号是由输入原子的顺序或构建原子的顺序决定来实现的,所以为实现对称性输入,一定要保证第一个输入的原子是对称中心,这样可以提高运算速度。我算的分子比较大,一直未曾尝试过,希望作过这方面工作的朋友能补全它。以下是从本论坛,大话西游及宏剑公司上下载的帖子。

将键长相近的,如

B12	1.08589
B13	1.08581
B14	1.08544

键角相近的,如

A6	119.66589
A7	120.46585
A8	119.36016

二面角相近的 如

D10	-179.82816
D11	-179.71092

都改为一致,听说这样可以减少变量,提高计算效率,是吗?

在第一步和在以后取某些键长键角相等,感觉是一样的。

只是在第一步就设为相等,除非有实验上的证据,不然就是纯粹的凭经验了。

在前面计算的基础上,如果你比较信赖前面的计算,那么设为相等,倒还有些依据。

但是,设为相等,总是冒些风险的。对于没有对称性的体系,应该是没有绝对的相等的。

或许可以这么试试:先 PM3,再 B3LYP/6-31G。(其中的某些键长键角设为相等),再 B3LYP/6-31G(放开人为设定的那些键长键角相等的约束)。

比如键长,键角,还有是否成键的问题,Gview 看起来就是不精确,不过基本上没问题

,要是限制它们也许就有很大的问题,能量上一般会有差异,有时还比较大

如果要减少优化参数,不是仅仅将相似的参数改为一致,而是要根据对称性,采用相同

的参数。例如对苯分子分子指定部分如下:

C					
C	1	B1			
C	2	B2	1	A1	
C	3	B3	2	A2	1
D1					

C		4	B4	3	A3	2
	D2					
C		1	B5	2	A4	3
	D3					
H		1	B6	2	A5	3
	D4					
H		2	B7	1	A6	6
	D5					
H		3	B8	2	A7	1
	D6					
H		4	B9	3	A8	2
	D7					
H		5	B10	4	A9	3
	D8					
H		6	B11	1	A10	2
	D9					

B1 1.395160

B2 1.394712

B3 1.395427

B4 1.394825

B5 1.394829

B6 1.099610

B7 1.099655

B8 1.099680

B9 1.099680

B10	1.099761
B11	1.099604
A1	120.008632
A2	119.994165
A3	119.993992
A4	119.998457
A5	119.997223
A6	119.980770
A7	120.012795
A8	119.981142
A9	120.011343
A10	120.007997
D1	-0.056843
D2	0.034114
D3	0.032348
D4	-179.972926
D5	179.953248
D6	179.961852
D7	-179.996436
D8	-179.999514
D9	179.989175

参数很多，但是通过对称性原则，并且采用亚原子可以将参数减少为：

X

X 1 B0

C 1 B1 2 A1

C 1 B1 2 A1 3 D1

C 1 B1 2 A1 4 D1

C 1 B1 2 A1 5 D1

C 1 B1 2 A1 6 D1

C 1 B1 2 A1 7 D1

H 1 B2 2 A1 8 D1

H 1 B2 2 A1 3 D1

H 1 B2 2 A1 4 D1

H 1 B2 2 A1 5 D1

H 1 B2 2 A1 6 D1

H 1 B2 2 A1 7 D1

B0 1.0

B1 1.2

B2 2.2

A1 90.0

D1 60.0

对于这两个工作，所用的时间为 57s 和 36s，对称性为 C01 和 D6H，明显后者要远远优于前者。

好，我真的很想知道这句话“你手工把坐标写好输入，输入为 C2 对称性”是什么意思？老是见到版面上有人说对输入施加对称性限制，就是不明白是怎么回事。您能详细解释一下吗？有例子就更好了。麻烦了谢谢！

比如，你要输入 C02，
那么你这么输入

```
C  0.0  0.0  0.0
O  0.0  0.0  1.203212313123
O  0.0  0.0  1.203212313123
```

写得很精确，那就是对称性输入了。这样 g98 可自动判定为 D ∞ h

如果你输入的差不多，比如：

```
C  0.0  0.0  0.0
O  0.0  0.0  1.203212313123
O  0.0  0.0  1.204212313123
```

精度不够，那么 g98 就只能判定为 C ∞ h 了。

再给你举个例子，比如甲烷的 Td 点群的输入坐标，考虑对称性，把 C 放在直角坐标的原点，四个氢放在四个角的顶点。

```
C  0.  0.  0.
H  1.  1.  1.
H -1. -1.  1.
H  1. -1. -1.
H -1. -1  1.
```

这样出来的结果点群判断就会是正确的，当然这里的 1 我是随便取的一个值，只是来说明这个问题而矣。谢谢二位指教，也就是说第一个输入的原子应该是对称中心，其它输入的原子应保持数值上的对应性。那对于用 Gview 或 3D 生成的分子构型，也可以根据这个原则将处于对称位置的原子的坐标改为一致了？如果分子很大（如我这次算的 C14H14N4S2O）有三个环，整体性的对称输入就有些麻烦，是不是可以先生成分子构型，然后利用对称性对它的笛卡儿坐标或矩阵坐标进行修改，将相近的坐标的数据改为一致？

“第一个输入的原子应该是对称中心，其它输入的原子应保持数值上的对应性”没错，做到这点就很方便了，“对于用 Gview 或 3D 生成的分子构型，也可以根据这个原则将处于对称位置的原子的坐标改为一致”那还不如用手动输入，大体系很难办了，如果体系太大，不用保持严格的对称性吧。

有机分子，原子多了以后构型就没有什么对称性了。

但对于有些系统，比如 C60，你当然得按照它的实际的对称性来输入。

如果你希望你的计算按照某种对称性来做，那就一定要手工输入严格的满足对称性的坐标。用软件生成的坐标，不是严格满足对称性，即使

用 `symm=loose`, 有时也不一定能判断出来。

各位大虾是用什么软件建模的呀, 我是用 SGI 里 `sybyl` 软件进行构像搜索后取最低能量构像导入高斯程序的; 有的是用 `chem3D` 直接建模, 这样子有没有什么问题啊, 应该怎么做, 谢谢

通常也就是这些方法, 建议还是认真的核实分子结构的是否合理, 然后再试着增大迭代圈数, 降低收敛判据。

用什么软件建模并不是问题, 对于我们量化计算, 如 `vliant` 所说, 核实分子的合理构型才是最重要的, 包括对个原子间的成键分析。就算不同的软件, 也不可能保证给出的构型合理, 因此我们一般都提倡手动输入坐标, 就是为了加强对构型的理解, 只有在这个基础上使用软件建模才能尽可能保证不出错。一个合理的计算结果不能寄希望于软件。

我们都知道常用的分子坐标输入有:

内坐标

直角坐标

混合坐标

分子构型输入方法的不同会对计算过程产生影响么? 或者说, 对于哪些体系, 用哪种方法更好优化?

“混合坐标”怎么讲?

我通常用内坐标, 它能很好的控制对称性, 且时间要短。

“混合坐标”是直角坐标和内坐标的混合使用, 高斯手册上有讲这部分内容。有看过讲哪种体系使用哪种方法更好优化, 好像这都是凭经验的结果。

在“免费资源”论坛中有本《计算化学》, 其中第八章(67-72页)好像提到你所关心的问题, 你可以下来看一下, 或许有所帮助。

如果你使用缺省的优化方案且初始几何构型完全相同, 那么, 不论你使用何种坐标输入方式, 优化结果应该是一样的。简言之, 优化结果只取决于优化方案和初始几何构型, 与坐标录入方式无甚关联。

于对称性限制的优化来说, 显然以内坐标输入, 且选用 `opt=z-matrix` 可以减少变量, 使得优化效率提高。免费资源中《gauss 入门》有介绍。

您冗余坐标是指有过剩的内坐标。冗余内坐标算法可以用于结构优化。

优化第二步:

对于大分子, 一般要先预优化(如用 `PM3` 或 `AM1`), 有时是用部分优化, 然后才用能达到实验精度方法和基组进行优化, 就我所了解大多数情况下, `6-31G(D)` 基组就差不多。

不好意思, 我是新手, 刚刚接触 `gaussian`, 最近要算两个较大有机分子中原子的静电荷急相关能量和几何性质, 分子中已经超过了 80 个原子(包括氢), 用 `chemdraw` 画出图形, 在 `chem3d` 中生成的 `input` 文件, 可是, 软件报错——2070~~

好象说是连接(last link)错误, 怎么回事, 哪里出错了, 各位指点一下~

怎么, 先用 `pm3` 预优化就可以了??

我的意思是，初试构象对计算量有这么大的影响么？？

我以前也遇到过相似情况，同一个分子，相同的计算条件，用 gview 画出的模型进行计算报 2070 的错，用 chemdraw 画的模型，chem3d 生成的 input 文件进行计算就 OK，完成可以计算完成。

我还以为你画分子式的时候出什么问题了呢~~

只想优化 H 原子，其他重原子不做优化。怎样进行分子坐标输入，下面的坐标输入方法对吗？就是仅 H 原子的参数设置成 Variable.

```
%chk=sample
#p HF/6-31G* opt
```

Title line

0 1

cu	7.577854	5.926989	4.935050			
cu	9.091644	8.489386	4.644861			
cu	10.605857	5.766733	4.988313			
p	10.432217	3.600341	5.598077			
p	12.551342	6.888289	4.775263			
p	7.164457	9.584280	4.209578			
p	11.125158	9.457819	4.661391			
p	7.503791	3.715690	5.278502			
p	5.670551	7.057133	4.652208			
s	9.100712	6.979012	6.564150			
s	9.088921	6.492596	3.113104			
n	8.884097	3.048614	5.950712			
n	5.827205	8.602518	4.003874			
n	12.406788	8.511755	5.225239			
H	1	B14	2	A13	7	D12
H	1	B15	2	A14	7	D13
H	1	B16	2	A15	7	D14
H	1	B17	2	A16	7	D15
H	2	B18	1	A17	3	D16
H	2	B19	1	A18	3	D17
H	2	B20	1	A19	3	D18
H	2	B21	1	A20	3	D19
H	3	B22	1	A21	2	D20
H	3	B23	1	A22	2	D21
H	3	B24	1	A23	2	D22
H	3	B25	1	A24	2	D23
H	1	B26	2	A25	7	D24
H	2	B27	1	A26	9	D25

B14	2.990841
B15	2.990841
B16	2.985833
B17	2.985833
B18	3.009872
B19	3.009872
B20	2.998051
B21	2.998051
B22	3.015712
B23	3.015712
B24	3.002042
B25	3.002042
B26	3.489189
B27	3.477113
A13	161.290094
A14	146.871331
A15	108.517371
A16	96.114237
A17	106.549047
A18	100.057030
A19	155.415250
A20	145.871488
A21	163.425916
A22	138.991013
A23	105.076579
A24	99.387878
A25	66.120736
A26	65.475681
D12	64.540783
D13	-53.098055
D14	-163.347541
D15	152.573174
D16	152.164746
D17	-162.671553
D18	-56.766147
D19	42.781046
D20	46.122424
D21	-46.534404
D22	150.210575
D23	-164.670929
D24	-78.866142
D25	109.837455

你如果要这么做的话，必须加 `opt=Z-matrix`,这样的话它就只优化后面的 H，前面的直角坐标就不会优化了。你

只用了 `opt` 的话，那就是全优化了
你也可以通过 `molredunt` 来实现部分优化

固定原子的方法有许多，最简单的是这样的：

```
#rhf/sto-3g opt nosymm test
```

```
the two C atoms are frozen
```

```
0,1
8 0      -1.000000   0.000000   0.000000
6 -1      0.000000   1.000000   0.000000
6 -1      0.000000  -1.000000   0.000000
8 0       1.000000   0.000000   0.000000
```

我不知道你的那种方法行不行，但我这个肯定可以。

前面我都贴出来了：)

这可是我的心血噢。

=====

`opt=z-matrix` 的部分优化。

```
%Chk=react-hf3
```

```
#p RHF/STO-3G opt(z-matrix,maxcyc=500)
```

```
freq=noraman scf(maxcyc=200)
```

```
reactant fopt
```

```
1 1
N -1 -1.75389 -0.48105 0.31424
H 0  x2 y2 z2
H 0  x3 y3 z3
H 0  x4 y4 z4
O -1 2.16296 0.18089 -0.15503
H 0  x6 y6 z6
H 0  x7 y7 z7
H 0  x8 y8 z8
```

```
x2=-2.2088
```

```
y2=0.39705
```

```
z2=0.46255
```

```
x3=-2.14589
```

```
y3=-0.9279
```

```
z3=-0.4899
```

```
x4=-1.88451
```

```
y4=-1.06386
```

```
z4=1.11629
```

```
x6=1.36256
```

```
y6=0.28882
z6=-0.67401
x7=2.32973
y7=0.98241
z7=0.34634
x8=2.90378
y8=0.01009
z8=-0.74115
```

opt=modredundant 的部分优化。
分子坐标部分可以为具体的数值，而不用为参数形式。

```
%chk=reac-hf3
#p RHF/ST0-3G opt(modredundant,maxcyc=500)
freq=noraman scf(maxcyc=200)
```

```
reactant fopt
```

```
1 1
N -1 -1.75389 -0.48105 0.31424
H 0
H 0
H 0
O -1 2.16296 0.18089 -0.15503
H 0
H 0
H 0
```

```
1 5 F
```

感谢各位大侠的帮助！
看了之后有个不明白的地方，还请大侠不吝赐教！
在 opt=modredundant 的部分优化时最后一行的

```
1 5 F
```

是什么意思？

就是将第一和第五号原子的距离固定
问一个菜鸟的问题：N 后面的-1 和 H 后面的 0 是什么意思？是像手册上所说的把坐标增加所需要的值吗？见笑了！！

-1 指的是固定，0 指的是优化，前面 helpme 贴的输入方法也是这样的

部分优化输入格式之二

opt=z-matrix 的部分优化。

```
%Chk=reac-hf3
#p RHF/STO-3G opt(z-matrix,maxcyc=500)
freq=noraman scf(maxcyc=200)
```

reactant fopt

```
1 1
N -1 -1.75389 -0.48105 0.31424
H 0 x2 y2 z2
H 0 x3 y3 z3
H 0 x4 y4 z4
O -1 2.16296 0.18089 -0.15503
H 0 x6 y6 z6
H 0 x7 y7 z7
H 0 x8 y8 z8
```

```
x2=-2.2088
y2=0.39705
z2=0.46255
x3=-2.14589
y3=-0.9279
z3=-0.4899
x4=-1.88451
y4=-1.06386
z4=1.11629
x6=1.36256
y6=0.28882
z6=-0.67401
x7=2.32973
y7=0.98241
z7=0.34634
x8=2.90378
y8=0.01009
z8=-0.74115
```

opt=modredundant 的部分优化。

分子坐标部分可以为具体的数值，而不用为参数形式。

```
%Chk=reac-hf3
#p RHF/STO-3G opt(modredundant,maxcyc=500)
freq=noraman scf(maxcyc=200)
```

```

reactant fopt

1 1
N -1 -1.75389 -0.48105 0.31424
H 0
H 0
H 0
O -1 2.16296 0.18089 -0.15503
H 0
H 0
H 0

1 5 F

```

冻结坐标的目的是什么了?我虽然会做但不太清楚 Gaussian 为什么会有这个功能.

还有最近做了一个体系. 有一个键如果不冻结的话. 就优化不出那个反应中间体. 那个键会断. 我这样冻结键优化出来的结构计算频率也无虚频. 它能看作为一个 minima 吗?这个结构可以作为我反应机理的中间体吗? 我用溶剂化优化结构可以在不冻结坐标的情况得到一个和这个结构很接近的结构.

冻结坐标有时是有用的, 举几个例子:

- 1, 如优化溶质分子和 nH₂O 的 supermolecule, 周围的水分子, 可能结构变化不大, 这时就可以固定水的键长或键角, 减少工作量。
- 2, 如用 cluster 模拟大块固体, 这时也许就要按照晶格参数固定原子键长和键角。
- 3, 又如不固定 NH₃-H-H₂O 中 N-O 键长是得不到质子传递势垒。
- 4, 还有在优化稳定构型或过渡态得时候也有时用到部分优化得到接近得结果, 再放开优化, 这样逐步得到你想要得结果。

冻结坐标对一些大的体系,超分子体系好象是很有用的.好象做生物分子的反应时氨基酸残基必须先固定.但我这个体系如果不固定,只要一放开,结构就跑了会优化到其它构型上去.就算 stepsize 设得很小也没有用.

优化第三步:

优化结果分析, 一般要进行频率计算, 无虚频, 表示是极小值; 有虚频, 表示是过渡态。如果出现虚频, 可根据虚频的简正模式进行调整以获得极小值, 我还没有碰到这种情况, 希望各位朋友能给些详细的资料。

如前信所说, 键长键角有差别是很正常的, 因为气相分子和晶体内分子的结构不可能完

全吻合，只可能近似相同。

另外，对不同元素的限制主要看基组是否能计算该类元素，例如你所采用的方法中用了6-31G(D)基组，该基组支持 H-Kr 的元素，即可以计算 Br 原子但是不能够计算 I 原子。如果你所用的基组不支持你所计算的某个原子可以采用扩展基组来进行计算，或者降低基组的精度。

我用 Gaussian 优化一个分子结构，由于目前实验上没有办法得到纯净的样品来实验验证，那么我怎么判断优化得到的结构是正确的？

一些主要的键长和键角的实验值或者别人计算的值是否和与你计算的分子类似？

这个判断不好做。

所谓正确不正确，如果计算出来的频率没有虚频，就表示你找到了一个局域稳定点。要确定是不是全局稳定点很难，只有通过别的方式比如 HOMO-LUMO 能级差等信息看你算出来态是不是稳定。

也觉得高级的方法和大基组的结果更可信，谢谢各位高手的指点!!再问一个问题，如果出现虚频如何修改得到分子稳定的结构

用 GV 看一下，根据产生虚频的振动模式调整结构

消去虚频有什么技巧？我有一个计算结果，虚频有三个，都只有 $-30\sim-20$ 左右，如果结构改动过大，一不小心，虚频就会更大。头痛 ing~~~~

那你就把结构朝振动的方向改小一点试一下

确实据我了解，消除虚频的主要方法是改变构型。

其次在计算上还可以尝试：nosymm；加大循环次数；提高收敛度；iop(1/8=1)等。

其实我自己也是有这个问题，对于势能面很平，较小的虚频很难消除。

首先，

1 在优化时采用 Scf(tight)的选项，增加收敛的标准。再去计算频率。如果还有虚频，参见下一步。

2. 对称性的影响，很多情况下的虚频是由于分子本身的对称性造成的。这样，在优化时，如果必要，要将对称性降低，还有，输入文件有时是用内坐标。建议如果有虚频的话，将内坐标改成直角坐标优化。

3. 如果上述方法还有虚频，看一下虚频，找到强度较大的，将在频率中产生的原子的振动坐标加到相应的输入文件中。这样，重新计算。直到虚频没有。

4 实际上，如果分子柔性较大，很难找到最低点，这是电子结构计算的问题，这种情况下，需要动力学的东西，用构象搜寻的办法解决。

如：模拟退火，最陡下降法，淬火法等。将得到的能量最低的构象做一般的电子结构计算，这样，应当没有问题。

不要讲你还没有得到最稳定的结构，那么，是你的分子有问题，

要么计算错了，要么就是游离出现代计算的范畴

zixia 上大虾的回复:

将内坐标改成直角坐标优化”这一方法没有多大作用, 我试过, 还是一样的结果

另外如果是根据振动频率的模式来调整分子结构的话, 还要注意调整完后的分子结构

对应的能量是不是比未调整之前有所降低, 如果没有, 说明还是不行。

alwens 兄所讲的第三点, 经过我的猜测和与 alwens 的探讨, 终于知道应该怎么做:

分子结构输入用直角坐标, 将这些产生虚频的振动坐标直接与原始坐标相加。

alwens 兄进一步提到:

这个方法有时候不太好。

不一定将坐标全部加上。有时候可以选择加 1/2 等。

主要的目的是去掉由分子对称所形成的虚频。

象上面的那个计算, 完全可以再利用 scf(tight) 的选项消掉 1-2 个虚频。

强度很小。

又多学了一招, 自我感觉很幸福中……^_^

怎么把内坐标改成直角坐标啊

看你的输出文件

```
Full point group          CS      NOp  2
Largest Abelian subgroup  CS      NOp  2
Largest concise Abelian subgroup CS      NOp  2
```

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	46	0	-0.242506	1.028743	2.204311
2	46	0	-0.476137	2.619863	0.000000
3	46	0	-0.242506	1.028743	-2.204311
4	46	0	-0.242506	-1.618028	-1.382208
5	46	0	-0.242506	-1.618028	1.382208
6	46	0	-1.725240	0.349678	0.000000

这一部分就是, 如果没有, 看 Input orientation:也行。

在 opt 的选项中加入 “tight” 或 “saddle=0”, 若是计算过度态, 应是 “saddle=1”。但是, 也不一定能消除虚频!! 最好, 将结构重新做一下, 注意分子的构型, 如 CH3 的三个 H 与相邻基团是交叉, 还是重叠!!

请教虚频

请问如何知道虚频的结构是什么, 是不是频率计算负值都可以认为是虚频, 那我用 gaussianview 看有三个负值, 接下来我想

做过渡态，用 IRC，那我应该怎么弄呢？谢谢指导

你的输出文件中这部分就是看是否有虚频的

	1			2			3		
	A''			A'			A''		
Frequencies	--	-65.9781			56.7053			59.7893	
Red. masses	--	105.9032			105.9032			105.9032	
Frc consts	--	0.2716			0.2006			0.2231	
IR Inten	--	4.2436			0.0151			1.4107	
Raman Activ	--	0.0000			0.0000			0.0000	
Depolar	--	0.0000			0.0000			0.0000	
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 46	-0.49	0.13	-0.15	-0.41	-0.16	0.08	-0.10	0.15	0.22
2 46	0.00	0.00	0.16	0.64	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.18
3 46	0.49	-0.13	-0.15	-0.41	-0.16	-0.08	0.10	-0.15	0.22
4 46	-0.22	0.05	0.08	0.05	-0.06	0.09	-0.26	-0.19	0.00
5 46	0.22	-0.05	0.08	0.05	-0.06	-0.09	0.26	0.19	0.00
6 46	0.00	0.00	0.44	-0.06	0.23	0.00	0.00	0.00	-0.31
7 46	0.00	0.00	-0.23	-0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	0.52
8 46	0.00	0.00	-0.24	0.23	0.20	0.00	0.00	0.00	-0.48

Frequencies 那一行数值为负，即有虚频。有三个负值，说明找的不是过渡态。但是如果另外两个虚频很小，而另外一个虚频很大，而且它的振动模式对应于你所计算的反应模式（比如反就前后某一键的拉长，缩短等），在计算所用的方法允许校正范围内，也还可以认为是找到过渡态。但是一般要求能够把另外两个虚频去掉。方法是要据振动模式，调整结构，再优化。

般认为，过渡态仅有一个虚频，中间体没有虚频!! 建议仔细阅读《Exploring Chemistry with Electronic Structure Methos》和《G98W 程序使用入门》，后者稍微简单一点，厦大的免费资源里有!!

有一个虚频是过渡态的必要条件；有几个虚频肯定不行了，有时候有一个虚频也不一定就找准了，做 IRC 成功就可靠了。
另：复合物也会有小的虚频，只要不大于 100，也可认为是一极小值。

没错,有些体系可能存在 several or many local minima,那么找到的具有一个虚频的过渡态可能连接两个 local minima,而非连接反应物和产物,因此必须做 IRC 来判断.

关于虚频的物理意义

自恨理论功底浅薄，所以特地在此向诸位高手求教：

在寻找过渡态计算中 opt=ts，需要计算频率，如果有一个虚频就说明优化所得的构型是个过渡态。有时在做部分限制优化 opt=minimal 时，也能得到一个虚频（一般发生在 frozen 部分的化学键上）。我想问一下，虚频的数值大小本身具有什么物理意义。后一种情况是否也可以认定为过渡态。

我的理解：

虚频就是在这个振动方向上力常数是负的

过渡态之所以有一个虚频，是因为它是一个鞍点，鞍点上有一个负的梯度的方向
分子沿这个方向振动时将转化为反应物或产物。就象从山上掉下来，受到的力可以

认为是负的。

但并不是有一个虚频就是过渡态，还要在这个虚频的振动方向上分别指向反应物和产物

有一个虚频并不一定是你想要的过渡态，你要看虚频的振动方向是不是对应着反应的方向。

从概念上说，虚频就是化学反应方向上的简正坐标的二次偏导小于零。

另外，根据我的经验，这个虚频的负值应该大一些，如果这个值太小，那也不足信。不知对不对，呵呵！

优化输出信息：

这说明优化失败了，没有收敛，你可以尝试：

1. 降低收敛标准（算一般的有机分子不要紧，如果是过渡金属，那就不要了）
2. 增大循环次数
3. 换基组和算法
4. 改变初始猜测

是有机分子阿，呵呵，用的是AM1，还是太大吗 h s i

这种不收敛的情况可能是你最初用软件建模的时候构型不合理，仔细考虑一下你的分子的构型是否合理，是否还存在其它的构型，单纯地降低收敛标准意义不大，不过你可以先尝试一下增大循环次数，最多scf(maxcyc=300),再不收敛的话就不是循环的问题，是构型不对。

S能不能说说， π 轨道和 σ 轨道的组成上有什么差别？这方面我比较欠缺。 [ure. You can directly analyze the components of the molecule orbitals from the population in the *.log file.](#)

我在版面上说过了，当初的讨论还真是热烈:) 你可以翻看一下

我这里简述几句：

π 轨道主要是由 npx, npy, nd-1, nd+1 组成

σ 轨道主要是由 ns, npz (键轴方向), nd0

还有, nd+2, nd-2 主要是组成 δ 轨道。

opt 是可以 restart, 前面的中间文件是少不了的。


```
1,
%chk=...
# .. opt
```

Stopped

```
2,
%chk=...
#.. opt(restart) guess=read geom=allcheck
```

对弈 freq 的 restart，是要采用数值计算方法才可以 restart。
（以下我省略 chk 和方法的输入，自己加上）

```
1, freq(numerical)

2, freq(restart,numerical) guess=read
```

OPT=restart 不能进行，why

因为死机 OPT 被中断，我采用 OPT=restart 继续进行，但是出现以下情况：

Restoring state from the checkpoint file "Mn7014V1102-PCOPT1-2.chk".

FileIO operation on non-existent file.

FileIO: I0per= 2 IFileNo(1)= -997 Len= 120004 IPos= 0 Q= 8710320

dumping /fiocom/, unit = 1 NFiles = 16 SizExt = 524288 WInBlk = 512
defal = T LstWrd = 667136 FType=2 FMxFil=10000

Number	0	0	0	0	0	508	522	598
Base	144896	149504	142848	22016	444416	143360	143872	172032
End	146944	172032	143360	142336	667136	143375	144572	172034
End1	146944	172032	143360	142336	667136	143872	144896	172544
Wr Pntr	143360	149504	142848	22016	199168	143360	143872	172032
Rd Pntr	143360	149504	142948	142020	199168	143360	143872	172032

Number	634	991	992	994	995	996	998	999
Base	199168	147456	146944	20480	142336	21504	20992	172544
End	444168	149097	146949	20510	142346	21554	21042	198796
End1	444416	149504	147456	20992	142848	22016	21504	199168
Wr Pntr	199168	147456	146944	20480	142336	21504	20992	172544
Rd Pntr	199168	149097	146949	20510	142346	21554	21042	172545

```
dumping /fiocom/, unit = 2 NFiles = 5 SizExt = 0 WInBlk = 512
      defal = F LstWrd = 267264 FType=2 FMxFil=10000
```

Number	0	508	522	634	998
Base	266245	20480	20545	21245	20495
End	267264	20495	21245	266245	20545
End1	267264	20495	21245	266245	20545
Wr Pntr	266245	20480	20545	21245	20495
Rd Pntr	266245	20480	20545	21245	20495

```
dumping /fiocom/, unit = 3 NFiles = 1 SizExt = 524288 WInBlk = 512
      defal = T LstWrd = 66048 FType=2 FMxFil=10000
```

Number	0
Base	20480
End	66048
End1	66048
Wr Pntr	20480
Rd Pntr	20480

Error termination in NtrErr:

NtrErr Called from FileIO.

为什么我的 file IO 会不存在? 是什么参数设漏了吗? 请各位大虾支持, 谢谢!

在你前一次的计算中, 第一单点的计算未完成, 所以, **checkpoint** 文档中尚无优化过程的信息, 无法 **restart**.

过渡态优化过程中遇到一个这样的问题

我在过渡态优化过程中用这样的方法 # hf/6-31g(d) opt=(ts,calcfc) freq 当运行到 L999 时 Link died 请问可能是什么原因? 是不是我的过渡态输入有问题? 另外, 寻找过渡态有哪些技巧, 请指教!

你的计算在设定的步数里面没有找到过渡态。

这两个可能: 一是初始输入的构型不好。

二是循环次数不够 (可以 maxcycle=大一点的数)。

具体还是等高手来指点吧。

对于决定收敛结构的标准，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。

(G98manual p106)所以你的 opt 有 2 个 yes

频率计算完成后还有一次优化，可能这次就优化到 3 个了

！做频率分析的时候只需要用 Freq 就可以，不需要加 Raman 选项，对吗？

freq=noraman 不作拉曼强度计算,可以提高 10%-20%的计算速度.

算一个分子的电离能，里面有 I, CL

在优化起正离子的时候老是没有没有结果

体系的能量趋势不固定，有时大有时小，

MAXCYCLE=80 后出现 2 个 YES，然后 DIE LINK 999

但是 COPY 。OUT 最后的构型再去优化后

结构 4 个全是 NO

现在还在算，但是还是 NO

怎么办？要 OPT=CALL 吗？有什么用？

另外，还有一个题外的问题

这样写对吗？

OPT (MAXCYCLE=80, STEPSIZE=10) 可以吗？

增大优化次数，optcyc=N; N 给大一些。opt=(maxcycle=N)也一样

前面的老帖子已经讲到这些，好像在免费资源里的 Gaussian98 tips.

一部分引用如下：

First, whenever you encounter SCF convergence failures you need to look at the progress of the SCF by using #P in place of # which will print out the status at each iteration. It is useful to know if the SCF is converging slowly, oscillating, taking large jumps etc. Slow convergence can be a sign that a higher order converger like SCF=QC would be helpful. Oscillations can be a sign that a small HOMO/LUMO gap is causing a flip in the occupied orbitals and SCF=VShift=n is useful. Large jumps can indicate that a poor initial guess or a change in the electronic state from the initial guess has occurred and normal convergence will eventually

achieved but after a larger number of cycles and a better initial guess would help.

Second, whenever possible it is helpful to start with a smaller basis set, i.e. STO-3G, LANL1MB, etc for single points. This is cheaper and so you can often generate a better initial guess which can be used with GUESS=READ and the larger basis set and without the more expensive options.

In your case the SCF converges initially quite smoothly and then bounces around without making progress. This makes SCF=QC a likely approach to clean up this problem, at least at the initial point.

You might want to look at adding IOP(5/13=1) which allows the SCF to print out the MO's even in the event that convergence was not reached. This should only be used with single points, i.e. remove OPT.

As to optimization constraints. To freeze atomic coordinates you should turn on NoSymm. This method of freezing structures causes problems for redundant internals which are being looked into but NoSymm fixes the most serious ones.

下面是血红素的化学合成的模型，由于分子有点大，又加上有个 Fe，所以优化非常困难，请求斑竹支 高招：

- (1) 这是一个高度对称的分子，如何利用加虚原子，提高计算速度？
- (2) 优化 Fe，我采用了 LANL2DZ，请问有没有更好的基组？怎么手工加基组？
- (3) 由于变量太多，您认为我通过怎样的办法，减少变量来提高计算速度？

非常感谢!!! 做出文章了，我一定挂你的大名，呵呵。

S						
O	1	B1				
Fe	2	B2	1	A1		
N	3	B3	2	A2	1	D1
N	3	B4	2	A3	1	D2
N	3	B5	2	A4	1	D3
N	3	B6	2	A5	1	D4
C	4	B7	3	A6	2	D5
C	8	B8	4	A7	3	D6
C	9	B9	8	A8	4	D7
C	4	B10	3	A9	2	D8
C	5	B11	3	A10	2	D9
C	12	B12	5	A11	3	D10
C	13	B13	12	A12	5	D11
C	5	B14	3	A13	2	D12
C	6	B15	3	A14	2	D13
C	16	B16	6	A15	3	D14
C	17	B17	16	A16	6	D15

C	6	B18	3	A17	2	D16
C	7	B19	3	A18	2	D17
C	20	B20	7	A19	3	D18
C	21	B21	20	A20	7	D19
C	7	B22	3	A21	2	D20
C	23	B23	7	A22	3	D21
H	24	B24	23	A23	7	D22
C	11	B25	4	A24	3	D23
H	26	B26	11	A25	4	D24
C	16	B27	6	A26	3	D25
H	28	B28	16	A27	6	D26
C	20	B29	7	A28	3	D27
H	30	B30	20	A29	7	D28
H	1	B31	3	A30	2	D29
H	9	B32	8	A31	4	D30
H	10	B33	9	A32	8	D31
H	13	B34	12	A33	5	D32
H	14	B35	13	A34	12	D33
H	17	B36	16	A35	6	D34
H	18	B37	17	A36	16	D35
H	21	B38	20	A37	7	D36
H	22	B39	21	A38	20	D37

B1	4.21561119
B2	1.64053835
B3	2.01170682
B4	2.00223534
B5	2.01140630
B6	2.01948030
B7	1.38502525
B8	1.45027869
B9	1.36206816
B10	1.38792662
B11	1.38546948
B12	1.45027336
B13	1.36191526
B14	1.38377173
B15	1.38899517
B16	1.45046091
B17	1.36116892
B18	1.38527197
B19	1.39574494
B20	1.44813170
B21	1.36193008

B22	1.39696571
B23	1.37779525
B24	1.08374598
B25	1.38063627
B26	1.08377153
B27	1.37911143
B28	1.08372124
B29	1.37753366
B30	1.08361344
B31	1.37864549
B32	1.07802759
B33	1.07801256
B34	1.07797961
B35	1.07795952
B36	1.07798544
B37	1.07794319
B38	1.07803016
B39	1.07806743
A1	6.31961440
A2	94.07195309
A3	95.30512753
A4	94.38669042
A5	94.58713162
A6	127.10303272
A7	109.89556522
A8	107.10994453
A9	126.54307980
A10	126.81263629
A11	109.85724161
A12	107.06302128
A13	126.91593763
A14	126.68048694
A15	109.77898998
A16	107.13028054
A17	126.98352930
A18	126.67933314
A19	109.65642922
A20	107.43086078
A21	126.85650291
A22	125.36309437
A23	117.60829677
A24	125.56378588
A25	117.60334742
A26	125.52442366

A27	117.63863540
A28	125.46104554
A29	117.64536447
A30	98.48331793
A31	124.49018481
A32	128.37464062
A33	124.51087771
A34	128.41640662
A35	124.47708155
A36	128.39197501
A37	124.32863598
A38	128.24305473
D1	-108.51711460
D2	161.17665430
D3	70.83221148
D4	-18.82295908
D5	85.79136868
D6	-174.21655652
D7	0.09638172
D8	-87.07481057
D9	86.40576040
D10	-175.60372334
D11	-0.05103700
D12	-88.28171080
D13	88.94769251
D14	-174.64817315
D15	0.35121394
D16	-84.34232126
D17	84.15970765
D18	-172.91552513
D19	0.72935930
D20	-85.63442533
D21	-5.66240036
D22	179.49688145
D23	-6.19734957
D24	-179.54995066
D25	4.93855843
D26	179.77279426
D27	6.47288831
D28	-179.56429342
D29	-89.13791474
D30	-179.79660459
D31	-179.88612542
D32	-179.83142492

D33	-179.77466949
D34	-179.60732447
D35	-179.84766166
D36	-179.39904616
D37	179.72163849

我也在做大分子的计算，希望能交流交流。我的电子邮件：chsun@imr.ac.cn

我的经验是先做 PM3 优化，然后再用精度高的方法和基组。

你的前三个原子，不是一条直线吗？如果是直线，那对称性就可以是 C_{4v} 了。

如果不是直线，那至少要做成 cs 对称性吧？把前三个分子所在的平面作为对称面。

你现在的对称性是没有——虽然看上去很对称。

Fe 用赝势基组不知道会怎么样，你可以看看别人的文章。

做优化的时候，可以固定一些外层的原子，只让和中间的原子相连的动。

大约有 3M

另外，Fe、O、S 分子是在一条直线上么？如果不是，你可以将吡啶环上的参数先减少了，然后再加 Fe、O、S，肯定能够减少不少参数，但是不知道由没有实际意义了

1) 我谈一下我做过的体系加虚原子的经验，希望对你有帮助：一般情况下，虚原子加在分子的对称中心，或键轴 C_n 轴上，如要加第二个，可放在垂直于 C_n 轴的方面上。

(2) 你可以到基组库去寻找基组，可能要比单单的 Lan12Dz 效果好

(3) 你的体系高度对称，肯定有不少的 CH 键长键角是一样的（或者差别很小），一律设为一个参数，让它同步优化。

PS: 你的输入文件的参数也太多了点

我看了一下你的结构，你说是高度对称？我想问你一下这是你手建的吗？从你的坐标看好象没有对称性。

32 号 H 怎么位置这么怪！我认为你的结果最高对称性是 $C(4V)$ ，最好手建一下为好（如不考虑外场作用）。

这种体系的计算现在非常热门也非常有难度，上次我们听的以色列教授介绍的也是这方面的内容，这种体系以我们的水平可能很难处理好。你可能要找到做这方面的专家指导才会有很好的效果，否则很难分析清楚计算出的结果。

上次以色列教授沙松过来我们这边就是介绍的有关 P450 的计算，虽然我没有听懂什么，不过以我自己计算含金属的小分子经验来看，关于这种体系很难处理的部分就在于如果控制中心金属原子铁和周围配体的配位情况，以及了解中心金属原子的电子占据，如果你仅是靠软件产生体系的输入坐标，可能计算很难达到你想要的结果。这些坐标的产生可以要靠自己的经验来步步设置，所以就像你所说的太细节的东西是很难说清楚的，因为他们在计算过程中拥有比你更多的经验。只能给你这些参考性建议了，没有什么实质性的帮助。

我的输入文件是：

```
%chk=zux3
```

```
#p hf/lanl2dz opt symm=loose scf=(maxcycle=200) test
```

```
zux3
```

```
0 1
```

```
74 0.000000 0.000000 1.463625
6 -2.059783 0.151849 1.234523
8 -3.189332 0.235187 0.995024
6 0.153438 2.073727 1.558845
8 0.238770 3.225066 1.644723
6 0.000000 0.000000 3.544137
8 0.000000 0.000000 4.703699
6 0.000000 0.000000 -0.664692
6 0.000000 0.000000 -1.891052
6 0.000000 0.000000 -3.251669
7 -1.186271 -0.125670 -3.989741
6 -2.427060 -0.359632 -3.218024
6 -1.381218 0.710276 -5.201852
1 -2.263789 -1.158724 -2.497766
1 -2.749787 0.537294 -2.683916
1 -3.209142 -0.660105 -3.913517
1 -0.432645 1.124763 -5.529600
1 -1.810550 0.110340 -6.005013
1 -2.062473 1.534158 -4.980011
6 2.059783 -0.151849 1.234523
8 3.189332 -0.235187 0.995024
6 -0.153438 -2.073727 1.558845
8 -0.238770 -3.225066 1.644723
7 1.186271 0.125670 -3.989741
6 2.427060 0.359632 -3.218024
1 2.263789 1.158724 -2.497766
1 2.749787 -0.537294 -2.683916
1 3.209142 0.660105 -3.913517
6 1.381218 -0.710276 -5.201852
1 0.432645 -1.124763 -5.529600
1 1.810550 -0.110340 -6.005013
1 2.062473 -1.534158 -4.980011
```

分子的点群是 c2，但是优化第二轮是就出错了，

Omega: Change in point group or standard orientation.

Error termination via Lnk1e in d:\g98w\l202.exe.

如果我不用关键词 `symm=loose`,优化时分子点群就变成了 `c1`。

请高手指教, 这是何原因呢? 若我想保持分子仍是 `c2`, 改如何处理?

3x!

换内坐标吧

`opt=Z-matrix`

你用内坐标可能会好一点吧? 而且也能保证你的对称性的。[em12][em12]

Angle between quadratic step and forces= 29.72 degrees.

Linear search not attempted -- first point.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00036483 RMS(Int)= 0.00000015

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000015 RMS(Int)= 0.00000006

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	2.05001	-0.00006	0.00000	-0.00017	-0.00017	2.04984
R2	2.83834	0.00000	0.00000	0.00009	0.00009	2.83844
R3	2.05240	-0.00007	0.00000	-0.00023	-0.00023	2.05218
R4	2.05240	-0.00007	0.00000	-0.00023	-0.00023	2.05218
R5	2.03466	-0.00003	0.00000	-0.00007	-0.00007	2.03459
R6	2.47511	0.00010	0.00000	0.00015	0.00015	2.47526
R7	2.02743	-0.00009	0.00000	-0.00024	-0.00024	2.02719
R8	2.51854	0.00015	0.00000	0.00038	0.00038	2.51892
A1	1.94852	-0.00009	0.00000	-0.00069	-0.00069	1.94783
A2	1.88382	0.00007	0.00000	0.00042	0.00042	1.88424
A3	1.88382	0.00007	0.00000	0.00042	0.00042	1.88424
A4	1.93636	-0.00006	0.00000	-0.00034	-0.00034	1.93602
A5	1.93636	-0.00006	0.00000	-0.00034	-0.00034	1.93602
A6	1.87204	0.00008	0.00000	0.00063	0.00063	1.87267
A7	2.06277	0.00007	0.00000	0.00058	0.00058	2.06335
A8	2.15661	0.00001	0.00000	0.00012	0.00012	2.15674
A9	2.06380	-0.00008	0.00000	-0.00071	-0.00071	2.06310
A10	2.19767	0.00004	0.00000	0.00041	0.00041	2.19808
A11	2.13077	-0.00008	0.00000	-0.00050	-0.00050	2.13027
A12	1.95474	0.00004	0.00000	0.00009	0.00009	1.95483
D1	3.14159	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	3.14159
D2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
D3	1.03955	0.00001	0.00000	0.00017	0.00017	1.03972
D4	-2.10204	0.00001	0.00000	0.00017	0.00017	-2.10187
D5	-1.03955	-0.00001	0.00000	-0.00017	-0.00017	-1.03972
D6	2.10204	-0.00001	0.00000	-0.00017	-0.00017	2.10187
D7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
D8	3.14159	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	3.14159
D9	3.14159	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	3.14159
D10	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Item	value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000148	0.000450	YES

```

RMS      Force          0.000059    0.000300    YES
Maximum Displacement    0.000912    0.001800    YES
RMS      Displacement   0.000365    0.001200    YES
Optimization completed.
-- Stationary point found.

```

详细解释一下好吗，这一段几乎全看不懂

```

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00036483 RMS(Int)= 0.00000015
Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000015 RMS(Int)= 0.00000006

```

这应该是按笛卡尔坐标和内坐标计算的均方误差，比较的标准不清楚！

Variable 列是输入的变量；Old X 列是上一次的变量值；-DE/DX 是能量对坐标的一阶导数，是判断驻点的依据；Delta X 是与上次相比变量的变化；New X 是新的变量数值！

```

SCF Done: E(RHF) = -113.866331170      A.U. after 12 cycles
          Convg = 0.1529D-08           -V/T = 2.0020
          S**2 = 0.0000
NR0rb=   34 NOA=    8 NOB=    8 NVA=   26 NVB=   26

```

最后一行是什么东东？

总轨道数 34，Alpha 占居轨道 8 个，Beta 占居轨道 8 个，Alpha 虚轨道 26 个，Beta 虚轨道 26 个！

NR0rb=number of orb

NOA= numberof alpha occupied orb

NVA=number of virtual alpha orb

结构优化的时候有没有可能出现这种情况：

即构型在两个或几个结构循环变化，总也不能达到终点

可能出现么？如果这样的话该如何处理？非线性搜索？

多谢！

“构型在两个或几个结构循环变化，总也不能达到终点，可能出现么？”这个问题是你实际遇到的，还是凭空想出来的？几个结构在势能面上对应着局部最小，自洽场的结果是会到达一个局部最小值，而不会出现在几个个结构循环变化。我觉得你说的是收敛振荡的问题吧？

他指的可能是结构优化振荡，我曾经用过 iop (1/8)里的一些选项，对控制结构优化有一定帮助

我现在遇到的问题是这样的，优化了很多圈，但每次的能量总是在很小的范围内起伏

只能在 Force 上达到两个 YES，而 Displacement 上总是 NO,我觉得就象是在几个结构中振荡一样，这是所

谓的优化振荡么？

iop (1/8)里有设定优化步长的功能：

0 DXMAXT = 0.1 BOHR OR RADIAN (L103, Estm or UnitFC).

= 0.3 Bohr or Radian (L103, Read or CalcFC).

= 0.2 Bohr or Radian (L105).

= 0.3 Bohr or Radian (L113, L114).

N DXMAXT = 0.01 * N

哪里有关于 iop (1/8)的详细内容呢？？

在免费资源版有 IOP 的 pdf 文件

谢 supi!使用了 iop(1/8=1)结构终于优化完了，但这说明什么呢？体系的能量对于结构的微小变化很敏感？还是说势能面比较平坦？

版上的今天刚贴的 Gaussian tips 这篇贴子中最后有提到收敛遇到的一种情况就是“taking large jumps”。对于优化默认采用的步长为 0.3Bohr 对你优化的结构来说太大，所以你看结果能量总是在很小的范围内起伏。因此你使用 IOP(1/8=1)设置步长为 0.01Bohr，而达到收敛的最终结果，说明这个结构的势能面是起伏不平的，对结构的变化非常敏感。

不过，这种情况也像是 oscillating，建议用 SCF(Vshift=300)试一下，看能不能收敛到同一结果？

试了好几次，总觉得使用二次收敛方法 scf=qc,对收敛没有什么太大的效果，反而不如以前。

而且对于 oscillating 采用 SCF(Vshift=N)来说，由于 DFT 已经使用 N=200，即使增大 N 的值对收敛的结果也无明显效果，比不上减小优化步长。但是对于减少步长来说，机时消耗太大，虽然在能量上比前者来得低，但是仍可能达不到收敛的预期效果，因此这些都说明了一个问题：The initial guess isn't very good. 关于如果处理这些问题，《计算化学》上给出了一些更好的建议。

看了关于学术腐败的讨论，很惭愧，学习高斯已经有好几个月，还停留在 Opt 阶段，而且还有不少问题，先问两个吧，请莫见笑。

1. 我发现构型优化时，Opt(tight)和只有 Opt 时，机时差别若干倍，但结果好像差的不是很多，为什么？
2. 对于大分子，可以先用小基组优化，而后再用更高级基组优化，具体写输入文件时，小基组时的分子说明部分用初始分子构型的数据，而更高级基组优化时的分子说明部分应该用小基组的计算结果，怎么写呢？

。opt=tight 采用了更为严格的收敛标准，使用选项 Opt=Tight 的优化计算比使用默认截止点的优化计算要多算几步。所用的时间当然也大得多了。要注意我们使用的能量的原子单位是个很大的数值 1au=

627.51kcal/mol，也许用两种方法算出来的能量只差了 0.05 个单位，可换算一下就有 30 多的 kcal/mol！

2. 你可以先用小基组算，然后用前面的 chk 文件来作大基组的计算。在控制行加入 geom=check, guess=read, 就不用分子构型输入了

结构优化不收敛，一般有什么 OPT=ReadFc, opt=CalcFc, opt=calcAll,或者设置 maxcycle,opt=restart 等等，但有没有人知道那种最为有效？具体方法怎样？当然有示例是最好的了！呵呵：)

谈谈我的想法：

我感觉结构不收敛可能与你的初始猜测有关，也许先固定某些键长键角再优化，事后再放开优化会比较容易

收敛.

采用低级算法先计算只是其中的方法之一,你为何一直要用这种方法?有什么依据?

如果你顺利解决了你的计算,那就谈谈你的经验如何? 🤔

我觉得采用 OPT=CALCF 并不一定得到好的结果,有时候收不收敛实际和我们处理的化学问题相关,而不仅仅是用计算上的技巧进行解决. 比如两个原子间电子占据没有 sigma 成键,但是存在强的 sigma 非键作用,那么它们之间的斥力很强,计算就很难收敛形成稳定的体系. 因此在处理收敛的问题时,我们应该多分析不收敛的问题实质,是电子的什么运动状态引起的,而非看到不收敛就想利用一些 key 来解决,我自己也试过一些 key, 包括 opt=calcf, allcf, NoDIIS, QC 等等(包括一些强制性的手段),并不是很有效,因为它们都是从技术的角度来解决问题. 如果一个体系能形成稳定的体系,那么它不依靠这些 key 也是能解决的. 反而如果一体系不收敛只是利用了这些技术就收敛了,那么这种结果如何可信?前面的贴子中,有些技巧诸如调整原子间的距离和键角,这些手段才是比较有效的,因为它直接影响了原子间的电子运动状态,即波函数,我们有时候初始猜测不正确就是因为程序给出的电子的占据状态错误而直接影响了原子间的成键,这时就需要对电子占据的轨道进行调整, Guess=alter, 这对于过渡金属的计算来说特别要注意,因为 G98 总不能给出正确的初始猜测.

谢谢诸位意见, 收益非浅. 我起初一直认为我的初始模型是正确的, 但后来我试过 4 个模型, 才发现初始结构非常重要. 开始三个是 MnO₂ 理想的晶体结构, 通过改变键长希望结构优化收敛, 但是失败. 我又重新定义采用 MnO₂ 的真实晶胞参数, 现在结果有些眉目, 能收敛只是没有正常结束, 可能是我吸附分子的坐标出了点问题, 出现

```
Error on Z-matrix card number 23
```

```
angle Alpha is outside the valid range of 0 to 180.
```

所以我深切体会到楼上师兄的话: 调整原子间的距离和键角, 这些手段才是比较有效的. 我现在才发觉, G98 真是一个费内存, 费时间的东西, 很多计算要的是经验, 你计算的垃圾多了, 你才知道你需要什么! 这个过程真够悲惨 🚗。