

Gaussian 计算中分子总能量各项的意义

在 HFSCF 方法计算中,体系采取固定核近似后,体系的哈密顿算符分为电子哈密顿和核哈密顿两部分,电子哈密顿分为三部分,电子动能,电子间斥能,及核电排斥,通过单电子近似,得到单电子的 HF 方程,自洽场的结果得到了电子的能量. 核哈密顿分为两部分,核动能及排斥,由于核固定动能为零,只剩下一项,因此体系的能量就是电子能量加上核斥能,,这就是我们计算得到的分子总能量,因为分子在 OK 时仍在平衡位置振动,要加上零点校正.最后结果即例子中的:

Sum of electronic and zero-point Energies= -113.837130

在分子的热力学计算中,包括了零点能的输出,零点能是对分子的电子能量的矫正,计算了在 OK 温度下的分子振动能量.但我们计算的热力学数据并不总是在 OK 时,为了计算在较高温度的能量,内能也要考虑到总能量中,它包括平动能,转动能,和振动能.注意在计算内能的时候,已经考虑了零点能.下面是一个计算实例

Temperature 298.15 Kelvin. Pressure 1.0000 Atm.

Zero-point correction= 0.029201

Thermal corection to Energy= 0.032054

Thermal correction to Enthalpy= 0.032999

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.008244

Sum of electronic and zero-point Energies= -113.837130

Sum of electronic and thermal Energies= -113.834277

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -113.833333

Sum of electronic and thermal Free Energies= -113.858087

后面四行的四个能量分别为 E0, E, H, G 计算为

$E0 = E(\text{elec}) + \text{ZPE}$

$E = E0 + E(\text{vib}) + E(\text{rot}) + E(\text{transl})$

$H = E + RT$

$G = H - TS$

上例是在 298.15K 和 1.0Atm 下计算的热力学状态函数,E0 即我们的分子体系总能量,而在求 298.15K 下的内能 E 时,要加上平动能,转动能,和振动能,由统计热力学知,这三项处于激发能级,注意这里的 ZPE 实际上就是对应 E(vib)在 OK 时的能量,但现在并非 OK,有关能量随温度变化公式可参考统计热力著作,最后得到的 E 就是平常所指的内能 U,这正是统计热力学中对内能的定义.对 H,G 状态函数,不再叙述.

由于本版无法上传公式,还请见谅,有关内容请参看相关著作

Gaussian 中关于基组设置的简单介绍

基组有两种,一种是全电子基组,另一种是价电子基组.价电子基组对内层的电子用包含了相对论效应的赝势(缩写 PP,也称为模型势,有效核势,缩写 ECP)进行近似.以铟原子为例,可以输入下面的命令来观察铟原子 3-21G 基组的形式:

```
# 3-21G GFPrint
```

```
In
```

```
0,2
```

```
In
```

输出结果为:

```
3-21G (6D, 7F)
```

S 3 1.00 N=1 层, s 轨道

.1221454700E+05 .6124760000E-01
.1848913600E+04 .3676754000E+00
.4063683300E+03 .6901359000E+00

SP 3 1.00 N=2 层, s 和 p 轨道

.5504422550E+03 -.1127094330E+00 .1523702990E+00
.1197743540E+03 .8344349530E-01 .6096507530E+00
.3866926950E+02 .9696880360E+00 .3970249500E+00

SP 3 1.00 N=3 层, s 和 p 轨道

.4702931320E+02 -.2758954250E+00 -.1408484750E+00
.2249642350E+02 .5977348150E-01 .5290866940E+00
.6697116970E+01 .1082147540E+01 .6620681110E+00

D 3 1.00 N=3 层, d 轨道

.1021735600E+03 .1205559000E+00
.2839463200E+02 .4884976000E+00
.8924804500E+01 .5850190000E+00

SP 3 1.00 N=4 层, s 和 p 轨道

.6572360380E+01 .4284830560E+00 .1091304620E-01
.2502157560E+01 -.4633643610E+00 .5036758870E+00
.9420245940E+00 -.8219679320E+00 .5581808650E+00

D 3 1.00 N=4 层, d 轨道

.4535363700E+01 .2508574000E+00
.1537148100E+01 .5693113000E+00
.4994922600E+00 .3840635000E+00

以上都是内层电子轨道, 每个轨道用三个高斯型函数拟合,
也就是 3-21G 中的 3。

SP 2 1.00 N=5 层, s 和 p 轨道

.1001221380E+01 -.4364171950E+00 -.2316333510E-01
.1659704190E+00 .1189893480E+01 -.9903308880E+00

这是价电子轨道, 每个轨道用二个高斯型函数拟合, 也就是 3-21G 中的 2。

SP 1 1.00 N=6 层, s 和 p 轨道

.5433974090E-01 .1000000000E+01 .1000000000E+01

这是空轨道, 每个轨道用一个高斯型函数拟合, 也就是
3-21G 中的 1。

可见 3-21G 是全电子基组。再看看铟原子 LanL2DZ 基组的结果:

LANL2DZ (5D, 7F)

S 2 1.00

.4915000000E+00 -.4241868100E+01
.3404000000E+00 .4478482600E+01

S 1 1.00

.7740000000E-01 .1000000000E+01

P 2 1.00

.9755000000E+00 -.1226473000E+00
.1550000000E+00 .1041757100E+01

P 1 1.00

.4740000000E-01 .1000000000E+01

这些都是价电子轨道。在 ECP 上加上了双 zeta (DZ) 基组。所以 LanL2DZ 是价电子基组。

在 GAUSSIAN 中, CEP 也是很重要的价电子基组, 并且 98 版中对元素的适用范围扩大到了 86 号元素 Rn。需要注意的是, 超过了 Ar 元素后, 每一种元素的 CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G 是等价的 (和加了极化*的 CEP 还是有区别的)。SDD 适用于除了 Fr 和 Ra 以外的所有元素, 但是结果的准确性并不太好。另外, 在下面的两个网址, 有几乎整个周期表元素的赝势下载, 不过我想不出那些短寿命的超铀元素有什么用:

<http://www.mapr.ucl.ac.be/ABINIT>

<http://www.theochem.uni-stuttgart.de>

需要注意的是有些方法不需要输入基组, 像各种半经验方法, G1, G2 等等。