

Gaussian 09 Revision D.01 发布说明

*新特性与用法说明: Rev D.01

- ◆ Raman 和 ROA 光谱振动强度可以独立地由力常数和简则振动模的计算得到, [Cheeseman11a]的这个建议使得当使用大基组计算这些性质时变得更容易。关键词 **Polar=Raman**(或者 **Polar=ROA**)表示力常数从 checkpoint 文件中提取(例如,从之前的 **Freq** 计算中得到),并且计算新的极化率导数(以及 ROA 光谱涉及到的另外两个张量),通过这两个步骤组合从而预测光谱及其强度。测试文件 **test931** 提供了一个两步 ROA 计算的实例。
- ◆ **Freq=Anharmonic** 进行非谐振频率计算时的 output 文件中包含了 IR 强度。output 文件本版本可读性更强。
- ◆ 本版本 TD-DFT 计算可以使用 Tamm-Dancoff 近似方法,关键词为 **TDA**。
- ◆ CIS 和 TD 激发能计算时能够定义能量范围,适用于 **CIS**、**TD**、**TDA** 方法:
 - GOccSt=N** 仅使用 N 个活性占据轨道以及更高占据轨道生成初始猜测。
 - GOccEnd=N** 如果 $N>0$, 仅使用前 N 个活性占据轨道生成初始猜测; 如果 $N<0$, 则不使用最高占据的 $|N|$ 个轨道进行初始猜测。
 - GDEMin=N** 当激发态能量 $\geq N/1000$ eV 时产生猜测。
 - DEMin=N** 仅当激发态能量 $\geq N/1000$ eV 时判定收敛; 如果 $N=-2$, 从 input 文件中读入阈值; 如果 $N<-2$, 则设定阈值为 $|N|/1000$ Hartrees。
 - IFact=N** 初步迭代后给指定的态定义一个因子。
 - WhenReduce=M** M 次迭代后把态数目降低到期望值。
- IFact** 默认值为 $\text{Max}(4,g)$, g 为 Abelian 点群的阶数。TD 计算时 **WhenReduce** 默认值为 1, 而 TDA 和 CIS 计算时 **WhenReduce** 默认值为 2。如果感兴趣的区域有很多的态则需要指定更大的值。
- ◆ 新增一些列新 DFT 泛函以及两个半经验色散模型:
 - **EmpiricalDispersion=PFD**、**GD3**、**GD3BJ** 显示考虑 Petersson-Frisch 色散[Austin12]、Grimme 的 D3 [Grimme10] 以及 D3BJ [Grimme11]色散项。
 - **APFD** 使用 Austin-Frisch-Petersson 泛函(包含色散[Austin12]), **APF** 则表示使用无色散项的 Austin-Frisch-Petersson 泛函。
 - **B97D3**、**B2PLYPD3** 表示泛函中加入 Grimme 的 D3BJ [Grimme11]色散项。
 - **HISSbPBE** 使用 HISS 泛函[Henderson08]。
 - **SOGGA11**[Peperati11]、**M11**[Peperati 11a]、**SOGGA11X**[Peperati11b]、**M11L**[Peperati12]、**MN12L**[Peperati12c]、**N12**[Peperati12b]、**N12SX**[Peperati12a]、**MN12SX**[Peperati12a] 使用 Truhlar 小组最近开发的一系列泛函。
- ◆ 新增 augmenting **cc-pV*Z** 基组一系列选项:
 - **spAug-cc-pV*Z** 仅增加 s,p 弥散函数, 包括对 H 和 He 增加 s 函数。
 - **dAug-cc-pV*Z** 每一个角动量函数增加为 2 层, 此前为一层。
 - 增加 Truhlar 的“日期(Calendar)”基组变体[Papajak11]。这一系列基组的命名来自于 **cc-pV*Z** 基组加上极化函数得到的, 也就是大家熟知的 **Aug-cc-pV*Z**。Truhlar 评论道, “Aug”也是英文中 August 的缩写形式, 因此他提出新的 augmentation 基组系列以月份来命名。比如, **Jul-cc-pV*Z** 弥散基组增加函数到 L-1, 此处 L 为所使用极化函数的最高角动量。类似的, **Jun-cc-pV*Z** 弥散基组增加函数到 L-2, **May-cc-pV*Z** 弥散基组增加函数到 L-3, 以及 **Apr-cc-pV*Z** 弥散基组增加函数到 L-4。

此处请注意, 为了避免不一致, 默认情况下是总是包含 s,p 弥散函数的。但是它又有别于 Truhlar 等人最初的定义。可以使用 **TJul**、**TJun** 等形式来指定最初的版本(无条件限制), 例如 **TJun-cc-pVDZ** 仅增加 s

函数给 Cl，而同时增加 s，p 函数给 Fe 和 Br。

- ◆ 对于 MM 和 ONIOM(MO:MM)计算，新增对输入文件的初步分析。对 MM 电荷给出的电荷分布进行报告。如果输入文件中包含 PDB 信息，则会报告 residues 的净 MM 电荷，即为 ONIOM 分层中的净 MM 电荷。
- ◆ 新增 SCF 选项及新特点：
 - **SCF=Big** 关闭可选的步骤 $O(N^3)$ 来加速大型计算 (>5000 基函数)
 - **SCF=Restart** 当重启 SCF 计算时跳过不必要的步骤，但是不跳过那些必须的步骤，如以不同基组从之前计算读入猜测或者不同的几何构型这类情况。相反，如果你想从一个不同的几何构型或者（和）不同基组重启 SCF 计算，请使用 **Guess=Restart**。
 - **SCF=YQC** 当计算非常大的分子而又难以收敛时，此选项很有用。此方法开始和 **SCF=QC** 一样使用最陡下降法 (SD)，然后使用经过校正的最陡下降法，但是最后使用常规 SCF 方法而不是二次收敛方法，二次收敛方法仅在 SCF 收敛失败时推荐使用。
 - **SCF=MaxNR=N** 设置启用二次收敛方法的阈值， 10^{-N} 。默认值为 10^{-2} 。
 - 常规 SCF 方法现在对于任意角动量函数都适用。这对于外部程序来说显得尤为重要。Gaussian 09 中默认使用的直接 SCF 方法仍是推荐选项。
- ◆ 提供一种新的、大格点积分方法，**Int=SuperFineGrid**。这比 **UltraFine** 格点大 3 倍，期望得到高精度数值时可启用。此种格点为周期表前两排元素设置的格点为(150,974)，之后的元素为(225,974)
- ◆ 原子电荷：
 - 提供 CM5 原子电荷[Marenich12]。
 - 计算得到的原子电荷能够储存于 checkpoint 文件中，并可用于之后的 MM 计算（使用关键词 **Geom=Check**）。**Pop=SaveMulliken**、**Pop=SaveESP**、**Pop=SaveNPA**、**Pop=SaveCM5** 等等可存储相应的电荷到 checkpoint 文件中。在多层 ONIOM 计算中，仅有指定计算电荷的部分默认保存，例如 QM 层中的原子电荷。任何在输入文件中指定的原子电荷将不会被采用，取而代之的是新拟合的电荷。附加选项 **Uncharged** 将保留输入文件中的原子电荷并且仅会对 QM 层中的未指定电荷原子进行电荷拟合。组合选项 **Pop=(Uncharged,SaveMulliken)**、**Pop=(Uncharged,SaveCM5)** 等等将保存原始电荷以及新拟合的电荷。
 - 使用新版本 QEq 进行电荷计算[Rappe07]。**OldQEq** 表示使用旧版本进行电荷计算，这是 Rev C 的默认项。**QEq=Uncharged** 仅给 MM 电荷等于 0 的原子赋值（本版本已可以正确指定），而其它原子保持已给定的值。
- ◆ 提供 NBO 6 版本的接口。**Pop=NPA6**、**Pop=NBO6**、**Pop=NBO6Read** 以及 **Pop=NBO6Delete** 关键词表示通过外部接口使用独立的 NBO6 程序。使用 NBO6 的脚本可以从 Frank Weinhold 教授处得到(nbo6.chem.wisc.edu)。
- ◆ **Freq=NoPrintNM** 关闭频率计算中简则振动模的输出。每个简则振动模的频率值以及强度仍旧保留。
- ◆ **External** 表示在 Gaussian 09 中运行其它的程序。D.01 版本这一功能得到大大提升。此版本可以提供单电子、双电子积分以及其它的矩阵元给外部程序，并且可以重新获得其它程序得到的分子轨道或者密度。更多的细节和实例可以查看 g09/doc 子文件夹（Windows 系统 doc 文件夹）新的 **External** 关键词选项（必须跟在脚本名后）如下：
 - InUnf** 需提供一个包含坐标和单电子矩阵元的未格式化的 Fortran 文件给外部程序，具体请参考 g09/doc/unfdat.txt 和 g09/doc/rdmat.F 文件。**1Elintegrals** 是这个选项的同义词。
 - 2Elintegrals** 需提供一个包含双电子积分，未格式化的 Fortran 文件。这一选项意味着将同时使用 **SCF=Conventional**。
 - InputFchk** 提供一个 formatted checkpoint 文件给外部程序。
 - OutputUnf** 提供一个未格式化的 Fortran 文件给外部程序，并且一个有着相同结构的更新或者替代文件将会被 G09 读入，用以替代外部程序或脚本的默认输入文件。
 - IOFchk** 生成一个 formatted checkpoint 文件，用以提供给外部程序并且一个新的 .fchk 结果文件将

会被 Gaussian 09 读入。

ReadInputSection 此选项用于改变 Gaussian 09 自动生成的提供给外部程序的输入文件的内容。当 Gaussian 09 与外部程序的文件传输方式被之前的选项定义好时（如 **IOFchk**），就不再需要默认的外部文本输入。此部分的文本将会被外部文本输入文件替代，而不是常规文件类型。这样做可以为外部程序提供更加便捷的额外说明。

测试文件 **test769** 就是这些选项的一个实例。

◆ 多个第三程序所需要的数据文件可以通过以下方式生成：

- **SCRf=COSMORS** 生成 COSMO/RS 以及其它程序需要的数据文件。
- **Pop=MK IOp(6/50=1)** 生成 Antechamber 数据文件（AMBER 程序中用于生成 RESP 荷）。
- **NMR=CSGT IOp(10/93=1)** 生成 ACID 程序的数据文件。

◆ 新的 **Default.Route** 命令：

- U- 使用应用程序时默认使用内存，如 **formchk**、**freqchk**。
- F- **formchk** 的默认文件理性参数。
- M- 默认内存（与 **%Mem** 意义等同）
- L- Linda 默认选项（传递给环境变量 **GAUSS_LFLAGS**）
- R- 与 **-#**-同义

所有以上的选项都可以通过环境变量或者 Unix 命令来设置。环境变量 **GAUSS_XDEF** 提供了与在 **Default.Route** 文件中 **-X-** 等同的一行。类似地，命令 **g09 -x="value"** 也给出相同的定义。例如，以下的定义都生成同一个效果：

```
-M- 4GB Default.Route
Export GAUSS_MDEF=4GB
g09 -m="4GB" ...
```

上述命令的优先级依次为：命令行定义、环境变量、**Default.Route**、程序内部默认值。

◆ **Geom=NGeom=N** 从 checkpoint 文件中取得几何优化中第 N 个点的结构（与 **GaussView** 中显示的顺序一致，此处 **N=1** 时意味着获取最初输入文件中的分子结构）。**Geom=Step=M** 如果之前的优化使用了冗余内坐标则自动转为 **Geom=NGeom=M+1**。

◆ **Geom=Connectivity** 关键词下可以使用键级为 0.1 的设定来定义一个化学键，定义的化学键用于生成内坐标，但它不影响分子力学输入文件的原子类型或者键连关系。

◆ 新的 **Link0** 命令：

- %UseSSH** Linda 并行时使用 ssh 通讯而不是 rsh。
- %DebugLinda** 报告 Linda 并行时开始和结束的细节。

◆ 有效势 **def2** 或者同义词 **QZV** 可以使用 **GenECP** 关键词来读入赝势以及定义 **def2** 和 **QZV** 基组。

◆ 避免生成各种类型的内坐标：

Geom=SkipAll 不自动生成任何内坐标；全部坐标必须显示地定义在输入文件部分 (**Geom=ModRedundant**)。

Geom=SkipAng 生成键长但不生成键角和二面角。

Geom=SkipDihedral 不生成二面角。

Geom=SkipHBond 不生成氢键坐标。

◆ **IRC=GradientOnly** 现在默认使用 **EulerPC** 而不是 **DVV**。使用时可以间断地得到解析二阶梯度，即在最初构型下计算二阶梯度，然后每过 N 步 predictor 和 M 步 corrector 再计算一次。

◆ 程序运行效率改进：

- 现在使用 CIS 和 TD 计算时能够更有效的利用对称性。

- 在计算储存于内存中的双电子积分时使用对称性匹配基函数, 当对称性存在时可以加速计算以及减少内存的占用。
- **Force=Nostep** 当计算大体系 MM 作用力计算时, 用于在几何优化时避免 $O(N^3)$ 的计算量。
- ◆ 输入文件中的小修改:
 - 修改了 **DFTB** 方法输入文件的兼容性。具体细节可参考 http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dftb.htm
 - **Scratch** 文件扩展名 **.scr** 已变成 **.skr**, 此处修改用于避免 Windows 下杀毒软件扫描造成的问题。
 - Unix 以及 Mac OS X 版本下, 如果没有指定后缀名, Gaussian 09 程序会优先寻找后缀名为 **.gjf** 的输入文件; 如果没有发现以 **.gjf** 为后缀的文件, 则会继续寻找以 **.com** 为后缀的文件。
 - **Opt=ModRedundant** 不再支持指定一个特定的初始值。取而代之的是输入结构需给出所期望的初始值, 并且坐标定义中不需要输入此值。
 - **Freq=AnHarmonic** 这一附加选项的格式已经更改。具体请参考 **Frequency** 关键词中 **Freq=ReadAnHarmon** 的附加输入部分。
http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_freq.htm
 -

*更新文献列表

- | | |
|--------------|---|
| Austin12 | A. Austin, G. A. Petersson, M. J. Frisch, F. J. Dobek, G. Scalmani and K. Throssell, "A density functional with spherical atom dispersion terms," <i>JCTC</i> 8 (2012) 4989-5007. |
| Boese02 | A. D. Boese and N. C. Handy, "New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density," <i>J. Chem. Phys.</i> 116 (2002) 9559-69. |
| Cammi00a | R. Cammi, C. Cappelli, S. Corni and J. Tomasi, "On the calculation of infrared intensities in solution within the polarizable continuum model," <i>J. Phys. Chem. A</i> 104 (2000) 9874-79. |
| Cheeseman11a | J. R. Cheeseman and M. J. Frisch, "Basis set dependence of vibrational Raman and Raman optical activity intensities," <i>JCTC</i> 7 (2011) 3323-3334. |
| Clemente08 | F. Clemente, T. Vreven and M. J. Frisch, in <i>Quantum Biochemistry</i> , Ed. C. Matta (Wiley VCH, 2008). |
| Collins02 | M. A. Collins, "Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics," <i>Theor. Chem. Acc.</i> 108 (2002) 313-24. |
| Fukui81 | K. Fukui, "The path of chemical-reactions: The IRC approach," <i>Acc. Chem. Res.</i> 14 (1981) 363-68. |
| Grimme10 | S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," <i>J. Chem. Phys.</i> 132 (2010) 154104. |
| Grimme11 | S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," <i>J. Comp. Chem.</i> 32 (2011) 1456-65. |
| Henderson08 | T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria and A. Savin, "Assessment of a middle range hybrid functional," <i>JCTC</i> 4 (2008) 1254. |
| Henderson09 | T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. Scalmani and G. E. Scuseria, "Can short-range hybrids describe long-rangedependent properties?" <i>J. Chem. Phys.</i> 131 (2009) 044108. |
| Hu07 | H. Hu, Z. Lu and W. Yang, "Fitting Molecular Electrostatic Potentials from Quantum Mechanical Calculations," <i>JCTC</i> 3 (2007) 1004-13. |
| Izmaylov06 | A. F. Izmaylov, G. Scuseria and M. J. Frisch, "Efficient evaluation of short-range Hartree-Fock exchange in large molecules and periodic systems," <i>J. Chem. Phys.</i> 125 (2006) 104103: 1-8. |
| Marenich09 | A. V. Marenich, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron |

- density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 6378-96.
- Marenich12 A. V. Marenich, S. V. Jerome, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, "Charge Model 5: An Extension of Hirshfeld Population Analysis for the Accurate Description of Molecular Interactions in Gaseous and Condensed Phases," *JCTC* **8** (2012) 527.
- Papajak11 E. Papajak, J. Zheng, H. R. Leverentz and D. G. Truhlar, "Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions," *JCTC* **7** (2011) 3027.
- Peverati11 R. Peverati, Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Generalized Gradient Approximation That Recovers the Second-Order Density-Gradient Expansion with Optimized Across-the-Board Performance," *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 1991-1997.
- Peverati11a R. Peverati and D. G. Truhlar, "Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation," *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 2810-2817.
- Peverati11b R. Peverati and D. G. Truhlar, "A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry," *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 191102.
- Peverati12 R. Peverati and D. G. Truhlar, "M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics," *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 117-124.
- Peverati12a R. Peverati and D. G. Truhlar, "Screened-exchange density functionals with broad accuracy for chemistry and solidstate physics," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 16187.
- Peverati12b R. Peverati and D. G. Truhlar, "Exchange-Correlation Functional with Good Accuracy for Both Structural and Energetic Properties while Depending Only on the Density and Its Gradient," *JCTC* **8** (2012) 2310-2319.
- Peverati12c R. Peverati and D. G. Truhlar, "An improved and broadly accurate local approximation to the exchange-correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2012) 13171.
- Rappe07 A. K. Rappé, L. M. Bormann-Rochotte, D. C. Wiser, J. R. Hart, M. A. Pietsch, C. J. Casewit and W. M. Skiff, "APT: A next generation QM-based reactive force field model," *Mol. Phys.* **105** (2007) 301.
- Zhao05 Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, "Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions," *J. Chem. Phys.*, **123** (2005).
- Zhao06 Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, "Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions," *JCTC* **2** (2006) 364-82.
- Zhao06a Y. Zhao and D. G. Truhlar, "A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions," *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 194101: 1-18.
- Zhao06c Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States," *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 13126-30.

***Gaussian 09 D.01 及 C.01 bug 修正:**

- ◆ **DFTB** 方法下对于 Cu 和 Zn 原子设定基组时的问题已得到解决。

- ◆ 后自洽场方法计算时生成 .wfx 文件出现问题的情况已经得到解决。此文件相关的其它问题也都得到解决。
- ◆ 使用 QZVP 基组及计算重原子时能够正确建立和使用相应的 ECP。
- ◆ 输入文件中比 k 壳层大的角动量已能够正确解析。
- ◆ 应用程序 cubegen 已能够正确的产生 Laplacian 和 ROHF 密度,并且在指定基组和纯泛函情况下它可以正确地计算流密度。
- ◆ Freq=DoTemp 已可用。
- ◆ 激发态计算时 50-50 选项的两个 bug 已经修复。
- ◆ Pop=SaveNTO 选项的 bug 已经修复 (不需要再指定 IOP(6/22=-14))。
- ◆ 由于格式更改导致的 GaussView 5 无法读取 Gaussian 09 C.01 版本计算冗余内坐标和 ONIOM 输出文件的 bug 已经修复。
- ◆ Freq=Anharmonic 在鞍点时输出熵内容的 bug 已经修复。
- ◆ G09 Rev. C. 01 64-bit Windows 版本在使用 post-SCF 方法时的内存 bug 已得到修复。
- ◆ Opt=QST2 及 Opt=QST3 方法下由于冻结原子产生的问题已经修复。
- ◆ 在输入文件中 (Prop=Read) 一系列给定的点 ESP 进行电荷拟合 (Pop=MK) 和静电性质输出组合时的 bug 已经修复。
- ◆ SCF=QC、SCF=SD 及 SCF=SSD 等线性搜索方法中错误的初始能量设置问题已经得到解决。
- ◆ ONIOM 计算时 ECP 读入问题已经得到解决。
- ◆ 限制性开壳层(RO)下使用 formchk 的 bug 已经得到解决。总密度和自旋密度已经能够正确的保存在 formatted checkpoint 文件中。