



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

电子结构计算方法和计算软件

软件系列一: *Gaussian*和*GaussView*使用介绍

刘晓辉 (liuxiaohui@ustc.edu.cn)

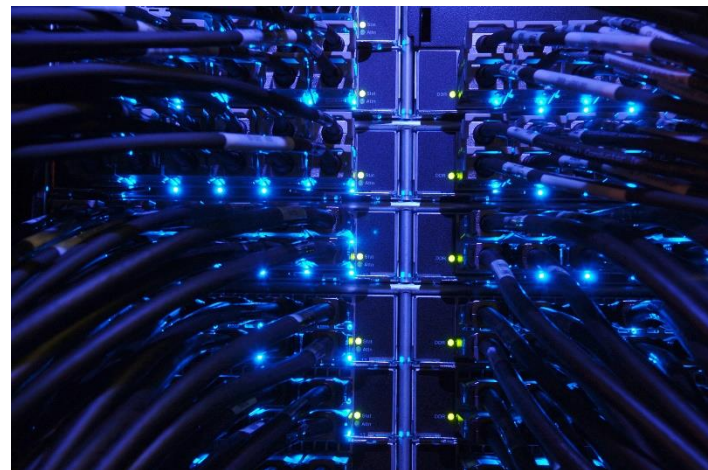
中国科学技术大学 超级计算中心

2023年5月31日

高性能计算、超级计算、科学计算

■ HPC: High Performance Computing

- 通过互联技术将多个计算机系统连接在一起，用来处理大型计算问题
- 更快的计算速度、更大的负载能力、更高的可靠性
- 主要组件：计算、网络和存储



随着高性能计算技术的快速发展，**高性能计算**（计算科学）成为继理论科学和实验科学之后，人类**科学研究的第三大范式**。

■ Super Computer

- 具有很强的计算和处理数据能力的计算机。一般来说（2021年），
 - 运算速度平均**每秒1万亿次**以上

➤ 计算能力：每秒浮点运算次数
(Floating-point Operations Per Second, FLOPS)

- TFLOPS: 每秒万亿次, 10^{12}
- PFLOPS: 每秒千万亿次, 10^{15}
- EFLOPS: 每秒百亿亿次, 10^{18}

新一代神威?

科大超算

总5.2P



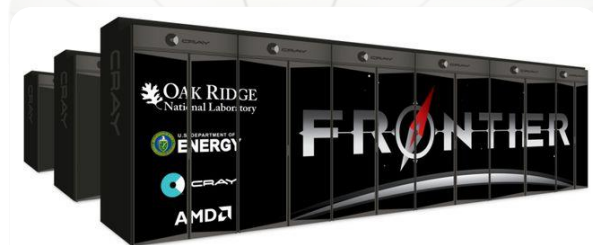
神威

125/93P



Frontier

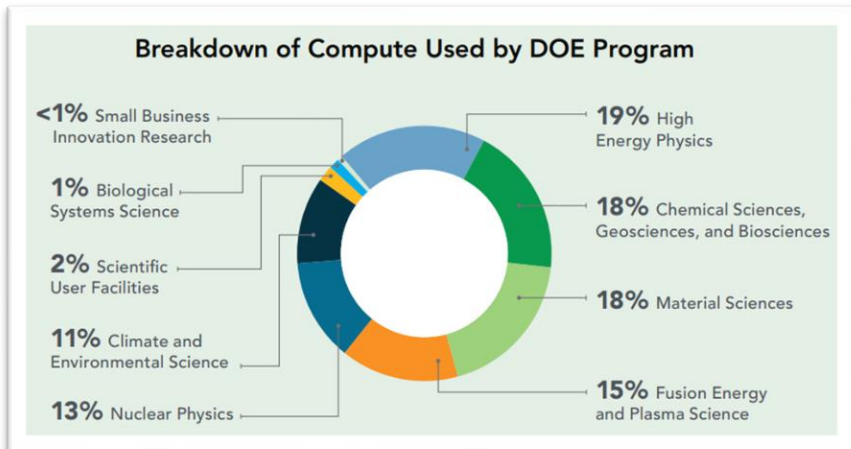
1.6/1.1E



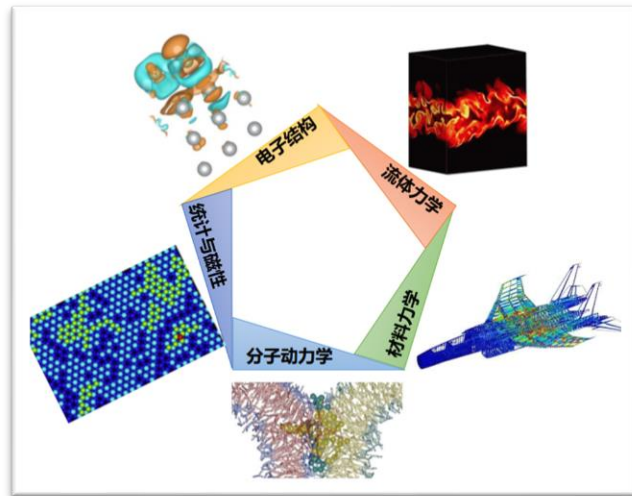
科学计算

- 科学研究，计算模拟
- 是指使用**计算机数学建模**和**数值分析技术**解决科学与工程领域中的数学计算问题
- 典型应用领域：物理、化学、材料科学、地球与环境等，人工智能与大数据处理

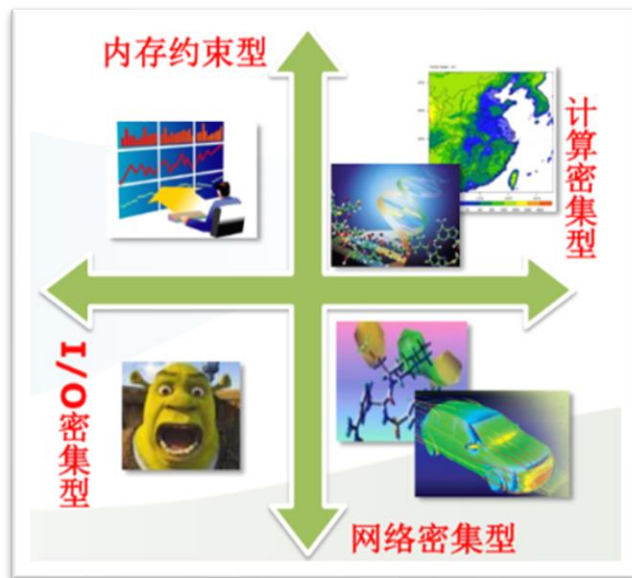
NERSC 应用分布



应用领域



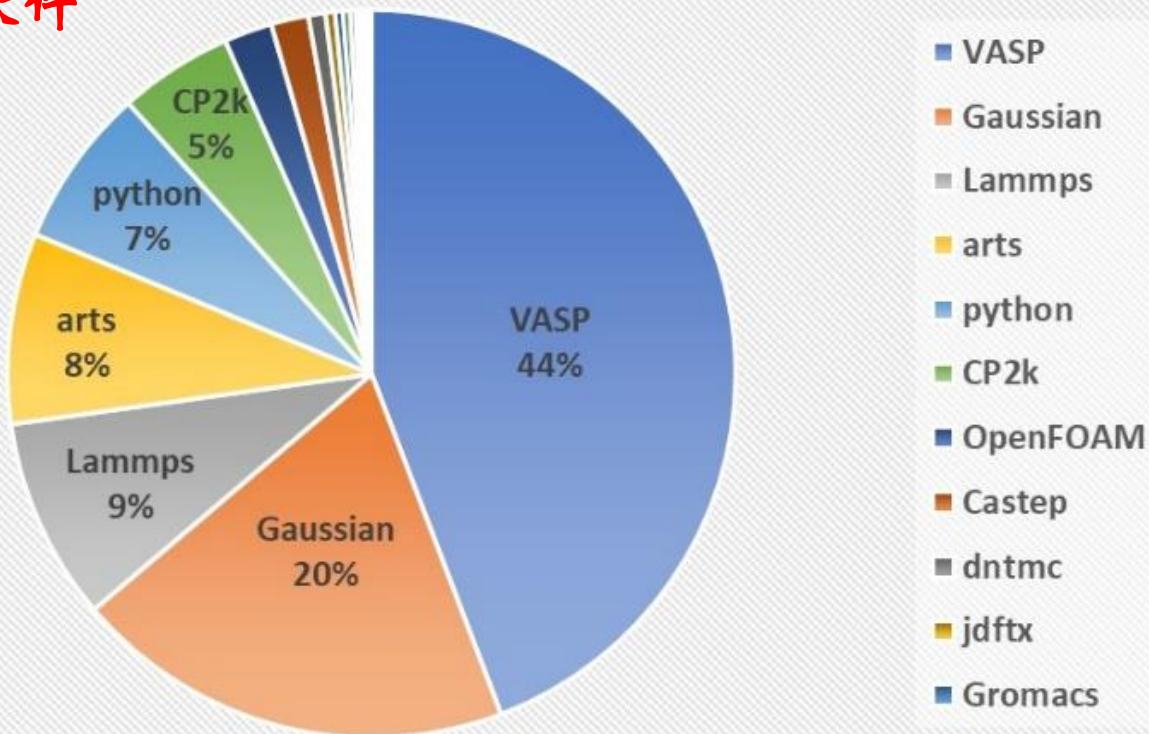
计算需求



电子结构计算软件

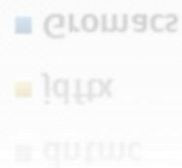
占比 > 60%

总机时 (CPU核心小时)



2022年TC4600系统

应用软件使用机时分布



电子结构计算方法简介

基于量子力学基本原理

使用模拟计算的方法

研究体系中电子的运动状态

- 量子力学

1933年
诺贝尔物理学奖

微观粒子的状态
描述和运动规律



Erwin Schrödinger

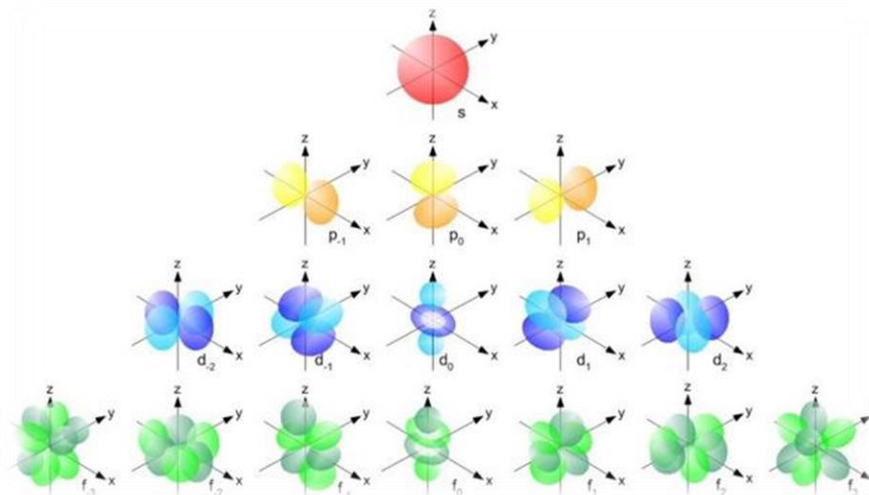


Paul Dirac

量子力学基本概念：波函数

- 用来描述量子力学体系的状态，是体系内所有粒子的位置以及时间的函数
- 波函数的模方表示在空间某处粒子出现的几率
- 通常用符号 ψ 或 Ψ 表示
- 包含了实验上所有可观测量的信息

氢原子的波函数



$$\text{归一化条件: } \int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

量子力学基本概念：算符

- 任何一个可观测的物理量都有对应的算符，比如位置、能量、动量等
- **算符的作用是将一个函数变换成另外一个函数**，比如微分算符： $\frac{d}{dx} \sin x = \cos x$
- 常用的量子力学算符有：

位置	$x \Leftrightarrow \hat{x}$	$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$
势能	$V(x) \Leftrightarrow \hat{V}$	$\hat{V}\psi(x) = V(x)\psi(x)$
动量	$p_x \Leftrightarrow \hat{p}_x$	$\hat{p}_x\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$

量子力学基本概念：算符

- 物理量 Q ，对应的算符为 \hat{Q} ，其期望值计算公式为：

$$\langle Q \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

算符的期望值
即：测量的平均值

波函数满足归一化条件： $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\tau$$

量子力学基本概念：算符

- 一个特殊的算符，本征值方程

$$\hat{Q}\Psi = q\Psi$$

q 是一个实数

↑ ↑
本征函数 本征值

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\tau = \int \Psi^* q \Psi d\tau = q \int \Psi^* \Psi d\tau = q$$

量子力学基本概念：算符

- 哈密顿量算符： H ，体系总能量对应的算符

$$H = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

$$\hat{V} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

量子力学基本方程

■ 薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

量子力学基本方程

■ 定态薛定谔方程

如果势函数不显含时间变量，即 $V(\mathbf{r})$

通过分离变量法，可得，

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

即：定态薛定谔方程（概率密度与时间无关）

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$



$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

电子结构的基本近似

□ 玻恩-奥本海默近似：原子核运动 & 电子运动

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{nuc}(\mathbf{R})\Psi_{elec}(\mathbf{r})$$

- 电子的运动方程：

$$H_{elec}(\mathbf{R})\Psi_{elec}(\mathbf{r}) = E_{elec}(\mathbf{R})\Psi_{elec}(\mathbf{r})$$

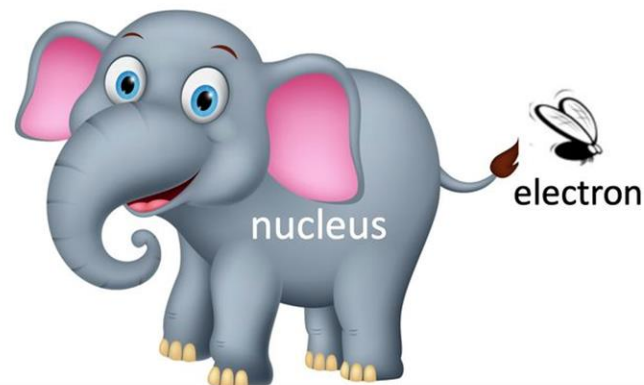
其中，电子的哈密顿量算符：

$$H_{elec}(\mathbf{R}) = \hat{T}_{elec} + \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

质子、电子质量比

$$m_p/m_e \approx 1836$$

玻恩-奥本海默近似
Born-Oppenheimer Approximation



电子结构的基本近似

□ N -电子体系的哈密顿量：复杂、难求解

$$H_{elec} = \sum_i^N \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{\hat{h}_i} \right) + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

单电子近似：假设电子之间没有相互作用，



$$H_{elec} = \sum_i^N \hat{h}_i$$

单电子运动方程： $\hat{h}_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i$

多体波函数：

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n$$



Hartree 积 (HP)

体系的总能量：

$$E = \sum_i \epsilon_i$$

变分原理、自洽场 (SCF) 方法



$$\begin{cases} E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \end{cases}$$

电子结构的基本近似

□ 泡利不相容原理： x_i 包含空间坐标和自旋指标

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

• Slater行列式 Ψ^{SD} ：最简单的满足交换反对称性的 N -电子波函数

$$\Psi^{SD}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

Fock建议将 Ψ^{HP} 的自洽场过程推广到 Ψ^{SD} ，即Hartree-Fock方法

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] = \min_{\Psi} \langle \Psi^{SD} | H | \Psi^{SD} \rangle$$

电子结构的基本近似

□ Hartree-Fock 方法

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\{\psi_i\}] = \min_{\Psi} \langle \Psi^{SD} | H | \Psi^{SD} \rangle$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Hartree-Fock 方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_j^*(r_j) \psi_j(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j \right] \psi_i(x_i) - \int \sum_{j \neq i} \frac{\psi_j(x_i) \psi_j^*(x_j)}{|r_i - r_j|} \psi_i(x_j) dr_j = \varepsilon_i \psi_i(x_i)$$

动能 外势 $v_{ext}(r_i)$

库仑势 $v_H(r_i)$

库仑积分 J

交换势

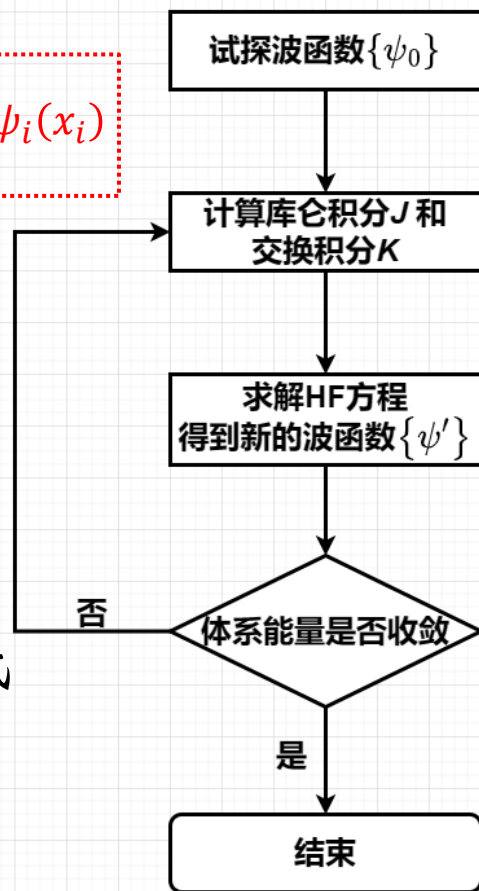
交换积分 K

Hartree-Fock 方程求解

□ 自洽场 (self-consistent field, SCF) 方法

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) + V_H(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(x_i) - \int \sum_{j \neq i} \frac{\psi_j(x_i)\psi_j^*(x_j)}{|r_i - r_j|} \psi_i(x_j) dr_j = \varepsilon_i \psi_i(x_i)$$

1. 首先猜测一套波函数 $\{\psi_0\}$, 作为输入
2. 由 $\{\psi_0\}$ 计算得到库仑积分 J 和交换积分 K
3. 求解HF方程, 得到新的波函数 $\{\psi'\}$
4. 重复步骤2和3, 直到体系的总能量降至最低



Hartree-Fock 方程求解

□ 波函数的构造: LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{BF}} c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

波函数/分子轨道 基函数/原子轨道

分子体系的电子波函数

单个原子的电子波函数

LCAO-MO方法: 分子轨道由原子轨道线性组合而成, 表示原子轨道的函数称为基函数, 基函数组成的集合称为基组。适用于由任意数量原子组成的任意分子。

- ✓ 分子轨道的个数等于分子内所有原子轨道的总数;
- ✓ 每个分子轨道包括每个原子的每个轨道的贡献。

Basis Set: 基组

□ 基组的选取：要适合计算机有效地计算

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{BF}} c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

基函数/原子轨道

• 氢原子轨道：

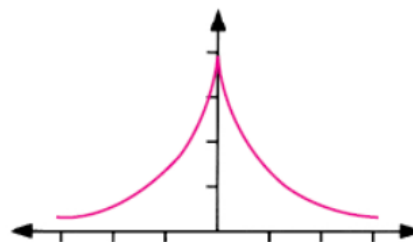
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

• Slater-type orbital (STO)：类氢原子轨道

$$S_{nlm}^{\zeta}(r, \theta, \varphi) = N \times r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

• Gaussian-type orbital (GTO)：更适合用来计算双电子积分

$$G_{ijk,\alpha}(r) = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad i + j + k = l$$



STO



GTO

Basis Set: 基组

□ STO & GTO

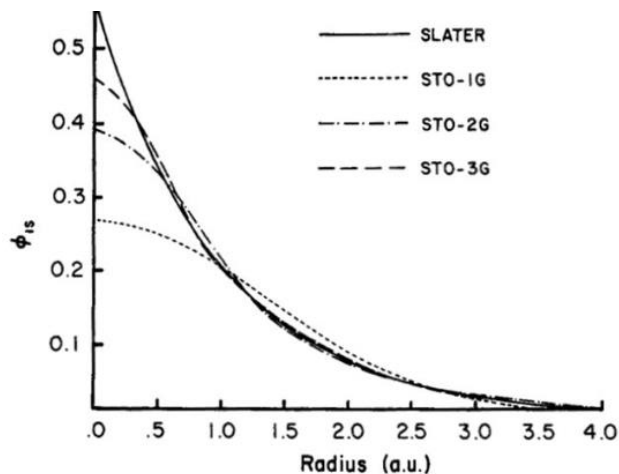
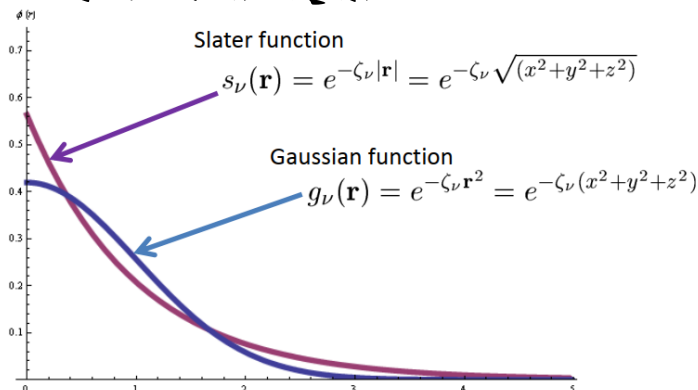
- STO 可以很好地描述电子的分布，但计算双电子积分很复杂
 - 靠近原子核， cusp
 - 远离原子核， decay

1个STO

$$\phi_i = a_1 G_1 + a_2 G_2 + a_3 G_3$$

1个CGs

- **Contracted Gaussians (CGs):**
 - GTO 计算双电子积分相对比较高效
 - 用n个GTO的线性组合来逼近STO
 - 每个GTO的系数和展宽是固定的



Gaussian 基组

one CGs per AO → one CGs per 'core' AO + more than one CGs per valence AO

基组: STO-3G、3-21G、6-31G、6-31G(d)、6-31G(d,p)、6-31+G(d)、6-31++G(d)、def2-XVY...

	含义	计算特征	基组类型
STO-3G	每个轨道(内层和外层)由1个STO描述; 每个STO由3个GTOs线性组合表示	计算量小, 计算精度不高	minimal basis
3-21G	每个内层轨道由1个STO描述, 每个STO由3个GTOs表示; 每个价层轨道由2个STO描述, 2个STO分别由2个和1个GTOs表示	兼顾计算效率和计算精度 (使轨道在径向上的分布更灵活)	split-valence basis
6-31G	每个内层轨道由6个GTOs表示, 每个价层轨道劈裂成两个基函数, 分别由3个和1个GTOs表示	同上	split-valence basis
6-31G(d)/ 6-31G*	在价层劈裂基组的基础上, 为重原子添加1个d轨道	计算精度明显提高 (使轨道在角度上的分布更灵活)	polarization function
6-31G(d,p)/ 6-31G**	在价层劈裂基组的基础上, 为重原子添加1个d轨道, 也为氢原子添加1个p轨道	同上	polarization function
6-31+G(d)	在价层劈裂&极化函数的基础上, 为重原子添加1个弥散函数	计算量大, 计算精度较难评估	diffuse function
6-31++G(d)	在价层劈裂&极化函数的基础上, 为重原子添加1个弥散函数, 也为氢原子添加1个弥散函数	同上	diffuse function

The Roothaan Procedure

- 将体系整体的波函数表示为单电子波函数的组合（满足交换反对称），
- 使用自洽场方法求解Hartree-Fock方程，得出一套单电子波函数的最优解，
- 将分子轨道表示为分子内所有原子轨道的线性组合（LCAO-MO），
- 为了方法计算双电子积分，通常将每个原子轨道用一套Gaussian函数表示。

Hartree-Fock 方法存在的问题

□ Slater行列式 Ψ^{SD} : 最简单的满足交换反对称性的 N -电子波函数

$$\Psi^{SD}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

□ Fock建议将 Ψ^{HP} 的自洽场过程推广到 Ψ^{SD} , 即Hartree-Fock方法

- 假定了一个电子在由原子核和其它电子形成的平均势场中运动, **没有考虑电子间的瞬时相关作用, 即电子关联 (correlation)** ;
- HF理论中采用的Slater行列式波函数满足泡利不相容原理, 所以一定程度上包含了同自旋电子的关联作用, 这部分被单独命名为交换相互作用 (exchange) 。

□ **电子关联在考虑化学反应和电子激发等问题时十分重要!**

Post-HF方法

□ 组态相互作用 (Configuration Interaction, CI)

通过引入激发组态来考虑电子关联

□ 耦合簇方法 (Coupled-cluster method, CC)

通过指数形式的耦合算符改进波函数

□ 多体微扰理论 (Moller-Plesset perturbation theory, MPx)

以HF波函数为零阶波函数的微扰方法

□ 密度泛函理论 (*Density functional theory, DFT*)

...

Errors: $E_{HF} > E_{MP2} > E_{B3LYP} > E_{CI} > E_{CC}$

CPU time: $t_{CC} > t_{CI} > t_{MP2} > t_{B3LYP} > t_{HF}$

计算软件系列一：
Gaussian & GaussView

□ Gaussian是一款做半经验计算和从头计算的量子化学软件，使用非常广泛

主要功能：

- 分子结构和能量
- 过渡态的能量和结构
- 化学键以及反应能量
- 振动频率
- 红外和拉曼光谱
- 核磁共振谱
- 热力学性质
- 反应路径

软件信息：

- 官网：<http://www.gaussian.com>
- License：商业软件
- 当前版本：Gaussian 16 C.01
- 运行平台：Windows, Unix/Linux, Mac OS

关于授权：

- 超算中心已统一购买并提供给校内师生使用
- 学校主页→信息门户→正版软件→高斯

使用方法：从头计算法、半经验算法、密度泛函理论、分子力学、杂化方法

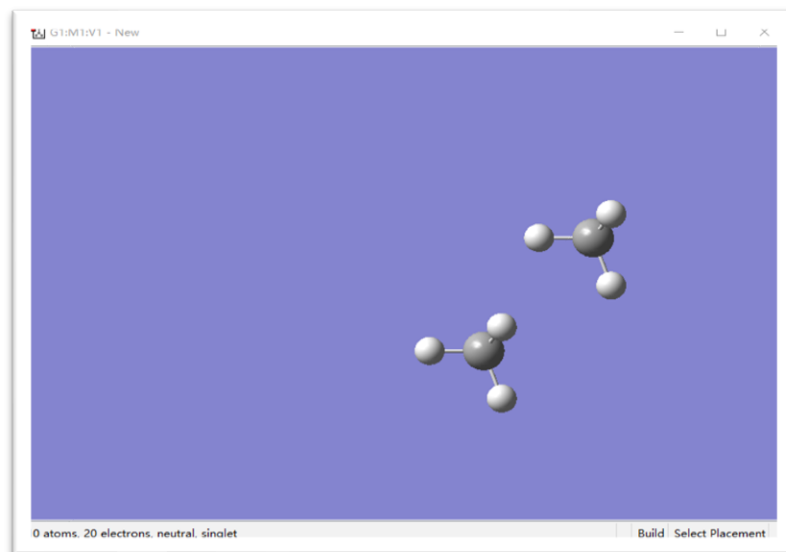
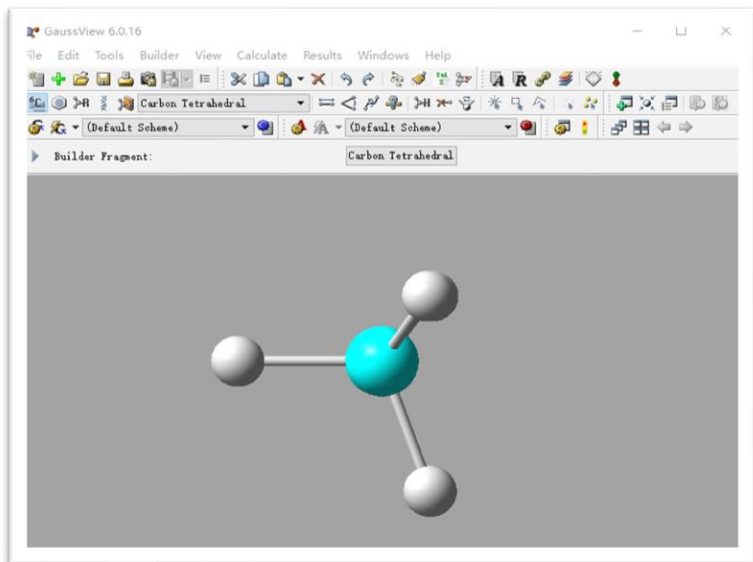
□ GaussView是专门针对Gaussian软件开发的可视化图形设置界面

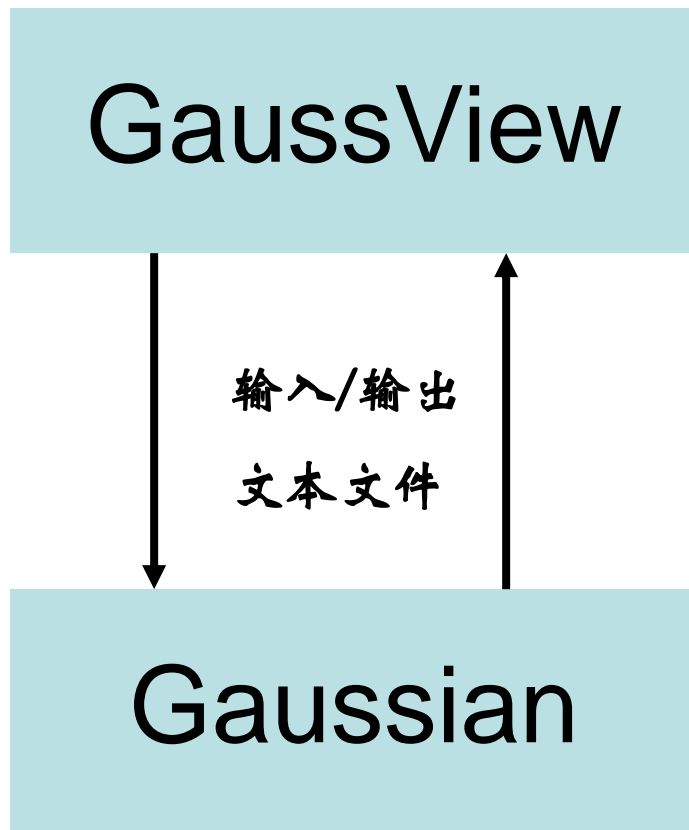
主要功能：

- 建模：导入、构建分子结构
- 设置Gaussian输入文件
- 检索、查看计算数据
- 可视化计算结果

软件信息：

- 官网：<http://gaussian.com/gaussview6/>
- License：商业软件
- 当前版本：GaussView 6
- 运行平台：Windows, Unix/Linux, Mac OS





建模、输入、可视化

计算、输出

申请使用权限



1. 下载申请表：[学校主页](#)→[信息门户](#)→[正版软件](#)→[高斯](#)
2. 填表并发送至邮箱：sccadmin@ustc.edu.cn

超算中心 Gaussian 软件使用许可申请。

本申请仅限中国科学技术大学校内人员使用，校外人员使用无效，解释权由[超级计算中心](#)负责，联系电话:0551- 63602248、0551-63600316。申请人使用获得的许可即表示同意以下要求说明，如不同意以下要求说明，即表示放弃使用许可的使用权限，视为禁用的版权范围外人员。

Gaussian 软件由超级计算中心购买提供，其使用版权范围仅限中国科学技术大学在校师生（在编、在岗、在读）使用，任何校外人员（包括毕业校友、离校教师等）均不在使用准许范围内，任何使用范围外的人员使用该软件均属侵权，侵权后果由使用人完全负责。

申请人使用超算中心提供的 Gaussian 软件进行科学研究计算，获得使用许可后仅限申请人自己或申请人课题组内在校师生使用，绝不外传。任何形式的外传使用许可以及软件安装包造成的后果，由申请人承担全部责任。

软件申请使用人在计算成果产生后的相关论文等中有义务致谢说明：

中文：“本论文的数值计算得到了中国科学技术大学超级计算中心的计算支持和帮助”；

英文：“The numerical calculations in this paper have been done on the supercomputing system in the Supercomputing Center of University of Science and Technology of China”。

申请人信息如下：

*院系单位	
*教师姓名	
*教师邮箱	
*教师电话	
学生姓名	
学生邮箱	
学生学号	
学生电话	
*科研内容	(科研项目、项目编号、研究内容等)

注：1、教师自己申请，只需填写自己信息，学生申请填写完整表格。
2、表格填写后请发送到 sccadmin@ustc.edu.cn

- Windows版本：将获取许可证号，之后在学校主页下载、安装软件
- Linux版本：不提供官方下载，超算系统上已安装，申请之后相应账户将获取软件使用权限

一个例子：水分子结构优化计算

Gaussian输入文件：H2O.gjf

```
%nprocshared=1
%mem=500MB
%chk=C:\Users\SCC-Liu\Desktop\H2O.chk
#p b3lyp/6-31g sp

single point energy of water

0 1
O      -1.33828988   0.39033457   0.00000000
H      -0.37828988   0.39033457   0.00000000
H      -1.65874447   1.29527040   0.00000000
```

CPU核数

内存

checkpoint文件(续算、分析)

关键字

空格(必须的)

标题

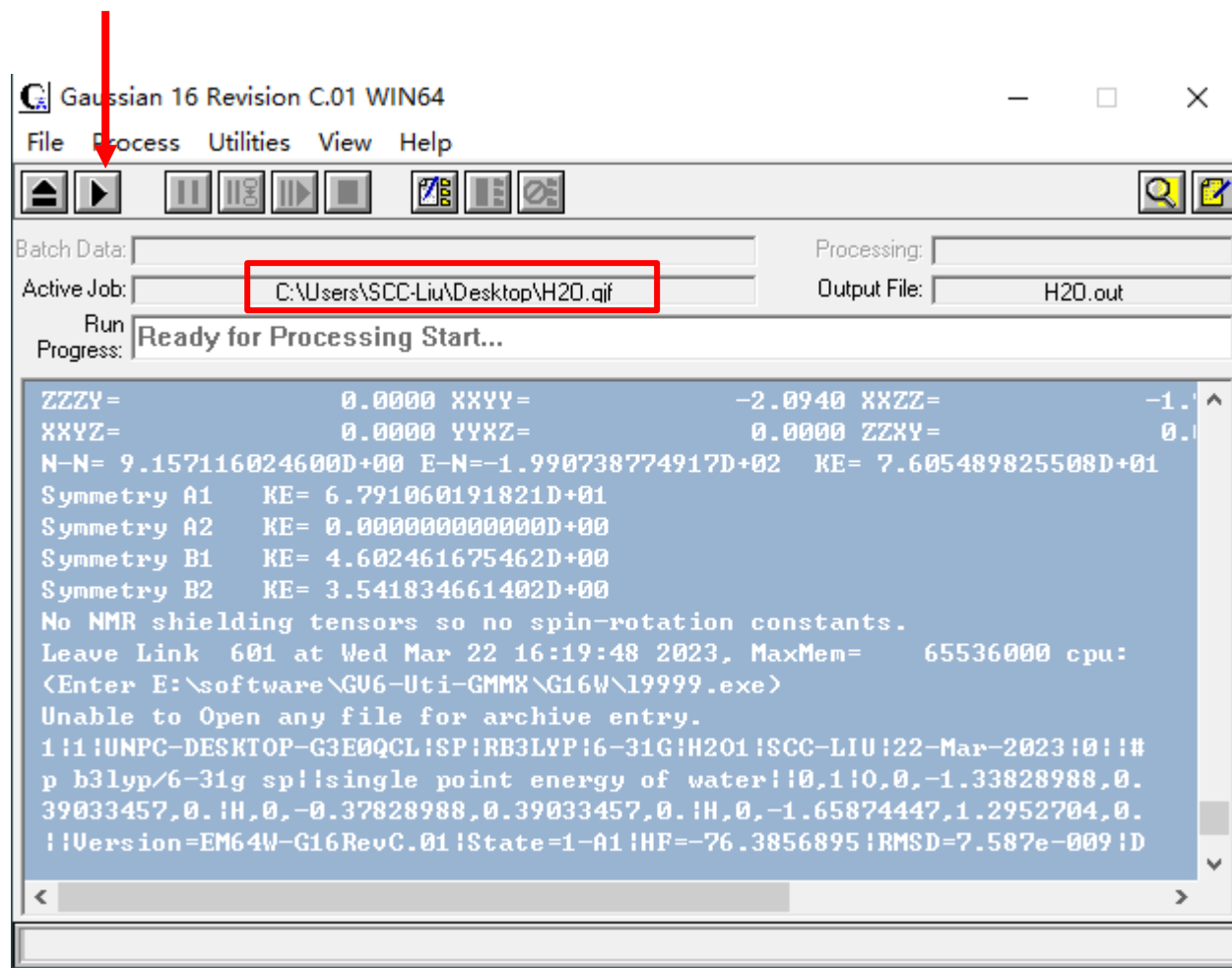
空格(必须的)

电荷和自旋多重态

元素符号和原子坐标

两个空格(必须的)

开始计算



Windows 版本运行

以瀚海20系统为例：

```
$ module load gaussian/g16.C01  
$ sbatch gauss_job.sh
```

gauss_job.sh: slurm作业脚本文件

Linux 版本运行

```
#!/bin/sh  
#SBATCH -p test  
#SBATCH - -qos=testqos  
#SBATCH -o job-%j.log  
#SBATCH -e job-%j.err  
#SBATCH -N 1 -n 1  
echo Time is `date`  
echo Directory is $PWD  
echo This job runs on the following nodes:  
echo $SLURM_JOB_NODELIST  
echo This job has allocated $SLURM_JOB_CPUS_PER_NODE cpu cores.  
g16 H2O
```

典型的计算流程

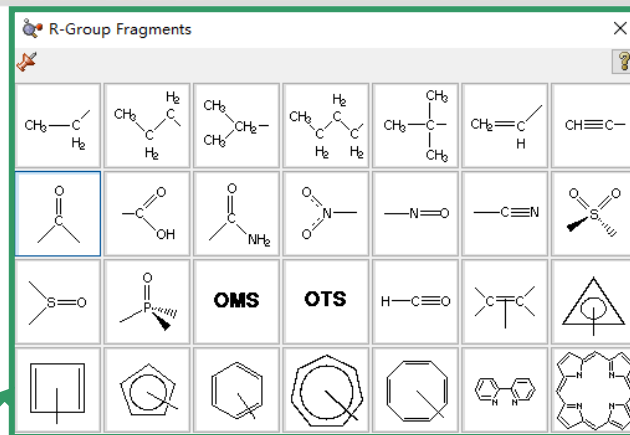
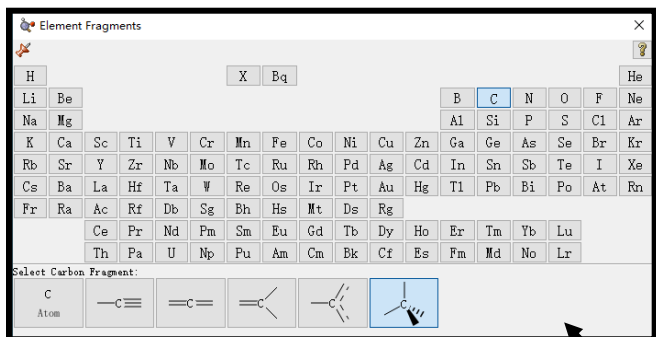
1. 准备初始构型
2. 编写输入文件
3. 开始计算
4. 分析计算结果

Gaussian计算



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

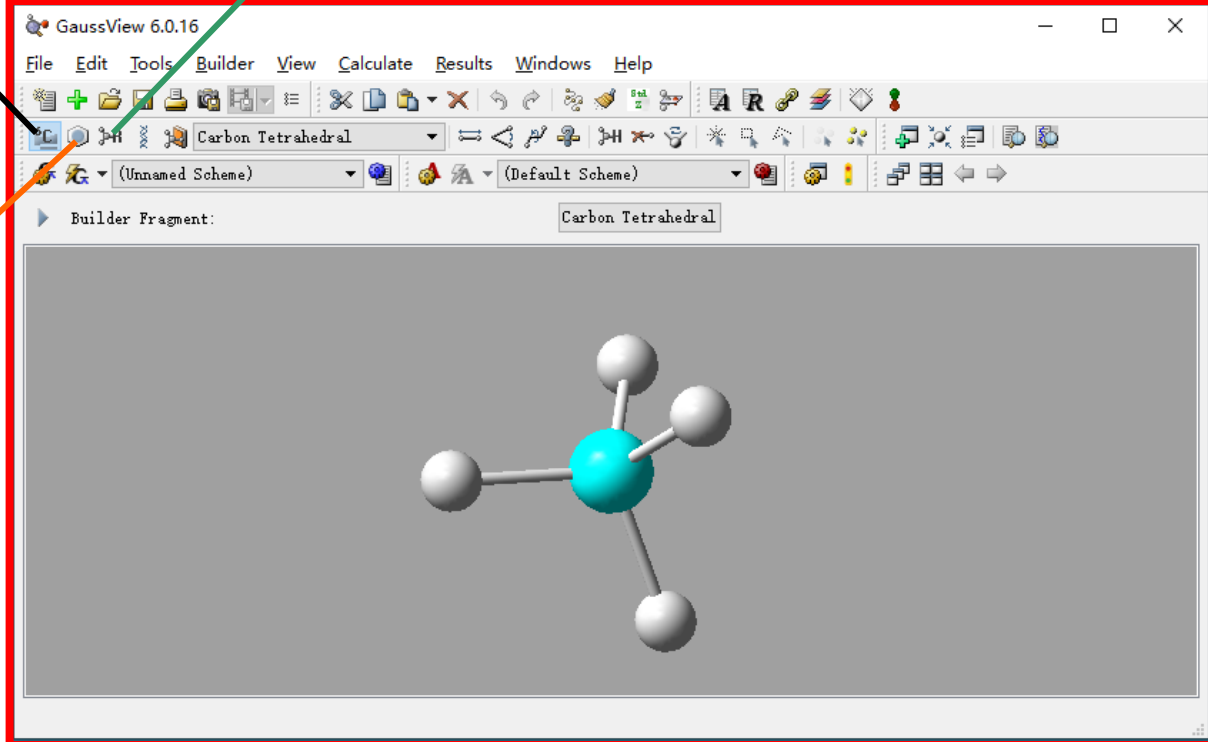
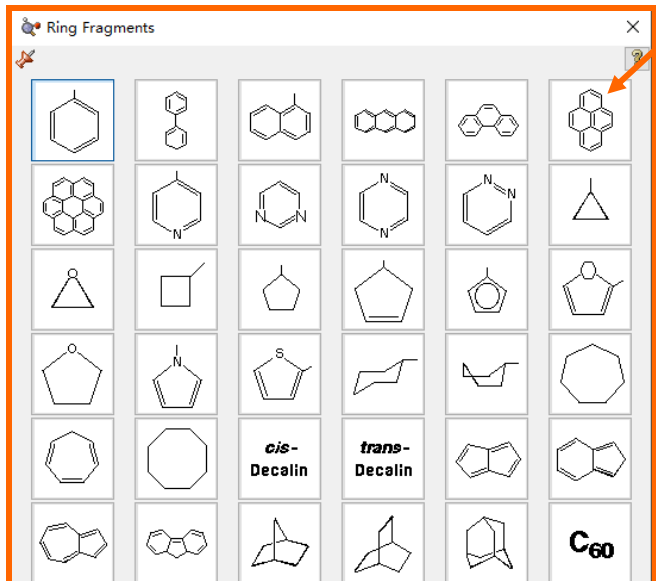
准备初始构型: GaussView



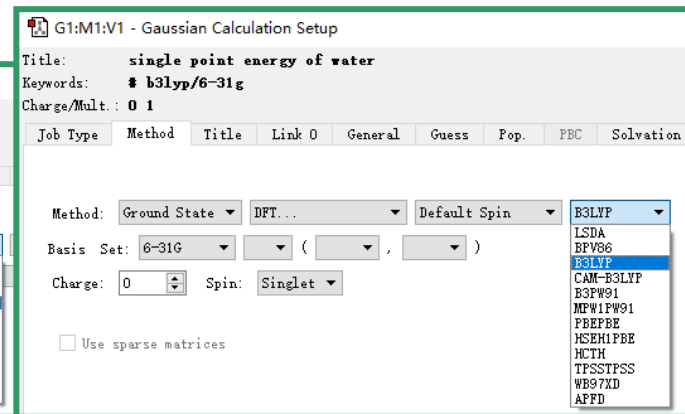
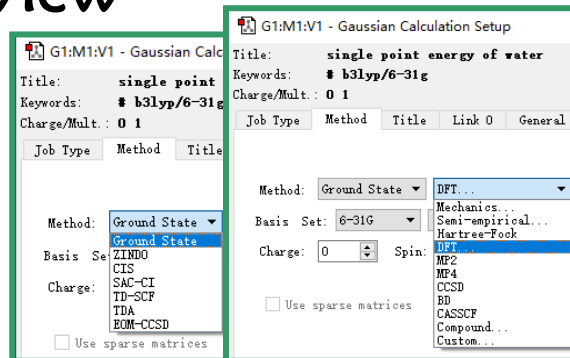
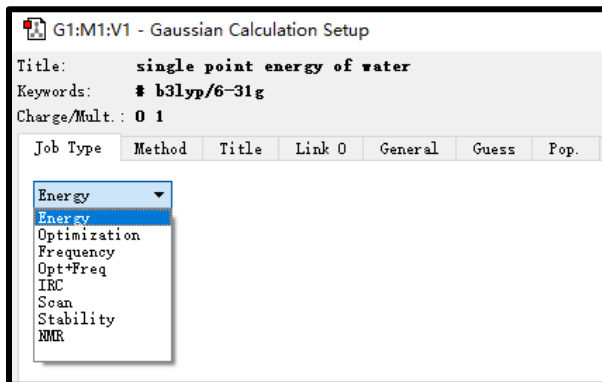
周期表元素: 不同成键类型

有机链: ...

有机环: ...



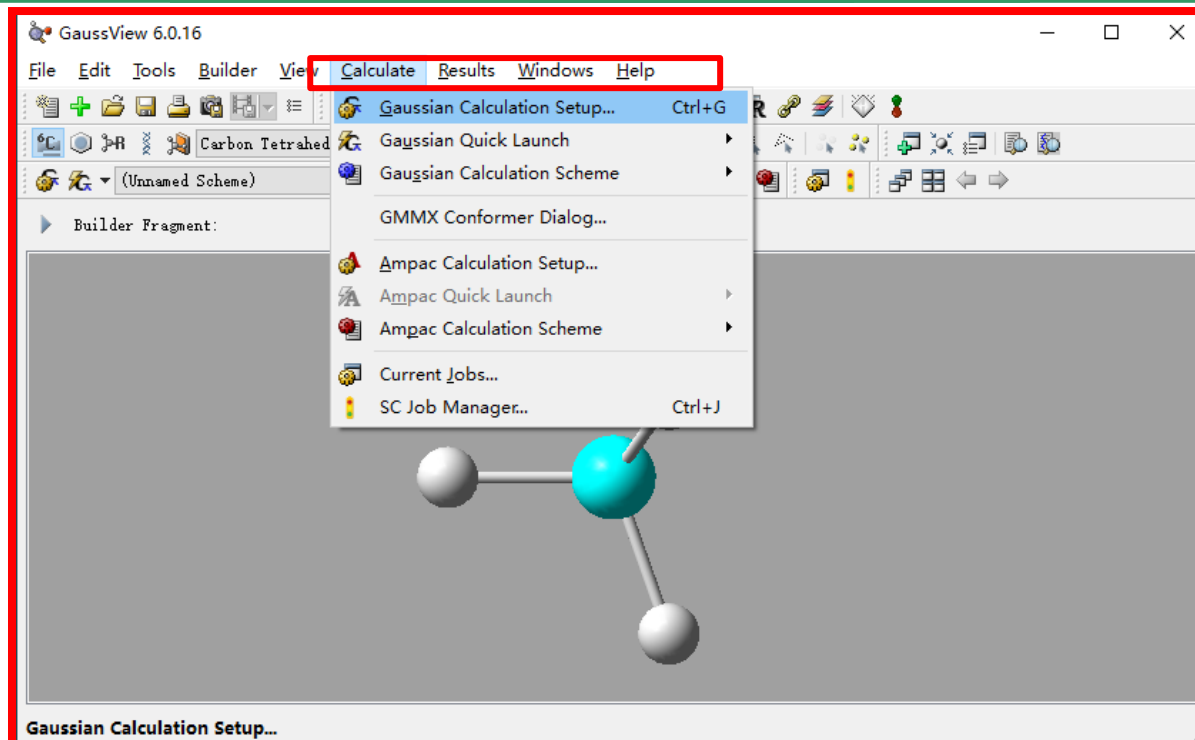
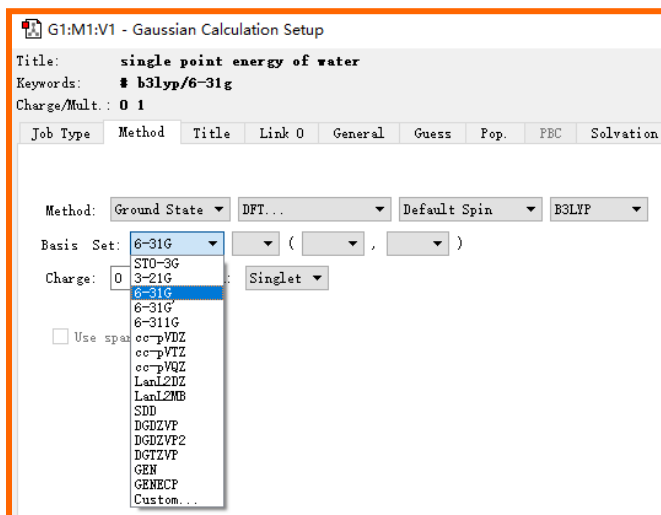
准备输入文件: GaussView



作业类型: 单点能、结构优化、频率...

计算方法: HF、半经验、DFT...

基组: STO-3G、3-21G、6-31G...



准备输入文件：GaussView

```
%nprocshared=1
%mem=500MB
%chk=C:\Users\SCC-Liu\Desktop\H2O.chk
#p b3lyp/6-31g sp

single point energy of water

0 1
O          -1.33828988   0.39033457   0.00000000
H          -0.37828988   0.39033457   0.00000000
H          -1.65874447   1.29527040   0.00000000
```

Gaussian输入文件：H2O.gjf

准备输入文件：输入文件格式

```
%nprocshared=1  
%mem=500MB  
%chk=C:\Users\SCC-Liu\Desktop\H2O.chk
```

```
#p b3lyp/6-31g sp
```

空行：Route section必须以空行结束

```
single point energy of water
```

空行：Title section必须以空行结束

```
0 1  
O      -1.33828988   0.39033457   0.00000000  
H      -0.37828988   0.39033457   0.00000000  
H      -1.65874447   1.29527040   0.00000000
```

空行：Molecule Specification必须以空行结束

1. Link 0命令段：以%开始，内容包括CPU与内存、chk文件路径和名称等

2. Route Section：以#开始，内容包括输出方式、计算方法、基组等

3. Title Section：计算任务的简洁描述

4. Molecule Specification：分子结构，内容包括电荷和自旋多重度、原子坐标

5. 其他可选项：通常以空行结束



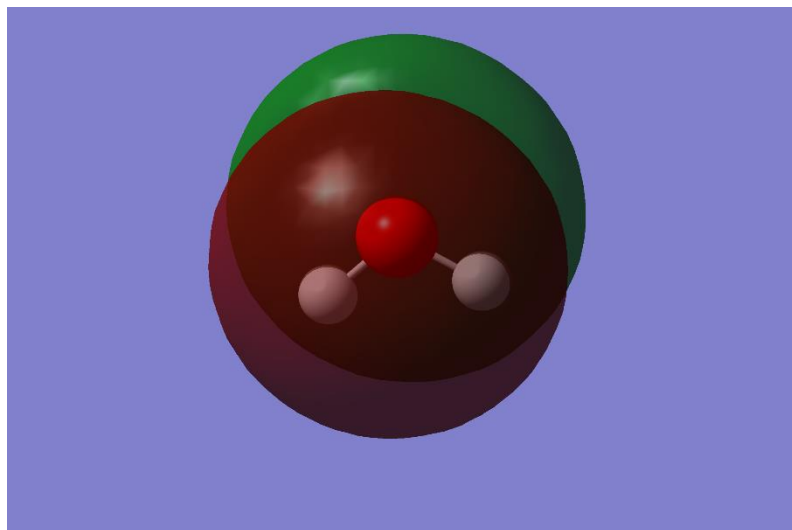
开始计算：Gaussian

Windows 版本运行...

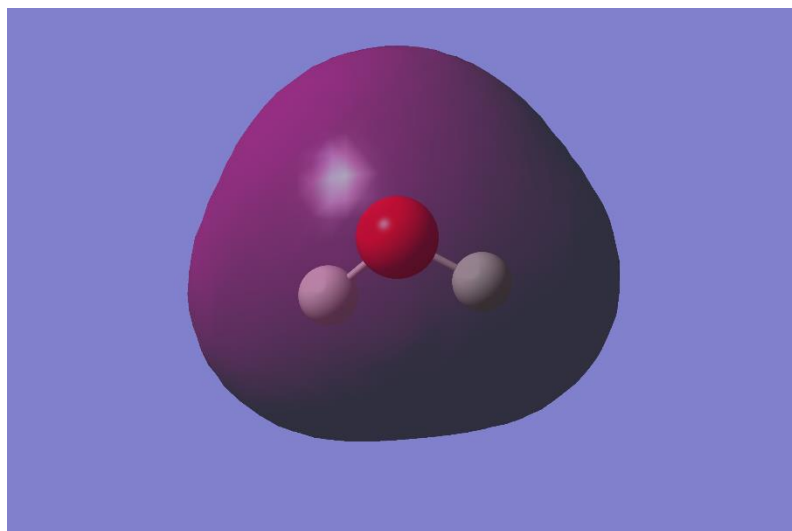
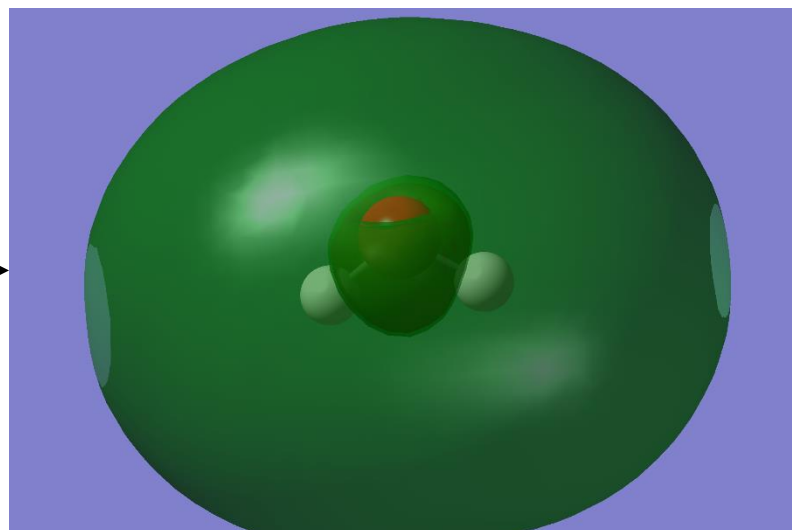
Linux 版本运行...

其他：频率、光谱

分析计算结果：GaussView

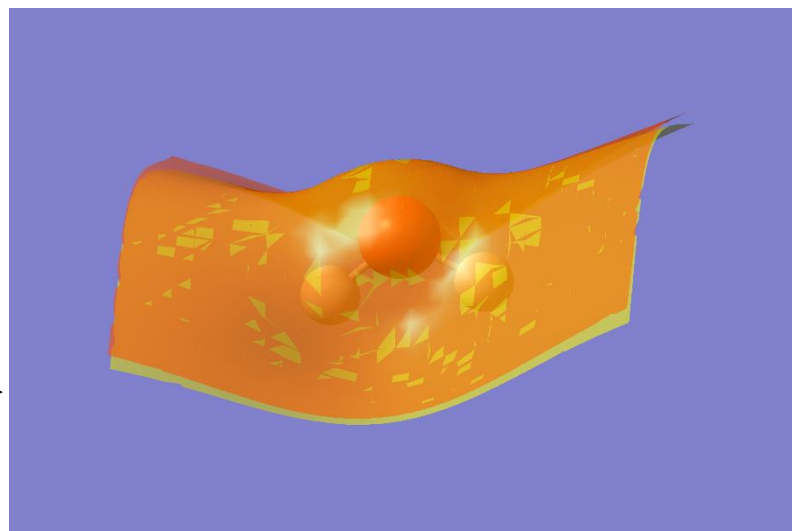


分子轨道



电荷密度

静电势



谢谢！