

娃娃版答案

1, 基函数在量子化学计算中起到什么作用?

将分子轨道按照基函数线性组合方式进行展开,从而求解单电子近似薛定谔方程。基函数越多,展开项越多,得到的结果也就越精确,但计算量也随之增大。

2, CBS 的全称是什么? 含义是什么?

完备基组, complete basis set, 即基函数无穷多,称为完备集,此时可以将分子轨道完全展开。

3, 基组不完备性误差指什么?

实际计算中,几乎不可能使用 CBS 展开分子轨道,因此产生的计算误差称为基组不完备误差。

4, Gaussian、GAMESS-US 等常用量子化学程序用的基函数的数学形式是什么样的? 是以原子为中心的么?

高斯型基函数(数学形式没记住,看了大博士的讲义)

$$\phi(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{R}_A)^2}$$

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \sqrt{\frac{(8\alpha)^{l+m+n} l! m! n!}{(2l)!(2m)!(2n)!}}$$

这是笛卡尔形式高斯基函数,其中 N 为归一化系数, α 为高斯函数系数, x, y, z 分别为坐标 $\vec{r}$ 的分量, $\vec{R}_A$ 为该高斯函数所在的原子的核坐标, l, m, n 为量子数。函数以原子核为中心。

5, S 型高斯函数有几种? P 型高斯函数有几种?

分别为 1 种和 3 种。

6, 什么叫收缩型高斯基函数? 为什么要做收缩?

多个具有共同中心的原始高斯基函数组合成的基函数称为收缩高斯基函数。若不做收缩处理,直接用大量未收缩高斯基函数进行计算,不仅需要更多变分系数,难于计算,而少量的未收缩高斯基函数又不足以合理描述电子的行为。

7, 判断此话的正误: 收缩系数和基函数的线性组合系数在 SCF 过程中都会发生改变, 后者的初值是在所用基组中定义的。

(偷看了讲义)收缩系数是基组事先定义好的，在自洽场计算中保持不变，而基函数的展开系数随着自洽场计算逐渐调整至最佳状态。

8，壳层指什么？

原子中具有相同主量子数的电子的集合称为壳层。

9，每种基组都定义了哪些信息？

基函数壳层与类型，GTF 壳层与指数以及 GTF 的收缩系数。

10，写出至少一种极小基基组的名字。

STO-nG。如 STO-3G。

11，STO-nG 系列的 STO 的含义是什么？n 和 G 代表什么意思？

1 个斯莱特型基函数用 n 个高斯型基函数来描述。

12，什么叫扩展基？

使用多个基函数描述一个原子轨道，此称为扩展基。

13，双分裂价基组的含义是什么？

每一个价层电子使用 2 个基函数来描述。

14，写出至少三种双分裂价基组

3-21G，6-31G，cc-pVDZ，

15，写出 DZ、TZ 的全称

Double zeta，Triple zeta

16，Pople 系列基组指哪些基组？

3-21G，6-31G，6-311G 等

17，对 6-311+G(2d,p)这个基组的特征进行说明，解释此基组符号中每一项的含义。

6，每一个内层电子用收缩度为 6 的基函数描述

3，1，1，每一个价层电子分别用一个收缩度为 3 和两个未收缩的高斯函数描述

+, 给重原子加一层弥散函数
2d, 给重原子加两层 d 的极化函数
p, 给轻原子加一层 p 的极化函数

18, 什么是极化函数?

指角动量要高于最高占据原子轨道的基函数, 非收缩。

19, 什么是弥散函数?

指指数非常小的基函数, 可以覆盖广泛的空间区域。

20, 判断这句话的正误, 如果不对, 指出错在哪里: 只要计算条件不是太差, 否则绝对不应当使用 6-31G 基组, 因为这个基组连极化函数都没有, 结果往往很烂。使用 6-31G 的人大多都是连最基本的基组常识都没有的菜鸟。

对, 而且是至理名言。

21, 判断这句话的正误: 后 HF 对基组的要求比 HF、DFT 更高, 特别是需要有大量的弥散函数, 否则不能充分描述电子相关作用。

错, 后 HF 需要的是大量高角动量的基函数, 并非大量的弥散函数。

22, 判断这句话的正误: 对分子体系除非很高精度计算, 否则没必要引入极化函数。因为对于孤立原子, 比占据轨道角动量更高的原子轨道是非占据的, 因此对于分子体系也没太大必要通过引入极化函数来描述它们。

错, 引入极化函数可以更好的描述电子, 尤其是价层电子在分子中的变形, 这对于准确计算极为有益。

23, 计算研究中性分子发生的化学反应, 6-31++G 和 6-31G**那个结果会更好?

显而易见, 后者。

24, 指出以下哪些问题在计算时是必须有弥散函数的, 否则结果会很离谱; 哪些是用了弥散函数后对结果有明显改善的, 哪些是没有特殊前提条件的情况下没必要加弥散函数的:

计算极化率, 必须有弥散函数
计算超极化率, 必须有弥散函数
计算偶极矩, 必须有弥散函数
计算势垒, 对结果有明显改善
计算里德堡激发, 必须有弥散函数
计算价层激发, 没必要加弥散函数
计算电离能, 对结果有明显改善

计算色散主导的分子间相互作用，必须有弥散函数
优化势能面极小点，没必要加弥散函数
找过渡态结构，没必要加弥散函数
振动分析获得红外光谱，没必要加弥散函数
计算 HOMO-LUMO gap，没必要加弥散函数
计算电子亲和能，必须有弥散函数
计算 IRC，没必要加弥散函数
计算阳离子，没必要加弥散函数
计算原子化能，没必要加弥散函数
计算原子电荷，没必要加弥散函数
计算 NMR，没必要加弥散函数
势能面扫描，没必要加弥散函数
计算带有孤对电子原子的体系，没必要加弥散函数
计算带有 pi 电子的体系，没必要加弥散函数

25, 滥用弥散函数是初学者的最常见问题之一，会带来很多坏处。指出以下哪些是瞎编的坏处：红字为正确选项

使得 SCF 收敛往往困难许多

使得体系能量整体偏高

使得一些波函数分析方法结果变得不合理（如 Mayer 键级、Mulliken 分析）

计算红外光谱时可能导致一些本应很明显的峰消失

导致 gap 显著加大

26, 写出与此描述相对应的 pople 基组：TZ 级别，给重原子加两层 d 极化函数，一层 f 极化函数；给轻原子加两层 p 极化函数。给重原子加一层弥散函数。

6-311+G(2df,2p)

27, 为什么说在需要用弥散函数的时候，一般没必要给氢加弥散函数？

氢本身只有一个电子，电负性小，分子环境中电子转移大，加弥散没什么意义。

28, Dunning 相关一致性基组的基组名通式是什么？

cc-pVnZ

29, Dunning 相关一致性基组最适合用于哪种计算？HF 计算、后 HF 计算、杂化泛函计算、纯泛函计算、半经验计算

后 HF 计算

30, cc-pVQZ、cc-pV6Z、6-311G(3df,2pd) 其中哪个最大？哪个最小？

cc-pV6Z > cc-pVQZ > 6-311G(3df,2pd)

31, cc-pVTZ 的标准的带弥散函数的版本的名字怎么写? 其赝势基组版本的名字怎么写?

aug-cc-pVnZ, cc-pVnZ-PP

32, 对以下基组尺寸从小到大排序 (对主族来说):

STO-3G、def2-TZVP、def2-TZVP、6-311G**、def2-SVP、3-21G、def2-QZVP、cc-pV5Z、6-31G、cc-pVTZ

cc-pV5Z>def2-QZVP>cc-pVTZ>def2-TZVP>def2-TZVP>def2-SVP>6-311G**>6-31G>3-21G>STO-3G

33, def2 系列基组从第几周期开始是赝势基组?

第五周期

34, 6-31G*基组能直接被用于计算四羰基镍、溴化碘么? cc-pVDZ 能计算氯化钠、氟化钾、二茂铁么? 如果不能, 说出原因。

6-31G*基组能直接被用于计算四羰基镍, 不能用于计算溴化碘。

原因, 碘不在 6-31G*基组定义范围内

cc-pVDZ 能计算氯化钠、二茂铁, 不能用于计算氟化钾

原因, 钾不在 cc-pVDZ 基组定义范围内

35, 计算一般化学问题, 以下哪些组合明显不合理, 为什么?

CCSD(T)/cc-pVDZ、B3LYP/def2-TZVP、HF/cc-pVQZ、B2PLYP/6-311G(2df,2p)、MP2/6-31+G、MP4/cc-pVTZ

1, 不合理, 至少要用 cc-pVTZ 以上

2, 合理

3, 不合理, cc-pVQZ 不适合 HF 计算

4, 不合理, def-, def2-系列基组更适合

5, 不合理, 应使用 Dunning 相关一致性基组

6, 合理

36, 对于普通有机体系, 判断这些说法的正误: 红字为正确

用 6-31+G*算得动的体系, 用 6-311G*一定算得动

用 cc-pVTZ 算得动的体系, 用 aug-cc-pVTZ 一定算得动

用 def2-TZVP 算得动的体系, 用 def2-QZVPP 一定算得动

用 def2-SVP 算得动的体系, 用 6-31G**一定算得动

37, 判断以下说法的正误, 如果错误, 指出错在哪里:

(1)基组越大结果总是越好

(2)为了能得到较准确结果, 绝对不能用极小基级别的基组

- (3)Dunning 相关一致性基组是给后 HF 计算优化的，因此用于 DFT 计算结果将极为糟糕
(4)Pople 系列基组是给 HF 计算优化的，因此用于 DFT 计算结果将极为糟糕
(5)在基组尺寸相近的情况下，用 def2 系列基组比用 pople 系列基组往往能获得更好的结果，比如 def2-TZVPP 通常结果好于 6-311G(2df,2pd)、def2-SVP 通常结果好于 6-311G**

1，错，要评估自己的计算能力，所需要达到的计算精度；对某些计算类型，如几何优化，过渡态搜寻等问题，进一步提升基组并不好处；而对于特定计算目的，小基组计算的结果反而比大基组的好。 **有些方法并不随基组增大结果收敛**

2，对

3，错，并非极为糟糕，而是极为不划算。

4，错，HF 和 DFT 对高角动量极化函数要求不高，所以 pople 系列基组能够合理描述。

5，对

38，什么叫混合基组？什么场合需要用到混合基组？

计算时，对于不同原子使用不同基组，称为混合基组。

使用同一基组时，有些原子无定义，描述不合理，或者计算成本太高，此时可以使用混合基组。

39，什么是赝势？什么是赝势基组？什么情况用得着？

内层电子在计算中可以使用等效的势场描述，而非使用基函数准确描述，这样的势场称为赝势。

将内层电子用赝势来描述，价层电子用基函数描述，这样的基组称为赝势基组。

第四周期以上的原子在实际计算中由于存在大量的电子，可以使用赝势基组节约计算量，从而计算耗时大大降低；需要等效地体现标量相对论效应的情况下也可以使用。

40，写出至少 5 种赝势基组的名字

Lanl2DZ, Lanl2TZ, Lanl08

SDD

cc-pVnZ-PP

第四周期之后的 def2-系列基组

41，使用赝势基组的好处和坏处都有哪些？

好处：

1，将不感兴趣的内层电子用等效的势场表示出来，节约计算量

2，等效地体现标量相对论效应

坏处

依靠内层电子体现出的性质无法计算，如 NMR

42，判断说法正误：红字为正确

(1)Lanl 赝势绝对不应搭配 SDD 赝势基组使用

(2) 赝势基组必须搭配赝势使用才能用于实际问题研究

(3) 使用 lanl2DZ 计算氧化亚铁时可以等效地考虑标量相对论效应

lanl2对于第四周期并没有考虑标量相对论效应，即此时不是相对论赝势。

(4) lanl2 对过渡金属是大核赝势

(5) lanl2 对碘是小核赝势

(6) lanl1 对碘是大核赝势

(7) cc-pVTZ-PP 也可以给 DFT 计算使用

(8) SDD 赝势基组对于镧系、铜系有定义，而 def2 系列、lanl2DZ 对镧系铜系都没有定义

(9) 计算配合物时，给过渡金属用 lanl2DZ，给配体用 def2-TZVP 是合理的搭配

(10) 对于第四周期原子，lanl2DZ 和 6-31G*耗时相近，前者精度更高

(11) 计算配合物时，给过渡金属用了赝势基组时，可以照样计算配体原子的 NMR

(12) 从第四周期开始，相对论效应已变得非常显著，实际计算时总要考虑相对论效应

(13) lanl08 比 lanl2DZ 更大

(14) lanl08、lanl08(d)、lanl2TZ、lanl2TZ(f)赝势基组对应的赝势定义都一样

(15) 使用赝势基组也可以做后 HF 计算

43. 对过渡金属，将以下赝势基组大小进行排序

lanl2MB、lanl2DZ、SDD、cc-pVTZ-PP

cc-pVTZ-PP>SDD>lanl2DZ>lanl2MB