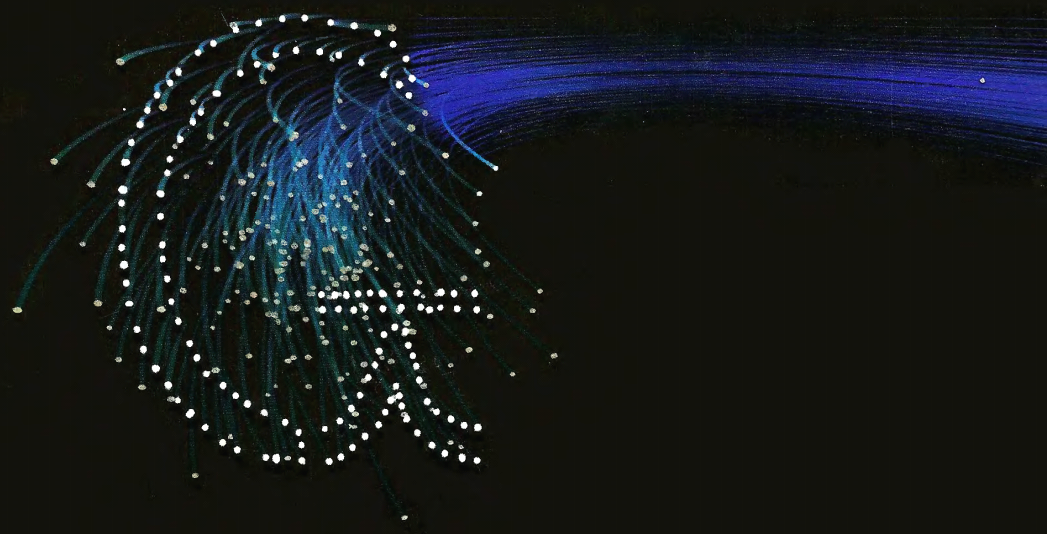
高斯09中文说明书

Gaussian 09
User's Reference



Gaussian 09 使用手册目录

正式的 **Gaussian 09** 参考文献引用

Gaussian 09 代表以前发表的 Gaussian 70，Gaussian 76，Gaussian 80，Gaussian 82，Gaussian 86，Gaussian 88，Gaussian 90，Gaussian 92，Gaussian 92/DFT，Gaussian 94，Gaussian 98 和 Gaussian 03 等一系列程序更进一步的发展 [G70, G76, G80, G82, G86, G88, G90, G92DFT, G94, G98, G03]。 新版程序的考文献引用模板明列如下；注意，使用者需将其中的 **Revision A.1** 换成实际使用的修订版本。描述 Gaussian 09 所提供科学功能的论文正在准备中，一旦这论文发表之后，则应该引用那篇论文。 (最新信息请参考

www.gaussian.com/citation_g09.htm)。

正常姓名次序

Gaussian 09, Revision **A.1**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

姓氏放前面

Gaussian 09, Revision **A.1**, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

BIBTEX 起点

```
@misc{g09
author="M. J. Frisch and G. W. Trucks and H. B. Schlegel and G. E. Scuseria and M. A. Robb and J. R. Cheeseman and G. Scalmani and V. Barone and B. Mennucci and G. A. Petersson and H. Nakatsuji and M. Caricato and X. Li and H. P. Hratchian and A. F. Izmaylov and J. Bloino and G. Zheng and J. L. Sonnenberg and M. Hada and M. Ehara and K. Toyota and R. Fukuda and J. Hasegawa and M. Ishida and T. Nakajima and Y. Honda and O. Kitao and H. Nakai and T. Vreven and Montgomery, {Jr.}, J. A. and J. E. Peralta and F. Ogliaro and M. Bearpark and J. J. Heyd and E. Brothers and K. N. Kudin and V. N. Staroverov and R. Kobayashi and J. Normand and K. Raghavachari and A. Rendell and J. C. Burant and S. S. Iyengar and J. Tomasi and M. Cossi and N. Rega and J. M. Millam and M. Klene and J. E. Knox and J. B. Cross and V. Bakken and C. Adamo and J. Jaramillo and R. Gomperts and R. E. Stratmann and O. Yazyev and A. J. Austin and R. Cammi and C. Pomelli and J. W. Ochterski and R. L. Martin and K. Morokuma and V. G. Zakrzewski and G. A. Voth and P. Salvador and J. J. Dannenberg and S. Dapprich and A. D. Daniels and O. Farkas and J. B. Foresman and J. V. Ortiz and J. Cioslowski and D. J. Fox",
title="Gaussian~09 {R}evision {A}.1",
note="Gaussian Inc. Wallingford CT 2009"
}
```

感谢 Karl Hammond 的 BibTex 教学

第一次出现在 Gaussian 09 的新增功能来自以下作者的工作 M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, M. Caricato, H. P. Hratchian, X. Li, V. Barone, J. Bloino, G. Zheng, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., G. A. Petersson, G. E. Scuseria, H. B. Schlegel, H. Nakatsuji, A. F. Izmaylov, R. L. Martin, J. L. Sonnenberg, J. E. Peralta, J. J. Heyd, E. Brothers, F. Ogliaro, M. Bearpark, M. A. Robb, B. Mennucci, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, A. Rendell, R. Gomperts, V. G. Zakrzewski, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao and H. Nakai.

额外引用文献的建议

通常，我们建议在报导 Gaussian 程序计算所得结果的时候，引用描述所用理论方法的原始文献，加上程序本身的引用文献。在相关关键词的讨论中会列出这些原始参考文献。只有历史悠久的方法不需要再引用原始文献，像是 Hartree-Fock 理论，经过多年的发展已经变成常用的方法，理论的名称本身就是自身引用。在某些情况中，Gaussian 程序的输出会显示和目前计算类型相关的参考文献。
Gaussian 程序还包含 NBO 程序，当作模块 607。 若计算中有用到这个程序，应另外引用：

NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.
也可以引用 NBO 的原始文献 [Foster80, Reed83a, Reed85, Reed85a, Carpenter87, Carpenter88, Reed88, Weinhold88] 。

Gaussian 09 计算输入档案

Gaussian 09 计算输入档是一个包含一系列的行所构成的 ASCII 文本文件。Gaussian 计算输入党的基本结构包含几个段落：
Link 0指令：确定站存盘的位置和名称（段落结束时不需要空行）。
计算路径段落 (# 行)：指定所要进行的计算工作类型，模型化学和其他选项（用空行结束这个段落）。
标题段落：计算工作的简短描述（用空行结束这个段落）。输入档内要有这个段落，但 Gaussian 09 程序不会加以处理。这行数据导出现在计算输出文件作为识别之用。通常，这一段落会包含化合物名称，对称性，电子状态，以及其他任何相关的信息。标题段落不能超过五行，必须以空行终止。在这段落中应避免使用这些符号： @ # ! - _ \ *control 字母 (尤其是 Ctrl-G)*。
分子系统设定段落： 设定要研究的分子系统（以空行终止这个段落）。
额外的段落选项： 某些计算工作类型需要无外的输入数据（通常以空行终止段落）。
许多 Gaussian 09 计算工作输入档只有第二，第三和第四个段落。以下是一个输入文件的范例，要求对水分子做单一结构能量计算：

```
# HF/6-31G(d)                    计算路径段落

water energy                     标题段落

0 1                              分子系统设定
O -0.464 0.177 0.0
H -0.464 1.137 0.0
H 0.441 -0.143 0.0
```

这计算中，计算路径和标题段落各占一行。分子系统设定段落第零行是分子电荷和自旋多重态。电荷为零（中性分子），自旋多重态为 1（单一态）。电荷和自旋多重态行之后是描述分子中各原子位置的行，一个原子一行。这个粒子中使用直角坐标。分子系统设定在后面会有详细的讨论。

以下这个计算输入文件范例使用 Link 0 指令和一个额外的输入段落：

%Chk=heavy *Link 0 段落*

HF/6-31G(d) Opt=ModRedundant *计算路径段落*

Opt job *标题段落*

0 1 *分子系统设定段落*

原子坐标 ...

3 8 *在用来做几何优选的内坐标系统内增加一个键长和一个键角*

2 1 3

这计算工作指定进行几何优选计算。分子系统设定段落后面的输入段或是关键词 **Opt=ModRedundant** 需要的输入数据，指定在几何优选计算中使用的内坐标里增加一个键长和键角。这计算工作同时指定检查档的档名。

为方便查询，以閒表中列出 Gaussian 09程序计算输入文件中可能会出现的段落，依照各段落出现的次序排列。每个段落对应的关键词也列在表中。

Gaussian 09 计算输入档各段落的次序

段落	需要这输入段落的关键词	是否需要空行做结束？
Link 0 指令	% 指令	否
计算路径段落 (**#** 行)	所有关键词	是
额外层组 Extra Overlays	**ExtraOverlays**	是
标题段落	所有关键词， **Geom=AllCheck** 除外	是
分子系统设定	所有关键词， **Geom=AllCheck 除外**	是
原子连接关系	**Geom=Connect** 或 **ModConnect**	是
冻结原子位置	**Geom=ReadFreeze**	是
坐标修改	**Opt=ModRedundant**	是
第二个标题和分子系统设定	**Opt=QST2**或 **QST3**	两者皆是
第二组坐标的原子连接关系	**Geom=Connect** 或 **ModConnect** 和 **Opt=QST2** 或 **QST3**	是
第二组冻结原子	**Geom=ReadFreeze**	是
第二组坐标修改	**Opt=QST2**或 **QST3**	是
第三组标题和分子系统设定，过渡状态的最初猜测结构	**Opt=QST3**	两者皆是
第三组坐标的原子连接关系	**Geom=Connect** 或 **ModConnect** **Opt=(ModRedun, QST3)**	是

第三组冻结原子	**Geom=ReadFreeze**	是
第三组坐标修改	**Opt=(ModRedun, QST3)**	是
PDB 二级结构数据	若分子设定段落中有胺基酸分子团的信息	是
原子质量	**ReadIsotopes** 选项	是
分子力学参数	**HardFirst, SoftFirst, SoftOnly, Modify**	是
感兴趣的振动频率	**CPHF=RdFreq**	是
背景电荷分布	**Charge**	是
BOMD/ADMP 输入 (1 或多个段落)	**ADMP** 和 **BOMD** 需要的输入数据， **ReadVelocity**, **ReadMWVelocity** 选项	是
PCM 输入数据	**SCRF=(ExternalIteration,Read)**	是
IRC 表的坐标	**IRC=Report**	是
简协限制 Harmonic constraints	**Geom=ReadHarmonic**	是
半经验方法参数 (Gaussian 格式)	**Input** 选项, **AM1=Both**	是
半经验方参数 (MOPAC 格式)	**MOPAC**, **Both** 选项	是
基底函数设定	**Gen, GenECP, ExtraBasis**	是
基底函数更改	**Massage**	是
有现场系数 Finite field coefficients	**Field=Read**	是
ECP 设定	**Pseudo=Cards, GenECP**	是
密度释配基底组设定	**ExtraDensityBasis**	是
PCM 溶解模型输入	**SCRF=Read**	是
DFTB 参数	**DFTB**	是
最初猜测的来源	**Guess=Input**	是
要结合的对称类型	**Guess=LowSymm**	否
轨域设定(分离 α 和 β)	**Guess=Cards**	是
轨域更改(分离 α 和 β)	**Guess=Alter**	是
轨域排序(分离 α 和 β)	**Guess=Permute**	是
# 轨域/GVB 电子对	**GVB**	否
CAS 状态平均的权重	**CASSCF=StateAverage**	否
要计算自旋轨道耦合效应的状态	**CASSCF=SpinOrbit**	否
轨域冻结信息	**ReadWindow** 选项	是
要精制的 EPT 轨域	**EPT=ReadOrbitals**	是
要计算自旋-自旋耦合常数的原子清单	**NMR=ReadAtoms**	是
另一种原子半径	**Pop=ReadRadii** 或 **ReadAtRadii**	是
静电性质的数据	**Prop=Read** 或 **Opt**	是
NBO 输入数据	**Pop=NBORead**	否
简协正振动模式选择	**Freq=SelectNormalModes**	是
障碍旋转体 Hindered Rotor 输入数据	**Freq=ReadHindered**	是
非简协正则振动模式选择	**Freq=SelectAnharmonicNormalModes**	是
FCHT 的正则振动模式	**Freq=SelectFCHTNormalModes**	是
非简协性的输入数据	**Freq=ReadAnharmonic**	是
FCHT 输入数据	**Freq=ReadFCHT**	是
Pickett 输出档名	**Output=Pickett**	否

PROAIMS 输出档名	**Output=WFN**	否

输入数据的语法

通常 Gaussian 计算输入数据遵循以下语法规则：
输入的数据没有固定的格式，和字母大小写无关。
空格，跳格（tabs），逗点，或前斜线可以任何组合方式分隔在一行中的各项。连续多个空格当做一个区隔。
关键词的选项可用以下方式设定：

- *keyword = option*
- *keyword*(*option*)
- *keyword*=(*option*1, *option*2, …)
- *keyword*(*option*1, *option*2, …)

- 多重选项要用括号聚集，各选项之间可用有效的符号加以区隔（通常使用逗点符号）。括号前的等号可以省略，括号之前和之后也可以有空格。注意，有些选项要设定数值，这时选项的名称后面接着等号，例如 **CBSExtrap(NMin=6)**.
- Gaussian 09 所有关键词和选项可以用缩写到最短且唯一缩写字符串代替。因此 **Conventional** option to the **SCF** 关键词选项 **Conventional** 可以缩写成 **Conven**，但不能缩写成 **Conv** (因为有另一个 **Convergence** 选项存在)。不论是否刚好 **Conventional** 和 **Convergence** 都是某一个关键词有效的选项，这个规定都成立。
- Gaussian 09 计算输入资料可以包含外部档案的内容，利用这个语法 **@***文件名*。将整个档案的内容放到计算输入文件中这个字符串出现的位置。在这指令后附加 **/N** ，计算输出档的开头将不会印出这外部档案的内容。
- 行中惊叹号 (**!**)右边的信息是当作批注，惊叹号可出现在一行中的任何位置。 独立的批注行可出现在输入文件中任何位置。

Gaussian 09 计算工作类型

Gaussian 09 计算输入文件的计算路径段落指定计算工作的类型。这设定的内容有三个主要部份：

- 计算工作类型
- 计算方法
- 基底函数组

以下是 Gaussian 09 程序可用的计算类型清单：

- **SP**: 分子单一结构能量。
- **Opt**: 分子几何结构优选。
- **Freq**: 振动频率和热化学分析。
- **IRC**: 化学反应路径探索。
- **IRCMax**: 在指定的活学反应路径上找到能量最大值的分子结构。
- **Scan**: 位能曲面扫描。
- **Polar**: 极化张量和超极化张量。
- **ADMP** 和 **BOMD**: 直接运动轨迹计算。
- **Force**: 计算原子和尚的作用力。
- **Stable**: 测试波函数的稳定性。

- **Volume**: 计算分子体积。
- **Density=Checkpoint Guess=Only**: 纸重新计算电子分布分析。
- **Guess=Only**: 纸印出最初猜测波函数，产生片段结构的最初猜测波函数。

一般而言，一个计算只能指定一个计算工作类型。但有几个例外：

Polar 和 **Opt** 可和 **Freq**. 结合在一个计算工作内。在后者的情况，几何优选计算结束后自动接着对优选过得分子结构进行振动频率计算。

Opt 可和复合方法关键词合用，以便指定优选计算部份的选项：例如， **Opt=(TS,ReadFC) CBS-QB3**.

若在计算路经段落中没有指定计算工作类型，默认的选项是单一结构能量计算（**SP**）。但是，具有这种格式 *method*2/*basis*2 // *method*1/*basis*1 的计算路径可用来指定一个几何优选计算（ *采用 method*1/*basis*1）接着对优选过得几何结构做一次单结构能量计算（采用 *method*2/*basis*2）。例如，以下的计算路径范例指示进行一个 B3LYP/6-31G(d) 几何优选计算，接着用 CCSD/6-31G(d) 模型化学进行一个单一结构能量计算：

CCSD/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) Test

在这种情况， **Opt** 关键词视域设的选项，不需标示。注意 **Opt Freq** 计算不能采用这种语法。

分子性质预测

以下窗体列出各种可预测的分子性质，和产生这些分子性质的 Gaussian 09 程序的关键词：

- 反铁磁性耦合常数 Antiferromagnetic coupling: **Guess=Fragment**, **Stability**
- 原子电荷 Atomic charges: **Pop**
- 溶解自由能 ΔG of solvation: **SCRF=SMD**
- 双极矩 Dipole moment: **Pop**
- 电子亲和能 Electron affinities: **CBS-QB3**, **CCSD**, **EPT**
- 电子密度 Electron density: **cubegen**
- 电子圆二色性 Electronic circular dichroism: **CIS**, **TD**, **EOM**, **SAC-CI**
- 就电位能 Electrostatic potential: **cubegen**, **Prop**
- 静电位能感应电荷 Electrostatic potential-derived charges: **Pop=Chelp**, **ChelpG** or **MK**
- 电子跃迁能带形状 Electronic transition band shape: **Freq=FC**, **Freq=HT**
- 极化张料和超极化张量 Polarizabilities/hyperpolarizabilities: **Freq**, **Polar** [**CPHF=RdFreq**], **Polar=DCSHG**
- 高准确能量 High accuracy energies: **CBS-QB3**, **G2**, **G3**, **G4**, **W1U**, **W1BD**
- 超细微耦合常数 Hyperfine coupling constants (anisotropic): **Prop**
- 超细微光谱张量 Hyperfine spectra tensors (包含 *g* 张量): **Freq=(VCD, VibRot** [**, Anharmonic**]**)**
- 游离能 Ionization potentials: **CBS-QB3**, **CCSD**, **EPT**
- 红外线和拉曼光谱 IR and Raman spectra: **Freq**[**=Anharmonic**]
- 共振前拉曼光谱 Pre-resonance Raman spectra: **Freq CPHF=RdFreq**
- 分子轨域 Molecular orbitals: **Pop=Regular**
- 电多极矩 Multipole moments: **Pop**
- 核磁共振遮蔽和化学位移 NMR shielding and chemical shifts: **NMR**
- 核磁共振自旋-自旋耦合常数 NMR spin-spin coupling constants: **NMR=Mixed**
- 光学旋转系数 Optical rotations: **Polar=OptRot**
- 拉曼光学活性 Raman optical activity: **Freq=ROA**, **CPHF=RdFreq**
- 热化学分析 Thermochemical analysis: **Freq**
- 紫外线和可见光光谱 UV/Visible spectra: **CIS**, **ZIndo**, **TD**, **EOM**, **SAC-CI**
- 振动旋转耦合 Vibration-rotation coupling: **Freq=VibRot**
- 振动圆二色性 Vibrational circular dichroism: **Freq=VCD**

模型化学

计算方法结合基底函数组设定一个 Gaussian 程序的模型化学，指定理论的层级。每一个 Gaussian 计算工作必须指定一个计算方法和一组基底函数。在计算输入文件中的计算路径内用两个独立的关键词做设定，有些计算方法本身及隐含使用特定的基底函数组。有些计算工作使用密度泛函理论也包括密度适配基底组（见 基底函数组章节 更多的说明）。

以下表中列出 Gaussian 程序可用的计算方法，以及其对应的计算工作类型。星号标示解析方法计算，只有数值方法的计算用 *n* 标示（见各关键词章节更多的说明）。

Method Availabilities in Gaussian 09

	SP, Scan	Opt, Force, BOMD	Freq	IRC	ADMP	Polar	Stable	ONIOM	SCRF	PBC
Molecular Mechanics methods	*	*	*					*	*	
AM1, PM3, PM3MM, PM6, PDDG	*	*	*	*		*	*	*	*	
HF	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DFT methods	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
CASSCF	*	*	*	*		*		*	*	
MP2	*	*	*	*		*		*	*	
MP3, MP4(SDQ)	*	*	*num*	*		*num*		*	*	
MP4(SDTQ), MP5	*	*num*						*		
QCISD, CCD, CCSD	*	*	*num*	*		*num*		*	*	
QCISD(T) or (TQ)	*	*num*						*		
BD	*	*						*	*	
EPT	*							*		
CBS, G*n*, W1 methods	*									
CIS	*	*	*	*		*		*	*	
TD	*	*	*num*	*		*num*		*	*	
EOM	*	*num*						*	*	
ZINDO	*							*	*	
DFTB	*	*	*	*		*		*		
CI	*	*		*				*		
GVB	*	*		*				*		

*=Analytic algorithm available　　*num*=Available via numerical differentiation

计算方法和可用的计算工作类型清单

若没有指定计算方关键词，默认的方法是 **HF** 。以 **R** 开头的方法关键词用于填满壳层自旋限制波函数，以 **U** 开头的方法关键词用于不限制自旋未填满壳层波函数，或以 **RO** 开头的方法关键自用于自旋限制未填满壳层波函数：例如， **ROHF**，**UMP2**，或 **RQCISD**。**RO** 只适用于 Hartree-Fock 和密度泛函方法，AM1，PM3，PM3MM，PM6 和 PDDG 能量和梯度，和 MP2，MP3，MP4，和 CCSD 能量。

通常，只能设定一个计算方法关键词，若指定的计算方法关键词超过一种，或产生怪异的结果。但是有利外情况：

CASSCF 可和 **MP2** 共享，要求在做 CASSCF 计算时纳入动态电子相干计算。

ONIOM 和 **IRCMax** 计算工作需要设定多种计算方法，但是当作对应关键词的选项做设定。

前面提到的 *model2* // *model1* 形式，要求几何优选计算（model2）后，对优选过得结构自动进行一次单结构能量计算（model 1）。

基底函数

大部分的计算方法都需要指定基底函数；若计算路径段落中没有指定基底函数，程序将使用 STO-3G 基底

函数。某些计算方法本身内含指定的基底函数，则不需要指定基底函数，这些方法包括：

- 所有半经验方法，包括激发态所用的 **ZIndo** 。
- 所有分子力学方法。
- 复合式模型化学：所有 G*n*，CBS 和 W1 方法。

以下是 Gaussian 09 程序提供的基底函数列表，各基底函数的详细描述请参考相关文献。列表中基底函数的名称对应 Gaussian 09 程序的关键词（只有两个例外）：

STO-3G [Hehre69, Collins76]

3-21G [Binkley80a, Gordon82, Pietro82, Dobbs86, Dobbs87, Dobbs87a]

6-21G [Binkley80a, Gordon82]

4-31G [Ditchfield71, Hehre72, Hariharan74, Gordon80]

6-31G [Ditchfield71, Hehre72, Hariharan73, Hariharan74, Gordon80, Francl82, Binning90, Blaudeau97, Rassolov98, Rassolov01]

6-31G†: Gaussian 09 还提供 George Petersson 和同僚的 6-31G† 和 6-31G‡ 基底函数，作为完全基底函数方法的一部分 [Petersson88, Petersson91]。 对应的关键词是 **6-31G(d')** 和 **6-31G(d',p')** ，在这基底函数上还可以加上一个或两个扩散函数，也可以加上 f 函数，例如，**6-31G(d'f)**。

6-311G: 指定周期表第一列元素使用 6-311G 基底函数，第二列元素使用 McLean-Chandler (12s,9p) → (621111,52111) 基底函数 [McLean80, Raghavachari80b] （注意 P，S，和 Cl 的基底函数被 McLean 和 Chandler 称为负离子基底函数 negative ion basis sets，但对中性分子也可产生较佳的结果）。Ca 和 K 原子使用 Blaudeau 和同僚的基底函数 [Blaudeau97]，第一列过渡元素使用 Wachters-Hay [Wachters70, Hay77] 的全电子基底函数，并使用 Raghavachari 和 Trucks 的调幅因子（scaling factor） [Raghavachari89]，第三列其他元素使用 nd the 6-311G basis set of McGrath， Curtiss 和同僚的 6-311G 基底函数 [Binning90, McGrath91, Curtiss95]。注意 Raghavachari 和 Trucks 建议对前两列过渡元素使用 Wachters-Hay 基底函数时要使用调幅因子，并加上扩散函数。包含扩散函数时需指定使用 **6-311+G** 关键词。**MC-311G** 和 **6-311G** 同义。

D95V: Dunning/Huzinaga valence double-zeta [Dunning76].

D95: Dunning/Huzinaga full double zeta [Dunning76].

SHC: 第一列元素用 D95V，第二列元素用 Goddard/Smedley ECP [Dunning76, Rappe81].，和 **SEC** 同义。

CEP-4G: Stevens/Basch/Krauss ECP minimal basis [Stevens84, Stevens92, Cundari93].

CEP-31G: Stevens/Basch/Krauss ECP split valance [Stevens84, Stevens92, Cundari93].

CEP-121G: Stevens/Basch/Krauss ECP triple-split basis [Stevens84, Stevens92, Cundari93].

第二列之后的元素只有一种 CEP 基底函数，对这些原子来说，这三种关键词没有差别。

LanL2MB: 第一列元素使用 STO-3G [Hehre69, Collins76] ，Na-La，Hf-Bi 使用 Los Alamos ECP plus MBS 基底函数 [Hay85, Wadt85, Hay85a]。

LanL2DZ: 第一列元素使用 D95V [Dunning76], Na-La， Hf-Bi 使用 Los Alamos ECP plus DZ [Hay85, Wadt85, Hay85a]。

SDD: 周期表中 Ar 以前的元素都使用 D95 [Dunning76] ，其余的元素使用 Stuttgart/Dresden ECPs [Fuentealba82, Szentpaly82, Fuentealba83, Stoll84, Fuentealba85, Wedig86, Dolg87, Igel-Mann88, Dolg89, Schwerdtfeger89, Dolg89a, Andrae90, Dolg91, Kaupp91, Kuechle91, Dolg92, Bergner93, Dolg93, Haeussermann93, Dolg93a, Kuechle94, Nicklass95, Leininger96, Cao01, Cao02]。在 **Gen** 基底函数关键词输入段落中可用关键词

SDD，SHF，SDF，MHF，MDF，MWB 指定使用这些基底函数/位能。注意这字符串后面必须接着指定内层电子的数目 (例如，MDF28表示 MDF 位能代替28 个内层电子)。

SDDAll: 原子序 Z > 2 的原子采用 Stuttgart 位能。.

cc-pVDZ, **cc-pVTZ**, **cc-pVQZ**, **cc-pV5Z**, **cc-pV6Z**： Dunning's 相干作用医治性基底函数（correlation consistent basis sets） [Dunning89, Kendall92, Woon93, Peterson94, Wilson96] (分别代表双重，三重，四重，五重，和六重 -zeta 函数)。为了增加计算效能，重复的函数已经移除，并且已经旋转到适当的方位 [Davidson96] i。

这些基底函数已内含极化函数。以下这表格列出这些基底函数对各种原子所包含的价电子极化函数：

Atoms	**cc-pVDZ**	**cc-pVTZ**	**cc-pVQZ**	**cc-pV5Z**	**cc-pV6Z**
H	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h
He	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	*not available*
Li-Be	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	*not available*
B-Ne	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i
Na-Ar	4s,3p,1d	5s,4p,2d,1f	6s,5p,3d,2f,1g	7s,6p,4d,3f,2g,1h	*not available*
Ca	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	*not available*
Sc-Zn	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	9s,8p,6d,4f,3g,2h,1i	*not available*
Ga-Kr	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	*not available*

这些基底函数关键词之前加上 **AUG-** 字符串可指定加入扩散函数（而非采用 + 和 ++ 的形式—见以下说明）。

SV，SVP，TZV，TZVP [Schaefer92, Schaefer94]，**QZVP** [Weigend05] ：Ahlrichs 和同僚的基底函数。

MIDI! ：Truhlar 和同僚的基底函数 [Easton96]，关键词是 **MidiX**。

EPR-II 和 **EPR-III**：Barone 基底函数 [Barone96a] ，利用 DFT 方法（ B3LYP）对超精细耦合常数计算做优化所得的基底函数。EPR-II 包含一个双重 zeta 函数基底函数，加上一组极化函数以及一个加强的 s 函数：H 原子 (6,1)/[4,1] ，B 到 F 原子 (10,5,1)/[6,2,1] 。EPR-III 包含一个三重 zeta 基底函数，扩散函数，两个 d-极化函数和一组 f-极化函数，以及改善过的 s-函数，对原子核附近区域有较佳的描述：H 原子 (6,2)/[4,2] ，B 到 F 原子 (11,7,2,1)/[7,4,2,1]。

UGBS：de Castro，Jorge 和同僚的泛用型 Gaussian 基底函数 [Silver78, Silver78a, Mohallem86, Mohallem87, daCosta87, daSilva89, Jorge97, Jorge97a, deCastro98].，关键词后可加上适当的符号指示加入极化函数：

UGBS*n*P|V|O

这里整数 *n* i 表示在正常的 **UGBS** 基底函数中的每一个函数加上 1，2 或 3 个极化函数。

数字后的字母指示哪一种函数要作为被扩大的极化函数：**P** 表示对所有函数都加上极化函数，**V** 表示只对价壳层函数加上极化函数，**O** 表示采用 Gaussian 03 所用的方式 (见以下说明).。例如，关键词 **UGBS1P** 指示这基底函数要求对所有轨域加上一个极化函数，**UGBS2V** 要求对所有价轨域函数加上两个极化函数。

字尾 **O** 要求加入的函数和 Gaussian 03 中关键词 **UGBS*n*P** 要求加入得函数一样。**UGBS1O** 对每个 s 函数加上一个 p 函数，每个 p 函数加上一个 d 函数，等等。**UGBS2O** 对每一个 s 函数将上一个 p 函数和一个 d 函数，对每个 p 函数加上一个 d 函数和一个 f 函数，**UGBS3O** 对每一个 s 函数加上一个 p，d 和 f 函数，等等。

关键词后加上 **+** 或 **++**; 表示加入扩散函数，第一种格式可指定为 **2+** 表示对重原子将上两个扩散函数 t。

MTSmall Martin 和 de Oliveira 基底函数，是 W1 方法的一部分 (见关键词 **W1U**) [Martin99]。

DGauss 程序所用的基底函数 **DGDZVP**，**DGDZVP2** 和 **DGTZVP** [Godbout92, Sosa92]。

CBSB7： Selects the 6-311G(2d,d,p) basis set used by CBS-QB3 高精确能廖方法中所用的 6-311G(2d,d,p) 基底函数 [Montgomery99]。这字符串表示对周期表第二列原子加上了个 d 极化函数，周期表第一列原子加上一个 d 函数，氢原子加上一个 p 函数 （注意，Gaussian 09 不支持这种三字段极化函数语法）。

加入极化和扩散函数

基底函数关键词中用符号 ***** 或 ****** 可用来表示加入最初的单一极化函数。注意 (**d，p**) 和 ****** 同义—例如，**6-31G**** 相当于 **6-31G(d,p)**—关键词3-21G* 只对第二列原子加上极化函数。某些基底函数可加上符号 **+** 和 **++** 表示加入扩散函数 [Clark83] ，和加入多重极化函数的方式一样 [Frisch84].。这关键词语法可用范例说明：**6-31+G(3df,2p)** 指示 6-31G 基底函数加上扩散函数，对重原子加上三组 d 函数和一组 f 函数，氢原子则加上两组 p 函数。

cc-pV*x*Z 基底函数加上扩散函数要用 AUG- 前缀，对每一个原子的每一种类型的函数都加上一个扩散函数 [Kendall92, Woon93].。例如，**AUG-cc-pVTZ** 基底函数对氢原子加入一个 s ，一个 d，和一个 p 扩散函数，对 B 到 Ne 及 Al 到 Ar 原子加入一个 d，一个 p，和一个 f 扩散函数。

6-311G (即 **6-311G(d)**) 上加入一个极化函数，表示对第一和第二列原子加上一个 d 函数，对第一列过渡原子加上一个 f 函数，因为第一列过渡元素价电子已经包含了 d 函数。相同的 imilarly, adding a diffuse function to the **6-311G** 基底函数加入一个扩散函数，表示对周期表第三列原子加上一个 s，一个 p，和一个 d 扩散函数。

使用 **D95** 基底函数做冻结内层电子计算的时候，填满的内层轨域和对应的虚拟轨域都被冻结。因此对水分子做的一个 **D95**** 计算使用 26 个基底函数，相同的计算使用 **6-31G**** 基底函数则只用到 25 个函数，在内层轨域冻结的后-SCF 计算中只会用到 24 个轨域。

下列表中列出程序 Gaussian 09 内建的基底函数可搭配使用的极化和扩散函数与适用对象：

基底函数	适用于	极化函数	扩散函数
3-21G	H-Xe		**+**
6-21G	H-Cl	*****或 ******	
4-31G	H-Ne	*****或 ******	
6-31G	H-Kr	*经由* (**3df,3pd**)	**+**,**++**
6-311G	H-Kr	经由	**+**,**++**

D95	H-Cl 除了 *Na* 和 *Mg*	(**3df,3pd**) *经由* (**3df,3pd**)	**+,++**
D95V	H-Ne	(**d**) *或*(**d,p**)	**+,++**
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	******(Li-Ar)*	
CEP-31G	H-Rn	******(Li-Ar)*	
CEP-121G	H-Rn	******(Li-Ar)*	
LanL2MB	H-La, Hf-Bi		
LanL2DZ	H, Li-La, Hf-Bi		
SDD, SDDAll	*Fr 和 Ra 除外的所有原子*		
cc-pVDZ	H-Ar, Ca-Kr	*已内含*	**AUG-** *前缀* (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pVTZ	H-Ar, Ca-Kr	*已内含*	**AUG-***前缀*(H-Ar, Sc-Kr)
cc-pVQZ	H-Ar, Ca-Kr	*已内含*	**AUG-**前缀(H-Ar, Sc-Kr)
cc-pV5Z	H-Ar, Ca-Kr	*已内含*	**AUG-***前缀*(H-Na, Al-Ar Sc-Kr)
cc-pV6Z	H, B-Ne	*已内含*	**AUG-***前缀*(H, B-O)
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	已内含	
TZV 和 **TZVP**	H-Kr	*已内含*	
QZVP	H-Rn	*已内含*	
MidiX	H, C-F, S-Cl, I, Br	*已内含*	
EPR-II, **EPR-III**	H, B, C, N, O, F	*已内含*	
UGBS	H-Lr	**UGBS**(**1,2,3**)**P**	**+,++,2+,2++**
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar		
CBSB7	H-Kr	*已内含*	**+,++**

STO-3G 和 **3-21G** 接受一个 ***** 字尾，但实际上并未加入任何极化函数。

其他和基底函数有关的关键词

以下关键词可和基底函数关键词一起使用：

5D 和 **6D**：分别表示使用 5 或 6 个 d 函数 （纯的和 Cartesian d 函数）。

7F 和 **10F**：分别表示使用 7 或 10 个 f 函数 （纯的和 Cartesian f 函数）。这关键词也适用于更高阶的函数（g 和以后）。

ExtraBasis 和 **Gen** 关键词可加入其他基底函数。关键词 **ChkBasis** 指示从检查文件读入基底函数（利用指令 **%Chk** 设定）。细节请参考各关键词的个别说明。

使用纯的和 Cartesian 基底函数的注意事项

Gaussian 程序用户必须注意以下有关使用纯的和 Cartesian 基底函数的问题：

所有内建的基底函数都是使用纯的 f 函数。大部分的基底函数使用纯的 d 函数，例外的有 3-21G，6-21G，4-31G，6-31G，6-31G†，6-31G‡，CEP-31G，D95 和 D95V。前置的关键词可用来更改默认的纯或 Cartesian 函数。当有需要时，通常这些基底函数会自动转换成另一种类型，例如从检查文件读入波函数，进行另一种计算时会使用该计算所指定使用的基底函数类型 [Schlegel95a]。
在一个计算工作内，所有的 d 函数必须是 5D 或 6D，所有 f 和更高阶函数必须是纯的或是 Cartesian。
使用 **ExtraBasis**，**Gen** 和 **GenECP** 关键词时，计算路径中明确指定使用的基底函数都会决定采用默认的基底函数类型（关键词 **Gen**， 使用的是 **5D** 和 **7F**)。若要使用一组基底函数，从 3-21G 和 6-31G 基底函数组中各取出一些函数来建构这新的基底函数，都会使用纯的函数，除非在计算路径段落里的关键词 **Gen** 和标明 6D。类似的情况，对于过渡金属要对 6-311G(d) 增加基底函数，在计算路径段落指定 6-31G(d)基底函数的计算工作加入关键词 **ExtraBasis**，将会使用 Cartesian d 函数。L 同样的，利用 **ExtraBasis** 关键词对 Xe 原子，从 3-21G 基底函数组增加基底函数到 6-311 基底函数组， Xe 的基底函数组将是纯的函数。

电子密度适配基底函数组

Gaussian 09 提供电子密度适配近似基底函数，进行纯 DFT 计算 [Dunlap83, Dunlap00]。这方法在计算库仑静电作用时将电子密度用一组原子中心（atom-centered）函数展开，而非计算所有双原子积分。当分子系统不够大到享有线性增幅计算方法 （linear acaling algorithm）的计算效能，又要避免对预测分子结构，相对能量和分子性质显著降低精确程度的情况下，使用纯 DFT 计算方法，计算效能会有显著的提升。Gaussian 09可从原子轨道基底函数自动产生一组适当适配的基底函数，用户也可从内建的适配基底函数组中挑选。
适配基底函数组可在模型化学的第三个字段中指定，例如：

BLYP/TZVP/TZVPFit
注意指定电子密度适配基底函数组的时候，必须用斜线符号当做计算方法，基底函数，和适配组的分隔符。
以下是 Gaussian 09 程序提供的适配组关键词:

- **DGA1**和 **DGA2** [Godbout92, Sosa92]. **DGA1** 适用于 H 到 Xe，**DGA2** 适用于 H，He 和 B 到 Ne。
- **SVPFit**[Eichkorn95, Eichkorn97]和 **Def2SV** [Weigend05]，对应 **SVP** 基底函数组。
- **TZVPFit**[Eichkorn95, Eichkorn97]和 **DefTZV** [Weigend05]，对应 **TZVP** 基底函数组。
- **QZVP**[Weigend03, Weigend05]，对应 **QZVP** 函数组。
- **W06**Ahlrichs 和同僚的适配组 [Weigend05, Weigend06]。
- **Fit**: 选择对应所指定基底函数组 S 的适配组。若这是配组不存在，则会有错误讯息出现。
- **NoFit**: 对这计算关闭适配组的功能。这关键词用来更改 **DensityFit** 关键词和 Default.Route 档案的设定。

- **Auto** 自动产生适配组（见以下说明）。

电子密度适配基底函数组可从基底函数的原子轨道（ AO） 原始函数自动产生。使用关键词 **Auto** 适配组关键词可以完成这要的工作。程序会在基底函数中切除适当的角动量，默认的位置是 Max(*MaxTyp*+1,2**MaxVal*)，这里 *MaxTyp* 是原子轨道基底函数最高阶角动量，*MaxVal* 是最高阶价电子角动量。关键词 **Auto=All**, 表示使用所有产生的函数做适配，关键词 **Auto=***N*, 只使用到某个程度的函数，这里 *N* 是要留在适配函数内最高阶的角动量。关键词 **PAuto** 在一个中心产生原子轨道函数的所有乘机，而非原子轨道原始基底函数的平方，但通常会产生许多用不上的函数。

若非明确指定，适配组是不会使用的。电子密度适配基底组可用 **ExtraDensityBasis** 关键词扩充，defined in full with 可用 **Gen** 关键词的选项完全定义，也可选择从检查档中读取（使用关键词 **ChkBasis**）。 在计算中可用 **DensityFit** 关键词的选项控制适配组的使用方式。

分子系统设定

这输入段落设定分子中所有原子核的位置和 α- 及 β-自旋的电子数。有几种方式可以设定原子核的组态：一个 Z-矩阵，一个直角坐标，或两者混合的形式（注意直角坐标只是 Z-矩阵的一个特例）。

分子系统设定段落第一行设定分子净电荷（一个整数）和自旋多重态（通常是一个正整数）。因此一个中性分子的自旋单一态，这一行的内容是 **0 1**。阳离子自由基，这一行的内容是 **-1 2** 。在某些计算类型中，这一行可能包含多组电荷/自旋多重态 的数据。

若在计算路径段落中使用关键词 **Geom=CheckPoint** ，分子系统设定段落只需要电荷自旋多重态这一行数据。若在计算路径段落中使用关键词 **Geom=AllCheck** ，整个分子系统设定段落（以及标题段落）都可以省略。

分子系统设定段落剩下的部份对分子中每一个原子设定元素类型和原子位置。这一行数据最常见的形式是：

Element-label[*–Atom-type*[*–Charge*]][(*param*=*value*[, …])] *Atom-position-parameters*

每一行包含一个元素类型，和可能的分子力学原子类型和部份电荷选项。这原子的原子核参数在括号内的清单中设定。这一行剩下的部份是原子的位置，可用直角坐标，也可以用 Z 矩阵内坐标来定义。我们先考虑最初和最后的项目，然后在讨论剩下的项目。

这是分子系统设定段落内原子设定的基本形式（省略其他所有选项）：

Element-label [*freeze-code*] *x y z*

这些范例中使用空格作为各项的区隔符号，其它有效的区隔符号也可以使用（例如，逗点）。原子的位置用直角坐标设定。 *freeze-code* 是一选项参数，用来在 ONIOM 计算中标示几何优选计算中位置要固定的原子（见 **ONIOM** 的说明）。

元素卷标 Element-label 是一个字符串，由原子的化学符号或原子序构成。若使用元素符号，可以选择在元素符号后加上一个数字，产生这原子的识别标签。通常是在元素名称后加上一个识别整数： C1，C2，C3，等等；这技术在遵循传统的化学编号上很有用。元素卷标最多只能有四个字母。

第一种形式中，每一行剩下的部份是指定该原子核位置的直角坐标。第二种形式，*atom*1，*atom*2，*atom*3 是前面已设定的原子，用来定义这一行原子的位置（另一种方式，可用分子结构设定段落中，各原子出现所在的行数代入上述的原子变量，电荷和自旋多重态所在的行当作第零行）。

目前这个原子的位置，可用和原子 1 间的键长，连接这原子与原子 1 的键和连接原子1 与原子 2 键的键角，以及这原子原子1，原子 2 构成的平面，与原子 1，原子 2 ，原子 3 构成的平面，两平面间的双面角（扭角）所定义。这是 Z 矩阵的定义。

以下是一个乙烷分子简单的分子系统设定段落，使用元素卷标（元素类型+原子编号）指定碳原子，使用元素类型指定氢原子：

0,1
C1 0.00 0.00 0.00
C2 0.00 0.00 1.52
H 1.02 0.00 -0.39
H -0.51 -0.88 -0.39
H -0.51 0.88 -0.39
H -1.02 0.00 1.92
H 0.51 -0.88 1.92
H 0.51 0.88 1.92

Z-matrix molecule specifications are also accepted. See Appendix C for details.

设定同位素和其他原子核参数

在原子类型字段中，用括号内的关键词和数值，可指定同位素和其他原子核参数，例如：

C(Iso=13,Spin=3) 0.0 0.0 0.0

这一行指定一个 ^{13}C 原子，原子核自旋为 3/2 (3 * 1/2)，位于原点。以下是可以被包含在括号里的项目：

Iso=*n*: 选择同位素，若用整数当作原子质量，程序会自动使用最接近的真正同位素质量（例如， 18 指定 ^{18}O，而 Gaussian 程序使用的数值是 17.99916）。

Spin=*n*: 原子核自旋，单位是 1/2。

ZEff=*n*: 有效电荷。照参数用在自旋轨域耦合（见 **CASSCF=SpinOrbit**），和 ESR *g* 张量与电子自旋--分子旋转超细微张量（**NMR Output=Pickett**）的计算。

QMom=*n*: 核四极举。

GFac=*n*: 核磁矩，单位是 nuclear magnetons。

分子片段设定

分子系统内的分子片段可用参数 **Fragment** 定义，出现在原子符号后的括号内，括号内也可设定同位素和原子核参数值。**Fragment** 设定的数值是一个整数。具有相同片段编号的原子同属一个分子片段。分子片段用于分子片段猜测计算，补偿（ counterpoise）计算，等等。

例如，以下的 biphenyl 结构分成两个苯环分子片段：

0,1 0,1 0,1 *总电荷和总自旋多重态，后便是每个分子片段的总电荷和总自旋多重态*
C(Fragment=1) -3.05015529 -0.24077322 0.00000698
C(Fragment=1) -1.64875545 -0.24070572 0.00067327
C(Fragment=1) -0.94811361 0.97297577 0.00020266
C(Fragment=1) -1.64887160 2.18658975 -0.00093259
C(Fragment=1) -3.05027145 2.18652225 -0.00159819
C(Fragment=1) -3.75091329 0.97284076 -0.00112735
H(Fragment=1) -3.58511088 -1.16744597 0.00036555
H(Fragment=1) -1.11371117 -1.16732692 0.00154256
H(Fragment=1) -1.11391601 3.11326250 -0.00129286
H(Fragment=1) -3.58531573 3.11314346 -0.00246648

H(Fragment=1) -4.82091317 0.97278922 -0.00163655
C(Fragment=2) 0.59188622 0.97304995 0.00093742
C(Fragment=2) 1.29252806 2.18673144 0.00046795
C(Fragment=2) 1.29264421 -0.24056403 0.00207466
C(Fragment=2) 2.69392790 2.18679894 0.00113535
C(Fragment=2) 2.69404405 -0.24049653 0.00274263
C(Fragment=2) 3.39468590 0.97318496 0.00227326
H(Fragment=2) 0.75768862 -1.16723678 0.00243403
H(Fragment=2) 0.75748378 3.11335264 -0.00040118
H(Fragment=2) 3.22888349 3.11347169 0.00077519
H(Fragment=2) 3.22908834 -1.16711773 0.00360969
H(Fragment=2) 4.46468577 0.97323650 0.00278063

这个范例说明分子片段的电荷和自旋多重态设定方式。计算输入档中对应这设定行的格式如下：
总电荷，总自旋多重态，片段 1 的电荷, 片段 1 的自旋多重态， 片段 2 的电荷, 片段 2 的自旋多重态

Guess=Fragment 计算中负值的自旋多重态有特殊的含意，指示对应的分子片段未成对轨域的自旋状态为 β 自旋轨域。其他计算工作类型中设定负直得自旋多重态都会产生错误。
Guess=Fragment 和 **Counterpoise** 计算中，分子片段编号要从 1 开始，依序指定。其他计算工作类型则无此严格要求，但违反这个规则可能会在输出文件中造成一些冗长得空白数据段落 (例如，所有片段分布分析的数据都是零)。
GaussView 图形程序提供定义分子片段的图形工具。

分子力学原子类型

分子力学计算所用的分子系统设定也可包含原子类型和部份电荷等信息。这是一个范例：
C-CT *指定一个 SP3 脂肪族 （aliphatic） 碳原子*
C-CT-0.32 *指定一个 SP3 脂肪族（aliphatic） 碳原子，部份电荷为 0.32.*
O-O--0.5 *指定一个羰基氧原子，部份电荷为 -0.5.*

原子类型和选项部份电荷可对每一个原子做设定。也可定义原子核参数，例如：
C-CT(Iso=13)
C-CT--0.1(Spin=3)

PDB 档案参数

原子核参数和分子团的定义之后可附加几项定义，这些项目是要和 PDB 格式档案搭配，以保留档案中包的分子团和其他结构信息，这些信息用户不会做定义。若 Gaussian 09 计算输入档案来自 GaussView 程序，而分子结构数据源自一个 PDB 格式档案，这计算输入档中可能会有这些标示。
RESNum 指定这原子所属的分子团（胺基酸）编号。这数值的格式是 *n*[*X*[*Y*]]， *n* 是一个整数 (不一定是正数)，*X* 是选项单字母插入码，*Y* 是选项分子炼字母。若指定分子炼，但是没有插入码，则 *X* 可用底现代替：**ResNum=-17_C** 代表在分子炼 C 上的编号 -17 的胺基酸分子团。
RESName 指定三个字母的胺基酸名称。
PDBName 若不只是元素名称，指定这名称给这原子。

设定虚拟原子（ Ghost Atoms）

分子力学原子类型标示为 **Bq** (即, **O-Bq**) 的原子是对应原子的虚拟原子 ghost [Macbeth]，虚拟原子举有和对应原子相同的正常基底函数和数值积分格点，但不具核电荷或电子。进行补偿（counterpoise）计算时需要虚拟原子的设定。这样的计算和旧版 Gaussian 程序使用关键词 **Massage** 所做的计算有一些不同，差异在于包含 DFT XC 积分计算中虚拟原子使用的格点。新版的计算方法提供较一致性的重迭校正，比较容易使用。注意补偿计算也可用关键词 **Counterpoise** 启动。

设定具周期边界条件的分子系统

周期性系统用一个单位晶格内的分子系统设定做设定，只需要在正常的分子设定段落后紧跟上一个，两个或三个平移向量（之间不要有空行），指定结构重复的方向。例如以下段落设定 neoprene 分子一维周期边界条件系统的单结构能量计算：

```
# PBEPBE/6-31g(d,p)/Auto SCF=Tight

neoprene, -CH2-CH=C(Cl)-CH2- optimized geometry

0 1
C,-1.9267226529, 0.4060180273, 0.0316702826
H,-2.3523143977, 0.9206168644, 0.9131400756
H,-1.8372739404, 1.1548899113,-0.770750797
C,-0.5737182157,-0.1434584477, 0.3762843235
H,-0.5015912465,-0.7653394047, 1.2791284293
C, 0.5790889876, 0.0220081655,-0.3005160849
C, 1.9237098673,-0.5258773194, 0.0966261209
H, 1.772234452, -1.2511397907, 0.915962512
H, 2.3627869487,-1.0792380182,-0.752511583
Cl,0.6209825739, 0.9860944599,-1.7876398696
TV,4.8477468928, 0.1714181332, 0.5112729831
```

最后一行设定平移向量。注意 **TV** 当作一个原子符号处理。

以下这分子系统设定可用来做一片石墨的二维周期边界条件计算：

```
0 1
C     0.000000 0.000000 0.000000
C     0.000000 1.429118 0.000000
TV    2.475315 0.000000 0.000000
TV -1.219952 2.133447 0.000000
```

以下这分子系统设定可用来做砷化镓三维周期边界条件（晶体）计算：

```
0 1
 Ga 0.000000 0.000000 0.000000
 Ga 0.000000 2.825000 2.825000
 Ga 2.825000 0.000000 2.825000
 Ga 2.825000 2.825000 0.000000
 As 1.412500 1.412500 1.412500
 As 1.412500 4.237500 4.237500
```

As 4.237500 1.412500 4.237500
As 4.237500 4.237500 1.412500
TV 5.650000 0.000000 0.000000
TV 0.000000 5.650000 0.000000
TV 0.000000 0.000000 5.650000

多步骤计算工作

多重 Gaussian 计算工作可结合在一个计算输入档内。各计算工作的计算输入数据之以这一行做区隔：
--Link1--
例如这个计算输入档内有两个计算步骤：
%Chk=freq
HF/6-31G(d) Freq

Frequencies at STP

分子结构设定段落

--Link1--
%Chk=freq
%NoSave
HF/6-31G(d) Geom=Check Guess=Read Freq=(ReadFC,ReadIsotopes)

Frequencies at 300 K

电荷和自旋多重态

300.0 2.0
同位素设定段落
这计算输入文件计算振动频率并在两组不同的温度和压力下做热化学分析：首先是 298.15 K 和 1 大气压，然后是 300 K 和 2 大气压。**--Link1--** 行之前必须要有一行空行。第二个计算工作从检查档读入分子结构（Geom=Check），因此在分子结构设定段落中只需设定电荷和自旋多重态。

Gaussian 09 关键词

关键词依照字母顺序排列，但有以下例外：

- 基底函数组关键词不在这里；可用的基底函数组和对应的关键自相系说明请参考 基底函数组章节 。注意，**ChkBasis**， **ExtraBasis**， **Gen**，和 **Pseudo** 关键自有自己的说明章节。
- 所有 DFT-有关的关键词集中在 **DFT Methods** 章节内讨论。
- Link 0 指令章节放在所又字母排列关键词之后（即在 **ZIndo** 关键词章节之后），倒数第二个章节。

- 和指定更动计算路径有关的关键词—**ExtraLinks**，**ExtraOverlays**，**NonStd**，**Skip**，和 **Use**—在章节 **Specifying Nonstandard Routes** 中讨论。有关的信息也出现在 **testrt** 工具程序的讨论中。

每一关键词的讨论中，选项依照重要性和使用的频繁程度排序，而非严格遵照字母排序。庞大的选项列表还将功能类似的选项集中成小的章节。

Gaussian 09 关键词

关键词列表

ADMP
AM1
Amber
B3LYP
BD
BOMD
CacheSize
CASSCF
CBSExtrapolate
CCD, CCSD
Charge
ChkBasis
CID, CISD
CIS, CIS(D)
CNDO
Complex
Constants
Counterpoise
CPHF
Density
DensityFit
DFTB
Dreiding
EOMCCSD
EPT
ExtendedHuckel
External

关键词主题和分类

CBS 方法
密度泛函数方 (DFT)
G1-G4 方法
内层冻结选项
分子力学方法
MP 和双重混合 DFT 方法
半经验方法
W1 方法

Link 0 指令总结
Gaussian 09 工具程序
FormChk 工具程序
程序发展关键词
废弃的关

关键词列表

ADMP

描述

这关键词要求使用原子中心密度矩阵传播分子运动学模型 [Iyengar01, Schlegel01, Schlegel02]进行古典轨迹计算 [Bunker71, Raff85, Hase91, Thompson98] 。这方法的功能相当于 Born-Oppenheimer 分子运动学方法（见 **BOMD** 关键词），但使用更低的计算成本。
ADMP 属于分子运动学中延伸 Lagrangian 方法，使用 Gaussian 基底函数和传播密度矩阵。这类方法中最有名的是 Car-Parrinello (CP) 分子运动学 [Car85]，这方法选用 Kohn-Sham 分子轨域，ψ_i， 作为运动变量，代表分子系统内的电子自由度。CP 计算通常使用平面波基底函数进行（虽然有时会用 Gaussian 轨域当作辅助函数 [Martyna91, Lippert97, Lippert99]）。和平面波 CP 计算不同，在运动模拟计算中，不需要在氢原子上使用赝势（pseudopotentials），或用氘原子取代氢原子。电子自由度的假质量（fictitious masses）是自动设定 [Schlegel02] ，并且数值够小，使运动模拟计算中能够维持能量守恒，不需要一个外加热场环境。
ADMP 可和半经验方法，HF，纯的和混合的 DFT 方法合用（见稍候的可用方法一节）。可用在分子，分子团簇和周期性分子系统。周期性分子系统的计算只用到 Γ 点（即，没有 K-积分）。

选项输入

大部分的计算工作不需要提供选项，**ADMP** 计算可接受以下选项输入数据：

原子 1 的初速：x y z

原子 2 的初速： x y z

选项直角坐标初速（ReadVelocity 和 ReadMWVelocity 选项）

…

原子 N 的初速: x y z

…

[*原子 1,原子 2, E_0, Len, D_e, B_e…*]

…

重复 NTraj 次

选项 Morse 位能参数。每一个双原子产物一组

以一行空行结束这个输入数据段落

若有 **ReadVelocity** 或 **ReadMWVelocity** 选项，程序会读取每一个原子的直角坐标初速，分别采用原子单位（Bohr/sec）或质量加权直角坐标速度（ $amu^{1/2}$*Bohr/sec）。每一组要计算的轨迹都要有一组完整的初速数据。

每一个双原子产物的 Morse 位能参数必须设定。Morse 位能参数用来决定双原子分子片段的振动激发态，利用 EBK 量化规则。设定的数据报括两个原子的原子符号，两个原子间的键长（ *Len*，单位是埃），在这距离的能量（E_0 单位是 Hartrees），和 Morse 函数曲率参数 D_e （单位是 Hartrees）和 B_e （单位是 埃$^{-1}$）。这输入数据段落以一空行结束。

选项

MaxPoints=*n*

设定每个轨迹要计算的步骤数最大值（默认值是 50）。若轨迹计算重新启动，步骤数目的最大值与设为原始计算中设定的数值。

Lowdin

指定使用 Löwdin 基底函数作为正交归一（orthonormal）基底函数组。另一选择是 **Cholesky**，指定采用 Cholesky 基底函数组，这是默认选项。

NKE=*N*

设定原子核最初动能为 *N* microHartrees。**NuclearKineticEnergy** 是这选项的同义字。默认值是 100000 （相当于 0.1 Hartree）。

DKE=*N*

设定电子密度最初动能为 *N* microHartrees。**DensityKineticEnergy** 是这选项的同义字。

ElectronMass=*N*

设定电子假质量为 |*N*/10000| amu （默认值是 *N*=1000，使假质量相当于 0.1 amu）。**EMass** 是这选项的同义字。若 *N*<0，所有基底函数使用相同的权重。默认的选项，核心函数的权重高于价电函数的权重。

FullSCF

在每一点上使用已收敛的 SCF 结果进行运动学模拟。

ReadVelocity

从输入数据中读取最初的直角坐标速度。注意，速度必须和分子有相同的对称方位。这选项抑制五阶非简协性校正。

ReadMWVelocity

从输入数据中读取最初的质量加权的直角坐标速度。注意，速度必须和分子有相同的对称方位。这选项抑制五阶非简协性校正。

StepSize=*n*

设定运动模拟计算中的步骤的时间尺度为 *n**0.0001 飞秒（femtoseconds）。默认值是 1000（ 0.1飞秒）。

BandGap
设定将 Fock 矩阵对角化，在每一步骤计算能带间隙。默认选项是 **NoBandGap**。
Restart
从检查档重新启动 **ADMP** 计算。注意，原始计算工作的选项设定不能更改。
ReadIsotopes
这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：
#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1
C(**Iso=13**)
…

ReadIsotopes 输入数据格式：
temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*
原子 1 的同位素质量
原子 2 的同位素质量
…
原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

可用方法

半经验方法，HF 和 DFT 方法。

相关关键词

BOMD

使用范例

以下这 **ADMP** 计算输入文件范例计算 H_2CO 分解成 $H_2 + CO$ 的轨迹，从过渡状态开始：
B3LYP/6-31G(d) ADMP Geom=Crowd

Dissociation of H2CO --> H2 + CO

0 1
C
O 1 r1
H 1 r2 2 a
H 1 r3 3 b 2 180.

r1 1.15275608
r2 1.74415774
r3 1.09413376
a 114.81897892
b 49.08562961

空一行

ADMP 计算的开始，计算工作中使用的参数会打印到输出档内：

```
 TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ
 ----------------------------------------------------------------------
 INPUT DATA FOR L121
 ----------------------------------------------------------------------

 General parameters:
 Maximum Steps = 50
 Random Number Generator Seed = 398465
 Time Step = 0.10000 femtosec
 Ficticious electronic mass = 0.10000 amu
 MW individual basis funct. = True
 Initial nuclear kin. energy = 0.10000 hartree
 Initial electr. kin. energy = 0.00000 hartree
 Initial electr. KE scheme = 0
 Multitime step - NDtrC = 1
 Multitime step - NDtrP = 1
 No Thermostats chosen to control nuclear temperature

 Integration parameters:

 Follow Rxn Path (DVV) = False
 Constraint Scheme = 10
 Projection of angular mom. = True
 Rotate density with nuclei = True
 ----------------------------------------------------------------------
 TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ
```

每一个轨迹步骤的开始会打印分子坐标和初速（这里切掉一些小数字数以节省空间）：

Cartesian coordinates:
I= 1 X= -1.1971360D-01 Y= 0.0000000D+00 Z= -1.0478570D+00
I= 2 X= -1.1971360D-01 Y= 0.0000000D+00 Z= 1.1305362D+00
I= 3 X= 2.8718451D+00 Y= 0.0000000D+00 Z= -2.4313539D+00
I= 4 X= 4.5350603D-01 Y= 0.0000000D+00 Z= -3.0344227D+00
MW Cartesian velocity:
I= 1 X= -4.0368385D+12 Y= 1.4729976D+13 Z= 1.4109897D+14
I= 2 X= 4.4547606D+13 Y= -6.3068948D+12 Z= -2.2951936D+14
I= 3 X= -3.0488505D+13 Y= 6.0922004D+12 Z= 1.8527270D+14
I= 4 X= -1.3305097D+14 Y= -3.1794401D+13 Z= 2.4220839D+14
Cartesian coordinates after ADCart:
I= 1 X= -1.1983609D-01 Y= 4.2521779D-04 Z= -1.0437931D+00
I= 2 X= -1.1859803D-01 Y= -1.5769743D-04 Z= 1.1248052D+00
I= 3 X= 2.8688210D+00 Y= 6.0685035D-04 Z= -2.4129040D+00
I= 4 X= 4.4028377D-01 Y= -3.1670730D-03 Z= -3.0103048D+00
TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ

轨迹计算完成后，轨迹的每一步骤会打印总结信息：
Trajectory summary for trajectory 1
Energy/Fock evaluations 51
Gradient evaluations 51

Trajectory summary
Time (fs) Kinetic (au) Potent (au) Delta E (au) Delta A (h-bar)
0.000000 0.1000000 -114.3576722 0.0000000 0.0000000000000000
0.100000 0.0988486 -114.3564837 0.0000371 -0.0000000000000081
0.200000 0.0967812 -114.3543446 0.0001088 -0.0000000000000104
0.300000 0.0948898 -114.3524307 0.0001313 -0.0000000000000115
…

可用 GaussView 或其他图形软件用动画展示所计算的轨迹路径。

AM1

见 半经验方法 *章节的讨论。*

Amber

见 分子运动学方法 *章节的讨论。*

B3LYP

见 **DFT** 方法 *章节的讨论。*

BD

描述

这方法关键词指示进行 Brueckner Double 计算 [Dykstra77, Handy89, Kobayashi91]。也有 BD 梯度计算可用 [Kobayashi91]。

选项

T
指示进行加上三重态贡献的 Brueckner Doubles 计算 [Handy89]。 **BD-T** 是 **BD(T)**的同义字。
TQ
指示进行加上三重态和四重态贡献的 Brueckner Doubles 计算 [Raghavachari90] 。
FC
所有冻结内层电子的选项可和这关键词共享，完整的选项信息请参考 **FC** 关键词的说明。
MaxCyc=*n*
指定最大的迭代计算次数。
Conver=*N*
设定能量收敛条件是 10^{-N} 且波函数的收敛条件是 $10^{-(N-2)}$ 。单结构计算的默认值 N=4 ，梯度计算的默认值 N=6。
SaveAmplitudes
将收敛的振幅资料保存在检查文件内，后续计算可以用到（例如使用较大的基底函数组再做一次计算）。使用这选项会产生很庞大的检查档，但后续的计算工作的速度可提升很多。
ReadAmplitudes
从检查文件读取收敛的振幅数据（若有的话）。注意，这新计算可用不同于原计算的基底函数组和计算方法。
Read
从检查档读取最出的轨域，而不是做一次 HF 计算。注意，这新计算可用不同于原计算的基底函数组。

可用方法

BD 有解析能量和梯度，**BD(T)**有数值梯度，所有方法都有数值频率。选项 **FC**，**T** 和 **TQ** 不能用在解析梯度。无限定自旋状态的未填满壳层系统可计算 BD 能量和梯度。

使用范例

BD 能量在输出档中标示为 `E(CORR)`，在最后的相干作用代数据之后：
DE(Corr)= -0.11126579 **E(CORR)= -39.034559769** Delta= 2.76D-08

能量单位是 Hartree。若要求计算三重态（或三重态与四重态），校正的能量在上面这一行之后会印出：
Time for triples= 0.14 seconds.
T4(BD)= -0.17652187D-02
BD(T)= -0.39037034261D+02 *三重态校正能量*

BOMD

描述

这关键词要求利用 Born-Oppenheimer 分子运动学模型做一古典轨迹计算 [Bunker71, Raff85, Hase91, Thompson98] （[Helgaker90, Uggerud92] 最初提出，广泛的评论文章见 [Bolton98] ）。Gaussian 09程序里这方法的程序实做将原始方法延伸，采用非常准确的计算方法（根据 Hessian），在局部二阶表面上的预测（predicator）步骤，接着一个校正（corrector）步骤 [Chen94, Millam99, Li00] 。校正步骤采用五阶多项式或分数函数，在每一步骤的开始和结束，适配到能量，梯度和 Hessian。用这方法产生的校正步骤的步幅大小，比旧版的程序实做增加到 10 倍以上或更多。

使用准古典固定正则振动模式取样选择初始条件，而最后产物的分析采用和古典轨迹程序 VENUS [Hase96]相同的方法进行。另外一种选择，可以从输入档的段落中读进最初的直角坐标和速度。

注意 **ADMP** 方法提供在 Hartree-Fock 和 DFT 层次以显著较低计算成本提供相同的计算功能。

所需输入数据

所有 **BOMD** 计算工作必须指定分解路径的数目；对许多计算工作来说，这数值是 0 (容许一行空白)，不需要其它的 **BOMD** 输入数据。在这种情况中，轨迹会用固定数目的步骤积分出来，预设的步骤数目是 100，也可用选项 **MaxPoints** 指定。

若 *NPath* 设为 -1，程序会自动侦测分解路径, 并采用梯度条件 (Hartree/Bohr)，不用一般的分裂路径和终止条件。

分解路径数目大于 0 时，完全的 **BOMD** 工作输入数据必须遵循以下结构：

NPath	*分解路径数目 (最大值=20)*
IFrag$_1$, …, *IFrag*$_{NAtoms}$	*分裂片段资料*
…	*重复 NPath 次*
[*R1, R2, R3, R4, G5, ITest, IAtom, JAtom, R6*	*选用的终止条件 (ReadStop 选项)*
…]	*重复 NPath 次*
[*Estart,DelE,SBeta,Ef,DPert,IFlag*]	*选用的模拟退火参数 (SimAnneal)*
[*Mode-num, VibEng(Mode-num), …*]	*选用的最初正则振动模式能量(NSample)*
[*Initial velocity for atom 1: x y z*	*选用的最初速度*
Initial velocity for atom 2: x y z	*(ReadVelocity 或 ReadMWVelocity)*
…	
Initial velocity for atom N: x y z	
…]	*整个段落重复 NTraj 次*
[*Atom1, Atom2, E_0, Len, D_e, B_e*	*选用的 Morse 参数，每一个双原子产物一行*
…]	
	以一行空白结束

NPath 之后的几行输入数据定义每个路径的分裂片段数据。每个位置的数值指定对应原子

所属的分子片段编号 (亦即，原子 i 属于片段编号 $IFrag_i$)。注意，每一个路径的片段数据必须从新的一行开始，但任一路径内的各分子片段数据可写在连续的几行之内。

若使用关键词 **ReadStop**， 接下来要读入中止条件。每一格路径最多可指定六种中止条件。当所有指定的条件都满足时，计算就会中止。但是将任何一个参数的值设为 0 的话，会关闭对应中止条件的测试。中止条件定义如下 （括号内是预设的参数值）：

- 若任何一对分子片段的质量中心间的最小距离 $> R1$ (18)
- 属于不同分子片段的任何两原子间的最小距离 $> R2$ (20)
- 任一原子和所属分子片段质量中心的最大距离 $< R3$ (0)
- 属同一分子片段任两原子间最大距离 $< R4$ (0)
- 两分子片段间的能量梯度 $< G5$ (10^{-6})
- 若 $ITest$=1, 原子 $IAtom$ 和原子 $JAtom$ 间的距离 $> R6$ (0)。否则，原子 $IAtom$ 和原子 $JAtom$ 间的距离 $< R6$ (0)

所有距离的单位都是 Bohr，梯度 $G5$ 单位是 Hartrees/Bohr。

若使用关键词 **SimAnneal** ，中止条件输入数据之后要提供仿真退火和片段分裂 simulated annealing/fragmentation 所需参数：

Parameters for simulated annealing/fragmentation follow the stopping criteria in the input stream when the **SimAnneal** option is specified:

- $Estart$ 是所要的最初动能 （Hartrees）。
- $DelE$ 是能量的 gain/loss （Hartrees）。
- $SBeta$ 是 Fermi-Dirac 温度倒数 （1/Hartrees）。
- Ef 是 Fermi 能量 （波数）：频率（以波数表示）低于 Ef 的所有振动模式都会被加强，高于 Ef 的会被减弱。 $SBeta$ 为负值的话，上述设定会相反。
- $DPert$ 是随机扰动的大小。
- $IFlag$ 决定模拟退火计算时，采用哪一种能量扰动的计算方法（亦即，经由正则振动模式加入或移除能量）。可用的数值有： **0** （根据频率将每一本征分量加上权重）， **1** （以随机方式加入 DelE)， **2** （ 0 和 1 两者的组合），**00** （在过渡状态附近，加上该振动模式上的所有能量），**10** （忽略任何邻近的过渡状态）。

接下来的输入数据指定每一个正则振动模式内有多少能量，若选用 **NSample** 选项。对每一个振动模式， $VibEng$ 是移动能量，单位是 kcal/mol 朝向过渡向量的方向。若 $VibEng < 0$, 则最初的速度方向相反。（可用 **Phase** 选项名确定义向前的方向）。

其次，若使用了 **ReadVelocity** 或 **ReadMWVelocity** 选项，需要读入每个原子的初速。每一个原子的初速，分别以直角坐标速度指定，原子单位（Bohr/sec），或质量加权的直角坐标速度 （单位 $amu^{1/2}$*Bohr/sec）。每一个轨迹计算必须提供一组完整的速度数值。

最后，对每一个双原子产物可指定一组 Morse 参数。 Morse 参数数值用来决定双原子片段振动激发态，利用 EBK 量化规则。这数据报含两个原子的原子符号，两者间的键长（Len, 单位埃）， 在该距离的能量 （E_0 单位 Hartrees），和 Morse 曲线参数 D_e （Hartrees） 和 B_e （埃$^{-1}$）。这输入段落以一行空白结束。

选项

MaxPoints=*n*

指定在每一个轨迹上计算步骤的最大数目（默认值为 100）。若是一个重新开始的轨迹计算，步骤数的默认值为原始计算设定的步骤数。

Phase=(*N1, N2*[,*N3*[,*N4*]])

定义过渡向量的相位，使过渡向量的方向相当于一指定内坐标数值增加的方向。若提供两个

原子编号，内做标示这两个原子间键结拉长的方向；若提供三个原子编号，这内坐标是键角的弯曲，若提供四个原子编号，内坐标对应双面角的弯曲。

ReadVelocity

在输入档案内读入最初的直角坐标速度。注意，速度必须和分子有相同的对称性方位。这选项抑制五阶非简谐校正。

ReadMWVelocity

在输入档案内读入最初的直角坐标质量加权速度。注意，速度必须和分子有相同的对称性方位。这选项抑制五阶非简谐校正。

SimAnneal

采用模拟退火（simulated annealing） (初速由随机数生成)方法。需要读入额外的参数。**ReadVelocity**，**ReadMWVelocity** 和 **SimAnneal** 三者只能用一个。

ReadStop

读入另一种中止条件。

RTemp=*N*

指定旋转温度。预设是从对称陀螺热分布中选出最初的旋转能量（温度默认值为 0 K）。

NSample=*N*

读入最初 *N* 个正则振动模式的最初动能（默认值为 0）。其它的正则振动模式的能量由热取样决定。

NTraj=*N*

计算 *N* 个轨迹。

Update=*n*

默认的选项是 BOMD 在每一点做二次微分。使用 **Update** 关键词会使程序在做一个新的解析 Hessian 计算之前，在 *n* 个梯度点上做 Hessian 更新。**GradOnly** 指示只做梯度计算，一直执行 Hessian 的更新（不做完的二次微分）。 **ReCalcFC** 是这选项的同义字。

RandomVelocity

随机产生初速，不使用任何二次微分信息。这是 **GradientOnly** 运动学的默认选项。

StepSize=*n*

设定运动步骤的步幅大小是 *n**0.0001，采用适当的单位。预设的大小是 0.25 $amu^{1/2}$*Bohr，**GradientOnly** 计算的预设步幅大小是 0.025 飞秒。

Sample=*type*

指定取样的类型，*type* 是这几个关键词之一： **Microcanonical**，**Fixed** 和 **Local**。 默认的选项是 **Fixed** 正则振动模式能量，除非指定 **RTemp** 关键词，这时会采用 **Local** 模式取样。

Restart

从稍早计算工作的检验档重新启动一个轨迹计算。原始计算工作的选项会继续有效，不能更改。

ReadIsotopes

这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，

但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：
#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1
C(**Iso=13**)
…

ReadIsotopes 输入数据格式：
temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*
原子 1 的同位素质量
原子 2 的同位素质量
…
原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

可用方法

所有半经验方法，HF ，CASSCF，CIS，MP2 和 DFT 方法。

相关的关键词

ADMP

使用范例

以下 **BOMD** 计算输入档案范例说明多种可用的选项。这工作计算 H_2CO 分解成 $H_2 + CO$ 的一个轨迹，从过渡状态开始。只计算一种分子片段分解路径， C 和 O 属于片段 1 ，两个氢原子属于片段 2

轨迹积分的计算根据以下的条件中止：若 H_2的质量中心和 CO 的质量中心距离超过 13 Bhor。H_2 和 CO 的最近距离超过 11 Bhor。同一分子片段内，所有原子和该分子片段质量中心距离小于 1.3 Bhor。同一分子片段内，任何原子和其他原子间的距离小于 2.5 Bhor。分开两分子片段间的位能梯度小于 0.0000005 Hartree/Bohr，原子 1 和原子 3 的距离大于 12.8 Bohr。
沿过渡向量方向开始的移动最初的动能为 5.145 Kcal/mol，朝产物方向（C-H 距离增加的方

向)。H_2 和 CO 的 Morse 位能参数设定决定双原子产物的振动激发状态，这些数值由稍早的计算决定。这计算在温度 300K 处进行。

```
# HF/3-21G BOMD(Phase=(1,3),RTemp=300,NSample=1,ReadStop) Geom=Crowd

HF/3-21G dissociation of H2CO --> H2 + CO

0 1
C
O 1 r1
H 1 r2 2 a
H 1 r3 3 b 2 180.

r1 1.15275608
r2 1.74415774
r3 1.09413376
a 114.81897892
b 49.08562961

1
1 1 2 2
13.0 11.0 1.3 2.5 0.0000005 1 1 3 12.8
1 5.145
C O -112.09329898 1.12895435 0.49458169 2.24078955
H H -1.12295984 0.73482237 0.19500473 1.94603924
```

最后一行空行

注意，为说明的目的，这里六种中止条件都用上了。大部分的情形用一或两个条件就够了。在 **BOMD** 计算的开始，先把所用的参数印出来：

```
TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ-TRJ
-----------------------------------------------------------------
INPUT DATA FOR L118
-----------------------------------------------------------------

General parameters:
Max. points for each Traj. = 100
Total Number of Trajectories = 1
Random Number Generator Seed = 398465
Trajectory Step Size = 0.250 sqrt(amu)*bohr

Sampling parameters:
Vib Energy Sampling Option = Thermal sampling
Vib Sampling Temperature = 300.0 K
Sampling direction = Forward
Rot Energy Sampling Option = Thermal distribution (symmetric top)
```

Rot Sampling Temperature = 300.0 K
Start point scaling criteria = 1.000D-05 Hartree
…

Reaction Path 1
****
Fragment 1 center 1 (C) 2 (O)
Fragment 2 center 3 (H) 4 (H)
Termination criteria:
The CM distances are larger than 13.000 bohr
The min atomic distances among fragments are larger than 11.0 bohr
The max atomic and CM distances in frags are shorter than 1.3 bohr
The max atomic distances in fragments are shorter than 2.500 bohr
The change of gradient along CM is less than 5.00D-07 Hartree/bohr
Distance between atom center 1 (C) and 3 (H) is GE 12.800 bohr

Morse parameters for diatomic fragments:
E0 Re De Be
C O -112.0932990 1.1289544 0.4945817 2.2407896
H H -1.1229598 0.7348224 0.1950047 1.9460392

每一轨迹步骤开始的地方印出正则振动模式的最初动能：

Thermal Sampling of Vibrational Modes
Mode Wavenumber Vib. quant.# Energy (kcal/mol)
---
1 -2212.761 5.14500
2 837.330 0 1.19702
3 1113.182 0 1.59137
4 1392.476 0 1.99064
5 2026.859 0 2.89754
6 3168.689 0 4.52987

轨迹计算完成后，印出总结数据：
Trajectory summary for trajectory 1
Energy/gradient evaluations 76
Hessian evaluations 76

Trajectory summary
Time (fs) Kinetic (au) Potent (au) Delta E (au) Delta A (h-bar)
0.000000 0.0214192 -113.0388912 0.0000000 0.0000000000000000
1.169296 0.0293490 -113.0468302 -0.0000091 0.0000000000053006

2.161873 0.0407383 -113.0582248 -0.0000144 0.0000000000045404
…

轨迹的每一步骤会印出以上数据。此外，输出数据报括每一个分子片段的原子几何参数，分子片段间的距离，每个分子片段和彼此之间的质量加权相对速度，每一步骤都会输出这些数据。你也可以用 *GaussView* 或其它图形显示软件以动画方式显示在三维空间内的轨迹路径。

CacheSize

描述

这关键词设定在各种使用 cache-blocking 计算方法的计算工作所用到的快取（cache）空间大小。
通常这关键词是在档案 Default.Route 内做设定。可用工具程序 **testrt** 决定对应所用计算机硬件的默认数值。当建立 Gaussian 09 二元执行档的时候，会根据所用计算机的处理器类型设定正确的快取数值，但对于较晚上市的处理器，若使用不同容量的快取或计算核心之间快取分享架构，这个数值需要做调整。若从源代码建立 Gaussian 09 二元执行档，这数值对应到程序编译所在的计算机硬件。

使用范例

以下指令 **testrt** 输出所用计算机的相关数值，AMD-64 CPU：
$ **testrt hf**
Revision: AM64L-GDVRevH.X1 14-Feb-2009 NErtGn=1000 NextEG=818 MaxAtm=250000 CachSize=131072
其他 testrt 输出数据

数值 131,072 对应 128K 工作精确字，或 1 MB，对这有一个处理器，2MB 快取的计算机，这是合理的数值。
目前这个世代的四核心 EM64T 计算机，两个计算核心分享 4MB 快取，程序编译实用默认值 **CacheSize=262144** (2 MB)，若每次只用一个计算核心执行一个计算工作，这是合理的选择。若要用到四个计算核心，则需要设定 **CacheSize=131072**，相当于每一对核心上用 4MB 的四分之一存放 Gaussian 程序数据。
四核心 Opteron 计算机，每个核心有自己的快取，**CacheSize** 数值应设定为系统快取大小的一半（每种处理器的快取空间大小不同）。

IA64 计算机系统上，快取空间的默认值在程序执行的时候才做决定，因此一定都是正确的。在 Linux 计算机系统上，从档案 /proc/cpuinfo 取得处理器的快取大小信息.

CASSCF

描述

这方法关键词指示进行完全可变动轨域组多重组态（Complete Active Space

Multiconfiguration ） SCF(MC-SCF) 计 算 [Hegarty79, Eade81, Schlegel82a, Bernardi84, Frisch92, Yamamoto96]。MC-SCF 计算结合 SCF 计算和涉及一组部份(subset)分子轨域的可变动轨域完全组态作用计算；这组部份的分子轨域称为可变动轨域组 (active space)。一 CASSCF 计算的电子数 (*N*)和可变动轨域组的分子轨域数 (*M*)必需在关键词后指定：**CASSCF**(*N*,*M*)。其他选项可以任意次序参杂在 N 和 M 之间或前后。

预设的处理方式中，定义可变动轨域组时假设电子来自最初猜测分子轨域行列式中能量最高的填入轨域，而可变动轨域组中其余的轨域来自最初猜测的能量最低的未填电子轨域。因此一壳层填满分子系统的 4-电子，6-轨域 CAS 的计算，以关键词 **CASSCF(4,6)**指定，其可变动轨域组为：

由最初猜测分子轨域中找出足够的填满轨域以提供这 4个电子，即两个能量最高的分子轨域。

由未填电子分子轨域中找出足够的轨域，使可变动轨域组具有总共 6 个分子轨域，两个轨域来自填满的分子轨域。另外 4 个是能量最低的未填电子轨域。

同理， 一个自旋三重态分子的 4-电子，6-轨域的 CAS 计算将使用最初猜测的分子轨域行列式中三个能量最高的填入电子的分子轨域（在猜测的行列式中，一轨域填入两电子，另两轨域各填入一电子）和三个能量最低未填电子轨域。*Gaussian 09*的计算方法已有所改善，容许使用到 14 个分子轨域的可变动轨域组 [Siegbahn84, Robb90, Klene00]。

通常需使用 **Guess=Alter** 或 **Guess=Permute** 以确定采用的分子轨域包含感兴趣的电子，并且这些电子彼此间有正确的相干作用。可先以 **Guess=Only** 计算快速决定分子轨域的对称性（见以下范例）。另一种处理方式是可先做一完整的 Hartree- Fock 单结构计算，接着的计算工作使用关键词 **Guess=(Read,Permute)**，自检查档中读回并修改计算所得的最初猜测分子轨域。在这前期计算工作的执行路径中应包括 **Pop=Regular** 关键词，以便在输出档案中印出分子轨域系数数据（若需要检查比这几个能量最低的未填电子轨域更多的轨域时，可使用关键词 **Pop=Full**），另一种可用方法是用 **Pop=NBOSave** 储存自然键结轨域 NBOs，这些轨域通常可做为很好的 CAS 开始轨域。亦可用绘图程序（例如 GaussView） 画出这些分子轨域。

CAS 是 **CASSCF** 的同义字。

在计算路径段落中设定 **#P** ，可在 CASSCF 计算输出数据中印出最后的本征值和本征向量，以及能量和单电子密度矩阵。

在 *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods 第二版* [Foresman96b]书中的第九章（习题 5 和 6 ）和附录 A 有 CASSCF 方法的简短说明。选择可变动轨域组的详细讨论可参考文献资料 [Bernardi84]。见 Efficiency Considerations 章节有关 CASSCF 计算效率的讨论。

注意：CASSCF 是功能强大的高级理论方法，但必须考虑许多细节。我们强力建议您在尝试进行 CASSCF 计算之前先研究相关的参考文献（特别是 **CASSCF MP2**）。应用范例在 [Bernardi88, Bernardi88a, Bernardi90, Tonachini90, Bernardi92, Palmer94, Vreven97] 等参考文献中有讨论。

关键词的变化

若在计算执行路径中同时指定 **MP2**和 **CASSCF** 关键词，可在 CASSCF 计算工作中一并计算 MP2 层次的电子相干作用的校正能量 [McDouall88]。

使用选项 **NRoot** 以计算分子系统的激发态。注意 **NRoot=1** 表示基态，而非第一个激发态（和 **CIS** 或 **TD** 的规定不同）。

使用选项 **StateAverage** 和 **NRoot** 指定要做平均的状态进行状态平均的 CASSCF 计算。

在一 CASSCF 计算工作的计算路径内包括选项 **Opt=Conical** 可计算分子状态的组态圆椎

相交或避开跨越位置（见使用范例）[Ragazos92, Bearpark94, Bernardi96]。
在一 CASSCF 计算工作的计算路径内包括选项 **SpinOrbit** 可用来计算两自旋状态间的近似自旋-轨域藕合作用[Walker70, Abegg74, Abegg75, Cimiraglia80, Koseki92, Koseki95, Koseki98].。*Gaussian 09* 使用根据参考文献 [Abegg75] 的方法。这方法适用于从 H 到 Cl 的所有元素。
为了要计算自旋-轨域藕合作用，积分的计算使用包含相对论项的单电子近似，然后使用有效电荷。这有效电荷将每个原子的 Z 值的幅度调整到相当于实验上双电子效应。这数值可在分子系统设定段落中的原子核参数清单中对每一个原子做设定。（见前面的讨论）。
最后，注意这类计算的默认选项是做状态平均计算。
支持受限可变动空间（Restricted Active Space）变形方法 (RASSCF) [Olsen88] 计算。可用选项 **RAS** 指定。RASSCF 计算将分子轨域空间分成五的部分：能量最低，被填满的轨域（在所有组态中都是被填满的）， RAS1 空间是能量较高，被填满的分子轨域， RAS2 空间包含问题中最重要的分子轨域， RAS3 空间包含被部分填入的分子轨域，以及剩下未填入电子的分子轨域。因此，CASSCF 计算中的可变动空间在 RAS 计算中被分三部分，容许的电子组态的定义方式是：RAS1 空间内填入电子的最少数目，以及在 RAS3 空间填入电子的最大数目，以及在这三个 RAS 空间内的电子总数。这些数值设定的方式请见以下 **RAS** 选项的说明

选项

NRoot=*j*
指示使用 CI 的第 *j* 个根，因此当 *j* > 1 时可得一激发态。默认的选项为基态 (*j*= 1)。由 **NRoot** 指定的状态称为“感兴趣的状态”。
StateAverage
用来指定做状态平均 CASSCF 计算。**NRoot** 和以下的状态作平均。在输入档案内需以格式 *n*F10.8 提供各状态的权重（不需一行空白区隔）。**StateAverage** 不能和 **Opt=Conical** 或 **CASSCF=SpinOrbit**, 选项合用，两者默认的选项就是状态平均。
SpinOrbit
计算两个状态之间的近似自旋--轨域耦合作用，这两个状态用输入段落内两行数据设定。意含一个状态平均的 CASSCF 计算。
RAS=(*a*,*b*,*c*,*d*)
指示进行一个 RASSCF 计算，容许在 RAS1 空间的 b 个轨域上最多有 *a* 个未填入位置（从 RAS1 激发到 RAS2 或 RAS3），RAS3 空间的 d 个轨域有 *c* 个电子 (从 RAS1 或 RAS2 激发到 RAS3 的电子)。因此，RAS2 内最少有 2*b*-*a* 个电子。注意两个 **CASSCF** 关键词参数指定整个变动空间（RAS1 + RAS2 + RAS3）的大小 (见以下的范例)。

DavidsonDiag
指示对 CI 矩阵使用 Davidson 对角化方法，而非 Lanczos 迭代方法。当可变动轨域超过六的的时候，这是预设的方法。
LanczosDiag
指示对 CI 矩阵使用 Lanczos 迭代方法方法，而非 Davidson 对角化方法。当可变动轨域有六个或更少的的时候，这是预设的方法。
FullDiag
指示处理 CI 矩阵时使用完全 (Jacobi) 对角化方法，而非 Lanczos 迭代法或 Davidson 对角化方法。预设的处理方式是：若只有 6 个或少于 6 个可变动轨域时，使用完全对角化方

法，多于 6 个可变动轨域则用 Davidson 方法。**NoFullDiag** 选项抑制完全对角化方法的使用。

若要求做二阶收敛计算 (使用选项 **QC**)，或是对 CI 本征向量一无所知时，则需使用完全 Jacobi 对角化方法。若对 CI 本征向量一无所知且可变动轨域超过 6 个时，需使用 **FullDiag** 选项。

StateGuess=*k*

指定 Lanczos 方法的开始向量为组态 *k*。例如，这选项可用来选定所要激发状态具有正确对称性的组态（和基态的组态不同）。在这种情况中，通常需要先做一预备计算以决定轨域的对称性。

k 可设为 **Read**，表示由输入数据文件中读入完整的本征向量（输入格式为 *NZ*, (*Ind*(*I*), *C*(*Ind*(*I*)), *I*=1, *NZ*)。

若 CI 问题的大小超过 50 时，预设的对角化方法是最有效的。使用者可利用最初的猜测向量，在计算的开始时就确认出本征向量组中的一个或多个主要本征向量。预设的方法是：开始向量在 *j*+1个位置启动，*j* 为选项 **NRoot** 指定的数值（或其默认值）。这些位置对应于 CI Hamiltonain 中能量最低的 *j*+1个对角元素。通常这方法对最低的 *j* 个根有很好的收敛效果。

这些默认的处理方式可用 **StateGuess** 选项更改。**CASSCF(…,StateGuess=*k*)** 指定 C(*k*) 为 1.0。这向量的主要的要求是在指定的本征向量中不能缺少这向量。因此若 CI 本征向量由组态 *k* 占主要贡献，将 **StateGuess** 选项设为 *k* 将产生一很好的开始向量（例如，若 CI 向量由 SCF 波函数占最大部分，则应该设定 **StateGuess=1**）。若在所要的根中组态 *k* 的系数正好是 0（例如受到对称性的要求），计算将会错过这本征向量，并收敛到一能量较高的状态。

OrbRot

指示在 **Opt=Conical** 计算中，在 CP-MC-SCF 方程式内包括轨域旋转微分的贡献，**NoCPMCSCF** 排除这部分的贡献。**OrbRot** 是默认的选项，反义字是 **NoOrbRot**。

SlaterDet

指示在 CASSCF 计算中使用 Slater 行列式。这选项用来找出自旋单一态和自旋三重态之间的圆椎相交（conical intersection)或避开跨越（avoiding crossing）的位置。

HWDet

指示使用 Hartree=Waller 行列式，不用 Slater 行列式。用到 10 个或 10 个以上轨域的 CAS 计算时，这是默认的选项。这表示 **NoFullDiag**。

RFO

指示使用 RFO 二阶步骤。最多只能指定 **QC** 或 **RFO** 中的一个。

QC

指示在 CAS 计算中使用二阶收敛计算方法。若最初的猜测向量很恰当时，这选项效果会很好，反之则很差。默认的选项是 RFO。最多只能指定 **QC** 或 **RFO** 中的一个。

UNO

指示以由前一 UHF 计算产生的自然轨域作为 CAS 计算的最初猜测轨域[Hamilton88, Bofill89]。通常和 **Guess=Read** 合用。

使用 UNO 猜测轨域必需谨慎。通常某些具中度填占程度的自然轨域不是计算中感兴趣轨域的重要轨域。结果除非整个价键空间的相干作用都被考虑进来（这种计算是极端昂贵的），通常应先进行一具选项 **Pop=NaturalOrbital** 的 UHF 计算，检查计算的分子轨域。选出属

于可变动轨域组的分子轨域，然后进行一单结构 **CASSCF(…,UNO) Guess=(Read, Alter)** 计算。检查计算结果收敛的分子轨域以确定找到正确的可变动轨域组，然后才进行最后的 **CASSCF(…,UNO) Guess=Read** 几何优选计算。对自旋单一态分子系统的计算，整个程序有赖于用户如何将 UHF 波函数收敛到适当的自旋对称破坏 (non-RHF) 的结果。

NPairs=*n*

指示在 CAS-GVB[Clifford96] 计算中 CAS 可变动轨域组之外的 GVB 电子对数目。

可用方法和限制

能量，解析梯度，解析和数值频率。CASSCF 不能和盼经验方法合用。解析梯度和频率只能用到 f 函数以下（基底函数最多到 f 函数）。

CASSCF 方法不能用来计算解析极化张量，要用数值极化张量 **CASSCF Polar=Numer**。

重新启动一 CASSCF 计算时，在计算路径段落指定 **SCF=Restart**。重新启动一 CASSCF 几何优选计算时，需要在计算路径段落里加上关键词 **CASSCF Opt=Restart Extralinks=L405**。

相关的关键词

Opt=Conical, **MP2**, **Guess, Pop, SCF**

使用范例

这一节中将讨论几种 CASSCF 最重要的应用。

分子轨域的预先检查 (Guess=Only)。 以下的计算执行路径说明快速检查分子轨域的方法，决定其对称性和任何需要的更改以产生所要的最初状态。使用选项 **Pop=Reg** 以便在输出档案中的电子分布分析段落中取得分子轨域资料：

HF/3-21G Guess=Only Pop=Reg Test

这例题研究的分子是1,3-cyclobutadiene，单自旋状态，对称性为 D_{2h}。要进行的计算是 4 x 4 CAS 计算，可变动轨域组有 4 个分子轨域：两个占用轨域，两个未填电子轨域。这四个轨域都是 π 轨域。

HOMO 是第 14 个分子轨域；因此轨域 13 到轨域 16 将组成可变动轨域组。当检查这些分子轨域时，发现只有轨域 14 和轨域 15 的类型是正确的。这分子位在 YZ 平面上，因此 π 轨域在 X 方向上会有可观的非零系数。以下是轨域 10 和轨域 13 到 16 的有关系数：

Molecular Orbital Coefficients
10 13 14 15 16
O O O V V
3 1 C 2PX 0.29536 0.00000 0.34716 0.37752 0.00000
7 3PX 0.16911 0.00000 0.21750 0.24339 0.00000
12 2 C 2PX 0.29536 0.00000 0.34716 -0.37752 0.00000
16 3PX 0.16911 0.00000 0.21750 -0.24339 0.00000
21 3 C 2PX 0.29536 0.00000 -0.34716 -0.37752 0.00000
25 3PX 0.16911 0.00000 -0.21750 -0.24339 0.00000
30 4 C 2PX 0.29536 0.00000 -0.34716 0.37752 0.00000

34 3PX 0.16911 0.00000 -0.21750 0.24339 0.00000

轨域 10 是一个 π 轨域。在能量较高的未填电子轨域中，轨域 19 也是一个 π 轨域。我们已找到 4 个需要的分子轨域，现在可用 **Guess=Alter** 将这些轨域移到可变动轨域组。以下是 CASSCF 计算的输入档案：

CASSCF(4,4)/3-21G Guess=Alter Pop=Reg Test

1,3-Cyclobutadiene Singlet, D2H, Pi 4x4 CAS

0 1

分子系统设定段落

10,13 *交换轨域10 和 13。*

16,19 *交换轨域 16 和 19。*

CASSCF 能量和单电子密度矩阵。对环丁二烯(cyclobutadiene)进行这 CASSCF 计算时，得到预测的分子能量。CASSCF 计算能量的输出形式为：

TOTAL -152.836259 … *每次迭代的能量*

ITN= 9 MaxIt= 64 E= -152.8402786733 DE=-1.17D-05 Acc= 1.00D-05

ITN= 10 MaxIt= 64 E= -152.8402826495 DE=-3.98D-06 Acc= 1.00D-05

…

DO AN EXTRA-ITERATION FOR FINAL PRINTING

在这范例中，最后迭代计算的 **E** 值是预测的能量： –152.8402826495 Hartrees

检查单电子密度矩阵也是很重要的，接下来的输出数据就是单电子密度矩阵：

Final one electron symbolic density matrix:

1 2 3 4

1 0.191842D+01

2 -0.139172D-05 0.182680D+01

3 0.345450D-05 0.130613D-05 0.172679D+00

4 0.327584D-06 0.415187D-05 0.564187D-06 0.820965D-01

MCSCF converged.

对角元素显示在可变动轨域组内每一个相邻轨域的近似占用程度。若其中的任何一个值是零或十分接近零，表示这轨域在整个 CAS 计算过程中几乎都是空的。若其中的任何一个值是 2 或十分接近 2，表示这轨域在整个 CAS 计算过程中几乎都是被两个电子填满。这都表示没有电子激发进出问题中的分子轨域，这 CASSCF 计算可能有误。在这例题中，两个占用轨域的占用值都小于二，且可变动轨域组内其它两个轨域都有相当程度的占用值，因此计算结果可以接受。

CASSCF MP2 能量。当进行具动态相干作用校正的 CASSCF 计算时 （计算路径段落中使用 **CASSCF MP2**），在 CASSCF 输出档案中会多印出下列几行数据： (第一笔数据和第二笔数据相隔相当远）：

MP2 correction to the MCSCF energy is computed *显示这是一个 CASSCF MP2计算*

…

E2 = -0.2635549296D+00 EUMP2 = -0.15310383973610D+03 *电子相干作用校正过的能量* .

字符串 **EUMP2** 标示出电子相干作用校正过的 CASSCF 能量；在这例题中，这数值是 -153.1038397361 Hartrees.

CAS 组态资料。 CASSCF 计算输出的开始部份列出分子的电子组态数据，格式如下：

Configuration 1 Symmetry 1 1100
Configuration 2 Symmetry 2 1ab0
Configuration 3 Symmetry 1 1010
Configuration 4 Symmetry 1 a1b0

这是从自旋单一态参考状态上的 CAS(4,4) 计算，每一个组态显示四个考变动轨域的填入式样。第一行是参考组态，两个能量最低的可变动轨域各自填入两个电子，用"1"表示。组态 2，第一个可变动轨域填入两个电子，而一个 β 电子被激发到第三个可变动轨域，"a" 代表 α 而 "b" 代表 β。在组态 3，第一旱地三个可变动轨域各自填入两个电子，组态 4 显示从第一个可变动轨域激发一个 β 电子到第三个可变动轨域。预设的作法，所有对称类型都是容许的，每一个组态的对称性也被印出来。参考组态列表数据之前打印的对称乘法表，可以找到各轨域的对称性数据。

利用 CASSCF 研究激态。以下两阶段的计算工作说明使用 CASSCF 方法研究分子激态的一种方法。第一阶段的计算假设已先做过一单结构 Hartree-Fock 计算以检查分子轨域；以这工作计算的分子轨域做为这 CASSCF 计算的最初猜测分子轨域。这分子轨域数据读自这预备计算的检查档：

%chk=CAS1
# CASSCF(2,4) 6-31+G(D) Guess=(Read,Alter) Pop=NaturalOrbital Test
Geom=Check

Alter the guess so that the three LUMOs are all the desired
symmetry, and run the CAS

0,1

轨域更动资料

--Link1--
%chk=CAS1
%nosave
CASSCF(2,4,NRoot=2) 6-31+G(D) Guess(Read) Pop(NaturalOrbital) Geom=Check Test
Excited state calculation
0,1

这第二阶段的 **CASSCF** 计算使用选项 **NRoot** 指定第一个激发态。计算这两状态间的能量差作为这分子系统的第一激发能量（这方法的详细说明请参考 *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [Foresman96b] 第九章习题五）。

预测圆椎相交（Conical Intersections）. 在计算路径段落中使用 **Opt=Conical** 关键词，使原来指定状态以 CASSCF 做几何优选的计算，改变成搜寻该状态的圆椎相交（conical intersection）或避开跨越（avoided crossing）该状态的计算。优选的结构就是在圆椎相交或避开跨越时的结构。至于是哪一种情况发生，需检视 CASSCF 最后优选步骤计算结果的最后的本征值（打印在优选化结构之前）：

FINAL EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

VECTOR EIGENVALUES CORRESPONDING EIGENVECTOR

状态 能量

1 -154.0503161 0.72053292 -0.48879229 …

-0.16028934E-02 0.31874441E-02 …

2 -154.0501151 0.45467877 0.77417416 …

若这两本征值（状态编号后的第一个值）几乎相等，表示这两状态的能量相等，则这两个状态的能量相等，即为圆椎相交（conical intersection），反之，则为避开跨越（avoided crossing）。

自旋轨域耦合作用。以下是一 CASSCF 计算的有关输出数据，这计算使用选项 **Spin** 指示进行自旋轨域藕合作用计算。藕合的轨域为由 **NRoot** 选项指定的状态和其下一个能量较低的状态：

```
 ****************************
 spin-orbit coupling program
 ****************************
 Number of configs= 4
 1st state is 1                                  这是要做自旋轨域耦合计算的状态
2nd state is 2
Transition Spin Density Matrix
1 2
1 .000000D+00 .141313D+01
2 .553225D-01 .000000D+00
magnitude in x-direction= .0000000 cm-1
magnitude in y-direction= .0000000 cm-1
magnitude in z-direction= 55.2016070 cm-1
total magnitude= 55.2016070 cm-1                 自旋轨域耦合
MCSCF converged.
```

自旋轨域藕合分成 X，Y，和 Z 分量，然后是其总和值，在这例子是 55.2016070 cm^{-1}。

RASSCF 范例. 这是 RASSCF 计算路径段落的例子：

CAS(16,18,RASSCF(1,2,3,4)) 6-31G(d)

若分子没有净电荷，自旋多重态为单一态，这计算路径定义以下的变动空间： RAS1 有两个轨域， 3 或 4 个电子在所有的组态中； RAS2 有 12 个轨域， 12 个电子在参考组态中； RAS3 有 4 个轨域， 0-3 个电子在所有的组态中。因此， RAS2 空间有 9 到 13 个电子在所有的组态中。从参考行列式中取出的可变动空间轨域（假设是自旋单一态）是被填入电子能量最高的 8 个轨域，和未填电子能量最低的 10 个虚拟轨域：和正常的 **CAS(16,18)** 采用相同的轨域空间。

CBSExtrapolate

DESCRIPTION

这关键词指示进行 MP2 能量的广义完全基底函数组外插计算[Nyden81, Petersson88, Petersson91, Petersson91a。这方法需要两个参数：最小数目的自然分子轨域对和积分网格。前者可以选项 **NMin** 指定，对 6-31G**，6-31G++ 和 6-311G** 基底函数组（含和不含扩散函数）的默认值是 5。对 6-311G 含 (2df，p)或 (3df，p) 极化函数（含和不含扩散函数）的默认值是 10。在所有的情况中都必需指定 **NMin** 的数值，否则会有错误产生。
预设的积分网格是 (99，302) 网格。其它的网格可用关键词 **Int=Grid** 指定。积分计算只占整个 CBS 外插计算的小部份，因此选用了相当大的网格。有关网格的讨论请参考 **Integral** 关键词的描述。

所需要的选项

NMin=*N*
指定最小数目的自然分子轨域对为 *N*。

额外的选项

MinPopLocal
以最小基底的电子分布做局部化[Montgomery00]。这是默认选项。
PopLocal
指定使用电子分部局部化 [Pipek89]。
BoysLocal
指定使用 Boys 局部化 [Boys60, Foster60, Boys66]。
NoLocal
指定不要使用任何局部化。
NRPopLocal
指定使用 Newton-Raphson 电子分布局部化。
NRBoysLocal
指定使用 Newton-Raphson Boys 电子分部局部化。
NRMinPopLocal
指定使用二阶最小电子分布分析。
SaveOrbitals
将局部化的 CBS 轨域泄到检查档内。注意，SCF 轨域会被取代。

可用方法

只能用于单结构能量计算，可用任何一中电子相干作用方法。

相关的关键词

Int=Grid, **CBS** 关键词

CCD

CCSD

这方法关键词指示进行藕合团簇（Coupled Cluster）计算[Bartlett78, Pople78] 。**CCD** [Pople78] 计算使用 Hartree- Fock 行列式双重取代，**CCSD** 使用单一和双重取代 [Cizek69, Purvis82, Scuseria88, Scuseria89]。**CC** 和 **QCID** 是 **CCD** 的同义字。**RO** 可和 **CCSD** 合用做自旋状态限定的未填满壳层能量计算[Watts93] 。

Options

选项

FC
这关键词可使用冻结内层电子关键词的所有选项。请参考 **FC** 关键词的讨论。
T
以非迭代方式包含三重激发 [Pople87] (只用于 **CCSD**)。**CCSD-T** 和 **CCSD(T)**同义。
E4T
和 **T** 选项合用，要求完整的 MP4 计算和构成 CCSD(T) 时包含三重激发的贡献。
T1Diag
指示进行 T. J. Lee 和同僚 [Lee89] 的 T1 诊断计算（只用于 **CCSD** ）。
Conver=*N*
指定能量计算收敛到10^{-N}，波函数计算收敛到$10^{-(N-2)}$。单一结构能量计算的默认值 $N=7$，梯度计算的默认值 $N=8$。
MaxCyc=*N*
指定 **CCSD** 计算中最大的迭代次数。
SaveAmplitudes
将收敛的振幅数据存放在检查文件内，供后续的计算工作（例如使用较大的基底函数组）使用。使用这个选项会产生庞大的检查档，但使后续计算工作的计算速度提升很多。
ReadAmplitudes
从一检查文件读进收敛的振幅数据（若有的话）进行新的计算工作。注意，新计算可用不同于原计算所用的基底函数组，计算方法等等。.

可用方法

CCD 和 CCSD 有解析能量和解析梯度，CCSD(T)有数值梯度。所有方法有数值频率。限定自旋状态未填满壳层（**RO**）方法可用于 CCSD 和 CCSD(T) 的能量计算。

相关的关键词

MP4, **Transformation**, **QCISD**

使用范例

藕合团簇能量输出数据打印在最后相干作用迭代计算数据之后：

DE(CORR)= -.54979226D-01 E(CORR)= -.75019641794D+02
…
CCSD(T)= -.75019717665D+02

CCSD(T) 能量以 E(CORR) 标示，包括非迭代三重激发态能量贡献印在最后一行。

Charge

描述

关键词 **Charge** 指示在计算中包括一背景电荷分布。这电荷分布是由点电荷组成 [Hall84, Smith86]。

默认的方式是由输入数据读入这背景电荷分布，每个电荷一行，格式如下：
x y z charge
Units 关键词决定坐标值的单位（默认单位是埃），*x*，*y*，*z* 为电荷直角坐标，采用标准取向， 。charge 是电荷值。

Gaussian 09 程序中，电荷必须用标准取向做设定（不是输入的取向）。使用 **%KJob=L301** Link 0 指令，快速决定分子的标准取向。

选项

Angstrom
指示输入电荷的位置以埃为单位。
Bohrs
指示输入电荷的位置以 Bohrs 为单位。

Check
指示从检查档读入背景电荷分布。

可用方法

单结构能量，几何优选和频率。不可用于半经验方法和有周期边界条件的分子系统。

相关的关键词

%KJob, Units

使用范例

在有背景电荷存在的情况下进行几何优选计算，必须使用 **Opt=Z-Matrix** **NoSymm** 关键词，并用传统的 Z-矩阵或直角坐标定义输入的几何结构：例如：

```
# RHF/STO-3G Opt=Z-Matrix Charge NoSymm

Water, STO-3G, point charges

0,1
O
```

H 1 R1
H 1 R2 2 A1
Variables:
R1=1.0
R2=1.0
A1=105.

2.0 2.0 2.0 1.2
2.0 -2.0 2.0 1.1

ChkBasis

描述

ChkBasis 关键词指示由检查文件中读入基底函数组，这在使用广义基底函数组的多重计算工作时很有用，同一系列的计算都从同一来源读取基底函数组。注意，**ChkBasis** 可用来从检查档中读取任何存在的基底函数组，不管这些基底函数组是如何产生的。这基底函数组内的 ECP 设定和选用纯粹或直角坐标函数等数据，也会被取回。

预设的方式，**ChkBasis** 会从检查档中取回任何密度适配基底函数。请参考使用范例。

使用 **ChkBasis** 时不应再指定基底函数组的关键词。
同义字有 **CheckPointBasis**，**ReadBasis** 和 **RdBasis**。

相关的关键词

Gen, **GenECP**, **Pseudo**, **ExtraBasis**, **ExtraDensityBasis**

使用范例

以下计算路径从检查文件读取基底函数组和密度适配基底函数组（若有的话），在现在的计算工作中使用：
BLYP/ChkBasis
以下计算路径将只从检查文件中读取基底函数组，自动产生现在这计算要用的密度适配基底函数组：
BLYP/ChkBasis/Auto
以下计算路径将只从检查文件中取回密度适配基底函数：

BLYP/6-31G(d)/ChkBasis

CID

CISD

描述

这些方法关键词指示在一 Hartree-Fock 计算之后，由 Hartree-Fock 参考行列式进行双重取代 (**CID**)或单一及双重取代 (**CISD**)的组态作用计算[Pople77, Raghavachari80a, Raghavachari81]。**CISD** 的同义字为 **CI** 。

选项

FC

这关键词可使用冻结内层电子关键词的所有选项。请参考 **FC** 关键词的讨论。

Conver=*N*

指定能量计算收敛到10^{-N}，波函数计算收敛到$10^{-(N-2)}$。单一结构能量计算的默认值 $N=7$，梯度计算的默认值 $N=8$。

MaxCyc=*n*

指定 **CISD** 最大的迭代计算次数。

SaveAmplitudes

将收敛的振幅数据存放在检查文件内，供后续的计算工作（例如使用较大的基底函数组）使用。使用这个选项会产生庞大的检查档，但使后续计算工作的计算速度提升很多。

ReadAmplitudes

从一检查文件读进收敛的振幅数据（若有的话）进行新的计算工作。注意，新计算可用不同于原计算所用的基底函数组，计算方法等等。

可用方法

能量，解析梯度和数值频率。

相关的关键词

Transformation

使用范例

印出的 CI 能量能量形式如下：

DE(CI)= -.48299990D-01 E(CI)= -.75009023292D+02

NORM(A) = .10129586D+01

最后一次 CI 迭代计算输出数据之后是总能量。第二行输出数据是 Norm(A) 的数值。$\mathrm{Norm(A)}^{-1}$是波函数的相干作用校正量；因此 HF 组态的系数为 1/Norm(A)。注意波函数以中间归一化的形式储存，也就是：

$$\Psi^{\mathrm{CISD}} = \Psi^0 + \sum_{ia} T_{ia}\Psi(i \to a) + \sum_{ijab} T_{ijab}\Psi(ij \to ab)$$

Wavefunction in Intermediate Normalization

这里 Ψ^0 是 Hartree-Fock 行列式，系数为 1 (这是所谓的中间归一化)。 Norm(A) 是上述波函数相除的因子，得到完全归一的波函数。因此：

$$\mathrm{Norm(A)} = \sqrt{1 + \sum_{ia} T_{ia}T_{ia} + \sum_{ijab} T_{ijab}T_{ijab}}$$

Fully Normalized Wavefunction

于是完全归一化波函数 Hartree-Fock 行列式的系数为 1/Norm(A)，单激发行列式$\Psi_{i\to a}$ 的系数是 T_{ia}/Norm(A)，等等。

CIS

CIS(D)

描述

CIS 方法关键词指示以单激发组态作用方法 (CI-Single) 计算激发态能量[Foresman92]。这方法适用于壳层填满捍卫填满分子系统。*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [Foresman96b] 第九章对这方法和它的用处提供详细的说明。

CIS(D) 指示采用相关的 CIS(D)方法 (即 D 选项) [Head-Gordon94a, Head-Gordon95]，在 CIS 计算工作之后可接着做一个 CIS(D) 工作，计算更多状态的激发能量（参考使用范例）。

CIS 计算工作通常包括 **Density** 关键词。若无指定选项，这关键词会使用目前方法计算 (CIS) 的电子密度做电子分布分析计算，而不用默认的 Hartree-Fock 电子密度。 注意，**Density** 不能和 **CIS(D)** 合用。

状态选择的选项

Singlets

只解单自旋激发状态。只影响填满壳层分子系统的计算，这是这类型分子系统的默认选项。

Triplets

只解出三重自旋激发状态。只影响填满壳层分子系统的计算。

50-50

解出一半单自旋一半三重激发状态。只适用于填满壳层分子系统的计算。

Root=*N*

指定感兴趣的状态，并在该状态计算广义电子密度。预设的状态是第一个激发状态(N=1) 。

NStates=*M*

解出 M 个状态（默认值为 3）。若选用 **50-50**， **NStates** 指示要计算的每一类状态的数目（预设的值是 3 个单自旋激发态和 3 个三重自旋激发态）。

Add=*N*

指示自检查档中读出收敛的状态并解出另外的 N 个状态。这选项意含 **Read** 选项，不能和 **NStates** 合用。

和电子密度有关的选项

AllTransitionDensities

指示计算每一对状态之间的跃迁密度。

计算程序和计算方法有关的选项

FC

冻结内层电子的所有选项都可和这关键词合用。详细信息请见 **FC** 关键词选项的说明。

Direct

指示使用直接计算原子轨域积分的方式解 CI-Singles 方程式，用到的时候才做计算。只有在预设的方法 (**MO**) 所需的 $4O^2N^2$ 个计算器字的磁盘空间不足，或进行非常大的计算的时后（超过 200 个基底函数）时才应用 **CIS=Direct**。

MO

指示使用转换过的双电子积分方法解 CI-Singles 方程式。这是 *Gaussian 09*的默认选项。这积分转换所需的磁盘空间受到 **MaxDisk** 关键词的控制，因此进一步减缓磁盘空间的需求。

AO

指示使用原子轨域的双电子积分方法解 CI-Singles 方程式，避免做积分转换计算。使用原子轨域基底函数通常不是最佳的选择，只适用于很小的分子系统，和使用很小的磁盘和内存空间的计算器系统。

Conver=*N*

指定能量计算的收敛条件为10^{-N}，波函数计算的收敛条件为$10^{-(N-2)}$。单结构能量计算的默认 *N* 值为 4，梯度计算的预设 *N* 值为 6。

Read

指示自检查档中读取 CI-Singles 状态的最初猜测状态，和 SCF 计算不同之处，是采用某基底函数组计算的最初猜测状态不能在使用不同基底函数组的计算中使用。

Restart

指示自检查档重新启动 CI-Singles 迭代计算。意含 **SCF=Restart**。 .

RWFRestart

指示自读写档案重新启动 CI-Singles 迭代计算。适用于使用非标准计算路径进行连续的 CI-Singles 计算。

EqSolv

指示进行平衡的 PCM 溶解模型计算。**NonEqSolv** 是默认选项。激发几何优选计算和需要计算激发态电子密度时（例如，使用 **Density=Current** 或 **All**)，EqSolv 是默认的选项。

NoIVOGuess

指示使用正则单激发为最初猜测。**IVOGuess** 采用改良的虚拟轨域，是默认的选项。

侦错选项

ICDiag

指示进行 CI-Singles 矩阵的 in-core 完全对角化计算。这矩阵是由在主计忆体内由转换过的积分构成。这主要是用来做侦错之用。

MaxDiag=*N*

指示限制在 Davidson 程序中对角化的部份矩阵维度为 *N*。这主要是用来做侦错之用。同义字为 **MaxDavidson**。

Availability

可用方法

CIS 能量，解析梯度和解析频率（包含未填满壳层系统），**CIS(D)**能量。

相关的关键词

ZIndo, **TD**, **MaxDisk**, **Transformation**, **Density**

使用范例

CIS 输出.CI-Singles 输入部份没有特殊或陷阱之处。单结构 CI-Singles 计算的输出部份和基态 CI 或 QCI 计算的输出部份相似。SCF 计算之后是一积分转换计算，然后计算基态 MP2 能量。接着是 CI 迭代计算数据；注意在第一次迭代计算中进行额外的最初状态猜测，以确定不论分子对称性为何，都能找到指定数目的激发态。第一次迭代之后，在每一次迭代计算中对每一状态的解加入一新的向量。

每一次迭代中每一状态的激发能量和波函数的改变都印到输出档案中（**#P** 输出选项）：

Iteration 3 Dimension 27
Root 1 not converged, maximum delta is 0.002428737687607
Root 2 not converged, maximum delta is 0.013107675296678
Root 3 not converged, maximum delta is 0.030654755631835
Excitation Energies [eV] at current iteration:
Root 1 : 3.700631883679401 Change is -0.001084398684008
Root 2 : 7.841115226789293 Change is -0.011232152003400
Root 3 : 8.769540624626156 Change is -0.047396173133051

迭代程序可以两种方式成功的结束：只产生逐渐消失的展开向量，或更新的波函数的改变极小。
当 CI 收敛时，其结果印出的部份以下列标题开始：
****
Excited States From <AA,BB:AA,BB> singles matrix:
****

然后以表列出基态和每一激发态的跃迁双极矩。然后是每一状态的总结报告，包括自旋和空间对称性，激发能量，振荡强度，以及在 CI 展开式中的最大系数（使用 **IOp(9/40=*N*** ）要求印出所有大于 10^{-N}的展开式系数）：

Excitation energies and oscillator strengths:
对称性 *激发能量* *震荡强度*
Excited State 1: Singlet-A' 3.7006 eV 335.03 nm f=0.0008 8 -> 9 0.69112
CI expansion coeffs. for each excitation (here, orbital 8 to 9)
This state for opt. and/or second-order corr. *感性去的状态*
Total Energy, E(CIS) = -113.696894498 *CIS 能量在这里重复出现一次*

CI 展开式系数代表激发行列式是在激发态波函数中的重要性。

归一化对填满壳层系统的计算，展开系数的平方和被调整为 1/2 (因为 beta 系数没有显示)。未填满壳层系统计算，展开系数的平方和被调整为 1。
找出更多的状态以下计算路径将从检查文件中读取 **CIS** 结果，然后解出第二个状态以后另外六个状态：
CIS=(Read,Root=2,NStates=6)

CNDO

描述

这方法关键词指示使用 CNDO 能量函数进行半经验方法计算[Segal66]。不需指定基底函数组关键词。

可用方法

能量，解析梯度，和数值频率。

使用范例

输出档案中 CNDO 能量印出如下，
SCF Done: E(UCNDO) = -8.08016620373 A.U. after 11 cycles

这是由 CNDO 半经验模型定义的能量。

Complex

描述

这关键词指示容许复数形式的分子轨域存在，适用于填满电子壳层的单自旋状态。

可用方法

Hartree-Fock 和 MP2 的解析能量，解析 HF 梯度和数值 HF 频率。

相关的关键词

SCF

Constants

描述

这关键词指定采用哪一组物理常数。注意，只有需要和旧版 Gaussian 程序计算结果做比较时才需使用旧版的物理常数。

选项

2006

使用 Gaussian 09 程序中使用的常数 [Mohr08] 。这是默认选项。

1998

使用 Gaussian 03 程序中使用的常数 [Mohr00] 。

1986

使用 Gaussian 88 到 Gaussian 98 程序中使用的常数 [CRC80, Cohen86]。

1979

使用 Gaussian 80 到 Gaussian 86 程序中使用的常数 [Constyear79]。关键词 **OldConstants** 和 **Constants=1979**同义。

目前采用的数值

以下总结在 *Gaussian 09*所采用的转换因子和物理常数，用来将标准单位转换为原子单位。*Gaussian* 内所有计算量都采用原子单位。只有在处理输入数据和产生输出数据时才用转换因子处理。没有附带参考文献的数值是从有参考文献的数值所导出。

基本常数 储存在程序里的常数有：

1 Bohr (a_0)	= 0.5291772086 Å [Mohr08]
1 原子质量单位 (amu, m_u)	= 1.66053878 x 10^{-27} kilograms [Mohr08]
1 电子电荷 (e)	= 4.803204 x 10^{-10} ESU
	= 1.602176487 x 10^{-19} Coulombs [Mohr08]
普朗克常数 (h)	= 6.62606896 x 10^{-34} Joule-secs [Mohr08]
亚佛加得罗数 (N_A)	= 6.02214179 x 10^{23} [Mohr08]
1 卡	= 4.184 Joules [Constyear79]
1 Hartree(E_h)	= 4.3597439 x 10^{-18} Joules [Mohr08]
光速 (c)	= 2.99792458 x 10^{10} cm-sec^{-1} [Mohr08]
波兹慢常数 (k)	= 1.3806504 x 10^{-23} Joules-degree^{-1} [Mohr08]
Inverse fine structure constant (α^{-1})	= 137.03599968 [Mohr08]
理想气体末耳体积 273.15 K (V_m)	= 0.022413996 m^3 [Mohr08]
质子静止质量 (m_p)	= 1.67262164 x 10^{-27} kg [Mohr08]
电子磁矩 (μ_e)	= 9.28476377 x 10^{-24} J-T^{-1} [Mohr08]
自由电子 g-因子 (g_e)	= 2.002319304362 (dimensionless) [Mohr08]

转换因子。 为了参考方便，列在下表：

电子质量 (m_e)	= 0.910938 x 10^{-30} kg [Mohr08]
质子质量 (m_p/m_e)	= 1836.1527 electron mass [Mohr08]
1 原子质量单位 (amu)	= 1822.8889 electron mass [Mohr08]
1 电子伏特 (eV)	= 23.06055 kcal-mol^{-1}
	= 1.60217649 x 10^{-19} Joules [Mohr08]
1 Hartree	= 627.5095 kcal-mol^{-1}
	= 27.2114 eV
	= 219474.63 cm^{-1} (vibrational freq. au)
1 Debye^2-angstrom^{-2}-amu^{-1} (IR intensity unit)	= 42.2561 km-mol^{-1}
	= 5.82573 x 10^{-3} cm^{-2}-atm^{-1} at STP

电场: 1 au	= 5.142206 x 10^{11} V-m^{-1} [Mohr08]
电极化度 Electric polarizability: 1 au	= 1.648777 x 10^{-41} C^2-m^2-J^{-1} [Mohr08]
1 Bohr-electron (electric dipole moment au)	= 8.478352 x 10^{-30} C-m [Mohr08]
	= 2.541746 Debye = 2.541746 x 10^{-18} esu-cm

Counterpoise

Counterpoise 关键词指示计算补偿校正 [Boys70, Simon96] ，可用于能量、几何优选或频率计算，或 BOMD 计算。
Counterpoise 关键词用一个整数指定分子结构内的片段或单体的数目。这计算工作还需要在每个原子属性设定行之后用一个整数标示这原子属于哪一个片段或单体结构。 分子片段的定义采用新的语法（见 分子系统设定），这里使用这新的语法。

选项

NewGhost
使用新式的假原子，假原子所在的位置上使用 DFT 积分的积分格点。**NewBq** 和 **NewGhost** 同义。
OldGhost
使用旧式的假原子。 **OldBq** 和 **OldGhost** 同义。 只有和旧版程序结果做比较时才建议使用。

可用方法

不能和 ONIOM 合用。补偿计算不能产生分子轨域。

使用范例

补偿计算输入数据。 这式一个补偿计算的输入档：
UHF/6-21G(d) Counterpoise=2

Counterpoise on water dimer

1,2 1,2 0,1
O(Fragment=1) 0.00 0.00 0.00
O(Fragment=2) 0.00 0.00 2.98
H(Fragment=1) 0.49 0.76 -0.29
H(Fragment=1) 0.49 -0.76 -0.29
H(Fragment=2) -0.91 0.00 3.24
H(Fragment=2) -0.01 0.00 2.03

这个范例也说明特定分子片段的电荷和自旋多重态设定。第一组是整个分子的电荷和自旋多重态数值，后面接着两组分别是两个分子片段的电荷及自旋多重态数值。
这是使用 ECP 的补偿几何优选计算：
HF/LANL2DZ Counterpoise=2 NoSymm Opt

HBr + HF, optimization with counterpoise correction using ECP basis

0 1
H(Fragment=1) -0.046866 0. 0.586860
Br(Fragment=1) -0.331864 0. -0.801000
F(Fragment=2) 0.396755 0. 2.739275
H(Fragment=2) 0.584835 0. 3.641534

补偿计算的输出数据。以下是典型的补偿计算输出：
Counterpoise: corrected energy = -2660.083831739527
Counterpoise: BSSE energy = 0.003902746890

这两行分别印出校正的能量和重迭误差。

CPHF

DESCRIPTION

这关键词指示选择下列方法解 CPHF 方程式 [McWeeny60, McWeeny62, Stevens63, Gerratt68, Dodds77, Dodds77a, Wolinski80, Osamura81, Osamura82, Pulay83, Dykstra84]。

选项

Grid=*grid*
指定计算中 CPHF 部分所用的积分格点。 使用的语法和选项 **Int=Grid** 选项相同。这选项的参数可以是某一格点关键词 （**Fine**, **UltraFine** 等等）或是特定的格点。

预设的格点是 **FineGrid**。在这种情况，CPHF 的预设格点是 **Coarse**。当积分计算使用 **UltraFine** 格点时，CPHF 使用 **SG1**。当积分计算采用 **SG1**格点时，CPHF 的预设格点又变成 **Coarse**。当 **Integral=Grid** 选项指定特定的格点，CPHF 也使用这个格点。最后，一些 DFT 计算，使用 **Polar=OptRot**，**Freq=Anharmonic** 和 **Freq=NNROA** 这些选项时，默认的格点是 **SG1**，在这些情况中，CPHF 计算用的格点是 **Coarse** 。
积分格点设定的完整细节，见 **Integral=Grid** 的讨论。
RdFreq
指示进行频率相依（动态）的 CPHF，需读进入射电磁场扰动的频率。这选项指示要从输入文件中读入所要的频率。数值的默认单位是 Hartrees。加上适当的字尾可标示使用其它单位，例如 **cm** (cm^{-1}) 和 **nm** (波数)。这选项和 **Freq** 及 **Polar** 计算工作有关。这是 **Freq=ROA** 的默认选项。

Static
指示在计算动态扰动时自动包含静态扰动计算。这是默认选项，除了 **Polar=OptRot** 和 **Freq=ROA** 等计算之外。 **NoStatic** 指示在 **RdFreq** 计算中不要进行静态扰动计算。

RecursiveDIIS
指示使用递归 DIIS 方法解约简过的方程式。当方程是有编得数量是约简矩阵维度的两倍以上，且约简的矩阵维度很大时（只会出现在使用电子嵌入（embedding）的 ONIOM(MO:MM) 计算），或是超过 **MaxInv** 所设定的限制，这是默认的选项。否则，默认的选项是 **NoRecursiveDIIS**，不做约简的 A 矩阵的反转。
MaxInv=*N*
在做同时解的时候，指定 in-core 反转最大的约简空间大小（最大维度到 *N*）。更大的约简问题用二阶 DIIS 方法计算。默认值是5000。
EqSolv
采用平衡溶解模型。这是静态扰动计算的默认选项（即频率为零，和原子核位移）。动态扰动（频率非零）时的默认选项是 **NonEqSolv**。
Simultaneous
指示对所有变量使用同一展开空间。这比使用个别的展开空间快，但稍微不准确。这是预设的方法。当用 **RdFreq** 设定多个频率时，这是默认且唯一的选项。
Separate
指示对 CPHF 中每一个变量使用个别展开空间，这是 **Simultaneous** 的反义字。当用 **RdFreq** 设定多个频率时，这是默认且唯一的选项。
AO
指示以原子轨域基底解 CPHF 方程式 [Stevens63, Osamura81, Osamura82, Pulay83]。这是预设方法。
MO
指示以分子轨域基底解 CPHF 方程式。
Conver=*N*
指定 CPHF 收敛条件为10^{-N}。对 **CPHF=Separate** 的预设 *N*值为 9，**CPHF=Simultaneous** 的默认 *N*值为 10 (默认值)。
Canonical
使用正则 Canonical CPHF，这是默认选项。

MOD
指示在 **SAC-CI** 梯度计算中使用 MOD 轨域微分 (使用组态选择)。

相关的关键词

SCF

Density

描述

默认的选择使用 SCF 电子密度进行电子分布和其他分析程序（即，后-SCF 方法采用 Hartree-Fock 密度；DFT 计算采用 DFT 密度，CAS 计算采用 CASSCF 密度）。另外可选用 MP2，MP3，MP4 (SDQ)，QCISD，CCD，CCSD，CID， CISD，BD 和 SAC-CI 方法的广义电子密度。这些广义电子密度根据 Z-向量方法计算[Diercksen81, Diercksen81a, Handy84, Wiberg92]，因此产生的多极矩即为能量的正确解析微分。二阶的（和 MP2 不同）未松弛电子密度也可使用，但建议不要用。
关键词 **Density** 的选项选择哪一种电子密度进行分析。没有选项的关键词 **Density** 相当于

Density=Current。

选项

Current
指示使用当前方法计算的电子密度矩阵，若 **Density** 关键词没有指定选项，这是默认的选项。
All
指示使用所有可用的电子密度。这选项适用于电子分布分析，但不适用于静电位场或电子密度的计算。注意，这选项不会产生 CI-Singles 计算中所有激发态的电子密度，只会产生指定的状态的电子密度（参考以下的范例）。
SCF
指示使用 SCF 电子密度，同义字是 **HF**。
MP2
指示使用对应于二阶能量的广义电子密度。
Transition=*N* or (*N*,*M*)
指示使用状态 *M* 和状态 *N* 之间 CIS 跃迁密度。预设的 *M* 值为 0，对应分子的基态。

AllTransition
指示使用所有可用的 CIS 跃迁密度。

CI
指示使用对应 CI 能量的广义电子密度。
QCI
指示使用对应 QCI（或藕合团簇）能量的广义电子密度。同义字是 **CC**。

RhoCI
指示使用由状态 *N* 的 CI 波函数计算的单粒子密度。这和 CI 电子密度不同[Wiberg92]，建议不要使用！ *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* 的第九章对这个问题有所讨论 [Foresman96b]。

Rho2
指示使用对应二阶 Møller-Plesse 理论的广义电子密度。这和 MP2 电子密度不同，建议不要使用！[Wiberg92]

CIS=*N*
指示使用状态 *N* 的完全未松弛 CIS 电子密度。注意这和由指定 **CIS(Root=*N*,...) Density=Current** 所得的电子密度不同[Wiberg92]，后者所得的结果较佳。

Checkpoint
指示自一检查文件中读取电子密度以进行分析计算。意含 **Guess=Only CheckBasis**，这计算工作不会重算新的积分，SCF，等等，并自检查文件中读取基底函数组。

相关的关键词

Guess, **ChkBasis**

使用范例

以下的计算路径段落指示进行一 CI-Singles 计算，预测分子的最初六个激发态。电子分布和其它分析计算使用对应六个能量最低激发态的 CIS 电子密度：

%Chk=benzene
CIS(NStates=6)/6-31+G(d,p) Density=Current Pop=CHelpG
以下的计算路径段落指示重算其它激发态的后-CIS 分析：
%Chk=benzene
CIS(Read,Root=N) Density=Current Pop=CHelpG
Guess=Read Geom=AllCheck
这计算路径指示自检查文件 benzene.chk 中读取收敛的 CIS 和 CIS 波函数，进行必要的 CPHF 计算以产生状态 *N* 的松弛电子密度，这密度再用来做电子分布和其它分析计算。

DensityFit

描述

指定并控制库伦问题的电子密度适配方式，涉及用到纯粹（非混合）DFT 泛函数。电子密度适配基底函数组当作模型化学的一部份，在计算路径段落内设定。内建的电子密度适配基底函数组列表收录在 基底函数组章节中。**DenFit** 是同义字。

对指定的模型化学使用这关键词，表示若对应的适配基底函数组存在，就会使用。若在计算路径段落内没有指定密度适配基底函数组，程序会选择使用对应指定基底函数组的标准适配基底函数组，若这组函数存在的话，否则会自动产生一组适配基底函数。若档案 Default.Route 内有用到关键词 **DensityFit** ，则 **/Fit** 意含未明确指定适配函数组的所有相关计算都会用到适配基底函数组（见 基底函数组 章节的说明）。
关键词 **NoDensityFit** 在纯粹 DFT 计算中要求不使用密度适配基底函数组。因为程序默认的作法是不用密度适配，这关键词指示用来盖过档案 Default.Route 中任何 **DensityFit** 的设定。**NoDenFit** 是 **NoDensityFit** 的同义字。若在计算路径段落中同时出现密度适配基底函数组和 **NoDensityFit** 关键词，这关键词汇被忽略，并且使用这密度适配基底函数组。

选项

Iterative
控制是否建立一广义的反转（generalized inverse）或以迭代方式解适配方程式。除了 **ADMP** 和 **PBC** 之外，默认的选项是 **NonIterative** 。
InvToler=*N*
设定适配矩阵的广义反转的非简单本征值的容许误差为 10^{-N}。

Convergence=*N*
设定适配方程式迭代解的收敛条件为 10^{-N} 。这关键词意含 **Iterative**。 **ADMP** 工作的默认值为 10^{-6} ，**BOMD** 工作的默认值为 10^{-9}。

Coulomb

Coulomb 设定适配方法中使用的度量规范（metric）。这是默认选项。
Overlap
Overlap 设定适配方法中使用的度量规范。默认选项是 **Coulomb**。
JNormalization
指定读进的密度基底函数组的合并系数（contraction coefficients）对应 Coulomb 归一化。这是默认选项。
AONormalization
指定读进的密度基底函数组的合并系数对应原子轨域（重迭）归一化。 **JNormalization** 是默认选项。

可用方法

只适用使用纯粹（非混合）泛函数的 DFT 计算。

相关的关键词

Basis sets, **ExtraDensityBasis**, **Gen**, **ChkBasis**

DFTB

DFTBA

描述

这关键词指示进行根据密度泛函理论的紧密结合（tight-binding）半经验方法计算，这方法采用由 DFT 计算结果推导的参数。**DFTB** 使用列表的矩阵元素，如 Elstner 和同僚最初的实做 [Porezag95, Elstner98];
DFTBA 版本采用解析公式计算这些矩阵元素，而不用列表的数值 [Zheng07]。平论文现和校正研究，请参考文献 [Frauenheim00, Frauenheim02, Zheng05, Sattelmeyer06, Otte07] 。

选项

这些方法没有设定默认的选项，因此下列选项必须设定。
ReadParameters
从计算输入档读入参数值。
ChkParameters
从检查档读入餐数值。

可用方法

能料，梯度和频率。
DFTBA 模型中，所有 H，C，N，和 O 等原子的原子对已有参数可用，金属原子方面，Sc，Ti，Fe，Co，和 Ni 已有参数可用，但只限于和 H，C，N，和 O 等原子形成键结的分子系统。例如，Fe_5CO 和 Sc_5CO 有参数可用，但 Fe_4ScCO 则否。DFTB 参数版权属于 Elstner 教授，必须从他这里取得。

使用范例

以下是 The following input file format 执行一个 **DFTBA** 计算的计算输入档，使用 Gaussian 09 程序提供的参数组:

```
# DFTBA OPT FREQ

Ala3 DFTB frequencies

0,1
C,0,-4.5929012011,1.0163256276,1.6498020765
O,0,-5.6641782096,0.9622594116,2.2369288649
H,0,-5.788876035,3.2375262156,-2.1703220199
N,0,-4.4446298947,1.4038535552,0.3517633631
分子系统设定段落其余部份...
@GAUSS_EXEDIR:dftba.prm
```

DFTB 计算，和其他程序一样使用相同的参数文件格式：每一对元素的参数用一个档案输入，这两个元素名称的次序是有意义的。H_2CO 的计算的参数输入段落格式如下：

```
@cc.prm
@oo.prm
@hh.prm
@co.prm
@oc.prm
@ch.prm
@hc.prm
@oh.prm
@ho.prm
```

计算输出档案中，DFTB 能量出现的格式：

```
 SCF Done: E(RDFT-SCTBA) = -33.9465130617 A.U. after 11 cycles
```

Dreiding

见分子力学方法章节的讨论。

EOMCCSD

描述

这关键词要求使用 EOM-CCSD 方法计算分子激发态 [Koch90, Stanton93, Koch94a, Kallay04]。EOM-CCSD 是模拟激发态 CCSD 方法的延伸。提供激发态的 CCSD-程度的准确度，需要相当的计算成本（和 CCSD 一样，和电子数地六次方成比例）以及更多的磁盘空间。这方法使用一次最初的 CIS 计算，产生激发态的最初猜测，然后进行 EOM-CCSD 分析。

*注意：*EOM-CCSD 方法利用 abelian 对称性（但非高阶点群）。

选项

NState 和 **NStPIR** 两个选项只能用一个，以指定所要的状态数目。若两个选项都做设定，则 **NState** 的设定优先。若没有做设定，默认的选项是 **NStPIR=2**。

NStates=*N*

尝试解出 EOM 的最低的 *N* 个状态。较佳的作法是设定 *N* 的值大于所要的状态数目，以考虑 CIS 和 EOM 部份之间状态重新排列的可能。

NStPIR=*K*

指定在 EOM 计算中每一个对称类型要计算的状态数目。默认值是 2。注意，对称类型对应最大的 abelian 子群。

若 *K* 是负数，需要读进一个段落数据（这段落以空行结束），这输入数据指定每一种对称类型（最简表象）的状态数目。可用 **%KJob L301** Link 0 指令先执行一个预备计算，快速决定对称性的排序。建议用 **NCISState** 指定合理数目的状态，给 CIS 计算最初猜测（见以下说明）。

Singlets

解自旋单一态激发态。这选项只影响填满壳层系统。对壳层填满系统这是默认选项。

Triplets

解自旋三重态激发态。这选项只影响填满壳层系统。要解自旋单一态和自旋三重态时，必须和 **Singlets** 合用。

NCISState=*M*

用 CIS 产生的猜测状态总数。有 **NState** 选项时的默认值是 *N***Irr.Reps*; 有 **NStPIR** 选项时的默认值是(*K*+2)**Irr.Reps*。

Root=*N*

设定感兴趣的状态，预设的状态是第一个激发态（*N*=1）。

Convergence=*N*

将能量收敛的条件设为 10^{-N} ，波函数收敛的条件设为 $10^{-(N-2)}$ 。*N* 默认值 为 7。

CCConvergence=*N*

CCSD 和基态 Z-向量迭代时，使用 10^{-N} 作为收敛条件。**CCSDConvergence** 是这选项的同义字，*N* 默认值 为 8。

LRTransitionDensities

要求除了计算 EOM 风格的跃迁密度（未松弛的）之外，还要计算线性响应理论（linear response）的跃迁密度。后者比预设的 EOM-CCSD 更严谨，但计算成本也更昂贵。当 CCSD 方法可提供完全波函数时（亦即，双电子系统），这两种理论是相等的。指示用于自旋单一态的壳层填满和未填满系统。

EnergyOnly

只计算右边本征向量以节省时间，只计算激发能量的话，这选项就足够，但若要计算跃迁密度，不能只计算右边本征向量。

和读取与保存振幅数据有关的选项

预设的作法是储存收敛的振幅，以供后续计算使用。可以选择从前次计算的检查档中读进。在接续的计算中可增加感兴趣的状态数。猜测状态用的 CIS 结果也可用向量格式读进，并自动加入状态中（若需要更多的猜测状态（假设所用的基底函数组没有改变）。

SaveAmplitudes
将收敛的振幅写到检查档内，以便在后续的计算中使用（例如使用较大的基底函数组重算）。使用这个选项会产生庞大的检查档，但后续计算的计算速度可大幅提升。

ReadAmplitudes
从检查中读取收敛的振幅（若有的话）。注意，新计算可采用和原计算不同的基底函数组或不同的计算方法。

ReadGroundStateAmplitudes
只读进基态（和 Z-向量）振幅，不读进加发态振幅。当从一个单一态 EOM 计算接着做一三重态计算的时候，会用到这个选项。**ReadGSAmplitudes** 是这选项的同义字。
NewCIS
用 **ReadAmplitudes** 读进 EOM 振幅后，从头做一新的 CIS 计算。当读进的是自旋单一态的数据，但要计算的是单一态和三重态，或使用和原计算不同的基底函数组的时候，需要用到这个选项。

可用方法

能量。

使用范例

使用 EOM-CCSD。通常的作法是进行一个初步的，较小型的 EOM-CCSD 计算，解出大量的系统状态，然后在针对感兴趣的状态进行较准确的计算。以下的计算路径说明这个策略：
第一次计算:
%Chk=my_eom
EOMCCSD(NStates=10,EnergyOnly)/Aug-CC-PVDZ
第二次计算:
%Chk=my_eom
EOMCCSD(NStates=2,ReadAmplitudes,NewCIS)/Aug-CC-PVQZ
这里是 EOM-CCSD 计算的一些输出范例。输出数据段落有一个表头：

```
 ================================================

 EOM-CCSD transition properties

 ================================================
```

接下来是跃迁电双极矩，分成左和右两个段落。这两段落中在每一行最后印出的双极矩和振荡强度是一样的，因为前者是两者的乘积：

```
 Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):
 state     X          Y          Z          Dip.    S. Osc.
 1         0.0000     0.0000 -0.3969    0.1601    0.0614
 2         0.0000     0.3963     0.0000    0.1638    0.0756
 3         0.0000     1.3681     0.0000    1.9183    1.0604
```

Excited to ground state transition electric dipole moments (Au):

state	X	Y	Z	Dip.	S. Osc.
1	0.0000	0.0000	-0.4034	0.1601	0.0614
2	0.0000	0.4133	0.0000	0.1638	0.0756
3	0.0000	1.4022	0.0000	1.9183	1.0604

每一个状态有专属段落，印出激发态的展开式系数，以及对应的轨域对称类型，分隔为右和左，然后是激发类型：

Excited State 1: Singlet-A1 15.6603 eV 79.17 nm f=0.0614

Right Eigenvector

Alpha Singles Amplitudes

I SymI A SymA Value

4 1 6 1 0.675597 *从轨域 4(已填电子)到轨域 6(未填电子) 的激发*

3 4 7 4 0.122684

Beta Singles Amplitudes

I SymI A SymA Value

4 1 6 1 0.675597

3 4 7 4 0.122684

Alpha-Beta Doubles Amplitudes *双激发的相同信息*

I SymI J SymJ A SymA B SymB Value

4 1 4 1 6 1 6 1 -0.118378

Left Eigenvector

Alpha Singles Amplitudes

I SymI A SymA Value

4 1 6 1 0.676418

3 4 7 4 0.121856

Beta Singles Amplitudes

I SymI A SymA Value

4 1 6 1 0.676418

3 4 7 4 0.121856

Alpha-Beta Doubles Amplitudes

I SymI J SymJ A SymA B SymB Value

4 1 4 1 6 1 6 1 -0.107806

Total Energy, E(EOM-CCSD) = -74.4340926881 *感兴趣的状态的总能量*

相关的关键词

CCSD, **CIS**, **SAC-CI**

EPT

描述

这方法关键词指示进行相干电子亲和能和游离能的电子传布理论（electron propagator theory）计算 [Cederbaum75, Cederbaum77, Ohrn81, vonNiessen84, Ortiz88, Ortiz88a, Ortiz89, Zakrzewski93, Zakrzewski94a, Zakrzewski95, Ortiz96, Zakrzewski96, Ortiz97, Ferreira01, Linderberg04]。

EPT 计算预设储存 <ia||bc> 积分，但可选用 **Tran=Full** 以节省 CPU 时间，但要占用大量磁盘空间，也可选用 **Tran=IJAB** 以节省磁盘空间，但要使用较长的 CPU 时间。在后者情况，不计算电子亲和能。

预设的作法只计算小于 20 eV 的游离能。

使用 **ReadOrbitals** 选项指定要重新精算的开始与级数的分子轨域作为输入数据。预设的作法是用到所有轨域进行计算。

旧版程序这计算使用的关键词是 **OVGF**。

选项

OVGF

使用外层价电格林函数传布子（Outer Valence Green's Function propagator）。这是默认选项。

P3

使用 P3 传布子。

OVGF+P3

使用两种传布子方法。

FC

所又冻结内层轨域的选项都适用这关键词，见 **FC** 选项章节描述的详细信息。

ReadOrbitals

设定要重新精算的开始与结束轨域，独立的输入数据段落要以一空行做段落结束。自旋不限制系统的计算，在同一输入数据行内要分别设定 alpha 和 beta 电子轨域的轨域范围。

ForceSort

即使没有必要，还是指定要做中间计算量（internediate quantuties）的排序。这选项出现在某些 Gaussian 09 程序的测试例题内，但对正式产出式计算没有用处。

可用方法

单结构能量计算。

使用范例

EPT 计算，每一个轨域的计算结果打印如下：

```
 Summary of results for alpha spin-orbital 6 P3:
 Koopmans theorem: -0.72022D+00 au -19.598 eV
 Converged second order pole: -0.61437D+00 au -16.718 eV 0.840 (PS)
 Converged 3rd order P3 pole: -0.63722D+00 au -17.340 eV 0.854 (PS)
```

输出的第二行是指定轨域的游离能或电子亲和能的估计值(依该轨域是已填入或未填入电子而定)。pole 强度是多容易造成这激发的量度，1.0 是最大值。注意，输出数据中的分子轨域是依据轨域对称性的次序打印（不一定依照编号数字排序）。

ExtendedHuckel

*见 **Huckel** 关键词章节的讨论。*

External

描述

指示使用一外部程序进行计算。这机制主要是便于在 **ONIOM** 计算中，在低阶理论计算部分使用外部程序，但也可以在用 *Gaussian* 的优选模块作几何优选计算时，采用提供函数数值和微分的外部程序。

Gaussian 程序采用标准化的接口执行外部程序，对每一个几何结构产生一个能量（可选择计算电双极矩和作用力）。产生一个带有目前结构的文本文件，和一个名为 Gau_External 的脚本文件来执行（设定脚本文件的相关说明，见后续的讨论），这脚本文件由使用者提供，会执行：

- 将文本文件（称为输入文件）转换成外部程序的输入文件。
- 执行外部程序。
- 将结果转换为标准文本文件，由 *Gaussian* 读取。 被 Gaussian 程序使用的转换过的档案，称为输出档。

使用者可在 **External** 关键词以选项形式指定脚本文件的名称，例如， **External=MyScript**。

脚本文件的启动

预设的作法是，Gau_External 脚本文件接受四个参数：

$ **Gau_External** *layer InputFile OutputFile MsgFile*

参数的定义如下：

layer	一个字母，指示是在真实系统（**R**），两层 ONIOM 的模型系统，或三层 ONIOM 的中层系统（**M** ），或三层 ONIOM 的模型系统（**S**）上进行计算。
InputFile	Gaussian 程序准备给外部程序当作输入档案的文件名。
Output File	外部程序执行结束后要被 Gaussian 程序读进的文件名。
MsgFile	讯息文件名：若脚本文件产生这个档案，档案的内容会被复制到 Gaussian 的输出档。

取得计算结果之后，这些档案都会被程序 Gaussian 删除。

脚本文件还可包含额外的参数：

External="RunTink Amber"

在这个范例中，真正的指令是：

$ **RunTink Amber** *layer InputFile OutputFile MsgFile*

这脚本文件总是会将最后四个参数当作前面描述的四个参数代入。

输入文件格式

输入档案有以下格式：

#atoms derivatives-requested charge spin

atomic# x y z MM-charge 每个原子一行

第一行设定分子内的原子数目，要计算哪些数值的微（**0**=只算能量，**1**=一次微分，**2**=二次微分），分子的电荷与自旋多重态。剩余的各行设定每一个原子的原子序，坐标，和分子力学电荷。

输出文件格式

输出档的格式是固定的，内含以下数据（采用原子单位）：

项目	拟程序代码	数据格式
能量，电双极矩 (xyz)	E, Dip(I), I=1,3	4D20.12
在原子上的梯度 (xyz)	FX(J,I), J=1,3; I=1,NAtoms	3D20.12
极化张量	Polar(I), I=1,6	3D20.12
电双极矩微分	DDip(I), I=1,9*NAtoms	3D20.12
力常数	FFX(I), I=1,(3*NAtoms*(3*NAtoms+1))/2	3D20.12

若有要求一次微分或频率，才会有第二段落，若只要求频率，则会出现最后的段落，在这种情况里，Hessian 矩阵以下三角形式印出矩阵元素： α_{ij}，i=1 到 N， j=1 到 i。电双极矩，极化张量和电双极举为分的段落可能是零，若这些值不存在。

相关的关键词

外部脚本文件可当作 **ONIOM** 关键词的一个模型指定（见以下的范例）。
Gaussian 的单独使用 **MM** 程序可用 **-external** 参数启动执行，使这程序以 **External** 接口使用的格式读写数据。

使用范例

以下计算路径段落指定在三层 ONIOM 计算工作中，最低层采用一外部脚本文件执行计算:

ONIOM(B3LYP/6-31G(d):AM1:External="RunTink Amber") Opt
以下计算路径段落指定在二层 ONIOM 计算工作中，高准确度层采用一外部脚本文件执行计算：
ONIOM(External="RunCC SDT":B3LYP/6-31G(d)) Opt

ExtraBasis

ExtraDensityBasis

描述

这些关键词指示在计算路径中所设定的基底函数组或密度适配基底函数组之外，要加上额外的基底函数。这些基底函数以自有的段落加在输入档案内，可使用任何有效的格式（有关格式的说明见 **Gen** 关键词项下的说明）。
标准基底函数组内没有定义的元素，需要用 **ExtraBasis** 来提供其基底函数。但不能用来取代内建基底函数的定义，这样做会产生计算错误。用这关键词指定的基底函数会加到在计算路径段落中所指定的内建基底函数上。因此 **Gen** 比 **ExtraBasis** 容易使用。先参考 **Gen** 关键词项下的说明再来使用这个关键词。
ExtraDensityBasis 若计算路径段落中没有指定使用密度适配基底函数组，这个关键词会被忽略。

相关的关键词

Gen, **Pseudo**, **GenECP**, **GFInput**, **GFPrint**

使用范例

以下计算工作使用 6-31G(d,p) 基底函数组，并在所有碳原子上加上一个扩散函数：
HF/6-31G(d,p) ExtraBasis …
标题段落

分子系统设定段落

C 0
SP 1 1.00
0.4380000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
****

以下计算工作对基底函数组和密度适配基底函数组提供额外的函数：
#p rblyp/6-31g*/dga1 extrabasis extradensitybasis 6d

HCl using the internally stored 6-31g* AO basis & DGA1 fitting set,
adding f functions to the AO basis, and f & g fitting functions

0,1
cl
h,1,1.29

! here are some extra AO polarization functions
cl 0
额外的基底函数组函数
F 1 1.00 0.000000000000
0.7500000000D+00 0.1000000000D+01
****
h 0
p 1 1.00 0.000000000000
0.1612777588D+00 0.1000000000D+01

****
! here are some extra fitting functions.
cl 0
额外的密度适配函数
f 1
1.5
g 1
1.5
****
h 0
spd 1
0.32
****

以下的计算工作从一外部档案读进额外的基底函数组数据：
B3LYP/6-31++G(d) ExtraBasis

B3LYP/6-31++G(d) with extra diffuse functions

分子系统设定段落
@tripleplus.gbs

Field

描述

Field 关键词指示在计算中加入一有限位场。在 *Gaussian 09*中，这位场可以是电多极（直到电十六极）或一 Fermi 接触项。使用 **Field** 关键词时需要输入一个参数，其格式可为以下两者之一： *M*±*N* 或 **F(*M*)*N***, *M* 表示一电多极位场，F(*M*) 为原子 *M* 的 Fermi 接触扰动位场（ 采用分子系统设定段落内的原子次序编号）。N*0.0001 是位场的大小，第一种格式的单位是原子单位，第二种格式中这项指定 Fermi 接触扰动的大小。
因此，**Field=X+10** 表示在 X 方向加一大小为 0.001 au 的电双极位场，**Field=XXYZ-20** 表示在和预设方向（由标准取向决定）相反的方向上，加上大小为 0.0020 au 的电十六极位场。**Field=F(3)27** 表示在原子 3 处加一 0.0027 乘以自旋密度的扰动位场。

注意这些系数是直角坐标算子矩阵的系数；解释计算结果时要留意正负号选择的规定。

所有参数都采用输入档内定义的分子取向。

位场设定参数可放在其他关键词之间，使用位场参数 **Field** 时不做自动归档。

选项

Read
从输入档案中读入所有 34 个电多极矩位场分量数值，输入格式为自由格式。

OldRead
从输入档案中读入所有 35 个多极矩位场分量数值(包含单极项),输入格式为3 D20.10（第一个分量是单极项，电荷)。

RWF
从读写档案中读取所有 35 个多极矩位场分量数值。

ERWF
从读写档案中读取电双极矩的三个分量。

Checkpoint
从检查档案中读取所有 35 个多极矩位场分量系数。同义字是 **Chk**。 使用 **Geom=Check** 时，**Checkpoint** 是默认选项。
NoChK
防止从检查档中读取电位场。
EChk
只从检查案中读取电双极矩的三个分量。

可用方法

单结构能量。几何优选，频率，以及 **Force** 和 **Scan** 计算。

限制

若在一 GVB 计算中采用分子对称性，若采用的有限位场破坏了分子对称性，这有限位场会导致不正确的数值微分。为了保险起见，**GVB** 和 **Field** 共享时，应使用 **Guess=NoSymm**th 选项。.

使用范例

在有电场存在的环境下做几何优选，必须用 **Opt=Z-Matrix NoSymm** 关键词，输入分子结构时要用传统的 Z-矩阵，或符号式的直角坐标。以下这个范例用 Z-矩阵：
RHF/3-21G Field=x+60 Opt=Z-Matrix NoSymm

Z-Matrix optimization

```
 0 1
 C
 H 1 B1
 H 1 B2 2 A1
 H 1 B3 2 A2 3 D1
 H 1 B4 2 A3 3 D2

 B1 1.070000
 B2 1.070000
```

B3 1.070000
B4 1.070000
A1 109.471203
A2 109.471203
A3 109.471231
D1 120.000015
D2 -119.999993

以下这个范例用符号直角坐标：

HF/6-31G(d) Opt=Z-Matrix Field=z-50 NoSymm

Symbolic Cartesian coordinates optimization

0 1
O 0 x1 y1 z1
H 0 x2 y2 z2
H 0 x3 y3 z3

x1=0.0
y1=0.0
z1=0.12
x2=0.0
y2=0.75
z2=-0.46
x3=0.0
y3=-0.75
z3=-0.46

FMM

描述

指示若有可能，就使用快速多极展开方法 [Greengard87, Greengard88, Greengard94, Burant96, Strain96, Burant96a, Millam97, Izmaylov06]。*Gaussian 09* 内使用 FMM 方法是自动化的。 **NoFMM** 关键词可防止这个自动化功能。

即使只能得到中等程度的计算效能改善（例如 1.2倍），*Gaussian 09* 通常还是会启动 FMM 的功能。若分子没有对称性，包含超过 60 个原子，进行 Hartree-Fock 和纯 DFT 计算会自动采用 FMM 方法。具高度对称性的分子， 超过 240 个原子的分子系统的 Hartree-Fock 和 混合 DFT 计算会使用 FMM 方法，包含超过 360 个原子，且具高对称性的分子系统的纯 DFT 计算会使用 FMM 方法。具有较低对称性的分子，会采用较小的门坎值。两倍大的分子系统，使用 FMM 方法可获得超过两倍的计算速度提升。

当然，实际的结果依情况而定（密集的系统的计算速度提升最少，延展开来的分子系统计算速度提升最大）。当对计算效率有负面的影响时，默认选项不会启动 FMM，当可提升至少 1.5 倍计算速度时，默认的选项也很少会失败。因此，使用者几乎不需要对 FMM 做额外的控制，除非在某些特殊状况，像是线形的胜肽炼和很长的奈米碳管。

FMM 的选项在 程序发展相关的关键词 章节中讨论。

可用方法

HF、纯粹和混合 DFT 方法的能量，梯度和频率计算。 也可在 ONIOM 层别内指定使用。

Force

描述

这计算类型关键词指示计算在原子核处的作用力（即能量梯度）。同时也计算电双极矩（在 MP2，CC，QCI 和 CI 方法中电双极矩当作适当的能量解析微分） [Raghavachari81, Wiberg92]。

选项

EnOnly
做一次能量的数值差分计算作用力。对所有没有解析梯度功能的计算方法，这是默认的选项。注意这方法有些数值上的不稳定性，因此对每一情况必需仔细选用最佳的步幅大小。

Restart
重新启动作用力的数值计算。

StepSize=*N*
指定数值差分的步幅大小为 0.0001*N。默认的单位是埃，除非以关键词 **Units=Bohr** 指定使用原子单位。预设的步幅大小为0.01A。**StepSize** 必需和 **EnOnly** 同时使用。 .

可用方法

所有 SCF 波函数，所有 DFT 方法，CIS，MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD，QCISD，BD，CASSF，SAC-CI 和所有半经验方法都可用解析梯度计算作用力，其他的方法以数值差分方式计算作用力。

使用范例

作用在每一个原子核上的作用力在输出档案中印出如下（以水分子为例）：

```
***** AXES RESTORED TO ORIGINAL SET *****
-------------------------------------------------------------------
Center Atomic Forces (Hartrees/Bohr)
Number Number          X              Y              Z
-------------------------------------------------------------------
1      8       -.049849321 .000000000 -.028780519
2      1         .046711997 .000000000 -.023346514
3      1         .003137324 .000000000   .052127033
-------------------------------------------------------------------
  MAX .052127033 RMS .031211490
-------------------------------------------------------------------
  Internal Coordinate Forces (Hartree/Bohr or radian)
Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J
```

---
1 O
2 H 1 -.023347(1)
3 H 1 -.023347(2) 2 -.088273(3)

MAX .088272874 RMS .054412682

在分子标准取向上计算作用力后，转换成在最初一组坐标轴（Z-矩阵）上的作用力后才印出来（在输出档案中会注明）。接着是对内坐标对应微分的计算结果（使用在 Z-矩阵中的长度和角度）。在这两种情况的作用力印出之后，印出其各自的最大值和均方根值。

Freq

描述

这计算类型关键词指示计算作用力常数及振动频率，也计算振动强度。若可能的话，作用力常数的预设算方法是解析方法（AM1，PM3，PM3MM，PM6，PDDG，RHF， UHF，MP2，CIS，所有 DFT 方法和 CASSCF），只有一阶微分方法可用的计算类型（MP3， MP4(SDQ)，CID， CISD，CCD，CCSD，BD，和 QCISD 及所有半经验方法）用一阶数值差分方法计算振动频率，只能计算能量的计算类型采用二阶数值差分方法计算振动频率。

振动频率计算是先决定能量对原子核直角坐标做二阶微分，再转换到具质量加权坐标系统上，这种转换只有对稳定的结构才成立！因此在稳定结构之外的任何分子几何形状上以这种方法计算的频率是没有意义的。

例如，在一使用 6-31G(d) 基底函数组几何优选的分子几何结构上，以 6-311G(d) 基底函数组进行其频率计算，会产生无意义的结果。若一分子结构进行几何优选时考虑了所有电子的相干作用，在计算频率时则不能使用冻结内层电子的相干作用方法，反之亦然。因此建议在计算频率时应使用几何优选时所使用的方法。在同一计算路径中同时指定关键词 **Opt** 和 **Freq** 即可保证这两计算使用相同的方法。
注意，若具有相同自旋多重态的较低能量波函数存在的话，用来决定解析频率的（藕合微扰 SCF）CPHF 方法并没有物理意义，因此应先使用关键词 **Stable** 来检查 Hartree-Fock 和 DFT 波函数的稳定性。

频率计算变形

若以解析方法计算振动频率，可同时计算额外的分子性质，包括:
若以解析方法计算振动频率，极化张量会自动计算；若以数值差分计算振动频率（或用 **Freq=Numer** 指定），则需要用关键词 **Polar** 指示多做极化张量的计算(例如 **CCSD Freq Polar**)。
VCD 选项指示除了在 Hartree-Fock 和 DFT 层次做正常的振动频率分析之外，再计算振动圆二色光强度(VCD) [Cheeseman96a。
ROA 选项计算解析拉曼光学活性强度 [Helgaker94, Dukor00, Ruud02a, Barron04, Thorvaldsen08, Cheeseman09]。
设定拉曼光谱选项之一，可计算前共振拉曼光谱强度，在计算路径段落中包含选项 **CPHF=RdFreq** 可指定所要的频率，计算在这频率的光谱强度（见以下范例）。

选项 **CPHF=RdFreq** 计算频率相依极化张量和超级化张量（受到可用计算方法的限制）。
选项 **Freq=VibRot** 可计算振动--旋转偶合作用 [Califano76, Miller80, Papousek82, Clabo88, Page88, Adamo90, Miller90, Page90, Barone03]。若同时设定 **Anharmonic** 选项，沿着振动模式进行数值差分可计算零点能量，非谐和频率 [Califano76, Miller80, Papousek82, Clabo88, Page88, Miller90, Page90, Barone04, Barone05]，和非谐和振动--旋转耦合[Adamo90, Barone94, Minichino94, Barone95, Barone03]。这选项只适用于具有二皆为分的计算方法：Hartree-Fock, DFT, CIS 和 MP2。
有几个选项指定进行电子激发分析计算，使用 Franck-Condon 和 Herzberg-Teller 方法。
关键词 **Opt=CalcAll** 在几何优选计算中的每一个结构计算解析二阶微分。优选计算结束后，所有振动频率分析所需的信息都有了。因此进行振动频率分析，计算结果会当作频率计算工作归档。

正则振动模式选择的输入

这段落设定 **SelectNormalModes**，**SelectAnharmonicModes** 和 **SelectFranckCondonModes** 选项所需输入段落内的数据格式。这独立的输入数据段落设定要选取的正则振动模式，并以一空行结束。
输入段落内，只有整数或整数范围，没有关键词，当作是模式编号，虽然可用关键词 [**not**]**mode**。关键词 **atoms** 和 **notatoms** 可用来定义一原子清单，指示涉及这些原子（或是不含这些原子）的振动模式要被选取。原子的设定也可用 ONIOM 层别做设定，使用关键词 [**not**]**layer** ，这关键词接受三种设定：**real** 指真实系统，**model** 指双层 ONIOM 的模型系统，**middle** 指三层 ONIOM 的中间层，**small** 指三层 ONIOM 的模型层。原子也可用 **residue** 和 **notresidue** 关键词以所属分子团 （residue）的名称或编号设定是否要纳入或排除。
这里有几个范例：

2-5	*包含 2到 5 的振动模式*
atoms=O	*包含有氧原子的振动模式*
1-20 atoms=Fe	*包含 1 到 20 的振动模式以及含有铁原子的振动模式*
layer=real notatoms=H	*包含在低层重原子的振动模式 (受到默认门坎限制)*

特定性质和分析的要求选项

Raman
指示计算 IR 和拉曼光谱强度。Hartree-Fock 的计算这是默认选项。DFT 和 MP2 的计算则需用这选项明确指定，MP2 的计算中，以电双极矩对电场微分的数值差分计算拉曼光谱强度。这时，这选项和 **NRaman** 同义。
NRaman
解析电双极矩微分对电场做数值差分，计算极化张量。若 **MP2=Raman** 算的默认选项。
NNRaman
对解析电双极矩微分对原子核坐标做数值差分，计算极化张量。
NoRaman
指示在进行 Hartree-Fock 解析频率计算时不要计算拉曼光谱强度，这可节省10-30%的计算时间。
VCD
指示除了正常的振动频率分析之外，再计算振动圆二色光强度(VCD)。 只适用于 Hartree-Fock 和 DFT 方法。这方法也计算旋亮度（optical rotations） (见 **Polar=OptRot**)。

ROA

以 GIAOs 方法计算动态解析拉曼光学活性。这程序在计算电磁扰动时，需要从输入数据中读取一个或多个入射光频率（**CPHF=RdFreq** 是 **Freq=ROA** 的默认选项）。这选项适用于 Hartree-Fock 和 DFT 方法。**NNROA** 指示使用 Gaussian 03 的数值 ROA 方法；只用于重新计算使用旧版程序所得的结果。

VibRot

分析振动--旋转偶合作用。

Anharmonic

若同时指定 **VibRo** 选项，指示延正则振动模式做数值差分，计算零点能量，非谐和振动频率，和非谐和振动-旋转耦合。只适用于有解析二阶微分的计算方法： Hartree-Fock，DFT，CIS 和 MP2。

ReadAnharm

从输入档中读取额外的参数，进行振动-旋转耦合和非谐和振动分析计算（**VibRot** 或 **Anharmonic** 选项)。可用的输入选项请参考以下范例。

SelectAnharmonicModes

从一独立输入段落读进要选取的正则振动模式，以便对这些振动模式做差分非谐和分析。输入段落格式已如前述。**SelAnharmonicModes** 是同义字。

Projected

对在质量加权反应路径（IRC）上的一个分子结构，计算和这路径垂直方向的投射振动频率。对于这投射，用梯度计算这路径的切线。注意，这计算对分子结构和路径本身的准确度非常敏感 [Baboul97]。因此，分子的几何结构设定必须精确到小数点下五位。 这能量最小值结构上进行这个计算是没有意义的。

HinderedRotor

要求做简谐振动分析[McClurg97, Ayala98, McClurg99]找出分子内旋转模式。若有正则振动模式被识别出来为内旋转模式，不论是受到阻碍或是自由的，热力学函数都要做校正。旋转原子团是利用多余内坐标的协助来识别的。因为某些结构，像是过渡状态，可能具有一种无法被自动识别的特殊键结形式，这时需要用关键词 **Geom=Modify** 指定一组多余内坐标才能正确处理。涉及金属原子的旋转，需要经由选项 **ReadHinderedRotor** 指示提供额外的输入数据。若从先前计算产生的检查档中有作用力常数，利用关键词 **Freq=(ReadFC, HinderedRotor)** 可指定执行额外的振动/分子内旋转分析。因为 **Opt=CalcAll** 在优选过的结构上会自动执行振动分析，因此也可以使用关键词 **Opt=(CalcAll, HinderedRotor)。**

ReadHinderedRotor

要求从一额外的输入段落读进旋转模式的旋转能障门坎（单位是 kcal/mol）和选项周期性，对称数和自旋多重态等数据。具有比门坎值高旋转能障的旋转模式会被自动冻结。若周期性数值为负，对应的选转模式也会被冻结。对所有包含金属原子的可旋转的键结，用户都需提供周期性，对称性和自旋多重态等数据。这输入数据段落以一空行结束，格式如下：

VMax-value

Atom1 Atom2 periodicity symmetry spin *视需要重复*

…

电子激发分析选项

以下选项使用对应的方法进行一电子激发态的分析；这些计算工作在基态汗迹发态使用振动分析计算，以计算两状态间电子跃迁的振幅。基态的振动信息来自目前的计算工作 (**Freq** 或 **Freq=ReadFC**)，激发态的振动信息来自一检查文件，检查档的名称由一独立的计算输入段落提供（若文件名全路径内有空格，整个档名要用括号包裹）。检查档来自一 CI-Singles 或 TD-DFT **Freq=SaveNormalModes** 计算。

选项 **ReadFCHT** 要求读进一独立的输入段落，以控制这些计算（见以下讨论），选项 **SelFCModes** 可用来选取有关的振动模式。在后者的情形，激发态的检查档通常来自选用相同的振动模式组的 **Freq=(SelectNormalModes, SaveNormalModes)** 计算。

FranckCondon

使用 Franck-Condon 方法 [Sharp64, Doktorov77, Kupka86, Zhixing89, Berger97, Peluso97, Berger98, Borrelli03, Weber03, Coutsias04, Dierksen04, Lami04, Dierksen04a, Dierksen05, Liang05, Jankowiak07, Santoro07, Santoro07a, Barone09] （文献 [Santoro07, Santoro07a, Santoro08, Barone09]描述程序时做的方式）。 **FC** 是同义字。除了电子激发外，可对电子游离的跃迁进行分析计算。这时，分子系统设定相当于分子中性形式，而在输入段落内命名的额外的检查文件对应到电子游离后的阳离子。

HerzbergTeller

使用 Herzberg-Teller 方法 [Herzberg33, Sharp64, Small71, Orlandi73, Lin74, Santoro08] (程序实做方法在[Santoro08]论文中描述）。**HT** 是同义字。

FCHT

使用 Franck-Condon Herzberg-Teller 方法 [Santoro08]。

Emission

指示在 Franck-Condon 和 Herzberg-Teller 分析中，模拟放射光谱而非吸收光谱。这时，在计算之中，初始状态是激发态，终端状态是基态 (虽然基态和激发态的频率数据来源如前面所述：目前的计算工作是基态，第二检查档是激发态）。

ReadFCHT

读进内含计算所需参数的输入段落。可用的输入选项列表于以下使用范例之后。若同时存在选项 **ReadAnharmon**，这选项的输入数据段落放在 **ReadAnharmon**e 所需输入段落之前。

SelectFranckCondonModes

读进一输入段落选出振动模式用来做 Franck-Condon 分析的差分计算。这输入数据段落的格式已如上述。若这选项和 **SelectAnharmonicModes** 合用，前者输入段落在后者的输入段落之前，振动模式以一般 Gaussian 次序指定（增加次序），而不用非谐和输出数据中印出的次序。**SelFCModes** 是同义字。

正则振动模式相关选项

HPModes

指示除了以正常的小数点下三位数的频率数据输出外，打印高精确度（小数点下五位数)的振动频率本征向量。

InternalModes

用多余内坐标印出正则振动模式的原子位移。同义字是 **IntModes**。

SaveNormalModes

将所有振动模式储存到检查党内。**SaveNM** 是同义字，**NoSaveNormalModes**，或 **NoSaveNM** 是反义字，也是默认选项。

ReadNormalModes

从检查文件中读取被保存的振动模式。**ReadNM** 是同义字。**NoReadNormalModes**, 或

NoReadNM 是反义字，也是默认选项。

SelectNormalModes

从输入段落中读取读取选定的特定振动模式做显示。**SelectNM** 是同义字。反义字是 **NoSelectNormalModes**, 或 **NoSelectNM**，这是默认选项。**AllModes** 要求选取输出数据中所有振动模式。输入数据段落的格式已如上述。注意，这选项不会影响到选项 **SaveNormalModes** 的功能，这选想总是将所有振动模式保存到检查文件内。

SortModes

在输出资料中，根据 ONIOM 层别排出振动模式次序。

ModelModes

在 ONIOM 计算中只印出涉及最小模型系统原子的振动模式。

MiddleModes

在三层 ONIOM 计算中只印出涉及两个模型系统原子的振动模式。

PrintFrozenAtoms

默认的作法，在振动模式输出数据中，不会印出冻结原子的零位移。这选项要求印出所有原子的位移数据。

分子设定修改选项

ModRedundant

读进对多余内坐标修改的设定（ 即，和 **InternalModes** 合用）。在 **Opt Freq** 计算中，几何优选和振动模式分析使用相的一组坐标，**Opt=ModRedundant**o 情况也相同。输入数据的细节请参考 **Opt** 关键词的讨论。

ReadIsotopes

这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：

#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1

C(**Iso=13**)

…

ReadIsotopes 输入数据格式：

temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*

原子 1 的同位素质量

原子 2 的同位素质量

…

原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

计算方法和程序的相关选项

Analytic

指示以解析方法计算能量阶次微分。这方法只适用于 RHF，UHF， CIS，CASSCF，MP2，和所有 DFT 方法，并且是这些方法的默认选项。

Numerical

指示对能量的解析一阶微分进行数值二居差分。这方法适用于所有提供数值梯度的计算方法，并且是只有解析梯度但无二阶解析微分的方法的默认选项。**Freq=Numer** 和 **Polar=Numer** 可在同一计算工作中使用。

DoubleNumer

指示进行能量的两次数值差分计算，以产生力常数。对于没有解析微分的计算方法，这是默认的选项。**EnOnly** 是同义字。

Cubic

指示对解析二阶微分以数值差分方式计算三阶微分。适用于有解析频率但无解析三阶为分的计算方法。

Step=*N*

指示数值差分的步幅大小为 0.0001**N*（单位为埃，除非使用关键词 **Units=Bohr**）。若 **Freq=Numer** 和 **Polar=Numer** 同时使用，*N* 也用来指定电场的步幅大小。对 Hartree-Fock 和相干的 **Freq=Numer** 计算的预设步幅大小为 0.001 埃， GVB 和 CASSCF 的 **Freq=Numer** 计算的默认值为 0.005 埃，而 **Freq=EnOnly** 计算默认值为 0.01 埃。**Freq=Anharmonic** 或 **Freq=VibRot**，默认值为0.025埃。

Restart

指示在前一个完成几何优选计算工作之后进行频率计算。失败的数值频率计算工作可由其检查档重新启动，只需在计算执行路径中在 **Freq** 关键词之后加一选项 **Restart** 即可，不需其他输入数据。

DiagFull

将完整的 $(3N_{atoms})^2$力常数矩阵对角化—包括平移和旋转自由度—然后印出最低频率，以检查频率计算的数值稳定性。这动作在正常频率分析之前进行。涨长得频率分析计算会将这些运动模式投射出来。输出频率最低的九个正则模式，其中上面的三个对应正常频率分析中能量最低的三个振动模式。在理想条件下，经过这分析计算，印出的六个最低能量正则模式的频率数值会很小。若这些数值和零有明显得差距，表示几种可能：计算并未完全收敛或数值不稳定。平移和转动可能是这分子系统的重要运动模式，需要更好的积分网格，几何结构尚未收敛，等等。这时，这分子系统应做深入研究才能获得准确的频率。见以下范例章节有关这选项的输出数据。

DiagFull 是默认选项；**NoDiagFull** 要求跳过这个分析计算。

ReadFC

要求从检查文件读进前次频率计算所得力常数，以最小计算成本，重复用另一组温度，压力

和同位素质量计算振动模式和热化学分析。注意，因为基底函数组读自检查文件，因此计算输入文件不需要基底函数组数据。若再前次计算中设定选项 **Raman**，使用这选项时不需要再做设定。

TwoPoint

计算数值差分时，在每个坐标上做两次位移。这是默认选项。**FourPoint** 将做四次位移，但只能用在模块 Link 106 (**Freq=Numer**). 不能和 **Freq=DoubleNumer** 合用。

NFreq=*N*

指示使用 Davidson 对角化方法解频率最低的 *N* 个振动模式。目前，这选项只适用于 ONIOM(QM:MM) 模型化学。

可用方法

AM1, PM3, PM3MM, PM6, PDDG, DFTB, DFTBA, HF, DFT, MP2, CIS 和 CASSCF 方法有解析频率。MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD 和 QCISD 方法有数值频率。HF, DFT 和 MP2 方法可计算拉曼光谱。HF 和 DFT 方法可计算 VCD 和 ROA。HF, DFT, MP2 和 CIS 方法可计算非谐和振动性质。**Freq** 和 **NMR** 可在 HF 和 DFT 计算的计算路径内出现。

相关关键词

Polar, **Opt**, **Stable**, **NMR**.

使用范例

频率输出。 频率计算输出数据的基本内容在 *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [Foresman96b]一书第四章有详细说明。

频率计算工作输出数据开始的部分和几何优选计算工作开始的输出数据类似：

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Initialization pass.

模块 301 是进行几何优选计算的模块，在所有频率计算的开始和结束时都执行一次。这样做的目的是能使用正确的二阶微分计算二阶优选步骤。有时依据使用近似的 Hessian 矩阵的正常条件完成优选计算，而使用正确的二阶微分时，事实上步幅的大小比收敛条件大。下一步的结果印在频率计算结束之后，可用来显示出这类问题的发生。若使用者认为应该注意这个问题，应在计算路径段落中使用 **Opt=CalcAll**，而不用 **Freq** 关键词，指示若分子几何结构尚未完全收敛时先完成几何优选计算（通常若已有在稳定点附近的完整二阶微分矩阵，只需再做一步优选计算），并会在最后的结构上做频率分析计算。

在计算执行路径段落中指定 **#P** 可产生频率计算的额外输出数据。其中最重要的是极化张量和超极化张量（在正常输出模式中，这些数据仍然会印在归档数据段落）。这些性质分别以下三角和下四面体次序印出（即α_{xx}，α_{xy}，α_{yy}，α_{xz}，α_{yz}，α_{zz}和 β_{xxx}，β_{xxy}，β_{xyy}，β_{yyy}，β_{xxz}，β_{xyz}，β_{yyz}，β_{xzz}，β_{yzz}，β_{zzz}），使用标准分子取向：

Dipole = 2.37312183D-16 -6.66133815D-16 -9.39281319D-01
Polarizability= 7.83427191D-01 1.60008472D-15 6.80285860D+00

-3.11369582D-17 2.72397709D-16 3.62729494D+00
HyperPolar = 3.08796953D-16 -6.27350412D-14 4.17080415D-16
5.55019858D-14 -7.26773439D-01 -1.09052038D-14
-2.07727337D+01 4.49920497D-16 -1.40402516D-13
-1.10991697D+01

对于小分子系统，**#P** 也可产生模拟光谱强度的柱状图。
在频率和正则振动型式数据之后是热化学分析:
Zero-point correction= .023261 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= .026094
Thermal correction to Enthalpy= .027038
Thermal correction to Gibbs Free Energy= .052698
Sum of electronic and zero-point Energies=-527.492585 $E_0=E_{elec}+ZPE$
Sum of electronic and thermal Energies= -527.489751 $E= E_0+ E_{vib}+ E_{rot}+E_{trans}$
Sum of electronic and thermal Enthalpies=-527.488807 $H=E+RT$
Sum of electronic and thermal Free Energies=-527.463147 $G=H-TS$

先印出原始零点能量校正和总能量，焓和 Gibbs 自由能（都包含零点能量）的热校正，然后是对应的校正过的能量。这分析计算使用等温系综（canonical ensemble）理想气体的标准公式。参考 McQuarrie [McQuarrie73] 及其它标准统计力学书籍。输出部份中各种物理量的有：
E (Thermal) *对热能校正的贡献*
CV *定容分子热含量*
S *熵*
Q *配分函数*

热化学分析把所有的正则振动型式当做简谐振动处理，不包括自由旋转和位移运动型式。对具有受阻内旋转运动的分子，这会在室温下造成能量和热含量的微小误差，这对计算的熵值会有显著的影响。每一个极低频率的振动型式的能量贡献另外印出，因此若这些振动型式是分子团旋转而且需要较高的准确度时，这些振动的谐和贡献可自总和值中减掉，并把其正确计算的贡献包括进来。受阻旋转的能量贡献公式可参考 Benson 的 Thermochemical Kinetics (Wiley and Sons, 1968)[Benson68]。另外计算的是配分函数，分别以振动位能函数底部和最低能量振动状态（零点振动状态）作为参考状态。

前共振（Pre-resonance）拉曼。 选项 **Raman** 和 **CPHF=RdFreq** 合并使用时，指示进行这种类型的计算工作。 后者指定的频率应用以下方式选取：

- 决定拉曼光谱中感兴趣的光谱线位置频率和实验中所用入射光频率的差。
- 利用 DFT 方法进行一次 **TD** 计算，以决定相同光谱线的预测频率位置。
- 指定 **CPHF=RdFreq** 计算所用的频率，这频率从预测的谱线频率位置位移的大小，和入射光与观测的谱线位置频率间的差值相同。

共振前拉曼光谱计算结果出现在正常频率输出窗体后面额的几行之中（这里用黑体字显示）：
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman
scattering activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane
and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants

(mDyne/A), and normal coordinates:
1
B1
Frequencies -- 1315.8011
Red. masses -- 1.3435
Frc consts -- 1.3704
IR Inten -- 7.6649
Raman Activ -- 0.0260
Depolar (P) -- 0.7500
Depolar (U) -- 0.8571
RamAct Fr= 1-- 0.0260 *额外的输出数据从这里开始*
Dep-P Fr= 1-- 0.7500
Dep-U Fr= 1-- 0.8571
RamAct Fr= 2-- 0.0023
Dep-P Fr= 2-- 0.7500
Dep-U Fr= 2-- 0.8571

振动-旋转耦合作用输出。若指定选项 **VibRot**，则在正常的热化学分析输出数据之后，会打印简谐振动-旋转耦合作用分析输出数据。这段输出数据的标题是：
Vibro-Rotational Analysis at the Harmonic level
若同时指定要做非简谐分析(即，**VibRot** 和 **Anharmonic** 都做了指定)，则在简谐振动-旋转耦合分析之后，输出非简谐振动-旋转耦合分析的结果，这段输出数据的标题是：
2nd order Perturbative Anharmonic Analysis
非简谐振动频率计算。Freq=Anharmonic 计算工作产生的结果打印在正常频率输出数据之后(若做了指定，这数据打印在振动-旋转耦合效应数据之后)。在这里将讨论其中最重要的项目。
输出数据显示平衡状态的分子结构（即，在位能曲面上的最小值)，接着是在 0 K 对非简谐振动做平均的分子结构：
Internal coordinates for the Equilibrium structure (Se)

Interatomic distances:
1 2 3 4
1 C 0.000000
2 O 1.206908 0.000000
3 H 1.083243 2.008999 0.000000
4 H 1.083243 2.008999 1.826598 0.000000
Interatomic angles:
O2-C1-H3=122.5294 O2-C1-H4=122.5294 H3-C1-H4=114.9412
O2-H3-H4= 62.9605
Dihedral angles:
H4-C1-H3-O2= 180.

Internal coordinates for the vibr.aver. structure at 0K (Sz)

Interatomic distances:
1 2 3 4
1 C 0.000000
2 O 1.210431 0.000000
3 H 1.097064 2.024452 0.000000
4 H 1.097064 2.024452 1.849067 0.000000
Interatomic angles:
O2-C1-H3=122.57 O2-C1-H4=122.57 H3-C1-H4=114.8601
O2-H4-H3= 62.8267
Dihedral angles:
H4-C1-H3-O2= 180.

注意，在后者结构中的键长稍长。非简谐振动零点能列数值出现在其它各分项数值之后：

ZPEharm = 6359.86859 cm-1 = 18.184 Kcal/mol = 76.081 Kj/mol
ZPEfund = 6135.92666 cm-1 = 17.543 Kcal/mol = 73.402 KJ/mol
ZPEaver = 6247.89762 cm-1 = 17.864 Kcal/mol = 74.741 KJ/mol
-1/4sumXii = 22.67024 cm-1 = 0.065 Kcal/mol = 0.271 KJ/mol
x0 = -6.63071 cm-1 = -0.019 Kcal/mol = -0.079 KJ/mol
ZPEtot = 6263.93715 cm-1 = 17.909 Kcal/mol = 74.933 KJ/mol
ZPEtot/ZPEharm = 0.98492 ZPEfund/ZPEharm= 0.96479

非简谐振动频率出现在这窗体的后面，在标示为 *E(anharm)*的这一行：

Vibrational Energies and Rotational Constants (cm-1)

Mode(Quanta)	E(harm)	E(anharm)	Aa(z)	Ba(x)	Ca(y)
Equilibrium Geometry			10.026637	1.293823	1.145922
Ground State	6359.869	6263.937	9.905085	1.288586	1.136128
Fundamental Bands (DE w.r.t. Ground State)					
1(1)	3162.302	2990.777	9.727534	1.287879	1.133639
2(1)	1915.637	1884.683	9.913583	1.284564	1.128397
3(1)	1692.660	1657.100	9.955741	1.294044	1.133257
4(1)	1337.296	1315.965	6.861429	1.277085	1.137163
5(1)	3233.358	3068.112	9.809451	1.286693	1.134405
6(1)	1378.483	1355.216	12.919667	1.290780	1.130316

简谐振动频率列表在此，方便检视。

检查低频区频率。完整的力常数矩阵对角化（ **Freq=DiagFull** 的默认选项），保存了旋转和平移自由度，印出以下数据：

Low frequencies --- -19.9673 -0.0011 -0.0010 0.0010 14.2959 25.6133
Low frequencies --- 385.4672 988.9028 1083.0692

这是甲醇的 **Opt Freq** 计算的输出数据。Following that are essentially 0, 最低振动模式（正负号不计）大约位在 14，19 和 25 波数。若用较严谨的优选条件和较大的积分网格重算一次 (**Opt=Tight Int=UltraFine**)，则最低的振动模式变成:

Low frequencies --- -7.4956 -5.4813 -2.6908 0.0003 0.0007 0.0011
Low frequencies --- 380.1699 988.1436 1081.9083

低频区的振动模式现在都变很小，结果最低频率也稍有移动。
对具有小波数频率的分子系统，这种分析特别重要。例如，若印出的最低频率在 30 左右，但在低频区有一个在 25 附近的振动模式存，像以上的范例，前一组数据就十分可疑 (可能分子甚至不是在能量最小的结构)。
用不同的热化学参数重新做一频率计算。以下是一个两阶段计算工作，先做一频率计算，接着使用不同的温度，压力和同位素质量进行第二次热化学分析：
%Chk=freq
HF/6-31G(d,p) Freq Test

Frequencies at STP

分子系统设定段落
-Link1-
%Chk=freq
%NoSave
HF/6-31G(d,p) Freq(ReadIso,ReadFC) Geom=Check Test
Repeat at 300 K
0,1
300.0 1.0
16
2
3
...

注意：工具程序 **freqchk** 可从 Gaussian 检查文件中储存的频率数据重做热化学分析。

FREQ=READANHARMON 额外的选项

使用以下关键词时，需读入一独立的输入数据段落：

Fermi	指示执行均向超细耦合的振动平均。
PrintGeom	印出做振动平均性质计算的几何结构。
TolFre=*x*	Fermi 共振的最小频率差 (cm^{-1}) (默认值为 10.0)。必须是实数。
DaDeMin=*x*	Darling-Dennison 共振的最小频率差 (cm^{-1}) (默认值为 10.0)。必须是实数。
TolCor=*x*	Coriolis 耦合计算的门坎值 (cm^{-1}) (默认值为 10^{-3})。必须是实数。
ScHarm=*x*	谐和振动频率线性幅度调整的幅度因子 (B3LYP/6-31+G(d) 默认值为 1.0 x 10^{-5})。必须是实数。根据预设的方式，采用由 **Scale** 关键词设定的数值。

FREQ=READFCHT 额外的选项

在一独立的输入段落内可包含以下关键词:

MaxOvr=*N*	计算 Franck-Condon 因子时，设定最大的泛音值（overtone），这因子对应跃迁到单一激发的振动状态。默认值是 20。
MaxCMB=*N*	设定两状态可到到最大泛音值，这两状态的组合构成最终状态。默认值是 13.
MaxInt=*N*	设定每一种跃迁类型要计算的积分数量的最大值（单位是百万）。默认值是100.
NoIntAn	计算跃迁积分到单一泛音和两状态组合时，不要使用 Sharp 和 Rosenstock 的解析公式。
NoRelI00	根据预设，光谱的范围的设定是相对于 I_{00} 跃迁能量。若使用者用绝对能量作为光谱的范围，必须要有这关键词。
SpecMin=*x*	设定最终光电子光谱的能量下限 (单位 cm^{-1}) 。必须是一个实数。默认值是 -1000.
SpecMax=*x*	设定最终光电子光谱的能量上限 (单位 cm^{-1})。必须是一个实数。默认值是 +8000.
SpecRes=*x*	设定不续光谱中两点尖的间隙（单位 cm^{-1}）。这数值对计算时间有很大的影响，非常小的数值会使计算十分缓慢，尤其若 HWHM 值设定很高的时候。必须是实数。默认值是 8.
SpecHwHm=*x*	设定以 Gaussian 函数拟合的光谱普带的半宽和半高（单位 cm^{-1}）。必须是实数。默认值是 135.
DeltaSP=*x*	设定音收敛不佳需要终止计算的门坎值。这数值应小于1.0 (相当于完美收敛)。默认值是 0.0 (不要结束计算)。
AllSpectra	在 Gaussian 程序输出文件中，除了最终的光谱之外，对每一组组合（类型）印出计算所得的光谱。默认选项是不印出。
PrtMat=*N*	一连串的数字控制印出用来当作积分计算基础的不同的矩阵：**1** 是 Duschinsky 矩阵 **J**, **2** 适宜动向量（shift vector） **K**, **3** 是 **A**, **4** 是 **B**, **5** 是 **C**, **6** 是 **D**, **7** 是 **E**, 这里 **A**, **B**, **C**, **D**, **E** 是 Sharp 和 Rosenstock 矩阵。数字的次序不重要。默认值是 0.
PrtInt=*x*	设定哪些积分质要在输出档中印出。门坎值是 I_{00} 强度的分数（fraction）。必须是一时数，默认值是 0.01.
DoTemp	在光谱计算中纳入温度的影响。预设的光谱计算是在 0 K 进行。
MinPop=*x*	设定振动状态要被考虑为跃迁起点的最小分布。默认值是 0.1.
InFrS0	要求最初状态使用由用户提供的频率。这频率在选项 **Freq=ReadFCHT** 输数据行之后的一行中设定。
InFrS1	要求最终状态使用由用户提供的频率。这频率在选项 **Freq=ReadFCHT** 输数据行之后的一行中设定。
JDusch, JIdent	要求程序使用正规 Duschinsky 矩阵 (JDusch, 默认选项) 或用单位矩阵当作 Duschinsky 矩阵 (JIdent)。若使用后者，不考虑旋转模式。默认值是 0。
SclVec	启动调幅因子的计算以调整最终状态的频率，使用最初状态频率的调幅向量和 Duschinsky 矩阵。设定这关键词时，用户需提供最初状态的频率，和 InFrS0的方式一样。
EnerInp=*x*	将最初和最终状态的能量差 ΔE 计算值用使用者提供的数值取代。必须是实数，默认值是 0。

Gen
GenECP

描述

Gaussian 程序内存一组标准基底函数组（见基底函数组章节的讨论）；这些基底函数 y 组可用适当的关键词在计算路径段落内指定。关键词 **Gen** 用来指示在 *Gaussian* 内采用使用者自定的基底函数组，这关键词用来取代一基底函数组或一密度适配基底函数组关键词，使用这关键词时需在输入档案内用一段落描述基底函数组的数据。**Gen** 可用完全相似的方式指定采用另外的密度适配基底函数组（见范例）。
变形关键词 **GenECP** 用来读入基底函数组和 ECPs：相当于 **Gen Pseudo=Read**。主要用在 **ONIOM** 计算工作中，在一 ONIOM 层内采包含 ECP 的广义基底函数组。
关键词 **GFPrint** 可用来指示在输出档案中印出 gaussian 函数表。关键词 **GFInput** 用来指示将这 gaussian 函数表以适合作为 **Gen** 关键词输入的格式印出。关键词 **ExtraBasis** 可用来在标准基底函数组中增加其他基底函数组。同理，**ExtraDensityBasis** 关键词用来在标准密度适配基底函数组内加入额外的函数。

这章节的最后一个段落，有对基底函数组做一个简短的介绍。

基底函数组输入格式

在计算执行路径中使用关键词 **Gen** 指示从输入档案中读入外部的基底函数组。关键词**5D**, **6D**, **7F** 和 **10F** 用来指定使用直角坐标函数或纯 d 及 f（以及更高阶角动量）函数。预设的是 **5D** 和 **7F**。一计算中的所有 d 壳层必需有相同数目的函数。同理，f 和高阶壳层必需是全部直角坐标函数或全是纯函数。

定义一壳层。外部基底函数输入数据由模块 L301 的子程序 GenBas 处理。自基底函数组输入段落读入数据的基本单位是壳层定义区。一壳层定义区，和适用全体原子的设定使用纯粹或直角坐标函数，包括定义一壳层函数所需的所有数据。这包括一行壳层标示行，一或多行原始 gaussian 函数行：

IType	*NGauss Sc*	*壳层标示行：壳层类型，原始 gaussians 函数的数目，幅度因子*
α_1	$d_{1\mu}$	*原始 gaussian 函数设定：指数和合并系数*
α_2	$d_{2\mu}$	
…		
α_N	$d_{N\mu}$	*总共有 NGauss 行原始 gaussian 函数设定*

IType 定义壳层类型和壳层限制，可以是 **S**, **P**, **D**, **SP**, **SPD**, **F**, **G**，…分别指定为 s-壳层，p-壳层，d-壳层，sp-壳层，f-壳层，g-壳层等等。*NGauss* 设定这壳层内合并原始 gaussian 函数的数目（合并度）。壳层的幅度因子为 Sc（即所有原始 gaussian 函数的指数乘以 Sc^2）。

接下来的 *NGauss* 行数据定义原始 gaussian 函数的指数 α_k 和合并系数 $d_{k\mu}$。每一行定义一原始 gaussian 函数的指数和合并系数（sp 壳层需用 s 和 p 系数）。

另一种格式用 Slater 轨域的最小平方 gaussian 函数展开式表示的壳层。使用这格式壳层指示行的形式为：**STO**，*IOrb*，*NGauss*，*Sc*。其中 IOrb 是 **1S**, **2S**, **2P**, **2SP**, **3S**, **3P**, **3SP**, **3D**, **4SP** 之一，以指定需要的展开式。注意 **2SP** 要求同时对 S 和 P Slater 轨域的最佳适配函数，和分别对最佳适配的 S 和最佳适配的 P 展开式不同。*NGauss* 定义和前者相同，可用以一到六个原始函数的 gaussian 展开的 Slater 函数式。Sc 为幅度因子，因此 Slater 函数的指数可以被延伸。指定使用 **STO** 展开的壳层指示行之后不需指定原始 gaussian 函数行。

定义一原子或一原子型的基底函数。在任一原子核中心指定至少一个，通常好几个壳层。一原子中心定义区包括一原子中心识别行，这原子中心所用的每一壳层有一壳层定义区。以一行的前四个字母位置为****或++++终止这定义区域。例如：

c1	c2 … 0	*原子中心识别行：这定这些壳层的适用性*
IType	*NGauss Sc*	*第一个壳层定义区*
α_2	$d_{2\mu}$	
…		
α_N	$d_{N\mu}$	
…		*更多的壳层定义区*
IType	*NGauss Sc*	*最后的壳层定义区*
α_2	$d_{2\mu}$	
…		
α_N	$d_{N\mu}$	
****		*区隔符号，结束子中心定义区*

原子中心识别行中列出在此定义区内各壳层定义区基底函数所要放置的原子核列表，这列表以 0 结束。这行可包括一个或多个整数，这些整数对应于分子系统设定段落中的原子编号，也可以是原子的元素符号，指示适用于分子中同一类型原子。同一原子中心识别行中可混用两种原子中心指定方式。

为协助侦测输入数据可能的错误，若原子中心定义区内指定的原子没出现在分子内，计算工作会被中止。因此若在原子中心符号前加一负号（例如 **-H**），可用来表示这原子不出现在分子中。若这类原子不出现在分子系统设定区内，这原子的基底函数组数据即被跳过不读（在这种情形下，原子中心识别行中末端的 0 可以省略）。这语法的用处是在引用含有多种原子基底函数组数据文件，建立计算工作所用的基底函数组时，可在原子中心清单中将档案中没出现在分子内的原子中心符号前加一负号，因此在计算工作执行时跳过这些原子的基底函数数据。引用基底函数档案时可用符号 @。

一原子中心或原子类型使用的基底函数可在一个以上的原子中心定义区内指定。例如 *Gaussian 09*基底函数组档案目录区 $g09root/g09/basis (在 UNIX 系统内）内有一档案指定 6-31G 为一广义基底函数组 (631.gbs)，另一含有 d 指数的档案可被包括在内，来指定 6-31G* (631s.gbs)。这两个档案都指定从氢原子到氯原子的基底函数数据。在实际应用时可以同时引用这两个档案。最常出现的状况是当分子含有的原子没有 6-31G 基底函数时，需用额外指定的基底函数加上引用已有的基底函数组档案，共同组成计算工作的基底函数组。

积分关键词的基底函数组转换选项。Several options to the **Integral** 关键词有几个选项用来控制是否要将广义基底函数组作转换，以减少原始函数的数量。**Int=BasisTransform=*N*** 要求进行广义基底函数的转换，减少原始基底函数的数量，若原始函数的合并系数是 10^{-N} 或更小，则忽略不计。这是默认的选项，且默认的 N=4。 **Int=ExactBasisTransform** 要求进行广义基底函数的转换，减少原始基底函数的数量，但只采用产生正确结果的转换 (计算的能量值不变)。最后，**Int=NoBasisTransform** 要求不要进行广义基底函数的转换，减少原始基底函数的数量。

在 Gen 输入数据内可引用预先定义好的基底函数组。*Gaussian* 容许在广义基底函数组输入数据中纳入预先定义的基底函数组。在一原子类型（或多个类型）原子中心定义区内，整个壳层定义区可用一行含标准的默认基底函数组关键词取代。这时，对应于这原子类型的特定基底函数组内所有函数会被用到分子内所有的这类原子上。

Gen 关键词基底函数输入选项内可指定采用 Stuttgart/Dresden **SDD**, **SHF**, **SDF**, **MHF**, **MDF**, **MWB** 等基底函数组或位能。注意必须指定内层电子数目。

使用范例

这里是 **Gen** 关键词的部份输入数据，相当于 6-31+G(d) 基底函数组：

```
H 0                                                    适用到所有氢原子
S 3 1.00
0.1873113696D+02 0.3349460434D-01
0.2825394365D+01 0.2347269535D+00
0.6401216923D+00 0.8137573262D+00
S 1 1.00
0.1612777588D+00 0.1000000000D+01
****
C 0                                                    适用到所有碳原子
S 6 1.00                                               6-31G functions.
0.3047524880D+04 0.1834737130D-02
0.4573695180D+03 0.1403732280D-01
0.1039486850D+03 0.6884262220D-01
0.2921015530D+02 0.2321844430D+00
0.9286662960D+01 0.4679413480D+00
0.3163926960D+01 0.3623119850D+00
SP 3 1.00
0.7868272350D+01 -0.1193324200D+00 0.6899906660D-01
0.1881288540D+01 -0.1608541520D+00 0.3164239610D+00
0.5442492580D+00 0.1143456440D+01 0.7443082910D+00
SP 1 1.00
0.1687144782D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 D 1 1.00      极化函数
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

C 0 *适用到所有碳原子*
SP 1 1.00 *扩散函数*
0.4380000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
****

以下的 **Gen** 输入数据对分子中的碳原子和氢原子使用 6-31G(d,p) 基底函数组，对氟原子使用6-31G‡ 基底函数组，并在原子中心编号 1 上加一个额外函数（在1,1-双氟乙烯分子上正好是第一个碳原子）：

C H 0
6-31G(d,p)
****
F 0
6-31G(d',p')
****
1 0 *在第一个碳原子上加一扩散函数*
SP 1 1.00
0.4380000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
****

以下的 *Gaussian* 计算工作使用档案包含机制来指定铬原子的基底函数：

Becke3LYP/Gen Opt Test

HF/6-31G(*) Opt of Cr(CO)6

分子系统设定段落
C O 0
6-31G(d)
****
@/home/gwtrucks/basis/chrome.gbs/N

注意 .gbs 为基底函数组文件名常用的扩展名（代表 gaussian 基底函数组）。
以下范例用广义基底输入方式指定使用基底函数组和密度适配基底函数组：

RBLYP/GEN/GEN 6D

HCl: reading in 6-31g* AO basis and DGA1 fitting set.
6D is specified because the default for general basis
input is 5D but the 6-31g* basis is defined to use 6D

0,1
cl
h,1,1.29

```
! 这里是 Cl 和 H 的 6-31g* 基底函数组 cl 0
 S 6 1.00
 0.2518010000D+05 0.1832959848D-02
 0.3780350000D+04 0.1403419883D-01
 0.8604740000D+03 0.6909739426D-01
 0.2421450000D+03 0.2374519803D+00
 0.7733490000D+02 0.4830339599D+00
 0.2624700000D+02 0.3398559718D+00
 SP 6 1.00
 0.4917650000D+03 -0.2297391417D-02 0.3989400879D-02
 0.1169840000D+03 -0.3071371894D-01 0.3031770668D-01
 0.3741530000D+02 -0.1125280694D+00 0.1298800286D+00
 0.1378340000D+02 0.4501632776D-01 0.3279510723D+00
 0.5452150000D+01 0.5893533634D+00 0.4535271000D+00
 0.2225880000D+01 0.4652062868D+00 0.2521540556D+00
 SP 3 1.00
 0.3186490000D+01 -0.2518280280D+00 -0.1429931472D-01
 0.1144270000D+01 0.6158925141D-01 0.3235723331D+00
 0.4203770000D+00 0.1060184328D+01 0.7435077653D+00
 SP 1 1.00
 0.1426570000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00
 0.7500000000D+00 0.1000000000D+01
****
h 0
 S 3 1.00
 0.1873113696D+02 0.3349460434D-01
 0.2825394365D+01 0.2347269535D+00
 0.6401216923D+00 0.8137573261D+00
 S 1 1.00
 0.1612777588D+00 0.1000000000D+01
****

! 这里是 Cl 和 H 的 DGA1 调适基底函数组
cl 0
 S 1 1.00
 0.2048000000D+05 0.1000000000D+01
 S 1 1.00
 0.4096000000D+04 0.1000000000D+01
 S 1 1.00
 0.1024000000D+04 0.1000000000D+01
 S 1 1.00
 0.2560000000D+03 0.1000000000D+01
```

S 1 1.00
0.6400000000D+02 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
0.2000000000D+02 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
0.4000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SPD 1 1.00
0.2500000000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
000000D+01 0.1000000000D+01
****
h 0
S 1 1.00
0.4500000000D+02 0.1000000000D+01
S 1 1.00
0.7500000000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00
0.1500000000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00
0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
****

若要在广义基底函数组输入段落内指定密度适配基底函数组，必须在计算路径段落中这类似以下的设定（依计算问题代入适当的基底函数组）：

RBLYP/6-31G(d,p)/Gen 6D

相关的关键词

ExtraBasis, **ExtraDensityBasis**, **GFInput**, **GFPrint**, **Integral**, **Pseudo**

基底函数简介 BASIS FUNCTION OVERVIEW

一个单一基底函数是由一个或多个原始 *gaussian* 函数构成。例如，一个 s-类基底函数 $\varphi_\mu(r)$ 的形式是:

$$\phi_\mu(r) = \sum_{i=1}^{N} d_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} f_\mu^2 r^2}$$

S-Type Basis Function

N 为组成基底函数的原始函数数目，称为基底函数的合并度 (degree-of-contraction)。$d_{i\mu}$为合并系数。$\alpha_{i\mu}$为基底函数的指数，f_μ为基底函数的幅度因子。*Gaussian* 容许的最大合并度为 100。

具有相同指数的一组基底函数 φ_μ称为一壳层 (shell)。*Gaussian* 支持具有任意角动量的壳层: s， p， d， f， g， h，等等。s 壳层包括一个 s 类型基底函数。p 壳层包括三个基底函数 p_x，p_y 和 p_z。sp 壳层包括四个具有相同 gaussian 函数指数的基底函数：一个 s 类型函数和三个 p 类型函数 p_x，p_y 和 p_z。

d 壳层可定义为 由六个二阶函数组成(d_X^2, d_Y^2, d_Z^2, d_{XY}, d_{XZ}, d_{YZ}) 或由五个“纯 d”基底函数

组成($d_{z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})。类似的情况还有，f 壳层可包含 10 个三阶 gaussian 函数或 7 个 "纯 f" 函数。更高阶壳层函数也有类似的情况。注意，一壳层内所有具有一已给角动量的基底函数都具有相同的合并系数，但在 sp 壳层内的 s 和 p 类函数可有不同的合并系数。每一壳层使用一个幅度因子，这因子用来调整壳层内原始函数所有指数的幅度。这程序能够在这两类型的函数间做转换 [Schlegel95a]。
考虑碳原子一系列的基底函数组 STO-3G，6-31G，和 6-311G(d)。碳原子的 STO-3G 基底函数有两个壳层。一是由三个原始 gaussian 函数组成的 s 壳层（为 Slater 1s 轨域的最小平方适配）。另一是 sp 壳层，这是对 Slater 2s 和 2p 轨域适配到三个 gaussian 函数，其中 s 和 p 轨域具有相同的指数。所有原子都具有相同的展开式。只有每个壳层的幅度因子随原子的不同而异。碳原子的 1s 和 2sp 壳层的幅度因子分别是 5.67 和 1.72。 第一列元素原子的 6-31G 基底函数有三个壳层。一壳层为六个原始 s 类 gaussian 函数合并而成。第二壳层由三个原始 sp 函数合并的壳层。第三壳层由一 sp 函数组成。这是对各种原子做过优选计算的 gaussian 函数。而碳原子的每一壳层的幅度因子是以分子计算决定其最佳的数值，分别是 1.00，1.00 和 1.04。基底函数组 6-311G(d) 有五个壳层：一个 s 壳层有六个原始函数，三个 sp 壳层分别有 3，1 和 1个原始函数，以及一未合并的 d 壳层。所有壳层的幅度因子都为 1.00。

GenChk

描述

这关键词出现在复合型计算工作中自动产生的第二步和更后面几步的计算工作中，像是 **Opt Freq**。这关键词用来确定所有基底函数组，ECP 和适配基底函数组（若适用的话）从检查档中读取，同时保留关键词给内存的数据部份（不论这些资料在计算路经中是否有被更改），以便在输出文件和归档项目中印出来，方便后续的计算使用。这关键词在使者设定的计算路经中没有任何作用。

使用范例

以下是一个 **Opt Freq** 计算中第二步计算的输出数据，用以说关键词 **GenChk**：

```
Link1: Proceeding to internal job step number 2.
-------------------------------------------------------------
#N Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check GenChk RHF/STO-3G Freq
-------------------------------------------------------------
```

Geom

描述

关键词 **Geom** 设定分子系统设定段落的数据源，坐标定义的相关的选项，以及和分子几何结构有关的输出数据。预设的方式是自输入档案中输入，前面已有描述。另外可以使用 **Geom** 来设定其他输入来源，并可控制印出那些和分子几何有关的数据，也可指示对 Z-矩阵做内部一致性的检查。 **Geom** 关键词要有选项才有意义。

项目选择选项

Checkpoint

指示自检查文件中读取分子系统数据（包括变量部份）。只有分子系统电荷和自旋多重态来自正常输入档案。例如：在后续的计算工作中使用 **Geom=Checkpoint**，从已完成的计算工作的查验档读取优选过的分子几何结构。若几何优选计算失败，*Gaussian* 会使计算工作中断，后续的计算步骤（通常都要使用优选过的分子结构）也就不再执行。**Checkpoint** 和选项 **ModRedundant** 合用时，从检查文件读回分子系统设定后，可用多余内坐标的形式做修改。

AllCheck

指示自检查文件中读取分子系统设定部份（包括变量部份），系统电荷和自旋多重态，以及计算工作标题。使用这选项时计算输入档案中只需计算执行路径段落以及其中关键词所需的输入数据，不可和 **Modify** 选项同时使用，但可和 **ModRedundant** 合用。 .

Step=*N*

指示自一失败的或部份几何优选计算工作的检查档中，读取第 *N* 个步骤产生的分子几何结构（不适用于成功完成的几何优选计算）。**Step=Original** 读取最初的分子几何结构。这选项用来在前次计算过程的中某处结构处重新启动几何优选计算。必需和 **Checkpoint**，**AllCheck**，或 **Modify** 三者之一合用。注意并非所有步骤的分子结构都保存在检查档内：检查输出档案中找寻 **Hessian updated** 字符串，这表示对应的几何优选步骤的分子几何结构可自检验文件中读取。

ModRedundant

在进行计算之前，用多余内坐标修改的方式修改目前的几何构造（不论这结构用的是哪一种坐标系统）。在进行非几何优选计算时，这选项也可用来指定使用这些特性修改在输入档案中设定的几何结构。这选项可和 **Step**， **Check** 或 **AllCheck** 合用，从一检查档中取回并修改一个分子几何结构。

和 **Check** 或 **Step** 合用时，需要读入两个输入段落：第一个段落包含分子电荷和自旋多重态，第二个段落是对取回的分子几何结构要做的修改。 和 **AllCheck** 合用时， 只需要读进几何修改输入段落。

多余坐标的修改设定采用的格式，和 **Opt** 关键词的 **ModRedundant** 选项要求的输入数据格式相同，总结如下（细节请见 **Opt** 关键词的说明）：

[*type*] N1 [N2 [N3 [N4]]] [[+=]*value*] [*action* [*params*]] [[*min*] *max*]]

这里 *N*1, *N*2, *N*3 和 *N*4 是原子编号或通配符。编号以 1 开头和任何哑原子不计。*Value* 是设定坐标的新数值，+=*value* 是坐标的增加数值 *value*。最后，*action* 是一选项字母，表示要做的坐标修改，有时在这之后会需要提供额外的参数（若这选项字母被省略，默认的动作是加到指定的坐标上）：

B	加到坐标上，并重建所有有关连的坐标
K	删除坐标，并移除所有与这坐标关的坐标
A	若这是被动结的坐标，解除冻结状态，以参与几何优选计算
F	冻结这个坐标，不参与几何优选计算
R	从定义清单内删除这个坐标（但不删除有关连的坐标）
S *n* *stp*	执行松弛位能曲面扫描。设定这坐标的初值为 *Value* (或其目前的数值)，然后逐步增加，总共增加 *n* 次，每次增加 *stp*，在每个几何结构上座几何优选。
H*dv*	在最初的 Hessian 矩阵内，改变这坐标的对角元素到 *dv*。

D 对这坐标计算最初 Hessian 矩阵的列和行计算二阶微分。

原子标号字段用星号 (*) 表示一通配符。*Min* 和 *Max* 定义坐标设定使用通配符范围（若省略 *Min*，则表示是最大值）。若坐标直得数值在这个范围内，才会执行 *Action* 所指定的动作。

Type 可用来指定特定的坐标类型（默认的选项，坐标类型由原子的数量自动决定）：

X 直角坐标。这时，*Value*，*Min* 和 *Max* 每一个是一组三个数值，设定 X，Y，Z 坐标值。

B 键长

A 键角

D 双面角

L 线性弯曲，由三个或四个原子定义，这里这选项第四个原子用来决定线性弯曲的两个互相垂直的方向（*N*4 可以为 **-1**）。这时，*Value*, *Min* 和 *Max* 每一个是一组两个数字，设定两个互相垂直的弯曲分量。

O 中心原子 (*N*1) 和三个与之键结原子的脱离平面弯曲坐标

几何结构修改选项

Modify

设定要从检查文件读进分子几何结构，以及要对这几合结构进行修改。总共要读进两个数据段落：第一个段落包含分子电荷和自旋多重态，第二个段落是对取回的分子几何结构要做的修改设定。

对使用 Z 矩阵做几何结构优选计算的修改设定内容形式如下：

variable [*new-value*] [**A**|**F**|**D**]

这里 *variable* 是分子系统设定段落内的变量名称， *new-value* 是一选项新数值，是要设定给这变量的，最后是一个字母，表示这个变量是否要被活化（A）（即，加入优选计算中）或被冻结（D），字母 **D** 指示对这变量进行数值差分，并活化这个变数。若这字母省略，这变量维持在最初分子系统设定段落内的状况。

Connectivity

在分子系统设定段落以及其任何修改设定数据之后，在一额外的输入数据段落（以空行结束）明确设定原子间的键结关系。这输入段落里，每个原子占用一行，依照原分子系统设定段落内的次序排列，语法如下：

*N*1 *Order*1 [*N*2 *Order*2 …]

这里 *N*s 是和这一行原子键结的原子编号，*Order* 是对应的键结度。例如，以下输入数据设定目前这个原子 8 和原子 4 及原子 5 键结。键结度分别是 1.0 和 2.0：

8 4 1.0 5 2.0

这输入段落以一空行结束。

ModConnectivity

修改分子系统设定段落（或从一检查档中读回）里的原子连接关系。这选项需要在分子系统设定段落和任何修改设定之后，提供一个额外的输入段落（以一行空白区隔）。原子间连接关系修改使用以下语法：

*M N*1 *Order*1 [*N*2 *Order*2 …]

这里 *M* 为原子编号， *N* 是和这原子连接的其它原子，*Order* 是对应键结的键结度。键结度为 -1.0 表示将该键取消。例如，这输入数据指定原子 8 和原子 4 和 5 连接，键结度分别为 1.0 和 2.0，删除和原子 9 连接任何键结：
8 4 1.0 5 2.0 9 -1

这输入段落以一行空白终结。

ZMConnectivity

利用 Z-矩阵内指定的原子编号读入原子连接关系（包含哑原子）。忽略和哑原子的键结度资料。

IHarmonic=*n*

在最初结构上加上谐和限制（harmonic constraints），作用力常数为 *n*/1000 Hartree/Bohr^2。同义字是 **InitialHarmonic**。

ChkHarmonic=*n*

在检查文件中储存的最初结构上加上谐和限制（harmonic constraints），作用力常数为 *n*/1000 Hartree/Bohr^2。同义字是 **CHarmonic**。

ReadHarmonic=*n*

在从输入档读入额外的分子结构（采用输入的分子取向）上加上谐和限制（harmonic constraints），作用力常数为 *n*/1000 Hartree/Bohr^2。同义字是 **RHarmonic**。

ReadFreeze

读进一个输入段落，决定修改哪些原子要做优选计算，哪些原子要被冻结。原子清单是在一独立的输入段落做设定（以一空行结束）。最初的原子清单包含要被冻结的原子（即，这些原子不参与几何优选计算），这是根据分子系统设定段落或从检查档读进的分子结构所做的设定。

这输入段落使用以下格式：
atoms=*list* [notatoms=*list*]

这里每一个 *list* 是一组原子编号，原子编号范围，或原子类型的清单，以逗点或空格区隔。关键词依序处理这些行的数据，原子列表最初是空的。这里是一些范例：

atoms=3-6,17 notatoms=5 *将原子 3, 4, 6 和 17 加入原子清单*

atoms=3 C 18-30 notatoms=H *将原子3, 18-30 中的所有碳原子和非氢原子加入原子清单*

atoms=C N notatoms=5 *将原子 5 以外的所有碳原子和氮原子加入原子清单*

atoms=1-5 notatoms=H atoms=8-10 *将原子1-5中非氢原子加入原子清单*
将原子 8-10 加入原子清单，不论原子类型

只有整数，没有关键词，被解释为原子编号:
1,3,5 7 *将原子 1, 3, 5 和 7 加入原子清单*

只适用于 ONIOM 几何优选计算，**block** 和 **notblock** 可用设定来包含和不包含在 ONIPM 分子设定段落里定义的刚性区块。若原子的设定和区块设定有冲突，例如，一个原子包含在

某个区块内，但被该原子的原子类型属性排除，程序 Gaussian 09 会产生一个错误讯息。

可以从一个空的冻结原子清单开始，以 **noatoms** 处理输入数据段落的第一项。例如，以下输入数据将原子 1 到原子 100 中所有非氢原子冻结，其他原子不计：
noatoms atoms=1-100 notatoms=H

原子也可用 ONIOM 层 [**not**]**layer** 关键词选项做设定，这选项接受这些数值：**real** 代表真实系统，**model** 代表双层 ONIOM 的模型系统，**middle** 代表三层 ONIOM 的中间层，**small** 代表三层 ONIOM 的模型层。原子也可以用 **residue** 和 **notresidue** 设定被包含或被排除在某个分子团（residue）内或外，这些选项接受分子团名称列表。这两对关键词也文件当作原子列表的缩写。

Micro
为 ONIOM(MO:MM) 微迭代计算设定所用的多余内坐标，即使这不是几何优选计算。

和输出数据有关的选项

Distance
指示印出原子距离矩阵（少于 50 个原子的分子系统这是默认的选项）。反义字是 **NoDistance**。

CAngle
指示印出原子间角度，使用距离的门坎值决定原子连接关系。默认选项是不要印出键角 (**NoAngle**)， **Opt=Z-matrix** 计算中用 **Angle** 在要求印出原子间的角度 (使用 Z-矩阵的原子连接关系决定哪些原子是键结的)。**CAngle**，**Angle**，和 **NoAngle** 之中只能用一个。

CDihedral
指示印出双面角，使用距离的门坎值决定原子连接关系。默认选项是不要印出双面角 (**NoDihedral**)。以 Z-矩阵决定原子连接关系。**Opt=Z-matrix** 计算中用 **Dihedral** 指示印出双面角 (使用 Z-矩阵的原子连接关系决定哪些原子是键结的)。**CDihedral**，**Dihedral**，和 **NoDihedral** 之中只能用一个。

PrintInputOrient
指示以表格方式印出直角坐标，采用输入的分子取向。

几何设定和检查选项

KeepConstants
KeepConstants 保存而 **NoKeepConstants** 不保存冻结变量的信息。预设的方式是对 Berny 计算方法中保存以符号形式设定冻结的变量，较旧的优选计算方法则不保存（这些方法也不理解这些变量）。

NewDefinition
产生一组新的多余内坐标，代替在检查档内的多余内坐标。

NewRedundant
由目前的直角坐标结构重建多余内坐标结构。若使用 **Geom=Modify**，在坐标系统被更新之前，新的修改设定附加在任何较早 **Opt=ModRedundant** 输入数据之后。

Crowd
指示当计算工作因有些原子间的距离小于 0.5A 要中断计算时，启动检查程序找出这些原

子。预设的作法是检查每一个读进的几何结构。当一计算工作产生一个分子几何结构时，优选计算开始后的，以及数值频率计算的几何结构等等，则不做检查。反义字是 **NoCrowd**。

Independent

指示检查 Z-矩阵内设定变量的线性独立关系，反义字是 **NoIndependent**。只有在要求以 Berny 方法（**Opt=Z-matrix**)做完全的几何优选时才是默认的选项。

Print

打开模型建构功能的额外打印功能。

相关的关键词

Guess=Read, **Opt=ModRedundant**

GFInput

描述

GFInput ("Gaussian Function Input") 输出数据产关键词指示将目前所用的基底函数组，以广义基底函数输入的格式印出来，印出的基底函数组可被使用，也可以做标准基底函数组的修改。默认的作法，基底函数组和任何密度适配函数组都会印出来。

选项

JNormalization

使用库伦归一化后印出电子密度底函数。这是适配基底函数组的默认选项。

AONormalization

使用原子轨域（原子重迭）归一化后印出密度适配基底函数组。基底函数组总是经过原子轨域归一化后印出。

RawNormalization

不做归一化就印出密度适配函数组。

相关的关键词

Gen, **GFPrint**

GFPrint

描述

这输出数据产生关键词指示以列表方式打印目前所用的基底函数组和电子密度适配基底函数组。变形 **GFOldPrint** 关键词以 *Gaussian* 格式栏印基底函数数据。

相关的关键词

Gen, **GFInput**

Guess

描述

这关键词控制 Hartree-Fock 计算的最初猜测波函数。**Guess** 必需附带一选项才有意义。默认的选项是 Harris guess is used (see below).

计算方法有关的选项

Harris
用对角化 Harris 泛函数 [Harris85] 作为最初猜测波函数。这是 HF 和 DFT 计算的默认选项。

Huckel
要求产生 Huckel 猜测波函数。这是 CNDO，INDO，MNDO 和 MINDO3 计算的默认选项。许多包含第二列元素原子的分子的 PM6 计算应考虑使用 Huckel 猜测波函数。

RdScale
读入原子硬度幅度调整因子，用于迭代延伸 Huckel 方法。默认值为 7.0 乘以 QEq 值。

OldHuckel
指示采用旧版的 Huckel 猜测 (*Gaussian 03* 之前的版本)，而非 CNDO 或新版的 Huckel。

INDO
采用 *Gaussian 98* 默认的猜测波函数：第一列元素分子系统的默认猜测是 INDO 波函数，第二列元素分子系统的默认猜测是 CNDO 波函数，第三列及其之后的元素分子系统的默认猜测是 Huckel 波函数。

AM1
以一 AM1 计算产生最初猜测的波函数(目前只适用于稀疏矩阵程序)。**Guess=(AM1,Always)** 指示在几何优选后期的步骤中，在每一点产生一组新的猜测，并和上一点的能量和电子密度做比较，采用比较好的那一组。

Core
指示以对角化的核心 Hamiltonian 作为最初猜测的波函数。这是 AM1, PM3, PM3MM, PM6 和 PDDG 计算的默认选项。

和轨域有关的选项

Permute
读入最初猜测分子轨域的某一种重排方式。产生的猜测轨域的数目依照在 SCF 计算中使用的顺序列出。可以采用数值的范围（例如 7-12)，没有列出的轨域则以原有次序放在列出的轨域之后。未填满壳层系统必须分别列出 α 和 β 轨域的重排列表（两列表以一空行区隔）。

Alter
指示 Hartree-Fock 波函数在选用填入电子的轨域时，不采用最低能量轨域。通常最初波函数猜测程序选用单电子 Hamiltonian 函数的最低本征值的轨域，作为填入电子轨域。这选项指示以一组未填入电子的轨域代替一组已填电子的轨域。在这分子轨域对调的输入数据段落中，每一行的两个整数 N_1和 N_2（自由格式，以逗点或空格间隔）为要对调的两个分子轨域编号。分子轨域对调的清单以一空行终止。

UHF 计算中，需要两个这样的轨域对调指定段落，第一个段落指定 α 轨域的对调，第二个段落指定β 轨域的对调。两个段落都要指定，因此，若只需要 α 轨域对调，β 段落即使是空的，还是需要提供（反之亦然）。空的 β 段落还是要以一行空白区隔。

Mix

指示将 HOMO 和 LUMO 混合以破坏 α-β和空间对称性。在单自旋态 UHF 波函数时很有用。 当产生复数最初猜测轨域时，轨域混合视域设得选项。反义字是 **NoMix**。

DensityMix[=*N*]

指示将填入电子的轨域和未填入电子的轨域混合，形成做出猜测的电子密度。 *N* 的默认值为 -3 (用 Huckel 本征值决定要将哪些轨域做混合)。

Biorthogonalize

对未限制自旋状态的猜测轨域，将 α 和 β 分子轨域做双正交化，使自旋相反的电子对数目最大。当读入一个 UHF 波函数作为 ROHF 的猜测轨域时，这轨域双正交化是自动执行的。这选项和 **Guess=(BiOrth,Read,Only,Save)** 合用，将正则 UHF 轨域用 alpha 和 beta 轨域有最大相符的轨域代替，以便用 GaussView 或其他图形软件检视。

程序选项

Only

Guess=Only 可当作一计算类型的关键词，指示一旦计算出最初猜测的分子轨域并印出后将计算工作终止。印出的轨域资料的多寡由 **Pop** 关键词控制。

Guess=Only 不适用于根据 MOPAC 的半经验方法(INDO, CNDO, MNDO, MINDO3)。

这选项适用于最初的测试计算，以检查是否需要作电子组态的更改。例如 **Guess=Only** 可和 **CASSCF** 合用，以取得在 CAS 可变动空间中 CI 组态的数目的有关数据（以及最初的分子轨域）。

Guess(Only,Read) 也可用来指示由一检查文件的数据产生电子分布和其它计算后分析计算。例如，若只使用这两个选项，将自检查文件中读入波函数以进行电子密度分布分析计算。

Guess(Only,Read) Prop 指示使用检查档案的波函数计算静电性质。

Always

指示在一优选计算的每一点上都产生一猜测的最初波函数。预设的方式是上一点的 SCF 计算结果用来作为下一点计算的最初猜测波函数。

Fragment=*N*

从分子片段猜测的分子轨域或 SCF 计算，产生一组猜测轨域。这猜测轨域会保存在检查档内。这选相通常和 **Guess=Only** 合用，以便从分子片段猜测轨域产生一组猜测轨域（否则，会对每一个分子片段执行一个完全的 SCF 计算）。将原子划分到某个分子片段，设定分子片段电荷和自旋多重态的方式，在分子系统设定 章节内已有描述，除了多了负数自旋多重态用来表示分子片段的未成对轨域在组合的分子轨域组内要变成 β 自旋轨域。 。

Local

指示以 Boys 方法[Boys60]将分子轨域局部化。填入电子的轨域和未填入电子的轨域分别进行局部化计算，且其最简表象（在使用 **LowSymm** 或 **NoSymm** 进行可能的合并之后）不做混合。在第二阶段的计算工作中可再做收敛的 SCF 波函数的局部化轨域分析计算。这第二阶段计算工作的计算执行路径应用关键词 **Guess(Read,Local,Only)** 和 **Pop=Full** 以进行所

需的计算。

Sparse

指示对最初猜测分子轨域做稀疏矩阵 SE 计算。这选项可能对使用稀疏矩阵功能的极大 HF 或 DFT 计算会有帮助。

Extra

从读写档读入分子轨域时，做一次额外，新的最初猜测（在几何优选计算的过程中）。若预设的 Harris 猜测是容许的，没有要求更动轨域组态，而且在 ILSW 第四个变量没有标示要求几何优选计算采用较小步幅的话，这是预设的做法。**NoExtra** 是反义字。

Fock

从读写档或检查档中读取前次计算结果的时后，重新使用 Fock 矩阵，而非分子轨域。若没有使用 **Guess=Alter** 选项，这是周期边界条件系统计算的默认选项。 **NoFock** 是反义字，这是非周期边界条件系统计算的默认选项。

猜测波函数的读取和保存的选项

Read

指示自一检查档中读取最初的猜测波函数（**Guess=Read** 常和 **Geom=Checkpoint** 合用）。这选项可和 **Alter** 一起使用，指示自一检查档读入分子轨域后，投射到目前的基底函数组，然后进行指定的更换。同义字是 **Checkpoint** 。 **TCheck** 选项指示尝试从检查文件中读取最初猜测，但若有需要可产生新的猜测。

Alpha

指示在 **Guess=Read** 使用 alpha 轨域做最初的 alpha 和 beta 最初猜测轨域。

Translate

Translate 指示将用以产生一猜测波函数的原子坐标（另外读入）移动到目前的原子坐标位置。这是默认的选项。在特殊的状况中，像具有不同化学计量(Stoichemistry) 的分子系统，这选项可能会失败。这时需用选项 **Guess=NoTranslate**。

Cards

指示在产生最初猜测的分子轨域之后，其中部份或全部的轨域以自输入文件读入的数据取代。可用这选项自输入档案中读入全部的最初猜测波函数，将猜测的每一个波函数完全取代。若有任何的猜测更改指令存在，要更换的轨域数据放在这猜测更改指令之后的输入段落。UHF 计算工作需要有分开的 α 和 β 轨域更换数据段落。

更换轨域输入数据段落（UHF 计算的 α 轨域更换段落）以一行指定 Fortran 格式数据开始，这格式用来读取更换轨域输入数据。注意需使用括号例如：(4E20.8)。这段落的其余部份包括一或多组下列资料：

IVec	*要更换的轨域（0 = 到底，-1 = 依次序更换所有轨域）*
(*A*(*I*,*IVec*),*I*=1, *N*)	*新轨域数据，格式由第一行的数据决定*

Ivec 的格式为 I5。UHF 计算的 β 轨域更换数据输入段落的形式和此相同，不同之处只是不包括第一行的 Ivec 格式指定部份。两段落之间以一行空白隔离。参考以下范例。

Input

从输入档案内读入一行，包含一检查档的档名。这选项也接受几个关键词： generate 表示

和正常的情况一样，产生一组猜测轨域，read 和 chk 相当于 **Guess=Read** (使用由**%Chk** 设定的检查档)。若检查文件名的路径名称中含有空格，要用括号包裹路径名称。

这选项用于 ONIOM 计算工作，当在最初的计何结构上进行某些计算工作的 SCF 计算很难收敛时，可采用这样的程序处理：
使用 **ONIOM=InputOnly** 印出各别计算的输入档案。
使用 **Stable=Opt SCF=QC** 将有收敛问题的步骤做分开计算，使 SCF 计算收敛。
证实正确的状态已被找到之后，执行一次 **ONIOM** 计算，并用 **Guess=Input** 从个别的状态读取正确的最初猜测波函数。在 ONIOM 计算的输入档案内，对每一个计算都要有一行数据设定最初猜测波函数的来源（即，双层 MO:MO 计算要三行输入数据），每一行是一个检查档的档名，或是 **read** (对应 **Guess=Read** 从一正常检查档读取)，或是 **generate** (产生一组新的最初猜测波函数)，依情况而定。例如，若只有在模型系统的高阶计算有困难，则输入段落的内容应该是：

generate *在真实系统上进行低阶计算.*
guess_for_high.chk *在模型系统上进行高阶计算.*
generate *在模型系统上进行低阶计算.*

Save
在 **Guess=Only** 计算会话结束时，将产生的最初猜测波函数保存到检查文件。这选项可用来保存局部化分子轨域。
NaturalOrbitals
在检查档中储存自然轨域。这必须经由同时设定这个选项和 **Only** 及 **Save**T 选项的另一个工作来完成。细节请见 **Population** 关键词章节的描述。
Print
印出最初猜测波函数。

和对称性有关的选项

LowSymm
指示在 SCF 计算中的 N^3 步骤中使用的对称数据中，分子点群的最简表象做组合， 以容许降低波函数的对称性。这容许轨域（有时会使整个波函数）具有比整个分子点群更低的对称性 这选项只适用于 GVB 计算，这计算常需要计算具对称性的分子（这选项的使用范例请见 **GVB** 关键词章节的讨论）。

这选项需要读进一行输入数据（数据格式是 16I2)，指定要作组合的最简表象的数目，新的群组以 **0** 分隔。列表本身以数字 **9**做结束。这些数字对应由模块 L301 在输出数据中印出的最简表象清单的次序。 (见以下范例)。

因为输入段落只能有一行，因此不需要用空行做结束。注意，最简表象是在轨域局部化之前做组合，局部画得轨域保留原有的对称性。**Guess=NoSymm** 移除所有轨域对称限制，也不读进任何输入数据。
NoSymm
要求解除所有轨域对称性限制。和 **SCF=NoSymm** 与 **Symm=NoSCF** 同义。
ForceAbelianSymmetry
要求对最出的猜测轨域依照 Abelian 点群的最简表象做转换。默认选项是

NoForceAbelianSymmetry。

容许选项组合

只容许合理的组合。例如，**Guess=(Always,Alter)** 和 **Guess=(Read,Alter)** 可工作正常（在前者，更动的设定读进一次，然后对每一个计合结构做相同的交换）。相反地，**Guess=(Always,Read)** 是互相抵触的，会导致无法预期的结果。参考本章开始的输入段落次序表，决定组合选项（像 **Guess=(Cards,Alter)** ）的输入段落次序。

使用限制

Guess=Only 不能和根据 MOPAC 程序的半经验发法何用：**INDO**，**CNDO**，**MNDO**，和 **MINDO3**。

相关的关键词

Geom, **Pop**

使用范例

以 Guess=Alter 调换两个分子轨域。 这范例找出一胺基酸自由基 $^2A_1$ 激发态的 UHF/STO-3G 结构。首先执行 **Guess=Only** 计算工作以决定计算中的指定的电子状态是否需要对调任何轨域。默认的理论模型是 HF/STO-3G：

```
# Guess=Only Test

Amino radical test of initial guess

0 2
n
h 1 nh
h 1 nh 2 hnh

nh 1.03
hnh 120.0
```

这计算工作的分子轨域对称性数据印在电子密度分布分析之前：

```
Initial guess orbital symmetries:
 Alpha Orbitals:
 Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
 Virtual (A1) (B2)
 Beta Orbitals:
 Occupied (A1) (A1) (B2) (A1)
 Virtual (B1) (A1) (B2)
 The electronic state of the initial guess is 2-B1.
 Initial guess <Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 0.5000 <S**2>= 0.7500 S= 0.5000
```

因为涉及到自旋双重态，α 自旋和 β 自旋轨域的资料分别印出。由分子轨域对称性可见，

在最初猜测的电子组态是 $a_1^2a_1^2b_2^2a_1^2b_1$，得到一 $^2B_1$ 波函数。这是 NH_2 的基态。未限制自旋的最初猜测组态的 S^2期望值印出在分子轨域对称数据之后。在这例子中这期望值很接近纯自旋双重态的值 0.75。

在这个范例中，因为要研究 $^2A_1$ 激发状态，因此需要更改最初猜测的电子组态：应将一β电子自分子轨域 4 移到分子轨域 5（电子组态为 $a_1^2a_1^2b_2^2b_1^2a_1$）。使用选项 **Guess=Alter** 可达到所要的结果。这里是几何优选计算的输入档案:

```
# UHF/6-31G(d) Opt Guess=Alter

Amino radical: HF/6-31G(d)
Structure of 2-A1 state

0 2
 n
h 1 nh
h 1 nh 2 hnh
 Variables:
nh 1.03
hnh 120.0
                                        空行结束分子系统设定段或.
                                        空行结束 alpha 电子段落（这个范例中这段落是空的）

4 5                                     将轨域 4 和 5对调
                                         空行结束 beta 轨域更动段落
```

注意这额外的空行—第 12 行—用来标示 alpha 轨域的更动设定段落是空的。做后两行是β 轨域更动设定段落。

最初猜测程序印出轨域列表，显示 **Alter** 选项造成的更动结果：

```
 Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
 …
 No Alpha orbitals switched.
 Pairs of Beta orbitals switched:
 4 5
 Initial guess orbital symmetries:
 Alpha Orbitals:
 Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
 Virtual (A1) (B2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B2) (A1) (A2) (A1)
 (B1) (A1) (B2) (A1)
 Beta Orbitals:
 Occupied (A1) (A1) (B2) (B1)
 Virtual (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B2) (A1) (A2)
 (A1) (B1) (A1) (B2) (A1)
 The electronic state of the initial guess is 2-A1.
 Initial guess <Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 0.5000 <S**2>= 0.7500 S= 0.5000
```

接着印出的是 UHF 剥函数的 SCF 计算，能量，和 S^2 本征值。另外也印出若来自下一个可能的自旋多重态（双重态—四重态，三重态—五重态，等等）造成波函数混杂消除之后的 S^2 的本征值：

```
SCF Done: E(UHF) = -55.4915172451 A.U. after 12 cycles
  Convg = 0.2693D-08 -V/T = 2.0038
  <Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 0.5000 <S**2>= 0.7534 S= 0.5017
  <L.S>= 0.000000000000E+00
  Annihilation of the first spin contaminant:
  S**2 before annihilation 0.7534, after 0.7500
```

虽然这计算收敛到正确的 $^2A_1$ 状态，有时在 SCF 迭代计算的过程中分子轨域对称性的次序会对调。若最后的波函数的轨域对称性
和最初猜测波函数的对称性不同（不论是否使用 **Guess=Alter**），建议使用直接最小化计算程序，以 **SCF=QC** 或 **SCF=DM** 关键词设定，这方法通常会在两迭代步骤内维持原先的对称关系。

以 Guess=Permute 将分子轨域次序重排。这选项常是将最初猜测的分子轨域次序做复杂排列最容易的方式。例如：

```
# CASSCF/6-31G(d,p) Opt Guess=Permute Pop=Reg

CAS job

0 1
分子系统设定段落
1-60 65 63 64 66 68 67 61-62 69                    指定新次序
```

这里将轨域 61-68 重排。实际上不需要列出最后的轨域 (69)，但有助于了解。

以 Guess=Cards 读入分子轨域。在最初猜测分子轨域之后可利用这 **Guess=Cards** 选项替换部份或全部的分子轨域。以下是这选项的输入范例，其中轨域 1 和轨域 4 被更换（注意第一行为第三行之后各行数据的数据格式）：

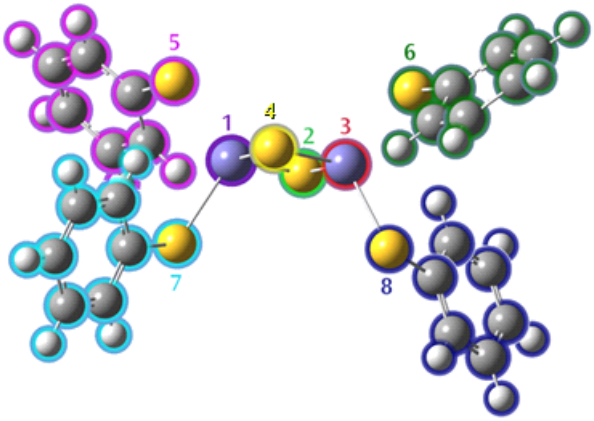
```
(3E20.8)
  1
   0.5809834509E+00    0.4612416518E+00 -0.6437319952E-04
   0.1724432549E-02    0.1282235396E-14    0.5417658499E-13
   0.1639966912E-02 -0.9146282229E-15 -0.6407549694E-13
  -0.4538843604E-03    0.6038992958E-04 -0.1131035485E-03
   0.6038992969E-04 -0.1131035471E-03
  4
   0.7700779642E-13    0.1240395916E-12 -0.3110890228E-12
  -0.4479190461E-12 -0.1478805861E-13    0.5807753928E+00
   0.6441113412E-12 -0.3119296374E-14    0.1554735923E+00
  -0.1190754528E-11    0.2567325943E+00    0.1459733219E+00
```

-0.2567325943E+00 -0.1459733219E+00
0

更换轨域输入数据段落以轨域编号 0 结束。

反铁磁性耦合。这里是一个分子片段猜测计算工作的范例。第一步队每一个分子片段产生猜测波函数，然后将这些猜测波函数组合起来，够整个分子 SCF 计算的最初猜测剥函数。第二步是读进这猜测波函数进行后续的计算。电荷和自旋多重态这一行数据依序包含整个分子和各分子片段的一组电荷和自旋多重态数据。

这范例是 Fe_2S_2 + 4 S-R 配位基（ligands），这里 R 是一个苯基。这是一个自旋单一态，总电荷是 -2。硫原子的最初猜测是 $S^{(2-)}$ 填满壳层（片段 2 和片段 4)，两个铁原子的最初猜测是 $Fe^{(3+)}$ 自旋六重态反铁磁性耦合（分子片段 1 和 3，片段 1 具 alpha 自旋，片段 3 beta 具自旋），每个 S-R 片段（5-8）的最初猜测试壳层填满的自旋单一态阳离子。



分子片段设定

```
%chk=FragGuess
%mem=64mw
#P UBP86/6-311G(d) Guess=(Fragment=8,Only) Pop=None

Fe2S2 cluster with phenylthiolates.
Step 1: Generate fragment guess

-2,1 3,6 -2,1 3,-6 -2,1 -1,1 -1,1 -1,1 -1,1
H(Fragment=7) 23.5010 2.2873 8.5744
S(Fragment=2) 14.8495 1.1490 7.0431
Fe(Fragment=3) 17.0430 1.0091 7.0068
S(Fragment=4) 17.4565 -1.1490 7.0431
S(Fragment=5) 14.3762 -2.1581 8.7983
C(Fragment=5) 12.5993 -2.1848 8.6878
H(Fragment=5) 12.3743 -3.6513 10.1678
C(Fragment=5) 10.4994 -3.1122 9.4309
H(Fragment=5) 9.9929 -3.7579 10.0022
C(Fragment=5) 9.8049 -2.2791 8.5639
H(Fragment=5) 8.8050 -2.2873 8.5744
C(Fragment=5) 10.4833 -1.4146 7.6615
```

H(Fragment=5) 9.9730 -0.8525 7.0106
S(Fragment=8) 14.3794 -1.8091 5.0446
C(Fragment=5) 11.9048 -1.3675 7.7057
H(Fragment=5) 12.4158 -0.7843 7.0743
C(Fragment=6) 17.2999 3.4265 4.6624
C(Fragment=6) 16.6376 4.1967 5.6090
H(Fragment=6) 16.5022 3.8494 6.5369
C(Fragment=6) 16.1530 5.4856 5.2463
H(Fragment=6) 15.6665 6.0472 5.9155
C(Fragment=6) 16.3468 5.9257 4.0431
H(Fragment=6) 16.0236 6.8408 3.8020
C(Fragment=6) 17.0091 5.1398 3.0522
H(Fragment=6) 17.1330 5.4944 2.1254
C(Fragment=6) 17.4775 3.8823 3.3884
H(Fragment=6) 17.9400 3.3149 2.7071
S(Fragment=7) 17.9298 2.1581 8.7983
C(Fragment=7) 19.7067 2.1848 8.6878
C(Fragment=7) 20.4174 3.0650 9.5194
H(Fragment=7) 19.9317 3.6513 10.1678
C(Fragment=7) 21.8066 3.1122 9.4309
H(Fragment=7) 22.3132 3.7579 10.0022
C(Fragment=7) 22.5011 2.2791 8.5639
C(Fragment=7) 21.8227 1.4146 7.6615
H(Fragment=7) 22.3330 0.8525 7.0106
C(Fragment=7) 20.4012 1.3675 7.7057
H(Fragment=7) 19.8902 0.7843 7.0743
C(Fragment=8) 15.0061 -3.4265 4.6624
Fe(Fragment=1) 15.2630 -1.0091 7.0068
C(Fragment=8) 15.6684 -4.1967 5.6090
H(Fragment=8) 15.8038 -3.8494 6.5369
C(Fragment=8) 16.1530 -5.4856 5.2463
H(Fragment=8) 16.6395 -6.0472 5.9155
C(Fragment=5) 11.8886 -3.0650 9.5194
C(Fragment=8) 15.9592 -5.9257 4.0431
H(Fragment=8) 16.2824 -6.8408 3.8020
C(Fragment=8) 15.2969 -5.1398 3.0522
H(Fragment=8) 15.1730 -5.4944 2.1254
C(Fragment=8) 14.8285 -3.8823 3.3884
H(Fragment=8) 14.3660 -3.3149 2.7071
S(Fragment=6) 17.9266 1.8091 5.0446

--Link1--
%chk=FragGuess
%mem=64mw

%nosave
#P UBP86/6-311G*/Auto Guess=Read Geom=AllCheck ...

GVB

描述

这方法关键词指示进行完全-成对广义价键 (GVB-PP) 理论计算。GVB 计算需要一个参数: 可拆开的完全成对之电子对数。例如：**GVB(4)**，这参数也可用选项 **NPair** 指定。GVB 电子对的自然轨域选自最初猜测的行列式中的占用的和未占用的分子轨域（见以下的说明）。

GVB 计算的输入数据

GVB-PP 计算输入数据中困难的部份是提供最初的猜测数据（模块 401）。通常这包括更改分子轨域以确定能正确识别出高自旋，完全成对和填满壳层轨域及 SCF 对称性的可能约简，以便考虑局部化的分子轨域。通常这些分子轨域代表 GVB-PP 的最低能量解。
GVB 程序读入每一 GVB 电子对的轨域数目 (格式为 40 I2)。读入的行数是固定的（通常是 1），因此不需以一空行终止这段输入数据。若一分子自旋多重态为 S，N个 GVB 电子对，每一电子对中有 n_1，…，n_N个轨域，GVB 程序以下列方式使用最初猜测的轨域：
最初猜测的分子轨域中 S- 1个能量最高的填入电子的轨域，这些轨域在一 ROHF 计算中会被各填入一个电子，变成高自旋轨域。
其次能量较低的 N个填入电子的分子轨域，变成第一个 GVB 电子对的自然分子轨域，这些轨域在一 ROHF 计算中会被各填入两个电子。
猜测分子轨域中剩下的任何填入电子的轨域仍维持为填满壳层。
最低能量的 n_1- 1个未填电子的分子轨域变成第一 GVB 电子对的自然轨域 2 到 n_1，然后接下来的 n_2-1个轨域指定为第二 GVB 电子对，等等。 GVB-PP 方法不容许一个轨域由多于一个 GVB 电子对所共享。
猜测的分子轨域中剩余的所有轨域（都是未填电子轨域）在 GVB 计算中变成未填电子轨域。
通常需要使用 **Guess=Alter** 以保证猜测的填入电子的分子轨域对应到正确的猜测未填电子轨域，前者将作为第一个自然轨域，后者将变成对应的较高能量的自然轨域。通常以 **Guess=(Local,Only)** 开始，先做分子轨域检查以决定是否需要做更改，然后进行 **Guess=(Local,Alter)**和 **GVB(NPair=N,Freeze)** 计算，以容许较高的自然轨域变的较为合适。最后再以 **Guess=Read** 进行完全的计算，在 GVB 内所有的轨域被优化。若有任何混淆或顾虑轨域对称性的破坏，应以 **Symm=NoSCF** 进行计算，并最出的步骤用 **Guess=Local** 。这计算程序适用于一般用户。
若在一电子对内的轨域数目是负数，CI 的根可用来作为这电子对，这电子对的最初 GVB 系数为实数，以格式 (I2，5D15.8) 读入。$^1\Sigma$ 或 $^1\Delta$ 状态以 $x^2 \pm y^2$ 的形式的 GVB 电子对表示时，可用这种方式处理。

选项

NPair
设定完全成对电子对的数目。**GVB(N)** 和 **GVB(NPair=N)**的效果相同。**NPair=0** 造成一填

满壳层或限制自旋的 SCF 计算。

InHam=*N*

读入 *N* 个 Hamiltonians（包括 Fock 算子和藕合系数组）。这选项可和完全成对电子对合用。每一 Hamiltonian 以下列语法读入（括号内是数据格式）：

NO	目前 Hamiltonian 内的轨域数目（I5）
Fj	填满电子的轨域数 (**1.0**=填满壳层) (D15.8)
(*AJ(I), I =1,NHam*)	*J 系数*(5D15.8)
(*AK(I), I =1,NHam*)	*K 系数*(5D15.8)

目前程序还无法结合具有相同 *AJ* 和 *AK* 系数的几个轨域形成一个壳层，因此 *NO* 的值始终为 1。工具程序 ham506 可用来产生平均的 Hamiltonian 适用于原子系统计算中球面平均的常见情形。Hamiltonian 系数在 Bobrowicz 和 Goddard [Bobrowicz77]的论文中有描述。Goddard 和 Harding [Goddard78].的评论论文对 GVB 波函数定性解释有详细的说明。

OSS

指示做一双电子，双正交轨域未填满壳层自旋单一态。这选项可和完全成对电子对合用。同义字为 **OpenShellSinglet** 。

Freeze

指示冻结填满电子壳层和未填满电子壳层分子轨域，以及第一个 GVB 电子对的第一个自然轨域，只容许更改第二及高阶轨域。这选项适用于以困难波函数为开始的计算。

可用方法

能量，解析梯度和数值频率。

使用范例

以下是 CH_2 自旋单一态的 GVB(3/6) 计算：

```
# GVB(3)/6-31G(d) Pop=Full Test
  Guess=(Local,LowSym,Alter)

GVB(3) on CH2

分子系统设定段落
1 4 0 2 3 9                    Guess=LowSym 输入数据
2,3                            Guess=Alter 输入数据
2 2 2                          GVB 输入数据
```

三个价电子对的每一对拆成一 GVB 电子对。最初的 **Guess=Only** 计算用来决定局部化的分子轨域以及需要更改的部份。

完全成对 GVB 方法包括电子对之内相干作用的效应，但无电子对之间的相干作用效应。结果， GVB 电子对倾向于局部化。在 CH_2 自旋单一态的例子中，碳原子上的未键结电子对甚至在 Hartree-Fock 层次计算即呈局部化。C-H 键的正则 Hartree-Fock 轨域是非局部化到 ($C\text{-}H_1$ ＋ $C\text{-}H_2$) 和 ($C\text{-}H_1$ － $C\text{-}H_2$) 的线性组合，这两轨域分别具有 A_1 和 B_2 的对称

性。为了在猜测的轨域容许局部化的可能，以产生分开的键结电子对，这两个最简表象必须被组合起来。同理 GVB 计算本身必须指示不要将全部的分子对称性加在分子轨域上，加上全部的分子对称性会造成非局部化。A_1 和 B_2表象的组合与 A_2 和 B_1 表象的组合造成只对各别的分子轨域加上 C_s对称关系，容许每一键结有分开的 GVB 电子对。因为每一键结的 GVB 电子对是相等的，最后产生的全体波函数和电子密度仍具有 C_{2v} 对称性。

关键词 **Guess=LowSym** 指示在一 GVB 计算中使用包括分子点群最简表象的对称数据。在输入档案中需要一行数据，表示要组合的最简表象数目。这些数字对应打印在输出档案中最简表象的次序（出现在标准取向数据之后）。例如，以下是一具 C_{2v} 对称性分子的输出数据：

There are 4 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.

There are 0 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.

There are 1 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.

There are 2 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.

因此对 C_{2v} 对称性，次序为 A1，A2，B1，B2，在 **Guess=LowSym** 计算输入数据中分别称为 1 到 4。以 0 区隔要组合的群的表象，以 9 结束整行的资料。因此要组合 A1和 B2，A2 和 B1，因而降低 SCF 对称性到 C_s，适当的输入行为：

1 4 0 2 3 9

因为这数据只需一行，因此不需以一行空白终结。

在第一个计算步骤中由最初猜测的分子轨域局部化计算后产生的分子轨域的次序为 C-1s C-H_1 C-H_2 C-2s（占用轨域），C-2p C-H_1* C-H_2*为最低能量的未占用轨域。因此不需做轨域交换。C-2s 未键电子对应和未占用的 p-轨域成对，但如此一来下一个较低的占用轨域，C-H_2，将会和下一个较高未填电子轨域 C-H_1* 成对。因此两个键结的占用轨域或两个键结的未占用轨域必需对调，以适当的符合分子轨域的特性。

最后一行的 GVB 输入数据表示这三个 GVB 电子对各有两个自然轨域。

HF

描述

这方法关键词指示进行 Hartree-Fock 计算。预设的状况是自旋单一态为 **RHF**，自旋多重状态为 **UHF**。后者分别计算 α 和 β 轨域[Roothaan51, Pople54, McWeeny68]。也可明确使用关键词 **RHF**，**ROHF** 或 **UHF**。

可用方法

能量，解析梯度，解析频率 (**RHF** 和 **UHF**)，数值频率 (**ROHF**)。

使用范例

Hartree-Fock 能量计算结果印出如下：:

SCF Done: E(RHF) = -74.9646569691 A.U. after 4 cycles

Convg = .6164D-03 -V/T = 2.0063

第二和第三行是 SCF 收敛极限和 S^2 的期望值。

UHF 计算工作，输出数据也印出 S^2 和也关得数值：

SCF Done: E(UHF) = -38.7068863059 A.U. after 11 cycles
Convg = 0.7647D-08 -V/T = 2.0031
<Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 1.0000 <S**2>= 2.0142 S= 1.0047
<L.S>= 0.000000000000E+00
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation 2.0142, after 2.0001

Huckel

描述

这方法关键词指示进行一个 extended Hueckel 计算 [Hoffmann63, Hoffmann64, Hoffmann64a, Hoffmann64b, Hoffmann66]。和 **ExtendedHuckel** 同义。采用这个关键词后不应再设定基底函数。

选项

Hoffmann
使用 Huckel 研究群的参数组为预设的参数，进行 Extended Hueckel 计算。

Muller
使用 Edgar Muller 研究群收集的参数组，进行一个 Extended Hueckel 计算。

Guess
使用 **Guess=Huckel** [Pyykko81, Pyykko84, Fitzpatrick86] 所修改的参数进行一个 Extended Hueckel 计算。

可用方法

能量、解析梯度和数值频率。

使用范例

所计算的能量打印在输出档案内 (在电双极矩 x, y, 和 z 分量之前):
Huckel eigenvalues -- -1.245 -0.637 -0.558 -0.544 -0.043 0.352
Energy= -5.968836513622 NIter= 0.
Dipole moment= 0.000000 0.000000 0.000000
能量是以这半经验模型计算的能量。注意，半经验方法所得能量差的单位是 Hartrees，可和用其它方法计算所得结果直接比较。

相关的关键词

Guess=Huckel

INDO

描述

指示使用 INDO 能量函数进行半经验方法计算 [Pople67]。不需指定基底函数组关键词。

可用方法

能量，解析梯度，数值频率。

使用范例

输出档案中 INDO 能量印出如下：

SCF Done: E(UINDO) = -8.08016620373 A.U. after 11 cycles

这是由这 INDO 模型定义的能量。

Integral

描述

关键词 **Integral** 修改双电子积分和其微分的计算和使用的方式。

积分网格选择选项

Grid=*grid*

设定用来做数值积分的积分网格。注意，若要做能量比较计算时（如计算能量差，生成热等等），应该使用相同的积分网格。

"修剪 Pruned" 过的网格是达到一给定准确度所需最少格点数的优化网格。若存在的话（目前从氢原子到 Kr 原子都有这种网格），这是预设采用的网格。例如 **FineGrid** 是一个修剪过的(75，302)网格，有75 层径向壳层，每一壳层有 302 个角度格点，因此每个原子约有 7000 个格点。

Grid=UltraFine 指示要求采用修剪过的网格 (99,590)。若分子系统含有许多四面体中心，以及计算分子非常低振动频率的振动形式时，建议采用这种网格。这网格也适用于较大分子并具有许多软运动模式，像是甲基旋转的分子系统，会使几何优选计算更稳定。
这参数的其它特殊价值的是 **CoarseGrid**，指示要求采用网格 (35，110)，和 **SG1Grid**，指示要求使用网格 (50，194)。注意， **FineGrid** 网格在数值准确度和旋转不变性上都比其它三种网格要优异许多，因此对于正式的计算工作不建议采用这三种网格 [Krack98。**Pass0Grid** 指示使用已废弃的 (35，110) 网格，曾用来指示在较严格 SCF 计算的最开始的一次计算 (pass 0)。
预设的网格是 **FineGrid**。这时，CPHF 计算预设的网格是 **Coarse**。当使用 **UltraFine** 做积分时，CPHF 计算使用 **SG1**；若选用 **SG1** 做积分网格，CPHF 计算又会选用 **Coarse** 网格。当设定网格时选用 **Integral=Grid** 选项，这网格也会用在 CPHF 计算。最后，注意 **SG1** 是一些 DFT 计算工作的预设积分网格，包括 **Polar=OptRot**， **Freq=Anharmonic** 和

Freq=NNROA (在这些情况中，CPHF 使用 **Coarse** 网格)。

这选项的参数是一个网格名称关键词，或是一个定的网格设定。若设定的是网格名称关键词，则选项名称本身可以被忽略（即，**Integral(Grid=UltraFineGrid)** 和 **Integral(UltraFineGrid)** 是同义的）。

特定的网格可用一整数值 *N* 作为 Grid 的参数来设定，可以采用以下的形式：

- 一大的正整数 *mmmnnn*，指示每个原子使用 *mmm* 层径向壳层，每一壳层有 *nnn* 个角度格点。每一个原子共有 *mmm***nnn* 个积分格点。例如要指定 (99，302)网格，使用 **Int(Grid=99302)**。可用的角度格点数有 38， 50 [Lebedev75]， 72 [McLaren63， 86，110 [Lebedev75]，146，194，302 [Lebedev76]，434 [Lebedev80]，590，770，和 974 [Lebedev92]。若要使用更大数目的角度格点，应使用球面乘积网格。
- 一大的负整数 - *mmmnnn*，指示每个原子使用 *mmm* 层径向壳层，每一壳层上的球面乘积网格有 *nnn* 个 θ 点和 2**nnn* 个 φ 点。因此每一原子有 2**mmm***nnn*^{2}个格点。这种形式被用来设定 (96,32,64) 网格，常被效能测试计算引用 **Int(Grid=-96032)**。

注意，任何 *nnn* 的值都可以使用，但太小的值不合理（如 *nnn* < 15 产生的相同大小的网格，在上述第二型格式中设定的角度网格，计算效能很差）。使用很大的值是很昂贵的计算，例如 200100 表示每个原子使用 2*200*100*100 即 4 百万个格点！

相对论计算

DKH
指示进行 Douglas-Kroll-Hess 二阶纯量相对论计算 [Douglas74, Hess85, Hess86, Jansen89](见 [Barysz01, deJong01] 总论)。这方法采用一种 Gaussian 原子核模型 [Visscher97]。**DKH2** 和 **DouglasKrollHess** 是同义字。

NoDKH 和 **NonRelativistic** 指示采用非相对论核心能量函数，这是默认选项。
DKH0
指示进行 Douglas-Kroll-Hess 零阶纯量相对论计算。
DKHSO
指示进行 Douglas-Kroll-Hess 四阶纯量相对论计算，包含自旋--轨域相互作用项（若进行 GHF/GKS 计算)。
RESC
指示进行 RESC 纯量相对论计算。

计算方法选择选项

SSWeights
DFT 计算的数值积分使用 Scuseria 和 Stratman [Stratmann96] 的权重设定。这是默认选项。
FMMNAtoms=*N*
设定预设打开 FMM 计算方法的门坎值为 *N*。默认值是 60 个原子。对称性越高的分子这门坎值也越高，例如 C2 和 Cs 点群的分子，门坎值是 120 个原子，对称性更高的分子的门坎值为 240 个原子。
Symm

NoSymm 取消而 **Symm** 采用分子对称性计算和储存这些积分（**Symm** 是默认选项）。同义字是 **Symm=[No]Int**，推荐使用。

FoFCou

使用计算程序 FoFCou，虽然在某些情况不会被用到。**NoFoFCou** 禁止使用 FoFCou。

LTrace

追踪 Linda 操作过程。主要用于除错。

SplitDBFSP

将电子密度 S=P 壳层分割成个别的 S 和 P 壳层。**NoSplitDBFSP** 是默认选项。

ECPAcc=*N*

设定 ECP 准确参数为 *N*。

Acc2E=*N*

设定双电子积分准确参数为 *N*。

UnconAOBasis

将 AO 基底函数中所有原始函数解开 （Uncontract）。同义字是 **UncontractAOBasis**。

UnconDBF

将密度适配基底函数中的所有原始函数解开 （Uncontract），同义字是 **UncontractDensityBasis** 。

NoXCTest

跳过 XC 积分的数值准确度的测试。

和基底函数组有关的选项

BasisTransform=*N*

转换广义基底函数组以降低原始函数的数目，忽略系数值等于或小于10^{-N}的原始函数。这是默认选项，且 *N*=4。

ExactBasisTransform

转换广义基底函数组以降低原始函数的数目，但只采用正确（exact）的转换，只删除完全重复的原始函数，能量值将不会改变。

NoBasisTransform

不要转换广义的合并基底函数组以降低原始函数的数目。

相关的关键词

SCF

IOp

描述

IOp 关键词让用户指定内部选项（系统 common /IOp/内的变量）为特定的值。使用语法如下：

IOp($Ov_1/Op_1=N_1,Ov_2/Op_2=N_2, \ldots$)

指定每一个层组（overlay） *Ovi* 的选项 *Opi* 的值为 *Ni*。设定不同的内部选项对计算结果会产生各种影响，因此这种计算工作不做归档。

在路径指令中设定的 **IOp** 值不影响到第二阶段以及往后各自动产生的计算会话，像是组合的关键像字 **Opt Freq** 计算以及如 **G2** 和 **CBS** 等本身就是多步骤计算方法。例如，要对 DFT 几何优选计算及频率计算指定使用不同的网格，必需使用关键词 **Int=Grid** 而非指定该关键词的 **IOp** 值。

*Gaussian 09*每一层组的执行都是由这些编号选项控制。每一选项可被指定为一整数值，默认值为 0。选项的设定值在一层组内各模块的整个执行过程中维持不变。因此一特定选项的设定值适用在通过这层组的各阶段计算。*Gaussian 09 IOps Reference* 中有全部的选项说明，也可以在网页 *www.gaussian.com/iops.htm* 上找到。

IRC

描述

这计算类型关键词指示用反应内坐标积分的方式进行反应路径追踪计算[Fukui81, Hratchian05a]。最初的分子几何结构（在分子系统设定段落内定义）是过渡状态的结构，由这点可进行一方向或双向反应路径计算。为当位相 (phase) 最大的分量为正值时，过渡向量指向的方向定义为向前的方向。这方向也可以用选项 **Phase** 明确定义。预设的作法是计算两个方向的反应路径。Gaussian 09 使用新的计算方法[Hratchian04a, Hratchian05a, Hratchian05b]计算反应路径上的分子结构，新方法笔旧版程序所用的方法更有效率。见以下 **HPC** 选项的说明。

IRC 计算需要最初的作用力常数才能进行。用户需以某种方式输入这数据。通常使用的方式是保存先前频率计算的检查文件（用以检验 IRC 计算所用的优选过的几何结构的确是一过渡状态的结构），然后在计算路径段落上指定 **RCFC** 。另一种方式是在 IRC 计算的开始计算作用力常数（**CalcFC**）。注意必需指定 **RCFC** 和 **CalcFC** 中的一个选项（也可用 **CalcAll**。选项，但通常在新的 IRC 计算中不需要这么做）。

IRC 计算的分子系统设定段落可用 Z-矩阵或直角坐标，并在接下来的反应路径计算中使用这坐标系统。

若有需要，IRC 计算工作中应该用标准方法指定使用不同的同位素质量。

Gaussian 09程序中，默认的 IRC 计算方法已经做了改变。大部分的计算预设方法是 HPC 方法。ONIOM(MO:MM) 计算使用 Euler 预测-校正分计算法。使用具有梯度，但没有解析二阶微分计算方法的计算工作，应使用选项 **GradientOnly** ，会采用阻尼速度 verlet 积分方法 (**DVV**)，但也可以指定使用 Euler 积分方法(**Euler**)。可用的计算方法在后面有详细讨论。**IRC** 计算工作中，可用选项 **ReadIsotopes** 设定使用不同的同位素质量。

路径选择选项

Phase=(*N1, N2* [,*N3* [,*N4*]])

定义过渡向量的位相，使沿过渡向量的"向前"移动相当于一指定内坐标值增加的方向，这内坐标可用最多四个原子编号定义。若只设定两个原子编号，反应坐标相当于为这两原子间键结的伸展，三个原子编号指定一键角的弯曲，四个原子编号定义一双面角的扭曲。

Forward

指示只沿向前的方向计算反应路径。

Reverse

指示只沿向后的方向计算反应路径。

Downhill
从输入的几何结构进行下坡计算（downhill）。
MaxPoints=*N*
设定反应路径的计算点数（若考虑前后两个方向，这是每个方向的计算点数）。默认值是 10。

StepSize=*N*
设定反应路径计算时沿着反应路径的步幅大小，单位为 0.01 Bohr。若 $N<0$，表示步幅大小的单位是 0.01 $amu^{1/2}$-Bohr。默认值为 10。
ReadIsotopes
这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：
#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1
C(**Iso=13**)
…

ReadIsotopes 输入数据格式：
temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*
原子 1 的同位素质量
原子 2 的同位素质量
…
原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

计算方法选择选项

HPC
使用根据 Hessian 矩阵的预测--校正积分算子 [Hratchian04a, Hratchian05a, Hratchian05b]：这是非常准确的计算方法，使用根据 Hessian 矩阵的局部二阶近似方法作为预测步骤，修改过的 Bulrisch-Stoer 积分算子作为校正步骤。这校正积分算子使用一个距离权重的内插曲面 [Collins02] 适配到能量，梯度，以及预测步骤的开始和结束结构的 Hessian 矩阵。这是大部分计算的默认选项。注意这选项不适合非常大的分子系统。

LQA
预测步骤计算使用局部二阶近似 [Page88, Page90]。
DVV
使用阻尼速度 verlet 积分算子 [Hratchian02]。这是 **IRC=GradientOnly** 计算的默认选项。
EulerPC
指示一阶 Euler 积分方法当作预测步骤和 **HPC** 校正步骤合用。这是 ONIOM(MO:MM) 方法中做 IRC 计算的默认选项。
Euler
在 IRC 计算中使用一阶 Euler 积分预测步骤。这选项不建议在产出式计算中使用。
ReCalc=*N*
每 N 个预测步骤之后用解析方法计算 Hessian 矩阵，若 $N<0$，每 $|N|$ 个校正步骤之后用解析方法计算 Hessian 矩阵。还必须设定 **RCFC** 或 **CalcFC** 已提供最出的 Hessian 矩阵。**Update** 是 **ReCalc** 的同义字。所要求的计算方法需要有解析二揭微分的计算功能。
GradientOnly
使用不需要二阶为分的计算方法。注意，必须明确指定使用这些方法，程序不会自动侦测后做选择。可和 **DVV** (默认选项）和 **Euler** 合用。

坐标系统选择选项

MassWeighted
指示沿质量权重直角坐标系统的反应路径。**MW** 是 同义字。这是默认的选项。

Cartesian
指示沿直角坐标系统计算反应路径，无质量权重。

Options

产生最初力常数的选项

RCFC
指示由检查文件中读取由频率计算工作产生的直角坐标作用力常数。同义字为 **ReadCartesianFC**。 .
CalcFC
指示在第一点（反应路径起点处的分子结构）计算作用力常数。

和 **Gaussian 03** 兼容的选项

GS2 选项要求在新版 IRC 实做程序里使用旧版 Gaussian 03 中所用的 IRC 计算方法。使用关键词 **Use=L115** 会要求计算工作采用 Gaussian 03 的默认程序进行（只建议用来重算旧版计算结果）。
GS2
要求使用 Gaussian 03 和更早版本中所用的 IRC 计算方法[Gonzalez89, Gonzalez90]。在反应路径上每一点得结构做几何优选，使任何两相邻结构间的反应路径段落可用一圆弧段落描述，而在圆弧端点上的梯度成为这路径的切线方向。预设的作法是，**GS2** IRC 计算在质量加权内坐标上向前走六步，向后走六步，每一步大小是沿着反应路径 0.1 $amu^{1/2}$ Bohr 。
CalcAll

要求在每一点上都计算力常数。

程序有关的选项

Restart
重新启动一个未完成的 IRC 计算，或是重新启动一个已完成的 IRC 计算，但要计算反应路径上更多的点。

Report[=*item*]
控制在一 IRC 计算中要印出哪些几何参数。预设的作法是不印出分子几何参数。**Report** 选项若无附带参数，表示印出所有产生的内坐标。 *item* 可设定的参数有：

Read	读进内坐标清单后印出，和 **ModRedundant** 的设定相同
Bonds	从内坐标数据中印出键长 (若有的话)。
Angles	从内坐标数据中印出键角 (若有的话)。
Dihedrals	从内坐标数据中印出双面长 (若有的话)。
Cartesians	印出所有直角坐标

ReCorrect[=*when*]
控制 **HPC** 和 **EulerPC** IRCs 计算中，校正步骤的测试和重算程序。**ReCorrect** (没有附带参数) 和 **ReCorrect=Yes** 指示只要校正量大于门坎值就重复校正步骤（门坎值可用 **Tight** 和 **VTight** 选项设定）。参数可以有以下几种选择

Never	不要重复校正步骤 (即，不做门坎测试)。
Always	不论最初校正量的大小，至少重算一次校正步骤。
Yes	测试校正步骤的质量并回报结果，但不进行更多的校正步骤。计算的 IRC 路径和使用 **ReCorrect=Never** 选项计算的路径相同。

EulerPC 和 **HPC** 的默认选项是 **Yes**，其他积分方法的默认选项是 **Never** 。

MaxCycle=*N*
指定步倏地最大值为 *N*。默认值为 20。

Tight
设定在决定是否收敛时，采用较紧的作用力门坎和步幅大小。对 DFT 计工作，应同时设定 **Int=UltraFine** 选项。

VeryTight
极端严格的优选计算收敛条件。**VTight** 是同义字。对 DFT 计算工作，应同时设定 **Int=UltraFine** 选项。

可用方法

HF，所有 DFT 方法，CIS， MP2， MP3， MP4(SDQ)， CID， CISD， CCD， CCSD， QCISD， BE，CASSCF，及所有半经验方法都可用预设的计算方法。。

相关的关键词

Opt, **Scan**, **IRCMax**

使用范例

整个 IRC 计算完成后，程序印出计算总结报告：

```
Reaction path calculation complete.

Energies reported relative to the TS energy of -91.564851
-----------------------------------------------------------------------------
Summary of reaction path following
-----------------------------------------------------------------------------
      Energy      Rx Coord
1    -0.00880 -0.54062
2    -0.00567 -0.43250
3    -0.00320 -0.32438
4    -0.00142 -0.21626
5    -0.00035 -0.10815
6     0.00000   0.00000
7    -0.00034   0.10815
8    -0.00131   0.21627
9    -0.00285   0.32439
10 -0.00487   0.43252
11 -0.00725   0.54065
-----------------------------------------------------------------------------
```

最初的几何结构（过渡状态结构）的能量和反应坐标出现在表格的中间（这例子中是 第六行）。可由反应坐标值为 0.00000 认出。

IRCMax

描述

指示使用 Petersson 和同僚[Eyring35, Truhlar70, Truhlar71, Garrett80, Skodje82, Malick98, Petersson98, Schwartz98, Petersson98a]方法进行 IRCMax 计算。以一过渡状态结构作为输入数据，这类型计算在指定的反应路径上找到能量最大值分子结构，使用 GS2 计算方法[Gonzalez89, Gonzalez90]。（见 **IRC=GS2**的说明）。

需要的计算输入数据

IRCMax 需要两个模型化学当作选项，以冒号分隔： **IRCMax(*model2:model1*)**。这里有是一个路径段落范例：

IRCMax(B3LYP/6-31G(d,p):HF/6-31G(d,p))

这计算工作将会在以 HF/6-31G(d,p) 计算的反应路径上找出以 B3LYP/6-31G(d,p) 计算的能量为最大值的分子结构。

选项 **Zero** 将产生零曲率变分过渡状态理论计算 (ZC-VTST) [Eyring35, Truhlar70, Truhlar71, Garrett80, Skodje82, Petersson98]所需要的数据。考虑以下的计算路径：

IRCMax(MP2/6-311G(d):HF/6-31G(d),Zero,Stepsize=15,CalcAll)

这计算工作将从 HF/3-21G(d) TS 开始，然后延 HF/3-21G(d) IRC 路径搜寻，步幅为 0.1 $amu^{-1/2}$bohr，直到定出 MP2/6-311G(d) 能量（包含 HF/6-31G(d) 零点能量）为最大值的范围为止。然后沿这 HF/6-31G(d) IRC 路径找到的过渡状态位置 MP2/6-311G(d) TS 进行几何优选。输出数据报括进行 ZC-VTST 版本的绝对反应速率理论计算所需要的所有参数： 过渡状态转动惯量矩，所有实数振动频率（HF/6-31G(d))，和虚数频率可做为隧道穿透效应 （适配到 MP2/6-311G(d) + ZPE)，以及过渡状态的总 MP2/6-311G(d) + ZPE 能量。

注意，若没用到选项 **CalcAll**，则所有这些计算量 (ZPE, 频率，等等) 只会用 **HF/6-31G(d)** 层次的理论计算，同一组计算量会用到 **IRCMax** 路径上的所有点上。

ZC-VTST 选项

Zero

在 **IRCMax** 计算中包含零点能量。

路径选择选项

Forward

朝向前的方向沿反应路径移动。

Reverse

朝相反的方向沿反应路径移动。

ReadVector

读入一个向量，作为移动的方向。格式是 Z-矩阵（FFF(I)， I = 1，NVAR)， 以 (8F10.6) 形式读入。

MaxPoints=*N*

在化学反应路径上要检视的点数 (若两方向都要考虑，每个方向检视 *N* 个点)。预设的 *N* 值为 6。

StepSize=*N*

设定沿反应路径移动采用的步幅大小，单位是 0.01 $amu^{1/2}$-Bohr。默认值为 10。

MaxCyc=*N*

在每一个几何优选计算中执行的最大步骤数目。默认值为 20。

坐标系统选择选项

MassWeighted

沿着质量加权内（Z-矩阵）坐标系统内的反应路径移动（相当于沿着质量加权直角坐标系统内的路径)。**MW** 和 **MassWeighted** 同义。这是默认值。

Internal

沿着内坐标 （Z-矩阵）系统内的反应路径（没有质量加权）移动。

Cartesian

沿着直角坐标内的反应路径（没有质量加权）移动。

和收敛有关的选项

VeryTight
指定在沿反应路径上每一点上进行几何优选计算时采用较紧密的收敛条件。若要求沿路径移动时采用非常小的步幅时，需要使用这个选项。

产生最初力常数的选项

CalcFC
指定在第一点的位置上计算力常数。
CalcAll
指示在每一点的位置上计算力常数。在这点优选过的结构上计算这运动的投射振动频率[Baboul97]。注意，这投射的振动频率只有质量加权内坐标系统中计算的反应路径上才有效。
FCCards
指示在分子结构指定段落之后的一个段落中读入直角坐标作用力和力常数。这选项常用来读入的作用力常数是从 Quantum Chemistry Archive 以其内部指令 FCList 取回的数据。这输入段落数据的格式是：

能量	数据格式 D24.16
直角坐标作用力	整行的数据格式 6F12.8
力常数	整行的数据格式 6F12.8

力常数采用下三角形式输入：（($F(J, I)$，$J=1$，I)，$I=1$，N_{atoms}），其中 N_{atoms} 是直角坐标数目。若同时指定 **FCCards** 和 **ReadIsotopes** 选项，原子质量设定参数放在能量，直角坐标梯度和直角坐标力常数之前。
ReadIsotopes
这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值分别是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：

#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1
C(**Iso=13**)
…

ReadIsotopes 输入数据格式：
temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*
原子 1 的同位素质量

原子 2 的同位素质量
…
原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

重新启动选项

Restart
重新启动一个未完成的 IRCMax 计算，或是重新启动一个已完成的 IRCMax 计算，但要计算反应路径上更多的点。

可用方法

IRC 的计算部分需要使用解析梯度（上述的 *model1*）。 *model2* 计算可使用任何非复合能量计算方法和基底函数组。

相关的关键词

IRC, **Opt**, **Freq**

LSDA

描述

这关键词指示进行局部自旋密度近似计算，使用 Slater 交换作用泛函数和 VWN 相干作用泛函数进 DFT 计算。相当于 **SVWN**。注意在科学文献中 LSDA 的定义并不一致。事实上许多不同但相关联的方法都称为 LSDA。有些程序提供 LSDA 计算方法可能使用不同的泛函数。例如有些程序的 LSDA 方法实做用关键词 **SVWN5** 指定，而其它程序使用 Perdew 的相干作用泛函数。虽然考虑到使用上的方便， *Gaussian* 程序提供这个关键词，实际上最好明确指定所用的泛函数；见 **DFT Methods** 关键词的描述，其中有 *Gaussian* 所有的电子密度泛函数方法的完整说明。

MaxDisk

描述

关键词 **MaxDisk** 设定临时文件可用的磁盘空间，默认单位是 8 byte 计算器字。数值后可选用其它单位：**KB**、**MB**、**GB**、**KW**、**MW** 或 **GB**（之间不能有空格），表示单位是 kilo-，mega-，或 giga- 个 Byte 或计算器字。通常这关键词是由影响整个计算环境的默认路径档案 Default.Route 档案内指定。

并非所有类似的计算都可以动态的控制磁盘的使用量，因此这关键词的效果依情况而异：

SCF 能量，梯度和频率计算使用固定大小的磁盘空间。这需求数量很小（和分子系统大小的三次方成比例），通常不是一个限制。
MP2 能量和梯度受到 **MaxDisk** 设定值的限制，必需至少 $2ON^2$计算器字。
解析 MP2 频率计算尝试受到 **MaxDisk** 的限制，但需要有最低容量的磁盘需求。
因为要储存一有限数目的转换积分，在分子轨域基底上 CI-Singles 能量和梯度计算需要 $4O^2N^2$计算器字储存空间。转换计算中需要额外的暂存磁盘空间，这部份受到 **MaxDisk** 指定的数量限制。若使用 **CIS=Direct** 指示使用直接 CI-Singles 计算，则这些限制都不存在。
CID, CISD, CCD, BD, 和 QCISD 能量计算也需要固定的储存空间，大小和 O^2N^2成比例，且比例常数很大，但遵循 **MaxDisk** 设定的大小以避免更大的储存空间需求。
CCSD, CCSD(T), QCISD(T), 和 BD(T) 能量计算需要固定的储存空间，大小和 ON^3 成比例，不能受到 **MaxDisk** 的限制。
CID, CISD, CCD, QCISD 密度和 BD 与 CCSD 的密度与梯度计算需要固定的储存空间，大小和 $N^4/2$ （填满壳层）和 $3N^4/4$ （未填满壳层）成比例。
EOM-CCSD 计算初期设定所需的磁盘空间是其最小的需求量，若数量大于 **MaxDisk** 的设定，程序会采用设定的磁盘空容量，会花做较多的数据输出输入动作和较长的计算时间。
见 计算效能的考虑 这一章节有关在 Gaussian 计算中有效使用磁盘空间资源的讨论。

MINDO3

描述

这方法关键词指示使用 MNDO3 能量函数[Bingham75, Dewar77]进行半经验方法计算。不需指定基底函数组关键词。

可用方法

能量，解析梯度，数值频率。限制自旋组态未填满壳层 (**RO**) 波函数的只能使用 Fletcher-Powell 和 pseudo-Newton-Raphson 方法（关键词分别是 **FP** ，**EnOnly** 做几何优选计算的选项）。

使用范例

输出档案中 MNDO3 能量印出如下：
SCF Done: E(UMINDO3) = -8.08016620373 A.U. after 11 cycles

这是由这 MINDO3模型定义的能量。

MNDO

描述

这方法关键词指示使用 MNDO 能量函数 [Dewar77, Dewar78, Dewar78a, Davis81, Dewar83, Dewar83a, Dewar84, Dewar85a, Dewar86]进行半经验方法计算。不需指定基底函数组关键词。

可用方法

能量，解析梯度，数值频率。限制自旋组态未填满壳层 (**RO**) 波函数的只能使用

Fletcher-Powell 和 pseudo-Newton-Raphson 方法（关键词分别是 **FP**，**EnOnly**）做几何优选计算。

使用范例

输出档案中 MNDO 能量印出如下:
SCF Done: E(UMNDO) = -8.08016620373 A.U. after 11 cycles

这是由 MNDO 模型定义的能量。

Name

描述

这关键词指示将用户名称存入计算工作规文件数据。使用语法为 **Name=RChavez**，将用户名称当作关键词的选项参数，其中 RChavez 会存入计算工作归档数据。在 UNIX 上，默认的名称是操作系统层次的上机用户账号名称。

相关的关键词

Test

NMR

描述

这性质关键词利用 Hartree-Fock 方法，所有 DFT 方法和 MP2 方法预测 NMR 遮蔽张量和磁感度[Gauss92, Gauss93, Gauss95, Cheeseman96]。

NMR 蔽张量可用连续组规范转换 (Continuous Set of gausge Transformations CSGT)方法[Keith92, Keith93, Cheeseman96] 与和规范无关原子轨域(gausge-Independent Atomic Orbitals GIAO)方法 [London37, McWeeny62, Ditchfield74, Wolinski90, Cheeseman96]计算。磁感度可用 GIAOs [Ruud93]和 CSGT 方法计算。*Gaussian* 也提供 IGAIM 方法[Keith92, Keith93]（CSGT 方法的变形）和单一原点 (Single Origin)方法计算 NMR 遮蔽张量和磁感度。
计算 NMR 性质前需先取得在高准确度层级理论优选计算过的分子几何结构。CSGT 计算必需使用大型基底函数组才能达到准确的结果。
自旋-自旋耦合常数也可在 NMR 计算工作中计算[Helgaker00, Sychrovsky00, Barone02, Peralta03, Deng06]，利用 **SpinSpin** 选项指定。

选项

SpinSpin
指定将自旋-自旋耦合常数的计算纳入一般 NMR 性质的计算内。这类型计算工作的计算成本大约是只计算振动频率的两倍。只适用于 Hartree-Fock 和 DFT 方法。
Mixed
要求进行两步骤的自旋--自旋耦合作用计算 [Deng06]。这选项邀情执行两个工作步骤。第一阶段，由用户设定的基底函数组先做修改，将合并的基底函数解开，对核心函数加上较紧的极

化函数，以便进行 Fermi 接触项的计算。在第二阶段，使用在计算路径段中设定的基底函数组（不做修改）计算自旋--自旋偶合作用的其他三项。在第二阶段计算工作结束时输出计算结果，包或第一阶段计算的 Fermi 接触项的贡献。这方法大幅改善自旋--自旋耦合作用常数的准确度，特别是使用典型的价电导向的基底函数组的计算工作，像是 **6-311G+(d,p)**，**aug-CC-pVDZ** 或 **aug-CC-pVTZ**。这方法也比使用加入较紧急化函数的修改过的基底函数计算所有这四个项的方式快很多。

ReadAtoms

只计算所选择原子的自旋--自旋耦合常数。原子清单在输入档案中站用一独立的段落（以一空行结束）。这原子清单开始的时候是空的。

输入段落的格式如下：

atoms=*list* [notatoms=*list*]

这里每一个 *list* 是一个原子编号，原子编号范围，或原子类型，用逗点或空格区隔。关键词依次序逐行处理这输入段落，最初空的原子清单是空的。这里是一些范例：

atoms=3-6,17 notatoms=5 *将原子 3, 4, 6 和 17 加到子清单内.*

atoms=3 C 18-30 notatoms=H *将原子3, 18-30 中所有 C 和非-H 原子加到子清单内.*

atoms=C N notatoms=5 *原子 5 以外，加入有碳原子和氮原子*

atoms=1-5 notatoms=H atoms=8-10 *从原子 1-5 中加入非氢原子，不论原子类型，加入原子 8-10*

只有整数，没有关键词，被当作原子编号；

1,3,5 7 *加入原子 1, 3, 5 和 7.*

CSGT

只用 CGST 方法计算分子的 NMR 性质。

GIAO

只用 GIAO 方法计算分子的 NMR 性质，这是默认选项。

IGAIM

使用原子中心当作规范原点。

SingleOrigin

使用单一规范原点。这方法只能用来和其他方法做比较，通常不建议使用。

All

Compute properties with 用三种 **SingleOrigin**，**IGAIM**，和 **CSGT** 方法计算分子的 NMR 性质。

PrintEigenvectors

印出每个原子的遮蔽张量的本征向量。

FCOnly

只计算自旋 -- 自旋耦合作用的 Fermi 接触项。

ReadFC

从检查档中读进 Fermi 接触项，然后计算其他自旋 -- 自旋耦合作用项。

Susceptibility

计算 NMR 遮蔽张量和磁感度。

可用方法

SCF，DFT 和 MP2 方法。**NMR** 可和 **SCRF** 合用。现在 **NMR** 和 **Freq** 可出现在 HF 和 DFT 计算的同一计算路径内。

使用范例

以下是由关键词 **NMR** 计算所得的默认输出数据范例：

Magnetic properties (GIAO method)

Magnetic shielding (ppm):
1 C Isotropic = 57.7345 Anisotropy = 194.4092
XX= 48.4143 YX= .0000 ZX= .0000
XY= .0000 YY= -62.5514 ZY= .0000
XZ= .0000 YZ= .0000 ZZ= 187.3406
2 H Isotropic = 23.9397 Anisotropy = 5.2745
XX= 27.3287 YX= .0000 ZX= .0000
XY= .0000 YY= 24.0670 ZY= .0000
XZ= .0000 YZ= .0000 ZZ= 20.4233

对这分子系统而言，同一类的原子的 NMR 性质的数值都相等，因此这里只使用力印出最开始的两个原子的数据。
自旋-自旋耦合常数的计算产生更多的计算结果，印出如下：

Total nuclear spin-spin coupling K (Hz):
1 2
1 0.000000D+00
2 0.147308D+02 0.000000D+00
Total nuclear spin-spin coupling J (Hz):
1 2
1 0.000000D+00
2 0.432614D+03 0.000000D+00

在输出档案中，耦合常数的各个分量会印在这段落之前。。以下三角形式打印每对原子间均向自旋-自旋耦合矩阵元素。K 矩阵的数值和同位素无关，J 矩阵的数值则有考虑计算设定的同位素质量（不论是另外指定或是预设的同位素）。

NoDensityFit

描述

关闭纯粹 DFT 计算默认的电子密度适配计算。程序默认的作法不会打开密度适配计算，这关键词主要用来盖过在档案 Default.Route 中包含的 **DensityFit** 关键词的设定。
NoDenFit 是同义字。

可用方法

指示用于使用纯粹泛函数的 DFT 计算。

相关的关键词

DensityFit

ONIOM

描述

这关键词指示进行两层或三层 ONIOM [Dapprich99 计算。见 [Vreven06, Vreven06b, Clemente08, Vreven08] 最近的发展，以及 [Maseras95, Humbel96, Matsubara96, Svensson96, Svensson96a, Vreven00]早期的发展。在这计算程序中，分子系统分割成两层或三层的范围，分别用不同的模型化学处理。然后各层的计算结果自动结合成为最后的预测结果。传统上这几层区域称为低、中和高层。预设的方式是将感兴趣的原子放在高层。（从某个观点来看，正常的计算可当成单层的 ONIOM 计算）。各层区域的设定是分子系统设定段落的一部份（见以下的说明）。GaussView 图形程序提供许多图形工具可简化 ONIOM 计算工作的输入档案设定。
MO:MM 和 MO:MO:MM 计算工作中，OMION 的几何优选计算采用微迭代[Vreven03] ，并可选用的四阶耦合计算方法 [Vreven06]。四阶耦合计算方法（以 **Opt=QuadMacro** 指定）考虑模型系统的原子和 MM 层的原子间的耦合关系，产生比正规为迭代计算方法更准确的步骤 [Vreven06a]。
MO:MM 和 MO:MO:MM 计算采用内嵌电子（electronic embedding）的作法(选项 **ONIOM=EmbedCharge**)。内嵌电子将 MM 层原子的部分电荷加到量子力学能量函数里。这个方法提供 QM 层和 MM 层之间静电作用的较佳描述（因为用 QM 程度的方式处理），容许 QM 波函数被 MM 层的部分电荷极化。

MO:MM 和 MO:MO:MM 几何优选计算和 IRCs 计算有几点需要考虑 （这些考虑和没有 MM 层的 ONIOM 计算无关）：
默认的几何优选计算方法，在模型系统（ QM 层）上采用内坐标 RFO 计算方法做几何优选，在真实系统（MM 层），则采用线性微迭代方法做几何优选计算。对能量最小值的计算，预设的计算方法通常是最佳选择。
对于有收敛困难的情况，主要的其他选择是 **Opt=QuadMac**，对所有原子的坐标进行一二阶步骤。这样的优选计算可用更新过的近似 Hessian 处理内坐标，或以解析方式计算 Hessian（见下一点）。若有需要，会计算低层（MM 层）的 Hessian 矩阵和向量的乘积。
若还是有收敛困难，则尝试 **Opt=(QuadMac,CalcFC)** 或 **Opt=(QuadMac,CalcAll)。**
对于过渡状态，**QuadMac** 选项有助于确认朝适当过渡状态结构移动，因此 **Opt=(QuadMac,TS,CalcFC)** 总是一个好选择。
对能量最小结构和过渡状态结构计算，通常比较有效率的方式是先用力学内嵌做优选计算，然后从所得结构用电子内嵌再做第二阶段的优选计算(而非一开始就用电子内嵌方式做优选计算)。
对 IRCs 计算，先做一频率计算以确认已有一个适当的过渡状态结构。然后经由 **IRC=RCFC** 计算力常数，开始 IRC 计算。对非常大的分子系统，包含选项 **Freq=SaveNM** 使 **IRC=RCFC** 不用重复计算正则振动模式。MO:MM 的 IRC 预设计算方法，**IRC=EulerPC**，最适合处理大分子系统。而中小型的分子系统，使用 **IRC=HPC** 选项较佳。
见 [Lundberg09] 使用 ONIOM 方法做研究的范例。
ONIOM 计算有可用外部程序对一或多层理论进行计算。见 **External** 选项的说明。 details.

所需要的输入数据

ONIOM 关键词用选项设定两个或三个所要求的模型化学，次序为高，中，低层（最后一层的设定可以省略）。不同的模型以冒号区隔。例如，以下的计算路径指定一个三层的 ONIOM 计算，在低层用 UFF，中层用 PM6，高层用 HF 方法：

ONIOM(HF/6-31G(d):PM6:UFF)
在分子系统设定段落内，各原子所在区域在该原子定义行中外加一参数加以指定，语法如下：

atom [*freeze-code*] *coordinate-spec layer* [*link-atom* [*bonded-to* [*scale-fac1* [*scale-fac2* [*scale-fac3*]]]]]

这里 *atom* 和 *coordinate-spec* 是分子系统设定段落中正常的原子坐标设定内容。*freeze-code* 指示这原子几何优选计算中是否要被冻结，若这数值被省略或设为**0**, 这原子的坐标会参与优选计算。数值为 **-1**, 这原子会被冻结。若辈设定为其他负值整数，优选计算中这原子会被当作刚体分子片段的一部分。具有相同负值的原子将以刚体区块方式整体移动。结构区块可用 **Opt=ReadFreeze**B 设定是否被动截获参与优选计算。
Layer 是一关键词，标示这原子所属的层级，是 **High**，**Medium**，和 **Low** 三者之一。 其后的选项参数设定在各层区域边缘的原子的处理方式。可用 *link-atom* 设定要更换目前这个原子的原子（可包含原子类型，部份电荷含其他参数）。当分属两个层区的两原子间有共价键结时，需要设定这连结原子，在处理各层区计算时，将被切断的共价键填满，以避免产生未键结的半键。

*注意：*所有连结原子必须由使用者设定。Gaussian 09 程序不会自动定义链接原子，或提供任何默认值。GaussView 程序可自动产生链接原子，但用户仍需注意以上事项并遵循[Clemente08]所定的规则。
参数 *bonded-to* 设定在较高层计算中和目前这原子所键结的原子。若省略，Gaussian 会自动尝试找车这个原子。
一般而言，Gaussian 09 会用原始键长（即，在真实系统内）乘上一个幅度因子（*scale-fac1*）调整长度，然后设定为这原子和其连结原子的键长，使用的幅度因子由程序自动决定。但用户也可以直接设定这幅度因子。对于两层模型计算，幅度因子设定模型系统内的链接原子键长
两层计算中，幅度因子指定模型系统内链接原子键长，两个因子分别用在低层和高层区域的计算。三层 ONIOM 计算中，要用到三个幅度因子 （次序为低、中、高）。这些幅度因子对应于文献 [Dapprich99]中定义的 g-因子，延伸为容许每一个 ONIOM 层采用不同的数值。

双层 ONIOM 计算中，若只指定一个参数，两个幅度因子就采用相同的数值。三层 ONIOM 计算中，若只指定一个参数，三个幅度因子就采用相同的数值；若只订两个参数，则第三个和第二个幅度因子采用第二个数值。
若幅度因子设为 0.0，程序会用正常的方法决定对应的幅度因子数值。若只要改变第二个幅度因子（模型系统以中等理论计算），则必须明确设定第一个幅度因子为 0.0。三层 ONIOM 计算中，若不明确设定一个非 0 的值，第三个幅度因子会采用和第二个幅度因子相同的数值（亦即，在第二种状况中，省略和指定为 0.0 的结果是一样的）。

各层电荷和自旋多重态

ONIOM 计算中也可以定义多组电荷和自旋多重态。双层 ONIOM 计算工作，这输入行的格式为：

$chrg_{real\text{-}low}$ $spin_{real\text{-}low}$ [$chrg_{model\text{-}high}$ $spin_{model\text{-}high}$ [$chrg_{model\text{-}low}$ $spin_{model\text{-}low}$ [$chrg_{real\text{-}high}$ $spin_{real\text{-}high}$]]]

下标指示这些数值在哪一层别的计算中使用。第四组只适用于 **ONIOM=SValue** 计算。若只设定一组，所有层别的计算都使用这组数值。若设定两组，第三组的数值预设为第二组的数值。若 S-value 计算工作中只提供三组数值，所需的第四组数值预设为第三组的数值。

三层 ONIOM 计算的电荷及自旋多重态设定的格式类似。下标有两个：*Real*, *Int*=中介系统，*Mod*=模型系统，和第二个: *H*，*M* 和 *L* 表示高、中、低阶）：

c_{RealL} s_{RealL} [c_{IntM} s_{IntM} [c_{IntL} s_{IntL} [c_{ModH} s_{ModH} [c_{ModM} s_{ModM} [c_{ModL} s_{ModL}]]]]]

三层 ONIOM=SValue 计算，可指定另外三组：

… c_{IntH} s_{IntH} [c_{RealM} s_{RealM} [c_{RealH} s_{RealH}]]

若电荷/自旋数值有省略的，预设的做法是采用下一个较高层计算和系统大小的电荷/自旋数值。因此若提供的数值少于六组或九组，则依据以下程序决定其电荷和自旋多重态的默认值，格子中的数值指示哪一组数值用在对应状况中的计算工作：

电荷和自旋多重态默认值

	设定的数据组数						**(指示用于 SValue)**		
计算	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Real-Low	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Int-Med	1	2	2	2	2	2	2	2	2
Int-Low	1	2	3	3	3	3	3	3	3
Model-High	1	2	2	4	4	4	4	4	4
Model-Med	1	2	2	4	5	5	5	5	5
Model-Low	1	2	2	4	5	6	6	6	6
Int-High	1	2	2	2	2	2	7	7	7
Real-Med	1	1	1	1	1	1	1	8	8
Real-High	1	1	1	1	1	1	1	8	9

选项

EmbedCharge

在模型系统的 QM 计算中使用真实系统的 MM 电荷。**NoEmbedCharge** 是默认选项。

MK

指示在几何优选微迭代过程中的电子内嵌，采用 Merz-Kollman-Singh (参考 **Population**) 近似电荷。

MKUFF

MKUFF 指示在几何优选微迭代过程中的电子内嵌，采用 Merz-Kollman-Singh 近似电荷，但使用 UFF 原子半径，整个周期表的元素都有 UFF 原子半径的定义。这是默认选项。

ScaleCharge=*ijklmn*

指定在 QM 计算中电子内嵌的 MM 电荷的幅度调整参数。这整数乘上 0.2 得到真正的幅

度因子。和内层结构相连的原子采用幅度因子为 0.2n，距离两个键结的原子用 0.2m，等等。i 到 n 的数值必须单调递减。由右到左，所用的参数值是该参数左边所有参数值的最大值。因此 555500，123500 和 500 的设定都相等。默认值为 500 (即 555500)。QM 区域内两个键结之后关闭电荷调幅。**ScaleCharge** 意涵 **EmbedCharge**。

SValue

指示做完全的平方，做为测试，产生取代值(S-值) 做 S-值测试 [Morokuma01]。此外，可以为额外的计算指定额外的电荷和自旋多重态组。

Compress

在 MO:MM 力学内嵌二阶微分计算时，对非冻结原子做压缩运算和储存空间；这是预设的做法。**NoCompress** 指示进行无压缩的计算工作。**Blank** 指示执行无压缩计算但不计冻结原子的贡献（有非零贡献的只有原子核力矩扰动：遮蔽和自旋-自旋耦合张量）。**FullMatrix** 要求储存整个 Hessian 矩阵，并在真实系统的力学内嵌的 **Opt=QuadMac** 计算中使用，而不是使用算符形式的分子力学的 Hessian 矩阵。这计算程序处理中等大小的分子系统会比较快，但处理大系统时需要更多的磁盘空间。

InputFiles

印出每一个中间计算的输入档案，以便将这些计算分开执行。**OnlyInputFiles** 只印出档案但不启动计算工作。

可用方法

能量，梯度和频率。注意，若有任一设定的模型需要做数值频率计算，则所有模型都要用数值方法计频率，即使这些模型有解析频率方法可用。

ONIOM 也可对一或多层结构做 CIS 和 TD 计算。 **Gen**, **GenECP**，和 **ChkBas** 关键词可用到相关模型上。若情况容许，也可用密度适配基底函数组，用正常的方式设定(见以下范例)。NMR 可用于 ONIOM 模型计算。

相关的关键词

Geom=Connect, 分子力学关键词, **Opt=QuadMacro**,**External**

使用范例

ONIOM 计算工作的分子系统设定段落。 这是一个简单的 ONIOM 输入档：

```
# ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) Opt

2-layer ONIOM optimization

0 1 0 1 0 1
 F -1.041506214819 0.000000000000 -2.126109488809 M
 F -2.033681935634 -1.142892069126 -0.412218766901 M
 F -2.033681935634 1.142892069126 -0.412218766901 M
 C -1.299038105677 0.000000000000 -0.750000000000 M H 4
 C 0.000000000000 0.000000000000 0.000000000000 H
 H 0.000000000000 0.000000000000 1.100000000000 H
 O 1.125833024920 0.000000000000 -0.650000000000 H
```

高层由最后三个原子构成。其他原子放在中层。连结原子是第一个碳原子。
这是一个两层 ONIOM 计算的输入档案，在高层使用 DFT 方法，低层使用 Amber 分子力学方法。分子系统设定段落包或原子类型（ UFF 力场是选项，但 Amber 力场必须指定）。注意，主要原子设定和连接原子都使用原子类型：

```
# ONIOM(B3LYP/6-31G(d):Amber) Geom=Connectivity

2 layer ONIOM job

0 1 0 1 0 1  电荷/自旋多重态（(整个分子，(真实分子))，高层模型，低层模型）
 C-CA--0.25 0 -4.703834 -1.841116 -0.779093 L
 C-CA--0.25 0 -3.331033 -1.841116 -0.779093 L H-HA-0.1 3
 C-CA--0.25 0 -2.609095 -0.615995 -0.779093 H
 C-CA--0.25 0 -3.326965 0.607871 -0.778723 H
 C-CA--0.25 0 -4.748381 0.578498 -0.778569 H
 C-CA--0.25 0 -5.419886 -0.619477 -0.778859 L H-HC-0.1 5
 H-HA-0.1 0 -0.640022 -1.540960 -0.779336 L
 H-HA-0.1 0 -5.264565 -2.787462 -0.779173 L
 H-HA-0.1 0 -2.766244 -2.785438 -0.779321 L
 C-CA--0.25 0 -1.187368 -0.586452 -0.779356 L H-HA-0.1 3
 C-CA--0.25 0 -2.604215 1.832597 -0.778608 H
 H-HA-0.1 0 -5.295622 1.532954 -0.778487 L H-HA-0.1 5
 H-HA-0.1 0 -6.519523 -0.645844 -0.778757 L
 C-CA--0.25 0 -1.231354 1.832665 -0.778881 L H-HC-0.1 11
 C-CA--0.25 0 -0.515342 0.610773 -0.779340 L
 H-HA-0.1 0 -3.168671 2.777138 -0.778348 L H-HA-0.1 11
 H-HA-0.1 0 -0.670662 2.778996 -0.779059 L
 H-HA-0.1 0 0.584286 0.637238 -0.779522 L

 1 2 1.5 6 1.5 8 1.0
 2 3 1.5 9 1.0
 3 4 1.5 10 1.5
 4 5 1.5 11 1.5
 5 6 1.5 12 1.0
 6 13 1.0
 7 10 1.0
 8
 9
 10 15 1.5
 11 14 1.5 16 1.0
 12
 13
 14 15 1.5 17 1.0
 15 18 1.0
```

16
17
18

这输入文件是由 GaussView 图形程序产生。注意，这档案包含 **Geom=Connect** 的原子键结关系。这输入档案也说明 ONIOM 计算工作的多组电荷和自旋多重态的设定方式。这个范例只是用来说明输入档案试定的方式，用来真的执行计算会导致某些科学上的问题（感谢 Prof. K. Nishimoto 的提醒）。

一个复杂的 ONIOM 计算路径。这里是一个复杂 ONIOM 计算工作的计算路径：

ONIOM(BLYP/6-31G(d)/Auto TD=(NStates=8):UFF)

这范例在高层时间相依 DFT 激发态计算中使用密度适配基底函数组。

ONIOM 几何优选计算中的原子冻结。ONIOM 几何优选计算可利用分子系统设定段落中可用第二的字段设定原子是否要被冻结。若省略的话，这字段默认值设为 0。若设为 -1，在几何优选时，这原子会被冻结：:

C -1 0.0 0.0 0.0
H 0 0.0 0.0 0.9
...

只适用于 ONIOM 计算工作，若这字段的值是非 -1 的负值，在几何优选时会被当作一个刚性片段的一部份：所有具有相同负值（< -1）的原子会像刚体一样一起移动。

某一层 SCF 计算收敛问题的处理。遇到最初 SCF 计算有收敛困难，或收敛到最低能量解，可用以下程序。这里是最初 ONIOM 计算的输入档：

%Chk=mychk
ONIOM(BLYP/3-21G:UFF) Opt Freq

输入档内容继续 ...

首先，产生一高层模型系统的输入文件，在原计算输入档加入 **ONIOM** 选项 **OnlyInputFiles**，执行后，印出三个个别计算的输入档：

ONIOM(BLYP/3-21G:UFF)=OnlyInputFiles Opt Freq

在高层模型计算中使用这输入档，以获得这个系统的收敛 SCF 波函数，摒除存到检查档内，可配置文件名为 highmod.chk。使用任何可让 SCF 收敛的选项（例如 **SCF=QC**）。

其次，执行 ONIOM 计算，使用选项 **Guess=Input**:

%Chk=mychk
ONIOM(BLYP/3-21G:UFF) Opt Freq Guess=Input

ONIOM Opt Freq

分子系统设定段落
highmod.chk *Guess=Input 所要读进的检查档*

当这计算工作计算最初猜测试波函数时，程序从输入档案读进一行，指示处理方式：**generate**，**read** 或另一检查档的档名，这是上述范例的情况。

程序和 MO:MO 相似。但在这个情况，将会进行三次最初猜测波函数的计算（因为都是 MO 计算），当使用 **Guess=Input**.时每一个最初猜测计算要读进一行输入数据，输入文件的设定范例：

%chk=mychk
ONIOM(BLYP/6-31+G*:HF/STO-3G) Opt Freq Guess=Input

2 Layer MO:MO ONIOM Opt Freq

分子系统设定段落
generate *产生低层和真实系统的最初猜测波函数*
highmod.chk *从这档案读进高层模型系统的最初猜测波函数.*
generate *产生低层模型系统的最初猜测剥函数.*

S-值测试。这里是 **ONIOM=SValue** 选项的部分输出数据：
S-Values (between gridpoints) and energies:

high 4 -39.322207 7 -39.305712 9
-114.479426 -153.801632 -193.107344
med 2 -39.118688 5 -39.106289 8
-114.041481 -153.160170 -192.266459
low 1 -38.588420 3 -38.577651 6
-112.341899 -150.930320 -189.507971
model mid real

整数是格点数，每个数字之下是能量值。每一行（水平方向）格点数之间是 S-值。这些是用能量绝对值获得的 s-值。注意，做 S-值测试时，使用的是相对能量和相对 S-值[Morokuma01]。

Opt

描述

这关键词指示进行分子几何优选计算。计算过程中持续调整分子的几何形状，直到分子结构到达位能曲面上的稳定点为止。若有解析梯度方法可用，程序会采用解析梯度进行分子几何优选计算。Hartree-Fock，CIS， MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD，QCISD，BD，CASSCF，所有 DFT 及半经验方法中，能量最小化计算（将分子几何结构优选到局部能量最小值的结构）和优选计算到过渡状态及高阶鞍点，预设的计算方法是在多余内坐标系统[Pulay79, Fogarasi92, Pulay92, Baker93, Peng93, Peng96]（以选项 **Redundant** 指定）上使用 Berny 的 GEDIIS 方法 [Li06]。所有缺乏解析梯度的计算方法，几何优选计算的预设方法是本征值跟随（eigenvalue-following）Fletcher-Powell 方法（**Opt=EF**）。
Gaussian 程序有 STQN 方法，寻找过渡状态结构。这方法由 H. B. Schlegel 和同僚实做程序 [Peng93, Peng96]，使用二阶同步穿越（synchronous transit）方法接近过渡状态的二阶区域，然后使用一 quasi-Newton 或本征向量跟随计算方法完成优选计算。和能量最小化计算所用的预设计算方法一样，这方法预设采用多余内坐标。若提供一个经验估计的 Hessian 和一个适当的开始结构，这方法会很快收敛。
这方法用选项 **QST2** 和 **QST3** 指定使用。 **QST2** 需要两组分子系统设定段落，分别对应

反应物和产物分子，作为输入数据。**QST3** 需要三组分子系统设定段落，分别对应反应物，产物，和过渡状态的初始结构。在所有分子系统设定段落内的原子次序必须为全一致。见以下使用范例说明这方法的输入和输出档案内容。

几何结构优选计算的基本信息和技术和陷阱在 *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* [Foresman96b].这书的第三章有详细的讨论。有关几何优选和相关主题的评论文献，请参考 [Hratchian05a]。

选择优选计算的目标

预设的作法，优选计算尝试寻找局部能量最小的几何结构。

QST2

以 STQN 方法搜寻过渡状态结构。这选项需要反应物和产物的分子结构输入数据，以两组包含标题和分子系统设定的相连段落做设定。注意，这两个结构内的原子必须以相同的次序做设定。**TS** 不能用 **QST2** 做设定。

QST3

以 STQN 方法搜寻过渡状态结构。这选项需要反应物，产物和最出的过渡状态（TS）的分子结构输入数据，以三组包含标题和分子系统设定的相连段落做设定。注意，这三个结构内的原子必须以相同的次序做设定。**TS** 不能用 **QST3**做设定。

TS

要求进行几何优选到一过渡状态结构，而非局部能量最小的结构。使用 Berny 计算方法。

Saddle=*N*

要求进行几何优选到一 *N*阶鞍点结构。使用 Berny 计算方法。

Conical

指示使用状态平均过的 CASSCF 方法搜寻正则（conical）交叉点或是避开的跨越点。同义字为 **Avoided**。注意需要使用 **CASSCF=SlaterDet** 以便找出一自旋单一态和一三重态间的正则交叉点的位置。

最初几何结构修改选项

ModRedundant

指示增加，删除或调整多余内坐标定义（包括扫瞄和外加限制的数据）。这选项需要独立的输入数据段落，放在分子系统设定段落之后。和 **QST2** 或 **QST3**, 合用时，**ModRedundant** 选项的输入数据必须放在每一个分子几何结构设定段落之后。同义字 **AddRedundant** 。

ModRedundant 选项输入段落中，每一行的语法如下：

[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] [[**+=**]*value*] [**A** | **F**] [[*min*] *max*]]
[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] [[**+=**]*value*] **B** [[*min*] *max*]]
[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] **K**|**R** [[*min*] *max*]]
[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] [[**+=**]*value*] **D** [[*min*] *max*]]
[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] [[**+=**]*value*] **H** *diag-elem* [[*min*] *max*]]
[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] [[**+=**]*value*] **S** *nsteps* *stepsize* [[*min*] *max*]]

*N*1, *N*2, *N*3 和 *N*4 为原子编号或通配符（*）（见以下的讨论）。原子编号从 1 开始，哑原子不计。*Value* 设定对指定坐标新的数值， +=*value* 表示该坐标值增加数值 *value*。若省略，这变数的数值不变。

原子编号和坐标值之后是一单字母代码，标示要进行坐标值的调整；这作用代码之后有时接着是所需要的额外参数。若无作用代码，预设的作法是加入这指定的坐标。可用的作用代码有：

A 若这坐标被冻结，在几何优选计算中这代码将这坐标解冻。

F 在几何优选计算中将这坐标冻结。

B 加入这个坐标并建立一所有有关连的坐标。

K 删除这个坐标和所有包含这个坐标的所有有关连的坐标。

R 从定义清单中删除这个坐标（但保留有关连的坐标）。

D 对这个坐标计算最初 Hessian 矩阵的列和行的数值二阶微分。

H 在最初 Hessian 矩阵中将这个坐标的对角元素换成 *diag-elem*。

S 对这坐标进行松弛位能曲面扫瞄。这坐标的最初值设为 *value* （或用现在的数值），并以每步 *stepsize* 的大小增加 *nsteps* 次，在所造成的每一个开始几何结构进行几何优选计算。

在原子编号的位置放置星号 (*) 代表某些坐标的省略。 *Min* 和 *max* 定义包含这类原子的坐标设定的范围（若没有提供 *min* 值，则表示是最大值）。只有在坐标值出现在所设定范围内的时候，由这作用代码所指定的动作才会执行。

通配符的范例:

***** 所有以直角坐标设定的原子。

*** *** 所有定义的键结。

3 * 所有和原子 3 连接的键结。

*** * *** 所有定义的键角。

*** 4 *** 所有以原子 4 为中心的键角。

*** * * *** 所有定义的双面角。

*** 3 4 *** 所有以连接原子 3 和原子 4 键结为中心的双面角。

根据预设的方式，坐标类型由所用的原子编号数目决定：一个原子编号对应直角坐标，两个原子标号对应键结拉长，三个原子编号对应键角，四个原子编号对应双面角。另外可以选用 *Type* 指定这些和更多的坐标类型：

X 直角坐标。此时， *value*， *min* 和 *max* 每一个都是一组三个数值，分别设定 X，Y，Z 坐标值。

B 键长。

A 键角。

D 双面角。

L 由三个原子（若 N4 为 -1）或四个原子所指定的线性弯曲，若用四个原子，第四个原子用来决定和线性弯曲两个垂直的方向。此时 *value*， *min* 和 *max* a 每一个是一组两个数字，设定两个垂直的弯曲分量。

O 由一中心原子 (N1) 以及和中心原子连接的三个原子定义的脱离平面弯曲坐标。

请参考本节稍后使用 **ModRedundant** 的范例中的说明。

ReadFreeze

读进一输入段落修改哪些原子要冻结或要作优选计算的设定。这独立的输入数据段落内设定一个原子清单（段落以空行结束）。最初的原子清单包含冻结的原子（不参与优选计算），这是根据原分子系统设定段落内的设定，或是从检查档读进的分子结构所选定的。

这独立的输入段落使用以下格式：
atoms=*list* [notatoms=*list*]

这里每一个 *list* 是一个原子清单，以逗点或空格区隔原子编号，原子编号范围，或原子类型。关键词依次序产生作用，原子清单做出是空的。以下是一些范例：

atoms=3-6,17 notatoms=5	*将原子3, 4, 6 和 17 加入子清单*
atoms=3 C 18-30 notatoms=H	*将原子3, 18-30 中所有碳和非氢原子加入子清单*
atoms=C N notatoms=5	*将所有碳原子和氮原子加入子清单，原子5 除外*
atoms=1-5 notatoms=H atoms=8-10	*将原子1-5 的非氢原子加入子清单*
	将原子8-10加入子清单，不论原子类型

没有关键词，只有整数，被视为原子编号：
1,3,5 7 *Adds atoms 1, 3, 5 and 7.*

只适用于 ONIOM 优选计算，**block** 和 **notblock** 可用来设定包含/不包含在 ONIOM 分子系统设定段落中定义的刚性区块。若区块中的原子的选定和其他选定条件有不一致的地方，例如，一个原子属于某一区块已被选取，但被原子类型的选取排除，Gaussian 09 程序会产生错误。

可从一空的冻结原子清单开始，以 **noatoms** 当作输入段落内的第一个设定。例如以下输入段落将原子 1 到原子 100 中所有非氢原子冻结，其它的原子不理：
noatoms atoms=1-100 notatoms=H

原子也可用 ONIOM 层别做选定，利用 [**not**]**layer** 关键词，接受以下选择：**real** 代表真实系统，**model** 代表双层 ONIOM 的模型层，**middle** 代表三层 ONIOM 的中间层，且 **small** 代表三层 ONIOM 的模型层。原子有可用类似分子团包含/排除做选定，使用 **residue** 和 **notresidue** 关键词，接受一组分子团清单。这两组关键词对可当作选定原子清单的缩写。

使用 **QST2** 或 **QST3**.做过渡状态几何优选，每个初始结构要从独立的输入段落中读取。注意，若提供的输入内容有矛盾，例如，反应物和产物结构设定中的冻结原子定义不同，会产生无法预期的结果。

RdFreeze 是同义字。
NoFreeze
将所有变量解冻 （通常和 **Geom=Check**)合用）。

一般程序选项

MaxCycles=*N*
指定优选计算步骤数最大值为 *N*。预设的最大值为 20，或是多余内坐标数目的两倍（默认的计算程序），或是要做优选计算变量数目的两倍（其它计算程序）。

MaxStep=*N*
设定优选计算步骤幅度的最大值（最初信任半径）为 0.01*N*Bohr 或弧度。预设的 *N* 直为 30。
Restart
指示由一检查档重新启动一几何优选计算。这时，计算路径段落只需 **Opt** 关键词以及和原计算工作相同的选项，加上 **Restart**。不需其它输入数据（见使用范例）。
InitialHarmonic=*N*
在最初结构加上作用力常数为 *N*/1000 Hartree/Bohr^2 的谐和限制。同义字是 **IHarmonic**。
ChkHarmonic=*N*
在检查文件储存的最初结构加上作用力常数为 *N*/1000 Hartree/Bohr^2 的谐和限制。同义字是 **CHarmonic**。
ReadHarmonic=*N*
在从输入文件内读入的结构（采用输入的分子取向）加上作用力常数为 *N*/1000 Hartree/Bohr^2 的谐和限制。同义字是 **RHarmonic**。

最初力常数有关的选项

除非另外设定，Berny 几何优选计算由一二阶微分矩阵（称为 Hessian 矩阵）的最初猜测开始，这矩阵是由原子半径和简单价键力场导出的原子连接关系所决定 [Schlegel84a, Peng96]。在优选计算的每一步以计算一阶微分改善这近似矩阵。这计算程序通常可正常工作，但有时会遇到某些情况，最初的猜测很差，使优选计算不能适当的开始，或是花许多步骤去改善 Hessian 矩阵，但并未接近优选的分子结构。此外，几何优选到过渡状态结构，在位能曲面鞍点附近曲率的信息是关键，默认的近似 Hessian 总是需要做改善。
以下选项选择几种方法，改善力常数的提供：
ReadFC
指示自一检查档撷取力常数。通常这是一在较低理论模型几何优选计算最后的近似力常数，或是在一较低理论模型的频率计算工作中正确计算的力常数（后者较佳）。
CalcFC
指示在几何优选计算的第一点处以目前使用的方法（HF，MP2， CASSCF，DFT 和半经验方法）计算力常数。

CalcHFFC
指示在几何优选计算的第一点处以解析方法计算 HF 力常数。MP2 几何优选要用 **CalcHFFC**， DFT 方法，AM1，PM3，PM3MM，PM6 和 PDDG 计算中，这选项相当于 **CalcFC**。

RCFC
指示由检查文件读入由频率计算工作中计算的直角坐标（不是内坐标）力常数。这选项用于当变量的定义改变时，使原有内坐标力常数不再适用。通常，偏好选用已转换为内坐标的力常数，已如前述 (**CalcFC**)。但是，有时频率计算显示分子必须要作扭曲到交低的对称性。这时，以旧的内坐标表示的力常数就不能再用，而需使用选项 **Opt=RCFC** 读进直角坐标力常数，并将之转换。注意，直角坐标常数只存在于频率计算结束厚的检查档内。中断的优选计算后不能使用这个选项，因为近似二阶微分矩阵的负值本征值的数目是错的（见以下说明）。**ReadCartesianFC** 是同义字。
CalcAll

指示在几何优选计算的每一点处以目前使用的方法（HF，MP2， CASSCF，DFT 和半经验方法）计算力常数。注意在收敛的结构上会自动进行振动频率分析，并且计算结果自动规文件为一频率工作。

VCD

在 Hatree-Fock 或 DFT **Opt=CalcAll** 几何优选计算的每一点处计算 VCD 强度。

NoRaman

指示在 Hatree-Fock **Opt=CalcAll** 计算工作中不要在每一点计算拉曼光谱强度（因为这选项已经包括使用几何优选计算终点处的结构进行频率分析计算）。拉曼光谱强度计算对每一个中间二阶微分点的计算增加 10-20% 计算成本。

另有两种提供最初 Hessian 矩阵的方法，有时后会很有用：

输入新的猜测：预设的近似矩阵可以用，但这矩阵的对角元素的部份或全部从输入档的独立段落读进新的猜测值。输入的值可在 **ModRedundant** 的输入数据内设定，或在 Z 矩阵的变量定义行中设定。例如:

1 2 3 104.5

1 2 1.05 H 0.55

第一行设定原子 1，2 和 3 构成的键角，开始的角度是 104.5°，第二行设定原子 1 和原子 2 的键长最出的值是 1.05 埃。第二行中的字母 **H** 指示这坐标的对角力常数要被设定为 0.55 Hartree/au^2。

用数值分法计算部份或全部的 Hessian 矩阵元素: 可要求优选计算程序以数分法计算部份二阶微分矩阵。这时每个指定的变数都朝同一方向进一步，而不是朝上和朝下两个方向进一步（准确计算力常数时采用的方法）。这种方式计算的二阶微分不如频率计算所决定的二阶微分，但已足够开始一个优选计算。这种方式要求程序对每个指定的变量多做一次额外的梯度计算。在变量定义行用字母 **D** 标示要对这变量进行这种程序：

1 2 1.0 D

2 3 1.5

1 2 3 104.5 D

2 3 4 110.0

这输入数据告诉程序在进行第一步优选计算进行，要先完成在这三点的计算：正常的第一点，第二点的结构中原子 1 和原子 2 间的键长稍微增加一些，第三点的结构中原子 1，2 和 3 构成的键角稍微增加一些。对另外两个坐标，计算程序将会采用默认的对角力常数矩阵元素，对键(1,2)和角(1,2,3)两个变量则会估算所有的力常数矩阵元素（对角和非对角元素）。.这选想只适用于 Berny 和 EF 计算方法。

StarOnly

指示以数值方法估计指定的力常数，但不进行几何优选计算。这和振动频率的计算无关。

NewEstmFC

指示使用价键力场估算力常数，这是默认的选项。

EstmFC

使用旧版的对角猜测估计力常数。只用于 Berny 计算方法。

收敛有关的选项

这些选项只适用于 Berny 计算方法。

Tight

指示收紧作用力和步幅大小的门坎值，这门坎值是用来决定收敛程度的。使用选项 **Opt=Tight** 的几何优选计算比使用预设门坎值的几何优选计算要多算几步。具有很小力常数的分子系统（低频率振动型式），必需要使用这个选项以确保适当的收敛和后续计算工作频率计算的可靠度。 这选项只能用于 Berny 几何优选。DFT 计算工作应同时使用 **Int=UltraFine** 选项。

VeryTight

指示使用极端严谨的几何优选计算收敛条件。同义字是 **VTight**。 DFT 计算工作应同时使用 **Int=UltraFine** 选项。

EigenTest

指示在 Berny 几何优选计算中测试曲率。过渡状态结构（以内坐标 Z-矩阵或直角坐标进行）几何优选计算时这是默认的选项。有时虽然没通过曲率测试，过渡状态结构几何优选计算还是会收敛。反义字为 **NoEigenTest**。若非有充裕的研究经费，否则不建议使用 **NoEigenTest**。

Expert

指示放松 Berny 程序对力常数和步幅最大和最小值的各种限制。这选项可导致较快的收敛，但有时会产称无法预测的结果。通常只适合有经验的使用者选用，在作用力和力常数与典型的分子和 Z-矩阵有很大差异时使用，有时和 **Opt=CalcFC** 或 **Opt=CalcAll** 合用。反义字是 **NoExpert**，这是默认选项。

Loose

指示设定几何优选计算收敛条件为最大步幅 0.01au 及一 作用力 RMS 为 0.0017au。这些值和 **Int(Grid=SG1)**关键词的默认值一致，适用于使用 DFT 方法对大分子结构做初步的几何优选计算，通常使用这选项进行的计算之后需再以预设的网点 (**Fine**) 再进行一完全收敛条件的计算。使用这选项的计算不应单独使用。

计算方法有关的选项

GEDIIS

使用 **GEDIIS** 优选计算方法。若有梯度计算可用，这是能量最小化的预设方法。

RFO

指示在 Berny 几何优选计算中使用分数函数优选 [Simons83] 步骤。这是过渡状态优选计算(**Opt=TS**)的默认的选项。在旧版 Gaussian 03 程序中这也是能量最小化计算的预设方法。

EF

指示进行一本征值跟随（ eigenvalue-following）计算方法 [Cerjan81, Simons83, Banerjee85]。只适用于没有提供微分计算的计算方法（是这类方法的默认选项）。可用于能量最小值和过渡状态的几何优选计算。同义字是 **EigenvalueFollow**。注意有解析梯度方法可用，并请跟随最低的本征向量的时候，预设的 Berny 计算方法具有本征值跟随计算方法所有的特性。 和 **Opt=Z-Matrix** 合用时，最多可优选 50 个变数。

ONIOM 计算有关的选项

Micro

指示在 ONIOM(MO:MM) 几何优选计算中使用微迭代方式。这是默认的选项，决定选用 L120 或 L103 模块做微迭代和是否打开电子内嵌（electronic embeddin)有关。 **NoMicro** 指示在 ONIOM(MO:MM) 几何优选计算中不做微迭代。 **Mic120** 要求即使在力学内嵌（mechanical embedding）的情况下，还是使用模块 L120 做 ONIOM(MO:MM) 的几何优选的微迭代计算。这是电子内嵌（electronic embeddin)情况的默认选项。**Mic103** 指示使用模块 L103 做 ONIOM(MO:MM) 的几何优选的微迭代计算。这是力学内嵌（ mechanical

embedding）情况的默认选项，不适用于电子内嵌（electronic embeddin)情况。

QuadMacro

控制在 ONIOM(MO:MM) 的几何优选计算时是否采用耦合的二阶大步骤（coupled, quadratic macro step） [Vreven06a]。默认值是 **NoQuadMacro**。

坐标系统选择选项

Redundant

在多余内坐标用 Berny 计算方法进行优选计算。这是具有解析梯度计算功能的计算方法的默认选项。

Z-matrix

要求在内坐标用 Berny 计算方法进行优选计算 [Schlegel82, Schlegel89, Schlegel95]。这时，关键词 **FOpt** 而非 **Opt** 要求程序要确认要做的是完全的优选计算（亦即，变量（包含冻结变量）都是彼此线性独立，并且涵盖分子对称性所容许的自由度）。**POpt** 要求在内坐标上进行一部分优选计算，同时省略在优选计算结束厚的频率分析，频率分析需要在每一点上的二阶微分（经由 **CalcAll** 选项）。见 建构 Z 矩阵 章节有关 Z 矩阵分子设定的细节和范例。

Cartesian

要求在直角坐标内用 Berny 计算方法进行优选计算。注意，最初结构可用任何一种坐标系统输入。纯直角坐标计合优选计算不能做部份结构优选计算，不能冻结某些变量。混合优选计算格式容许 Z 矩阵内所有原子以直角坐标行做设定，若需要这种特性，可用选项 **Opt=Z-matrix** 。当 Z-矩阵中没有任何变量用在分子系统设定，但设定 **Opt=Z-matrix** ，则优选计算实际上是在直角坐标内进行的。注意，使用 **ModRedundant** 选项可建构其他坐标系统，像是距离矩阵坐标（distance matrix coordinates）。

数值误差解释选项

SG1Error

指示能量和作用力的数值误差为以 SG-1 网格下 DFT 计算的数值误差（分别是 1.0D-07 和 1.0D-05），这是使用 DFT 方法和 **Int(Grid=SG1Grid)**进行几何优选计算的默认值。

极少使用的选项

Path=*M*

和 **QST2** 或 **QST3** 选项合用，要求对过渡状态和一个 *M*-点反应路径以多余内坐标同时进行优选计算[Ayala97]。 这类型计算不能冻结任何坐标。

若指定 **QST2**， 需要提供反应物和产物的标题和分子设定段落作为输入数据。路径中剩下的 *M*-2 个点则在反应物和产物的输入结构之间以线性内插的方式产生，其中能量最高的结构成为过渡状态结构最初猜测。每一点做优选计算使其落在反应路径上，能量最高点则朝过渡状态结构做优选计算。

若指定 **QST3**， 需要提供第三组标题和分子设定段落作为输入数据，作为过渡状态最初的猜测结构。路径中剩下的 *M*-3 个点则以相记的两个线性内插方式产生，第一个是在反应物与过渡状态结构之间，第二个是过渡状态与产物结构之间。默认的作法，中央点得结构朝过渡状态做优选计算，不论能量值的次序。此时， *M* 必须是奇数，使过渡状态到反应物和过渡状态到产物的路径上的点数一样多。

同时优选计算的输出数据中，优选过的过渡状态的预测几何结构数据之后是全部 M 个收敛的反应路径上的结构。

输入的反应物和产物结构的处理是由其他计个选项控制：**OptReactant**, **OptProduct**, **BiMolecular**.

注意，在反应物位能谷内结构的 SCF 波函数，和在产物位能谷里的结构的 SCF 波函数有很大的差异。**Guess=Always** 可用来防止和反应物类似结构的波函数被用来当作产物类似结构波函数的最初猜测。

OptReactant

设定在反应路径优选计算(**Opt=Path**)的反应物输入结构，要优选计算到局部能量最小结构。这是默认选项。**NoOptReactant** 维持这输入结构已经落在反应路径上的一点（通常这表示这结构是在稍早计算中已经优选计算到局不能量最小结构）。**OptReactant** 不能和 **BiMolecular** 合用。

BiMolecular

设定反应物或产物是双分子（bimolecular），其输入结构在 **Opt=Path** 优选计算中要当作下锚点。这下锚点不是路径上 M 个点中的成员，这下锚点将用来控制从过渡状态到反应物这边会延伸多远。默认的设定，这选项是关闭的。

OptProduct

设定在反应路径优选计算(**Opt=Path**)的产物输入结构，要优选计算到局部能量最小结构。这是默认选项。**NoOptProduct** 维持这输入结构已经落在反应路径上的一点（通常这表示这结构是在稍早计算中已经优选计算到局不能量最小结构）。**OptProduct** 不能和 **BiMolecular** 合用。

Linear

指示在 Berny 几何优选计算中使用线性搜寻方法，默认的处理方式是尽可能使用线性搜寻。反义字是 **NoLinear** 。

TrustUpdate

指示在 Berny 几何优选计算中动态调整可信半径(trust radius)，对能量最小值计算这是默认的选项。反义字是 **NoTrustUpdate**。

Newton

指示在 Berny 几何优选计算中使用 Newton-Raphson 方法，而非 RFO 方法。

NRScale

NRScale 指示在 Berny 几何优选计算中使用 Newton-Raphson 方法的步幅超过最大值时，将步幅调整回来。反义字为 **NoNRScale**，指示在一最大步幅的球面上进行能量最小化计算[Golab83]。过渡状态结构的几何优选计算的预设方法是要做步幅调整，能量最小化计算的默认选项是在球面上做最小化计算。

Steep

指示在 Berny 几何优选计算中使用陡降法，不用 Newton-Raphson 方法。这只适用于 Berny 局部最小化计算。当开始的分子结构离最小值很远时可用陡降法，但这方法通常无法到达完全收敛。

UpdateMethod=*keyword*

指示 Hessian 的更新方式。可用的方式有：**Powell**, **BFGS**, **PDBFGS**, **ND2Corr**, **OD2Corr**,

D2CorrBFGS, **Bofill**, **D2CMix** 和 **None**。

HFError
指示能量和作用力的数值误差为 HF 和 后-SCF 计算适当的数值误差（分别是 1.0D-07 和 1.0D-07），这是使用这两种方法和半经验方法进行几何优选计算的默认值。

FineGridError
指示能量和作用力的数值误差为以预设网格下 DFT 几何优选计算适当的数值误差（分别是 1.0D-07 和 1.0D-06），这是使用 DFT 方法和预设网格（或以 **Int=FineGrid** 指定）进行几何优选计算的默认值。

可用方法

HF, 所有 DFT 方法, CIS, MP2, MP3, MP4(SDQ), CID, CISD, CCD, CCSD, QCISD, CASSCF, 所有半经验方法都有解析梯度。
Tight, **VeryTight**, **Expert**, **Eigentest** 和 **EstmFC** 选项只适用于 Berny 计算方法。

相关的关键词

IRC, **IRCMax**, **Scan**, **Force**. **Frequency**

使用范例

优选计算工作的输出数据。输出档案中 Berny 优选计算程序的输出数据以一行字符串 *GradGradGradGrad...* 开始。在启动阶段中，程序印出一个表格列出要被优选变量的最初数值。在多余内坐标系统进行优选计算，所有用到的坐标值都会打印在表中（不只是那些在分子系统设定段落中出现的坐标和变量）：

```
 GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
 Berny optimization.  优选计算选用的计算方法由这标题格式和这一行识别.
Initialization pass.
----------------------------
! Initial Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !
-------------------- ----------------------
! Name Definition Value Derivative Info. !
--------------------------------------------------------------------
! R1 R(2,1) 1. estimate D2E/DX2 !
! R2 R(3,1) 1. estimate D2E/DX2 !
! A1 A(2,1,3) 104.5 estimate D2E/DX2 !
--------------------------------------------------------------------
```

最初二阶微分取得的方式打印在 **Derivative Info** 标题项下。这例子中的二阶微分将要被估算出来。

优选计算的每一个接续步骤的输出数据以一行字符串加以区隔：

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Search for a local minimum.
Step number 4 out of a maximum of 20
一旦优化计算完成后，程序印出最后分子结构：
Optimization completed.
 -- Stationary point found.

 ! Optimized Parameters !
 ! (Angstroms and Degrees) !
--------- ---------
! Name Definition Value Derivative Info. !

! R1 R(2,1) 0.9892 -DE/DX = 0.0002 !
! R2 R(3,1) 0.9892 -DE/DX = 0.0002 !
! A1 A(2,1,3) 100.004 -DE/DX = 0.0001 !

多余内坐标定义打印在表格中的第二行。括号中的数字为分子系统设定段落原子的编号。例如变量 **R1**，定义为 **R(2,1)**，指定原子 1 和原子 2 间的键长。优选过的分子结构的能量印在优选计算最后步骤的输出数据段落里，印在这表格之前。

复合计算工作。优选计算工作之后通常接着计算这优选结构的振动频率。为了方便利这计算程序的进行，在输入档案计算执行路径段落可同时指定关键词 **Opt** 和 **Freq**，这种组合自动产生两阶段计算工作。

另一常用的程序是在优选计算之后在一较高理论层次进行的单一结构能量计算。例如以下的计算路径指示在 HF/6-31G(d,p) 优选计算之后，自动进行 MP4/6-31G(d,p) 单结构能量计算：

MP4/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) Test

注意在这个情况中不需要指明关键词 **Opt** ，但若要指定 **Opt** 的任何选项还是需要明确写出这个关键词。

多余内坐标的修改。以下的输入档案说明在一输入档案内设定多余内坐标的方法：

HF/6-31G(d) Opt=ModRedun Test

Opt job

0,1
C1 0.000 0.000 0.000
C2 0.000 0.000 1.505
O3 1.047 0.000 -0.651
H4 -1.000 -0.006 -0.484
H5 -0.735 0.755 1.898
H6 -0.295 -1.024 1.866
O7 1.242 0.364 2.065
H8 1.938 -0.001 1.499

3 8 *加入氢键 (但不是键角或键长).*
2 1 3 *加入 C-C-O 键角.*

这是一乙醛分子，其中甲基上的氢被一 OH 取代；**ModRedundant** 选项的输入数据的第一行产生氢原子和在 C=O 上氧原子间的氢键。注意这范例中只指定这两原子间的键结关系。若有需要可另外指定有关的键长和键角关系，使用 **B** 作用字母:
3 8 B

显示所需要坐标的数值。ModRedundant 选项输入数据的第二行设定 C-C=O 键角，确定这个数值会打印在每一优选步骤之后的总结结构表格之内。

在多余内坐标内使用通配符。距离矩阵坐标系统可用下列输入数据启动：
* * B *定义原子对尖的所有键结*
* * * K *删除所有其他多余内坐标*

以下输入定义部份距离矩阵坐标，只连结最近一层的原子：
* * B 1.1 *定义在1.1 埃范围内原子间所有键结*
* * * K *删除所有其他多余内坐标*

以下的输入数据建立在多余内坐标系统上的优选计算，其中原子 **N1** 到 **Nn** 都被冻结（这种工作可能需要 **NoSymm** 关键词）。注意有动作代码 **B** 的定义行将对所有包含这指定原子的坐标产生直角坐标，因为这里只有一个原子编号被指定：
N1 B *对包含原子 N1的多余内坐标产生直角角坐标*
…
Nn B *对包含原子 Nn 的多余内坐标产生直角角坐标*
* F *将所有直角坐标冻结*
以下输入数据定义特殊的球面内坐标适用于像 C_{60} 这样的分子，将所有双面角从多余内坐标系统中删除：
* * * * R *删除所有双面角*

以下输入数据将分子团绕 N2-N3 键结旋转 10 度：
* N2 N3 * +=10.0 *对涉及 N2-N3 键结的双面角增加10.0 度*
在稍后的 PES 扫瞄章节里还有更多的范例。
进行部分几何优选计算。以下的计算工作说明优选计算中将变量冻结的方法：
B3LYP/6-31G(d) Opt=ReadFreeze

Partial optimization of Fe2S2
cluster with phenylthiolates.

-2,1
Fe 15.2630 -1.0091 7.0068
S 14.8495 1.1490 7.0431
Fe 17.0430 1.0091 7.0068

S 17.4565 -1.1490 7.0431
S 14.3762 -2.1581 8.7983
C 12.5993 -2.1848 8.6878
…
C 14.8285 -3.8823 3.3884
H 14.3660 -3.3149 2.7071

noatoms atoms=1-4 *ReadFreeze 输入数据*

中央原子团簇（最初四个原子）在 phenylthiolates 进行优选计算时会被固定住。

重新启动一几何优选计算。一失败的几何优选计算可由其检查档重新启动。只需要在原计算工作输入档案的计算执行路径段落中，在关键词 **Opt** 后加入 **Restart** 选项。例如以下的计算执行路径重新启动一 B3LYP/6-31G(d) Berny 优化计算找出二阶鞍点结构：

%Chk=saddle2
#Opt=(Restart,MaxCyc=50) Test

注意，计算路径只需要 **Opt=Restart** (虽然这里还增加了优选步骤倏数的最大值)。模型化学，开始几何结构和其他优选计算选项（例如，**Saddle=2**）都从检查档中读取。

从一检验档中读取分子结构。 利用 **Geom=Checkpoint** 选项可从检验文件中读取分子结构的多余内坐标。读进来的分子结构可用 **Geom=ModRedundant** 选项加以修改。修改的方式和选项 **Opt=ModRedundant** 的输入数据格式相同：

[*Type*] *N*1 [*N*2 [*N*3 [*N*4]]] [[+=]*Value*] [*Action* [*Params*]] [[*Min*] *Max*]]

以 STQN 方法找出过渡状态结构。QST2 选项启动一计算工作寻找连接指定反应物和产物结构的过渡状态结构。这类计算的输入档案的形式为（空行省略）：

```
# HF/6-31G(d) Opt=QST2
```

第一个标题段落

反应物的分子系统设定段落

第二个标题段落

产物的分子系统设定段落

```
# HF/6-31G(d)
(Opt=QST2,ModRedun)
```

第一个标题段落

反应物的分子系统设定段落

反应物的 ModRedundant 输入数据

第二个标题段落

产物的分子系统设定段落

产物的 ModRedundant 输入数据

注意每一个分子系统设定段落之前各有一标题段落（以一空行间隔）。若使用 **ModRedundant** 选项，每一个分子系统设定段落之后接着是对指定多余内坐标的修改段落。Gaussian 会在反应物和产物结构的中点自动产生过渡状态的开始结构，然后进行一几何优

选计算找出一阶鞍点结构。
The **QST3** 选项指定较佳的过渡状态最初结构。和 **QST2**一样，这选项需要反应物和产物的两个标题和分子系统设定段落，另外需要描述过渡状态最初几何结构的第三个标题和分子系统设定段落（需要一空行区格）。若使用 **ModRedundant** 选项，各分子结构设定段落之后还需要有对应的多余内坐标修改数据段落。程序将会找出和指定的最初几何结构最接近过渡状态结构。

由 **QST2** 和 **QST3** 找到的优选结构在输出档案中印出，形式和其它类型的几何优选计算类似：

```
 ----------------------------
 ! Optimized Parameters !
 ! (Angstroms and Degrees) !
--------------------- ----------------------
! Name Definition Value Reactant Product Derivative Info. !
-------------------------------------------------------------------
! R1 R(2,1) 1.0836 1.083    1.084    -DE/DX =    0. !
! R2 R(3,1) 1.4233 1.4047 1.4426 -DE/DX = -0. !
! R3 R(4,1) 1.4154 1.4347 1.3952 -DE/DX = -0. !
! R4 R(5,3) 1.3989 1.3989 1.3984 -DE/DX =    0. !
! R5 R(6,3) 1.1009 1.0985 1.0995 -DE/DX =    0. !
! … !
-------------------------------------------------------------------
```

除了打印优选过过渡状态结构的数值，这表格中还包括反应物和产物的结构数值。
进行一松弛位能曲面扫描。 **Opt=ModRedundant** 选项可用来指定进行一松弛位能曲面（PES）扫描计算。和 **Scan** 提供功能一样，在松弛位能曲面扫描计算是在 PES 上的正方格点上计算分子能量，涉及内坐标的选择。和关键词 **Scan** 不同之处是在各格点上进行完全的几何优选计算（Scan 要求在每个格点上进行有限制的几何优选计算）。

松弛 PES 扫描计算只适用于 Berny 计算方法。若任何扫瞄变量在计算过程中破坏分子的对称性，则必须在计算路径中包括 **NoSymm** 关键词，否则计算会有错误发生。
以 **Opt=ModRedundant** 选项指定的多余内坐标可使用 **S** 代码字母标示要进行扫瞄：

*N*1 *N*2 [*N*3 [*N*4]] [[+=]*value*] **S** *steps* *step-size*

例如，以下输入数据指示在原子 2 和原子 3 之间加一键结，最初的键长设为 1.0 埃，设定扫瞄三步，每一步幅度为 0.05埃：

2 3 1.0 S 3 0.05
ModRedundant 输入数据的通配符（*）在设定松弛 PES 扫瞄时会很有用处。例如，以下的输入数据适用于对 N1-N2-N3-N4 双面角的位能曲面扫瞄。注意其它在这键结所有其他双面角应被删除：
* N2 N3 * R *删除包含 N2-N3 键结的所有双面角*

N1 N2 N3 N4 S 20 2.0　*设定对这双面角进行一20步的松弛 PES 扫瞄，每步2.0度*

扫描设定也可包含直角坐标:
X *atom* S *x-steps x-size y-steps y-size z-steps z-size*

例如，以下 **ModRedundant** 输入数据进行松弛位能表面扫描。从原子 1 得最初位置开始，向 X 方向移动五次 0.2埃的步骤，向 Z 方向移动三次 0.1 埃的步骤：
X 1 S 5 0.2 0 0.0 3 0.1

Berny 几何优选计算方法

Gaussian 中使用的 Berny 几何优选方法是根据 H. B. Schlegel 发表的计算方法[Schlegel82]早期所设计的程序。这程序自早期版本发行以来，在计算功能上已经做过相当程度的加强，使用的技术有些是取自其它计算方法或取自一些从未发表的方法，因此在这里应该对 Berny 计算方法现状做一总结说明。

在 Berny 优选计算方法中的每一步骤，都执行以下的计算工作：
除了第一步或已计算解析 Hessian 矩阵之外，更新 Hessian 矩阵元素。通常能量最小化计算采用迭代 BFGS 方法做更新，过渡状态计算采用迭代 Bofill 方法做更新，都使用多余内坐标。若使用内坐标做几何优选，则采用原始 Schlegel 更新程序的修改程序做更新。预设的方法是用价键作用力场预估 [Schlegel84a]，但也可指定使用单位矩阵或是产生估算的 Hessian 矩阵。
若是做能量最小化，更新可信度半径（即，容许 Newton-Raphson 步幅最大值），采用 Fletcher [Fletcher80, Bofill94, Bofill95]的方法。
对应冻结变量的梯度向量的任何分量被设为零，或被投射出去，删除它们对下一步优选计算步骤的直接贡献。

若是做能量最小化，在上一点和到目前为止找到的最好的点（已找到的能量最低点）之间进行一线性搜寻。若在这两点都有二阶微分数据，并且要寻找的是能量最小值结构，则先尝试一个五阶多项式适配计算；若这多项式在可接受的范围内无最小值（见以下的说明），或无二阶微分可用，则尝试一有限制条件的四阶多项式适配计算。将这四阶多项式适配到这两点的能量和一阶微分（沿两点连接线方向），并满足这多项式的二阶微分在其最小值处正好为零的条件，因而此确定这多项式本身在这区域内正好只有一个最小值。若这适配计算失败，或是计算结果的步幅不能被接受，则尝试一简单的三阶多项式适配计算。

若上一点是到目前为止找到最好的点，则任一五阶或四阶多项式适配计算的结果都是可以接受的。若上一点不是到目前为止找到最好的点，则进行一线性搜寻计算回到在已找到最好的点和上一点之间联机上的某一点上。除非这点是在这两点之间或改变的步幅不比前一步幅大，三阶多项式的适配计算步骤的结果都是不可接受的。最后，若所有的适配尝试都失败，且上一步骤是到目前为止最好的，则不进行线性搜寻步骤。若所有的适配尝试都失败，且上一步骤也不是最好的，从上一点和已找到最好的点的联机上的中点上执行一线性步骤。

- 若上一步骤找到的点是目前找到最好的点，或是要寻找过渡状态，则使用目前的（可能是近似的）二阶微分以决定二阶多项式的适配步幅。若已做过一线性搜寻计算，则在使用线性搜寻外插所得的点处进行二阶多项式的适配，并使用该点的作用力数据。这作用力是根据线性搜寻的两端点处作用力的内插法估算出来的。依默认的方法，这步骤使

用分数函数优化（Rational Function Optimization RFO）方法[Simons83, Banerjee85, Baker86, Baker87]。若目前所在位置的曲率不是所要的数值，RFO 方法的表现比旧版 *Gaussian* 程序所用的 Newton-Raphson 方法好。旧版的 Newton-Raphson 方法可以用选项指定选用。

- 将对应于冻结变量的二阶步幅产生的步幅向量的所有的分量设为零，或将其投射出去。

若要寻找的是能量最小值且二阶步幅超过信赖半径时，则在半径为信赖半径的球面上找出这二阶函数的最小值，将这步幅缩短到信赖半径值上，如 Jørgensen 所讨论的[Golab83]。若要找的是过渡状态的结构或是使用选项 **NRScale**，则这步幅将直接调整为信赖半径的数值。最后，对照最大作用力分量、作用力均方根、最大步幅分量和步幅均方根等条件检查计算收敛情形。这步幅的大小是在前一点和正要计算的下一点之间的改变（线性和二阶步骤之和）。

Output

描述

关键词 **Output** 指示输出 Fortran 未格式化档案。由选项控制产生档案的内容。

选项

WFN
指示写出 PROAIMS 波函数（.wfn）档案。写出的文件名取自输入档案，占用独立的一行。同义字为 **PSI** 。 .

Pickett
写出 *g* 张量和其它超细光谱张量[Curl65, Hirota85, Mills93, Hirota94, Gauss96, Neese01] 到一个档案，其格式符合 Pickett 程序输入文件的格式[Pickett91(见 spec.jpl.nasa.gov)。以下张量可由 *Gaussian 09* [Barone94, Minichino94, Barone95, Barone96, Rega96, Barone03] 计算： :

- 核电子四极矩常数：所有计算工作
- 旋转常数: **Freq=(VibRot[,Anharmonic])**
- 四阶离心扭转项: **Freq=(VCD,Anharmonic)**
- 电子自旋扭转项: **NMR**
- 核自旋旋转项: **NMR**
- 双极超细微项：所有计算工作
- Fermi 接触项：所有计算工作

SpinRotation
NMR Output=Pickett 的同义字。包含不需做振动频率计算就能计算的所有超粒度质张量。

RotationalConstants
Freq=VibRot Output=Pickett 的同义字。包含只需做协和振动频率计算就能计算的几乎所有超粒度质张量。

对 HF 和 DFT 计算，可将前面两个选项合用。**Output=(RotatationalConstants, SpinRotation)** ，包含不高于二阶微分的计算所能计算的所有超粒度质张量。相当于 **Freq=(VCD,VibRot) Output=Pickett**。

QuarticCentrifugal
和 **Freq=(VibRot,Anharm) Output=Pickett** 同义。包含四阶旋转--振动耦合效应，但不包含自旋--旋转耦合张量，这张量必须另外计算。

ReadAtoms
读进一个原子列表，这列表要被纳入 Pickett 程序的输入档案内。 (注意，这程序只接受八个原子核的张量)。原子编号以自由格式设定，输入数据段落以一空行结束。默认的作法事由程序自动选出八个感兴趣的原子。

相关的关键词

Punch

OVGF

见 **EPT** *关键词章节的讨论。*

PBC

描述

这关键词指定周期边界条件计算工作的选项。 注意，输入结构数据内包含平移向量即可启动 PBC 计算。这关键词只是用来设定 PBC 计算工作的执行方式。若不需要使用以下选项，则不需要使用这个关键词。

选项

GammaOnly
只做 Γ 点积分 (k=0)，而非完整的 k-积分。
NKPoint=*N*
做近似 *N* 个 k-点积分。
CellRange=*N*
在每一格方向延伸 N 个 Bohr 的长度，以建立单位晶格的影像副本。
NCellMin=*N*
指示包含至少 *N* 个单位晶格。
NCellMax=*N*
指示在任合部分的计算包含至多 *N* 个单位晶格。
NCellDFT=*N*
在 DFT XC 积分时至少包含 *N* 个单位晶格。**NCellXC** 是同义字。
NCellK=*N*
在正确交换项（exact exchange)计算时使用至少 *N* 个单位晶格。预设的作法是，若包含正确交换项，使用的单位晶格数是 XC 积分和重迭相关量的计算所用单位晶格数目的两倍。

可用方法

HF 和 DFT 能量和几何优选。不可和 **SCRF** 或 **Charge** 合用。合理大小的周期性分子系统，只有使用纯粹 DFT 泛函数和密度适配基底函数组，才有可能得到可接受的计算效能。

使用范例

周期性系统用正分子系统设定方式设定单位晶格。唯一增加的设定是在分子结构设定数据之

后，加上一，二或三个平一向量（之间不要有空行），标示结构重复的方向。例如，以下输入数据设定 neoprene 分子一维周期边界系统单一结构能量计算：

```
# PBEPBE/6-31g(d,p)/Auto SCF=Tight

neoprene, -CH2-CH=C(Cl)-CH2- optimized geometry

0 1
C,-1.9267226529,0.4060180273,0.0316702826
H,-2.3523143977,0.9206168644,0.9131400756
H,-1.8372739404,1.1548899113,-0.770750797
C,-0.5737182157,-0.1434584477,0.3762843235
H,-0.5015912465,-0.7653394047,1.2791284293
C,0.5790889876,0.0220081655,-0.3005160849
C,1.9237098673,-0.5258773194,0.0966261209
H,1.772234452,-1.2511397907,0.915962512
H,2.3627869487,-1.0792380182,-0.752511583
Cl,0.6209825739,0.9860944599,-1.7876398696
TV,4.8477468928,0.1714181332,0.5112729831
```

最后一行设定平一向量。注意，这行把 **TV** 设定为原子符号。

以下是一片石墨的二维周期边界系统的分子设定段落：

```
0 1
C 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 1.429118 0.000000
TV 2.475315 0.000000 0.000000
TV -1.219952 2.133447 0.000000
```

这是砷化镓三维周期边界系统的分子设定段落：

```
0 1
 Ga 0.000000 0.000000 0.000000
 Ga 0.000000 2.825000 2.825000
 Ga 2.825000 0.000000 2.825000
 Ga 2.825000 2.825000 0.000000
 As 1.412500 1.412500 1.412500
 As 1.412500 4.237500 4.237500
 As 4.237500 1.412500 4.237500
 As 4.237500 4.237500 1.412500
 TV 5.650000 0.000000 0.000000
 TV 0.000000 5.650000 0.000000
 TV 0.000000 0.000000 5.650000
```

PM3

见半经验方法章节讨论。

PM6

见 半经验方法*章节的讨论*

Polar

描述

这方法关键词指示计算双极电场极化张量（若可能的话也计算超极化张量）。这关键词本身不包括分子几何形状的改变或微分计算，但在同一计算工作中可将 **Freq** 和 **Polar** 关键词一并使用，将作用力数值差分的计算结合在同一计算执行路径段落内。 **Freq** 和 **Polar** 不能和无解析梯度的方法合用（如 MP4(SDTQ)，QCISD(T)，CCSD(T) 等等）。若以解析方法计算能量二次微分时，会自动计算 **Polar** 关键词有关的性质。
极化张量和超级化张量在输出档案中的打印方式，是采用标准取向，下三角和下四面体的次序，分别是：
α_{xx}, α_{xy}, α_{yy}, α_{xz}, α_{yz}, α_{zz} 和 β_{xxx}, β_{xxy}, β_{xyy}, β_{yyy}, β_{xxz}, β_{xyz}, β_{yyz}, β_{xzz}, β_{yzz}, β_{zzz}。

正常情况下，极化张量和超极化张量是采用静态振动频率做计算。但是在计算路径段落内用关键词 **CPHF=RdFreq** 可要求做频率相依极化张量和超极化张量的计算[Olsen85, Sekino86, Rice90, Rice91, Rice92] 。

选项 **OptRot** [Karna91, Helgaker94, Pedersen95, Kondru98, Stephens01, Mennucci02, Ruud02, Stephens02a, Stephens03]指示做旋亮度[Rosenfeld28, Condon37, Eyring44, Buckingham67, Buckingham68, Atkins69, Barron71, Charney79, Amos82, Jorgensen88] 的计算。见 [Stephens05, Wilson05, Stephens08] 的使用范例。

选项

OptRot
计算旋亮度。使用 **CPHF=RdFreq** 设定所要得频率。只适用于 HF 和 DFT 计算。这选项不能和 **NMR** 合用。在计算路径段落内加入 **IOp(10/46=7)** ，可要求在电双极--磁双极极化张量中加入双极--四极作用的贡献，以便计算完整的光旋转张量[Pedersen95, Barron04]；在输出数据中，后者将会标示为 `Optical Rotation G' tensor`。注意，做这计算不会改变旋亮度。
DCSHG
执行额外的频率相依 CPHF 计算工作，以计算 dc-SHG (直流电二阶谐和产生 direct current second harmonic generation) 超极化张量。同时意涵 **CPHF=RdFreq** 。
Analytic
指示当有解析三阶微分计算方可用的时候，以解析方法计算极化张量和超极化张量。对具有解析二皆为分的计算方法，像是 RHF、UHF，CIS，MP2和 DFT 这是预设的方法。计算解析频率时会自动计算极化张量。

DoubleNumer
对具有有解析梯度（一阶微分）的计算方法，同时计算极化张量和超极化张量。对于没有解析为分的计算方法，用能量的两次数值差分计算极化张量。**EnOnly** 是同义字。
Cubic
用数值差分方法对解析极化张量做微分，以产生超极化张量。只适用于有解析频率但缺乏解析三阶微分的计算方法。

Numerical

以电双极矩的数值微分计算极化张量（电双极矩是能量的解析微分，在 MP2 和 CI 能量的情况，不是期望值）。对只具有解析一阶微分梯度的计算方法，这是默认选项。

Step=*N*

设定以 0.0001*N* 个原子单位作为电场强度的步幅大小，用于数值差分计算。

Restart

指示由一检查档案中重新启动*数值*极化张量计算。一失败的 **Polar** 计算可由其检查档重新启动，只要重复原工作的计算路径设定的关键词，在 **Polar** 后加一 **Restart** 即可，不需其他输入数据。

Susceptibility

计算磁感度和其他性质 (见 **NMR**)。只适用于 HF 和 DFT 。

TwoPoint

计算数值为分的时候，在每个坐标上座两次位移。这是默认选项。**FourPoint** 会做四次位移，但只用在模块 106 (**Polar=Numer**) 。不能和 **Polar=DoubleNumer** 合用。

Dipole

指示计算电双极矩极化张量（这是默认选项）。

可用方法

以下将可用方法用来计算极化张量和超级化张量的 **Polar** 选项列表：

方法	极化张量	超级化张量
HF, DFT 方法(包含解析三阶微分)	**Polar**(*默认选项* **Analytic**)	**Polar**(*默认选项* **Analytic**)
其他具有解析频率的方法 (MP2, CIS, …)	**Polar**(*默认选项* **Analytic**)	**Polar=Cubic**
具有解析梯度的方法 (CCSD, BD, …)	**Polar**(*默认选项* **Numeric**)	**Polar=DoubleNumer**
没有解析为分的方法 (CCSD(T), …)	**Polar**(*默认选项* **DoubleNumer**)	不适用

频率相依极化张量和超级化张量 (i.e., **Polar CPHF=RdFreq**) 只适用于 HF 和 DFT 方法。

有关的关键词

Freq, **CPHF=RdFreq**

使用范例

频率相依的分子性质。 以下计算工作将计算频率相依极化张量和超极化张量，使用 ω=0.1 Hartrees：

Polar CPHF=RdFreq HF/6-31G(d)

Frequency-dependent calculation: w=0.1

分子系统设定段落

0.1
执行一次频率相依 **Polar** 计算，计算结果打印在静态频率极化张量计算的结果之后。例如，这是一个频率相依(ω=0.1 Hartree)计算工作的极化张量：

SCF Polarizability for W= 0.000000:
1 2 3
1 0.482729D+01
2 0.000000D+00 0.112001D+02
3 0.000000D+00 0.000000D+00 0.165696D+02
Isotropic polarizability for W= 0.000000 10.87 Bohr**3.
SCF Polarizability for W= 0.100000:
1 2 3
1 0.491893D+01
2 0.000000D+00 0.115663D+02
3 0.000000D+00 0.000000D+00 0.171826D+02

Isotropic polarizability for W= 0.100000 11.22 Bohr**3.

静态极化张量计算工作只有第一部份的输出数据。超极化张量和其它性质的输出有相似的内容。

旋亮度。以下是旋亮度(**OptRot** ）计算工作输出内容的主要部分。这个例子在计算路径段落使用关键词 **CPHF=RdFreq**，并指定频率为 589.3nm：

Dipole-magnetic dipole polarizability for W= 0.077318:
1 2 3
1 -0.428755D+01 -0.175571D+01 0.000000D+00
2 -0.552645D+01 0.987070D+01 0.000000D+00
3 0.000000D+00 0.000000D+00 -0.676292D+00
w= 0.077318 a.u., Optical Rotation Beta= -1.6356 au.
Molar Mass = 172.2694 grams/mole, **[Alpha] (5893.0 A) = -366.99 deg.**

先打印静态的结果 (ω=0.0)，接着是在指定频率的计算节过。计算的旋亮度数值以粗体字标示。

Population

描述

这性质关键词控制印出分子轨域和几种类型的电子分布分析及原子电荷指定的方式。默认的选项是只印出总原子电荷和轨域能量。若使用关键词 **Guess=Only**，默认的选项是 **Pop=Full** 。单一结构能量计算中只做一次电子分布分析，几何优选计算中在最初和最终分子结构上各做一次电子分布分析。 注意 **Population** 关键词需要一个选项的设定。
用来做电子分布分析计算的电子密度由关键词 **Density** 控制。在一计算工作步骤中只能使用一种电子密度和电荷适配方法。若对几种组合感到兴趣，可在额外的计算工作中用关键词 **Guess=Only Density=Check**。 避免重复任何昂贵的计算，
电子分布分析结果以标准分子取向印出。

Pop 关键词控制的输出数据有：

- 分子轨域和轨域能量 。根据预设的作法，是所有分子轨域的数据，但也可用选项 **Orbital** 设定轨域的范围，只印出一部份的轨域。
- 原子电荷分布。若情况适用，也会印出每个分子片段的总电荷。
- 多极矩：双极矩到十六极矩。

振动频率计算工作也会计算 APT 电荷 [Cioslowski89]。

控制输出档案内容的选项

None

指示不要印出分子轨域，也不做电子分布分析。 这是使用 **ZIndo** 方法的默认选项。

Minimal

指示印出原子电荷和分子轨域能量。除了使用关键词 **Guess=Only** 和 **ZIndo** 的计算工作之外的所有计算工作，这是默认的选项。

Regular

指示印出五个能量最高的占用分子轨域，五个能量最低的未占用分子轨域，电子密度矩阵和完全的 Mulliken 电子分布分析（每个轨域和每个原子）。因为输出档案的大小和分子大小的平方成比例，对稍大的分子这部份的输出数据相当庞大。

Full

效果和 **Regular** 关键词的效果相同，但印出所有占用和未占用分子轨域。这是 **Guess=Only** 工作的默认选项。

Always

在每一步几何优选结构上都做一次电子分布分析，而不只是在开始和结束的结构上做电子分布分析。

Orbitals[=*N*]

对能量最高的 N 个填入电子轨域，和能量最低的 N 个未填入电子轨域做电子分布分析（见以下范例）。 N 默认值是 10。**AllOrbitals** 要求对所有分子轨域做电子分布分析。对位填满壳层系统的计算，alpha 和 beta 轨域都要作电子分布分析。

ThreshOrbitals=*N*

对个别轨域的电子分布分析中，设定最低贡献百分比门坎。默认值是 10。

电子分布分析选项

Bonding

指示除了进行标准分析计算之外，另外进行键结分布分析。这是 Mulliken 电子分布分析，其中有涉及两个不同原子中心基底函数对的密度项才被保留。

MBS

指示进行最小基底函数组的 Mulliken 电子分布分析 [Montgomery99, Montgomery00]。 **NoMBS** 是反义字。

Hirshfeld

指示进行 Hirshfeld 电子分布分析 [Hirshfeld77, Ritchie85, Ritchie87]。 **HirshfeldEE** 选项指示在电子分布分析中纳入原子间静电作用计算。

Biorthogonalize

指示做未限制自旋分子轨域的双正交转换，使电子对做最大程度的排列（ align）。

NaturalTransitionOrbitals

指示对 CI-Singles 或 TD-DFT 激发态做自然跃迁轨域分析 [Martin03] 。必须和关键词 **Density=Transition=*N*** 或 **Density=(Read,Transition=*N*)** 合用，以指定要用来产生分子轨域的跃迁密度。要从几个感兴趣的状态印出分子轨域，在最出的激发态计算后，接着执行 **Pop=NTO Density=(Read, Transition=*N*) Guess=(Read,Only)** 计算。**NTO** 是同义字。

SaveNaturalTransitionOrbitals

将产生的自然跃迁轨域储存到检查档，替换检查档内的正则分子轨域（若密度是从这里读进）。 **SaveNTO** 是同义字。若要显示轨域的图形，必须将这些轨域写回检查档。最好是每一个状态使用一份检查档。在最出的激发态计算之后(使用 **%Chk ex.chk**)，使用以下方式产生每个状态的图形显示数据：

```
$ cp ex.chk staten.chk                    复制原始的检查档.
$ g09 <<END                               执行 Guess=Only 计算产生分子轨域.
%Chk=staten                               使用检查档副本.
# Geom=AllCheck ChkBas Guess=(Read,Only)
  Density=Transition=n Pop=SaveNTO        对每个感兴趣的状态重复一次.
END                                       Gaussian 09 输入档案结束.
```

和自然轨域有关的选项

NaturalOrbitals

指示进行总电子密度的自然轨域分析。同义字是 NO。

NOAB

指示分别进行 α 和 β 电子密度的自然轨域分析。同义字是 **NaturalSpinOrbitals**。

AlphaNatural

指示分别进行 α 和 β 电子密度的自然轨域分析，但只储存自旋为 α 电子密度在 .wfn 档案中以备它用（见 **Output=WFN**）。同义字为 **NOA**。

BetaNatural

指示分别进行 α 和 β 电子密度的自然轨域分析，但只储存自旋为β 电子密度在 .wfn 档案中以备它用（见 **Output=WFN**）。同义字为 **NOB**。 .

SpinNatural

指示产生自旋（以自旋 α 为正）密度自然轨域。

默认的作法，自然轨域数据不会被包括在检验档中。第二个计算工作步骤可用这个方式将自然轨域数据放到检验文件内：

--Link1--

%Chk=*name*

Guess=(Save,Only,NaturalOrbitals) Geom=AllCheck ChkBasis

对所产生的检验档执行 **formchk** 工具程序，可产生作为图形显示所用的分子轨域资料。

和产生静电位场引导电荷的选项

MK

在根据 Merz-Singh-Kollman 方法[Singh84, Besler90]选择的点上适配静电位场产生原子电荷。同义字是 **ESP** 和 **MerzKollman**。 .

CHelp
在根据 CHelp 方法[Chirlian87]选择的点上适配的静电位场产生原子电荷。.
CHelpG
以根据 CHelpG 方法[Breneman90]选择的点上适配静电位场产生原子电荷。
Dipole
适配原子电荷到静电位场时，加入产生正确电双极矩的限制。同义字是 **ESPDipole**。

AtomDipole
适配原子电荷到静电位场时，同时在每一个原子中心适配一点双极矩。
ReadRadii
读入每一元素不同于默认的半径值作为适配静电位能之用。数据格式是每行一个元素符号和其半径值（单位是埃），这段落以一空行结束。
ReadAtRadii
读入每一原子不同于预设的半径值作为适配静电位能之用。数据格式是每行一个原子编号号和其半径值（单位是埃），这段落以一空行结束。

NBO-相关的选项

NBO
指示进行完全的自然键结轨域分析，使用程序 NBO 3.0
[Foster80, Reed83a, Reed85, Reed85a, Carpenter87, Carpenter88, Reed88, Weinhold88]。
NCS
指示使用 Bohmann et al 的自然化学遮蔽分析方法 [Bohmann97]将 NMR 遮蔽张量 (用 GIAOs 计算)对磁性的贡献从键结和孤立电子对中分离出来 ，这方法是根据 NBO 电子分布分析方法。预设的作法是进行一次均向遮蔽分析。**NoNCS** 跳过这个分析计算。
NCSDiag
指示对对角张量元素进行 NCS 分析计算。
NCSAll
指示对张量的所有分量元素做 NCS 分析计算。
NPA
指示只做 **NBO** 的自然电子分布分析的阶段步骤。
NBORead
指示进行完全的 NBO 分析，从输入档案读进输入控制和分析数据。用这选项指定 NBO 程序的关键词。细节请参考 NBO 程序使用手册。

NBODel
指示进行删除分子系统内某些相互作用后的 NBO 分析，只适用于 SCF 方法。这计算将读入 NBO 输入数据。细节请参考 NBO 程序使用手册。注意 NBO 输入数据从第二格开始，因此 UNIX 壳层操作系统不会解读开头的 **$** 符号。
SaveNBOs
将自然轨域保存在检查档中(稍后可供图形接口软件读取显示)。

SaveNLMOs
将自然定域化轨域保存在检查档中(稍后可供图形接口软件读取显示)。

SaveMixed

将填满轨域的 NBO 和未填电子的 NLMOs 储存到检查档中(稍后可供图形接口软件读取显示)。

相关的关键词

Density, Output=WFN

使用范例

个别分子轨域电子分布分析。 以下这计算路径要求对最低的三个未填电子轨域和能量最高的已填电子轨域做电子分布分析：

UHF/6-311+G(d) Pop=Orbitals=3

以下是对 FeO+ 自旋四重态所作计算的输出数据：

```
 Atomic contributions to Alpha molecular orbitals:
 Alpha occ 16 OE=-0.923 is Fe1-d=1.00
 Alpha occ 17 OE=-0.699 is O2-p=0.88
 Alpha occ 18 OE=-0.690 is O2-p=0.68 Fe1-s=0.21
 Alpha vir 19 OE=-0.253 is Fe1-s=0.70 Fe1-p=0.27
 Alpha vir 20 OE=-0.188 is Fe1-p=0.71 O2-p=0.29
 Alpha vir 21 OE=-0.133 is Fe1-p=1.04

 Atomic contributions to Beta molecular orbitals:
 Beta occ 13 OE=-0.801 is O2-p=0.79
 Beta occ 14 OE=-0.783 is Fe1-d=1.00
 Beta occ 15 OE=-0.758 is O2-p=0.89
 Beta vir 16 OE=-0.241 is Fe1-s=0.81 Fe1-p=0.17
 Beta vir 17 OE=-0.139 is Fe1-p=0.91 Fe1-d=0.14
```

注意，alpha 和 beta 轨域的资料都被印出。对每一个轨域，输出数据有轨域能量(标示为 OE，单位是原子单位)，接着是各原子所有已给角动量基底函数贡献的比重分数。

这个范例的分子系统，很难订出分子的自旋状态，因为正则 α 和 β 轨域差异很大。若接着进行一次 **Guess=(Read,Only,BiOrthogonalize) Pop=Orbital** 计算以分析计算结果，程序会将 α 和 β 轨域转换，使两者尽可能相符（对填入电子捍卫填电子轨域分别进进）。在这种情况，转换过的分子轨域的轨域能量不会印出。但是 **Pop=Orbital** 分析结过会印出对应轨域对得重迭（即 α 19 和 β 19)，数值 1 表示 100% 对应。轨域不再以填入或未填入电子标示，而用以下方式标示：

`Docc`	填入两个电子的轨域：alpha 和 beta 轨域被填入电子，相符程度达到 90% 或更高。
`Asing`, `Bsing`	填入一个电子的轨域：alpha 轨域没有相符的 beta 轨域被填入电子，或没有和自旋相反轨域相符的自旋轨域。
`Dvir`	未填入电子的轨域，具有几乎相符的 alpha 和 beta 轨域。
`AVir`, `BVir`	未填入电子的轨域，没有任何自旋轨域和自旋相反轨域相符。

程序会再输出档案中只打印出一次和其他轨域相符的轨域。而且，对每一个未成对得过量

alpha 自旋轨域，总会有某个与之相符的 beta 自旋未填电子轨域，后者会被省略。
这里是 FeO+ 自旋四重态的输出数据，alpha 电子比 beta 电子多三个，但结果变成实际上是四个未成对的 alpha 填入轨域和一个未成对的 beta 填入轨域 (这里输出数据中的能量最低填入两个电子的轨域和能量最高未填入电子的轨域的数据被省略，没有印出)：

Atomic contributions to molecular orbitals:
Docc. orb 13 abOv=0.999 is Fe1-d=1.00
Docc. orb 14 abOv=0.990 is O2-p=0.72 Fe1-s=0.14 Fe1-d=0.14
Asing orb 15 abOv=0.316 is Fe1-d=0.99
Asing orb 16 abOv=1.000 is Fe1-d=0.94
Asing orb 17 abOv=1.000 is Fe1-d=0.91
Asing orb 18 abOv=1.000 is Fe1-d=0.91
Dvirt orb 19 abOv=1.000 is O2-s=1.92 Fe1-s=-0.67 O2-p=-0.43 Fe1-p=0.14
Dvirt orb 20 abOv=1.000 is Fe1-s=0.52 Fe1-p=0.37
Bsing orb 15 abOv=0.316 is O2-p=0.92

轨域 1-14 都填入两个电子。Alpha 轨域 15 和 beta 轨域 15 是填入一个电子的不同轨域; 所有四个不成对的 alpha 自旋都在 Fe 原子上，一个不成对的 beta 自旋在氧原子上。在预设的轨域分析范围内，没有不相符的 alpha 和 beta 未填入电子的轨域。
分子片段层次的分解。若有分子片段信息，输出档案也会印出各分子片段的电子分布。**Pop=Orbital** 计算工作中，每个分子轨域在各分子片段上的分布也会印出。

包含分子片段分布分析的默认输出数据:

Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms:
1
1 Pd -0.265855
2 P 0.346314
3 P 0.346314
4 Cl -0.168156
5 Cl -0.168156
6 C 0.060982
7 C 0.060982
8 C -0.106213
9 C -0.106213
Sum of Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms = 0.00000
Condensed to fragments (all electrons):
1 -0.265855
2 -0.168156
3 -0.168156
4 0.060982
5 0.060982
6 0.480203

Pop=Orbital 输出数据:

Alpha occ 60 OE=-0.247 is Cl4-p=0.22 Cl5-p=0.22 P3-p=0.12 P2-p=0.12
Fr6=0.36 Fr2=0.22 Fr3=0.22

范例 NBO 3 输入文件。 以下输入档要求使用 NBO 3.0 进行键结度分析：

```
# B3LYP/6-31G(d,p) Pop=NBORead

Example of NBO bond orders

 0 1
C 0.000000 0.665676 0.000000
H 0.919278 1.237739 0.000000
H -0.919239 1.237787 0.000000
C 0.000000 -0.665676 0.000000
H -0.919278 -1.237739 0.000000
H 0.919239 -1.237787 0.000000

$nbo bndidx $end
```

Pressure

描述

设定热化学分析所需的压力值（单位是大气压）。数值应以选项方式设定：
... Pressure=1.5
默认值是 1 大气压。

Prop

描述

这性质关键词指示 Gaussian 程序进行分子静电性质 [Johnson93, Barone96, Rega96, Barone96a]计算。预设的计算性质有：在每个原子核处的静电位场，静电力场和静电力场梯度。用来作为静电性质分析的电子密度由关键词 **Density** 控制。

性质选择项

EFG
指示计算静电位场，静电力场和静电力场梯度，这是默认的选项。

Potential
指示只计算静电位场，不计算静电力场和静电力场梯度。**NoPotential** 指示不要计算静电位场和更高阶的性质。
Field
指示计算静电位场和静电力场。，不要计算电场梯度。

EPR
指示计算非均向超细耦合常数（即自旋-双极矩 EPR 项 [Barone96, Rega96, Barone96a]。

输入数据源有关的选项

若 **Read** 和 **Opt** 都指定，输入部份的顺序是固定点（**Read**），然后是优选优化的点（**Opt**）。

Read

指示程序读入一组额外的点坐标，以计算在这些点上的静电性质。每一点的位置以直角坐标表示，单位是埃，由格式，一点占用一行，采用标准位向。

Opt

指示程序和 **Prop=Read** 一样读入一组额外的点，但找出距离每一点最近的静电位能最小值的位置。

FitCharge

指定在凡得瓦球面上适配静电位能以决定原子电荷。

Dipole

指示适配电双极矩以决定原子电荷。

Grid

指示在一个或多个格点上计算静电位能，然后写到一个外部档案内（通常这功能可被 **cubegen** 工具程序取代）。这选项要求将静电位能映射到一个二维的网格上。这些格点可以是均匀正方形格点，或是由一辅助档案读进来的任意的一组点（见以下的说明），或经由输入档以 **cubegen** 的输入数据格式读取。

均匀格点需要三行额外的输入数据：

KTape,XO,YO,ZO *Fortran 写出的档案单位，网格左下角的坐标*

N1,X1,Y1,Z1 *网格的列数和垂直方向的间隔*

N2,X2,Y2,Z2 *网格的行数和水平方向的间隔*

要从辅助档读进来的网格点，输入档案中的一行提供所需的所有信息：

N,NEFG,LTape,KTape

N 个点的坐标单位是埃，将从档案单位 *LTape* 读进，数据格式是 3F20.12。*LTape* 默认值是 52。位能 (*NEFG=3*)，位能和力场(*NEFG=2*)，或位能，力场，和力场梯度 (*NEFG=1*) 将会被计算，然后写到档案单位 *KTape*。 例如，以下这输入数据表示在 19,696 个格点上计算静电位能 (code 3)，格点从 Fortran 档案单位 10 读入，计算结果写到 Fortran 档案单位 11：

19696,3,10,11

可用方法

HF，所有 DFT 方法，CIS，MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD 和 QCISD。

相关关键词

Density, Cube

Pseudo

描述

这关键词指示以一模型位能代替内层电子。选项 **Cards** 是最常使用的方式。*Gaussian* 支持新的有效核心位能（ECP）输入格式（和使用关键词 **ExtraBasis** 所用的输入数据格式相似），这格式将在稍后说明。当读入膺势（pseudopotential）时，不要选择使用和程序内存膺势相同的名称，这些名称有：**CEP**，**CHF**，**LANL1**，**LANL2**， **LP-31**，**SDD** 和 **SHC**。
若使用 **ONIOM**，关键词 **Pseudo** 作用到 ONIOM 所有层别。若读入的 ECPs 只适用某一 ONIOM 层的原子，需要用 GenECP 关键词。
Pseudo 不设定任何选项时，默认的选项是 **Pseudo=Read**。

选项

Read
指示从输入档案内读入膺势数据。输入数据格式在稍后说明。同义字为 **Cards**。

Old
指示使用旧的膺势数据格式（*Gaussian 92* 和更早的版本中使用）。

CHF
指示使用无内层电子核心 Hartree-Fock 位能，这选项通常和 LP-32G 基底函数组同时使用。

SHC
指示使用 SHC 位能。
LANL1
指示使用 LANL1 位能。

LANL2
指示使用 LANL2 位能。

完全的 ECP 输入格式

有效内层电子位能算子为多项式径向函数， Gaussian 径向函数和角动量投射算子乘积的总和。ECP 输入数据指定在每一个原子中心使用何种位能，接着是定义每一种位能函数每一 ECP 角动量函数中每一项的三个数字：

(系数, R 的幂次, 指数函数系数)
因为只有最初几个角动量分量有不同的项，位能函数可以表示成 (1)一般形式，通常用 d 或 f 或高阶函数的投影，及(2)对每一特殊的角动量函数再加入额外的项。例如 LP-31G 位能函数，包括特有的 s 和 p 投影项，而输入的数据报括一般项（d 及高阶函数）项，s-d 项（即加到一般项上以形成 s 分量）和 p-d 项。

所有 ECP 输入数据采用自由格式，每一段落的第一行包括原子中心编号（由分子系统设定段落定义），和/或原子符号，若适用的话用来指定原子和/或原子类型（和一般的基底函数组输入数据相同，请参考 **Gen** 关键词的描述）。这清单以一数值 0 结束。

接着是这些原子中心的膺势：

Name,Max,ICore

Name 是位能函数名称，*Max* 是位能函数的最大角动量数（即若有特别的 s 和 p 投影则为 2，若有 s，p 和 d 投影则为 3），*ICore* 是由膺势代替的内层电子数目。若 N*ame* 和已定义的膺势函数相同，则使用已定义的膺势函数，除了段落的终止行之外不需其他输入数据。

对这位能函数的每一个分量（*I*=1，*Max*），读入一组数据，包含以下内容：

Title

这段落的说明，没有其它用处。

NTerm

这段落内包含的项数。

NPower,Expon,Coef

R 的幂次，指数函数系数， *NTerm* 项的每一项系数。*NPower* 包含 R^2 Jacobian 因子。

稍后提供一个包含非标准 ECP 和其关连的基底函数组的输入档案使用范例。

简化的 ECP 输入格式

Gaussian 增加了输入 ECP 数据的弹性，输入数据内可包含已定义的基底函数名称。一 ECP 定义可由一行含有已定义基底函数组的关键词代替，这时对应特定原子类型所指定的基底函数组内的 ECP 函数将用到该原子上（见以下的范例）。

STUTTGART/DRESDEN ECP 输入数据的关键词

在 **Pseudo** 输入数据中，这些 ECP 的关键词的形式是 **ECP***XYn* ，其中 *n* 是被膺势取代的内层电子数目，*X* 表示用来产生膺势的参考系统（**S** 表示单价电子离子，**M** 代表中性原子）。*Y* 表示参考数据的理论层次： **HF** 表示 Hartree-Fock，**WB** 表示 Wood-Boring 准相对论效应而 **DF** 表示 Dirac-Fock 相对论效应。对于单价电子或双价电子原子 **SDF** 是一个好的选择；其它情况则推荐使用 **MWB** 或 **MDF** （虽然对小型原子或对相对论效应的考虑，对应的 **SHF** 和 **MHF** 膺势可能会很有用）。

可用方法

周期表内所有元素并非都有相同层次的 Stuttgart/Dresden ECP 位能. 以下这的窗体显示每种元素可用的 ECP 位能, 其 X 和 Y 值的组合以及对应的 n 值. 在默认值这行列出得参数相当于 SDD 的关键词 (即，在 Cl 元素之前采用全电子基底函数, 之后得元素采用 ECP) 当 IOp(3/6) 设为 6 (即，所有元素都使用 ECP).

		对所给的一组 X 和 Y 有效的 *n* 值				
原子	默认值	**M W**	**S D**	**S H**	**M D**	**M H**

				B	F	F	F	F
		IOp(3/6=6)	**SDD 关键词**					
1	H	D95	D95					
2	He	D95	D95					
3	Li	SDF2	D95					
4	Be	SDF2	D95		2			
5	B	MWB2	D95	2	2			
6	C	MWB2	D95	2	2			
7	N	MWB2	D95	2	2			
8	O	MWB2	D95	2	2			
9	F	MWB2	D95	2	2			
10	Ne	MWB2	D95	2				2
11	Na	SDF10	6-31G		10			
12	Mg	SDF10	6-31G		10			
13	Al	MWB10	D95	10	10			
14	Si	MWB10	D95	10	10			
15	P	MWB10	D95	10	10			
16	S	MWB10	D95	10	10			
17	Cl	MWB10	D95	10	10			
18	Ar	MWB10	6-31G	10				10
19	K	MWB10	MWB10	10	18	18		
20	Ca	MWB10	MWB10	10	18	18		
21	Sc	MDF10	MDF10				10	10
22	Ti	MDF10	MDF10				10	10
23	V	MDF10	MDF10				10	10
24	Cr	MDF10	MDF10				10	10
25	Mn	MDF10	MDF10				10	10

26	Fe	MDF10	MDF10				10	10
27	Co	MDF10	MDF10				10	10
28	Ni	MDF10	MDF10				10	10
29	Cu	MDF10	MDF10			28	10	10
30	Zn	MDF10	MDF10	28	28		10	10
31	Ga	MWB28	MWB28	28	28			
32	Ge	MWB28	MWB28	28	28	28		
33	As	MWB28	MWB28	28	28			
34	Se	MWB28	MWB28	28	28			
35	Br	MWB28	MWB28	28	28			
36	Kr	MWB28	MWB28	28				28
37	Rb	MWB28	MWB28	28	36	36		
38	Sr	MWB28	MWB28	28	36	36		
39	Y	MWB28	MWB28	28				28
40	Zr	MWB28	MWB28	28				28
41	Nb	MWB28	MWB28	28				28
42	Mo	MWB28	MWB28	28				28
43	Tc	MWB28	MWB28	28				28
44	Ru	MWB28	MWB28	28				28
45	Rh	MWB28	MWB28	28				28
46	Pd	MWB28	MWB28	28				28
47	Ag	MWB28	MWB28	28		46		28

48	Cd	MWB28	MWB28	28				28
49	In	MWB46	MWB46	46	46			
50	Sn	MWB46	MWB46	46	46			
51	Sb	MWB46	MWB46	46	46			
52	Te	MWB46	MWB46	46	46			
53	I	MWB46	MWB46	46	46		46	
54	Xe	MWB46	MWB46	46				46
55	Cs	MWB46	MWB46	46	54	54		
56	Ba	MWB46	MWB46	46	54			
57	La	MWB28	MWB28	28, 46, 47				46, 47
58	Ce	MWB28	MWB28	28, 47, 48				47, 48
59	Pr	MWB28	MWB28	28, 48, 49				48, 49
60	Nd	MWB28	MWB28	28, 49, 50				49, 50
61	Pm	MWB28	MWB28	28, 50, 51				50, 51
6	Sm	MWB28	MWB28	28,				5

2				51, 52	1, 52
63	Eu	MWB28	MWB28	28, 52, 53	52, 53
64	Gd	MWB28	MWB28	28, 53, 54	53, 54
65	Tb	MWB28	MWB28	28, 54, 55	54, 55
66	Dy	MWB28	MWB28	28, 55, 56	55, 56
67	Ho	MWB28	MWB28	28, 56, 57	56, 57
68	Er	MWB28	MWB28	28, 57, 58	57, 58
69	Tm	MWB28	MWB28	28, 58, 59	58, 59
70	Yb	MWB28	MWB28	28, 59	59
71	Lu	MWB60	MWB60	28, 60	60
7	Hf	MWB60	MWB60	60	6

73	Ta	MWB60	MWB60	60			060
74	W	MWB60	MWB60	60			060
75	Re	MWB60	MWB60	60			060
76	Os	MWB60	MWB60	60			060
77	Ir	MWB60	MWB60	60			060
78	Pt	MWB60	MWB60	60			060
79	Au	MWB60	MWB60	60	78	60	060
80	Hg	MWB60	MWB60	60, 78		60	060, 78
81	Tl	MWB78	MWB78	78			78
82	Pb	MWB78	MWB78	78			78
83	Bi	MWB78	MWB78	78			78
84	Po	MWB78	MWB78	78			78
85	At	MWB78	MWB78	78			78
86	Rn	MWB78	MWB78	78			78
89	Ac	MWB60	MWB60	60			60
90	Th	MWB60	MWB60	60			60
91	Pa	MWB60	MWB60	60			60
92	U	MWB60	MWB60	60			60
93	Np	MWB60	MWB60	60			60
94	Pu	MWB60	MWB60	60			60

95	Am	MWB60	MWB60	60		60
96	Cm	MWB60	MWB60	60		60
97	Bk	MWB60	MWB60	60		60
98	Cf	MWB60	MWB60	60		60
99	Es	MWB60	MWB60	60		60
100	Em	MWB60	MWB60	60		60
101	Md	MWB60	MWB60	60		60
102	No	MWB60	MWB60	60		60
103	Lr	MWB60	MWB60	60		60
104	Rf				92	

注意: 元素 87 (Fr), 88 (Ra), 和 105 及之后的元素没有 ECP 可用

相关的关键词

ChkBasis，**ExtraBasis**，**Gen**， **GenECP**

使用范例

指定使用一 ECP。这输入档案对过氧化氢进行一 RHF/LP-31G 计算，并从输入档案中读入基底函数组和 ECP 数据：

```
# HF/Gen Pseudo=Read Test

Hydrogen peroxide

0,1
O
H,1,R2
O,1,R3,2,A3
H,3,R2,1,A3,2,180.,0

R2=0.96
```

R3=1.48
A3=109.47

广义基底函数组输入段落
****
O 0 *氧原子的 ECP.*
OLP 2 2 *ECP name=OLP, 适用用到 d 和更高次函数，取代 2 个电子*

D component *一般项的描述*
3 *接下来的项数.*
1 80.0000000 -1.60000000
1 30.0000000 -0.40000000
2 1.0953760 -0.06623814
S-D projection *投射项的校正（最低阶的角动量）*
3
0 0.9212952 0.39552179
0 28.6481971 2.51654843
2 9.3033500 17.04478500
P-D *投射项的校正（最高阶的角动量）*
2
2 52.3427019 27.97790770
2 30.7220233 -16.49630500
一行空白表示氧原子 ECP 段落的结束。

在这输入数据文件中，分子系统设定段落结束后是基底函数组数据，第一行是 ECP 的定义段落。这输入数据指示对原子编号 1和 3（氧原子）读入一位能（类型7），原子 2 和 4 （氢原子）不使用膺势。
ECP 段落的第二行开始输入第一个原子中心（氧原子）的膺势资料，膺势名称为 **OLP**，这是一个普通项并适用于角动量为 2 (d)和高阶函数，这膺势代替两电子。接下来是普通项(D分量)的标题，以及这项（3）的分量数目，个别的分量的数值出现在后面的三行。然后是投影项校正部份，分成个段落，由角动量最低的函数开始。然后每一个段落又由一行标题开始，接着后面有好几行数据，然后是这些项本身。
使用标准基底函数组关键词以指定 ECPs。以下输入档案说明简化过的 ECP 数据输入格式的使用方式：
Becke3LYP/Gen Pseudo=Read Opt Test

HF/6-31G(d) Opt of Cr(CO)6

0 1
Cr 0.0 0.0 0.0
molecule specification continues ...
C O 0
6-31G(d)
****

Cr 0
LANL2DZ
****
Cr 0 *铬原子的 ECP.*
LANL2DZ *使用这基底函数内的 ECP*

Punch

描述

这输出数据设定关键词让用户指示在计算各阶段将许多有用的信息印在另外的输出档中。在 UNIX 操作系统中这文件名为 fort.7。印出数据的内容由指定下列的选项决定。这些选项可以组合使用，除了 **MO** 和 **NaturalOrbitals** 两者之中只能选用其一。注意这些合用的选项的输出数据各自独立，例如 **Punch(MO, GAMESS)**指示将分子轨域和 Gamess 的输入数据写到指定的档案里；而非以 Gamess 输入格式印出分子轨域。

选项

Archive
指示印出计算重要结果的总结报告。这数据的格式和 Browse Quantum Chemistry Database 系统所用的格式相同。

Title
指示印出计算工作的标题段落。
Coord
指示印出原子编号和其直角坐标值，采用可让 *Gaussian* 程序读回来的格式。

Derivatives
指示印出能量，原子核坐标微分和二阶微分，格式是 6F12.8，这些数据可由后续使用关键词 **Opt=FCCards** 的计算工作使用。

MO
指示印出分子轨域，采用让后续使用关键词 **Guess=Cards** 的计算工作读回的格式。
NaturalOrbitals
指示印出分子自然轨域（以关键词 **Density** 指定选择的电子密度）。
HondoInput
指示印出 HONDO 计算程序输入档案。这输入档案很容易调整给其它程序使用。

GAMESSInput
指示印出 GAMESS 计算程序输入档案。
All
指示除了自然轨域之外印出以上所有选项的设定数据。

有关的关键词

Output

QCISD

描述

这方法关键词指示进行二阶 CI 计算 [Pople87]，包含单一和双重取代。注意这关键词默认的选择是不包含三重取代的校正 [Gauss88, Salter89] （见以下的 **T** 选项）。

选项

T
指示进行包含单一和双重取代的二阶 CI 计算，并包含三重取代的能量校正 [Pople87]。 .
E4T
指示进行包含单一和双重取代的二阶 CI 计算，并包含三重取代的能量校正，同时计算 MP4 三重态。必须和 **T** 选项合用。
TQ
指示进行包含单一和双重取代的二阶 CI 计算，并包含三重和四重取代的能量校正 [Raghavachari90]。
SaveAmplitudes
将收敛的振幅数据保存到检查文件内，供后续的计算工作使用（例如使用较带的基底函数组重新计算）。使用这个选项会产生庞大的检查档，但后续计算的计算速度会显著提升。
ReadAmplitudes
从检查文件读进收敛的振幅数据（若有的话）。新的计算工作可用和原计算不同的基底函数组，计算方法，等等。
T1Diag
指示进行 T. J. Lee 和同僚的 Q1 诊断计算 [Lee89, Lee90]。注意使用 QCISD 而非耦合团簇（coupled cluster）方法时， Q1 相当于 CCSD 的 T1 诊断计算。
FC
所有冻结内层轨域的选项都和这关键词适用，表示在相干作用计算中排除内层电子的贡献。参考 **FC** 选项章节更详细的说明。
Conver=*N*
设定能量的收敛条件为 10^{-N} ，波函数的收敛条件为 $10^{-(N-2)}$。对单结构计算的默认值 N=7 ，梯度计算的默认值 N=8 。
MaxCyc=*n*
设定迭代次数的最大值。 默认值为 50。

可用方法

QCISD 有解析能量和梯度，QCISD(T)有数值梯度，所有方法都有数值频率。

相关的关键词

CCSD

使用范例

从一次 QCISD 计算所预测的能量出现在最后一次 QCISD 迭代计算的输出数据中：

DE(CORR)= -.54999890D-01 E(CORR)= -.7501966245D+02

若设定使用 **QCISD(T)**，这一行输出数据之后印出非迭代计算的三重取代的能量贡献：
QCISD(T)= -.75019725718D+02

Restart

描述

这关键词重新启动一个稍早失败的计算。这方法主要用于需要长时间执行，并且产生大量中间临时文件的计算工作。将重新启动计算所需数据存放到检查文件，会使检查档变得太大而不利操作，和将检查档从读写档分开除存的构想和用意相违背。这重新启动计算的程序直接使用读写文件，因此需要设定读写档的档名，不正常结束计算工作时还能保存这读写档，以便用于重新启动的计算工作。
例如，频率计算工作中可包含以下 Link 0 指令：
%RWF=myrwf
%NoSave
%Chk=mychk
#P Freq …

其他输入数据

预设的作法，任何档案用**%** 行配置文件名的，在计算结束时都会被保存。**%NoSave** 之后的 **%RWF** 盖过这预设的作法，因此若计算工作正常结束，这读写档会被删除，若计算工作非正常结束，读写档则会被保留。
要注意以下几点：
通常计算工作结束后，检查档还很有用，因此通常会把检查档档名的设定放在 **%NoSave** 之后。
读写档十分庞大，因此应该放在适当的文件系统上。例如，检查文件可放在用户的正常目录区，这目录区可能只有中等程度的自由空间，或是从 NFS 外挂的档案统。但够庞大的计算工作，值得做重新启动计算准备，读写档应放在本机的大容量临时文件系统上。
只有在正常结束中断的计算工作才能重新启动接续计算。若因某种原因计算结束并产生错误讯息，像是收敛失败或超过优选计算跌代步数的上限等等，不能重新启动，需要使用者的干预，设法排除遇到的困难。

可用方法

解析频率，用 ONIOM 计算的分子性质像 ROA 和 VCD；CSD 和 EOM-CCSD 计算；NMR：**Polar=OptRot;** CID，CISD，CCD，QCISD 和 BD 能量。需要计算多个分子几何结构的计算工作，像是几何优选，IRCs，和数值频率计算，最好还是和以前一样从检查档重新启动。

相关的关键词

Freq, **EOM**

使用范例

以下输入档将会重新启动前面提到的输入档执行的计算工作：
%RWF=myrwf
%NoSave
%Chk=mychk
#P Restart

计算路径段落中不要在设定其他关键词，也不要包含其他输入数据段落。

# #

描述
Gaussian 计算工作的计算路径段落由以井字符号 (**#**) 为第一个非空格字母的行开始。段落的其他部份采用字段自由格式。大部分的计算工作的计算路径设定数据，在第一行内疚能够容纳，但是也容许延伸到后面几行（后面几行不能以 **#** 符号开头）。计算路径段落要用一行空行结束。
若计算路径段落内没有指定关键词，默认的计算工作是 **HF/STO-3G SP**。

其他形式

#N

正常程度的输出；这是默认选项。
#P
要求产生较多的输出数据。包含每个模块开始和结束的时候印出和计算机有关的讯息（包括运行时间），以及 SCF 的收敛信息。
#T
精简输出；输出数据减低到最主要的信息和计算结果。

SAC-CI

描述

这关键词指示进行 Nakatsuji 和同僚的具对称性的团簇/组态相互作用 （Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction (SAC-CI) ） 方法计算 [Nakatsuji78, Nakatsuji79, Nakatsuji79a, Nakatsuji91, Nakatsuji91a, Nakatsuji93, Nakatsuji96, Nakajima97, Nakatsuji97, Nakajima99, Ishida01, Ishida01a, Ehara02, Toyota02, Toyota03] 。这方法的详细说明请参考 SAC-CI 文献网页：*www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab* 。
SAC-CI 计算工作必须指定一个参考状态，以便做稍后的激发态计算。壳层填满系统 SAC-CI 计算使用默认的 RHF 波函数是适当的。壳层未填满系统的 SAC-CI 计算，在计算路径段落中除了 SAC-CI 关键词之外，还要用 ROHF 指定使用 ROHF 基态波函数，或用 **AddElectron** 或 **SubElectron** 选项指示采用一个填满壳层状态做为基态。参考以下使用范例。
自旋状态选项
Singlet=(*suboptions*)

指示计算自旋单一态。括号内的清单指定所要计算的状态以及其它计算参数。其它自旋状态选项有 **CationDoublet** (同义字是 **Doublet**)， **AnionDoublet**，**Triplet**，**Quartet**，**Quintet**，**Sextet** 和 **Septet**。. 可指定多于一个自旋状态。

自旋状态次选项

以下的选项中， *SpinState* 要换成所要的自旋状态名称。

***SpinState*=(NState=(i_1,i_2,…))**

对分子点群的各种最简表象，设定所指定类型的状态数目，进行计算。依分子的对称性，最多可设定八个数值(例如，D_{2h} 可设定为 8，, C_{2v} 可设定为 4，等等)。简短形式 **NState**=*N* 对每个最简表象设定一个 *N* 的数值。简并状态 （degeneracies）用作接近的线性对称处理（例如，D_2 代替 T_d)。

***SpinState*=(Density)**

对自旋状态为 *SpinState* 的所有计算的 SAC-CI 状态，计算未松弛电子密度矩阵，并进行 Mulliken 电子分布分析。见以下的使用范例。

***SpinState*=(SpinDensity)**

对自旋状态为 *SpinState* 的所有计算的 SAC-CI 状态，计算自旋密度矩阵。意涵 **FullActive** 选项。

***SpinState*=(NoTransitionDensity)**

根据默认选项，若 *SpinState* 是 **Singlet** 时，计算 SAC 激态和 SAC-CI 自旋单一激发态之间的越迁密度(transition density）和震荡强度（oscillator strength)，若是其他自旋状态，则计算最低 SAC-CI 状态和 SAC-CI 激发态之间的越迁密度和震荡强度。**NoTransitionDensity** 指示对对应的自旋状态不做这些计算。

其他常用选项

TargetState=(SpinState=*s*, Symmetry=*m*, Root=*n*)

Specifies the target state for a geometry optimization or a gradient calculation, or for use with the **Density** keyword. *S* is the keyword indicating its spin multiplicity (i.e., **Singlet**, **Doublet**, etc.), *m* is the irreducible representation number of its point group, and *n* is the solution number in the desired spin state (determined by a previous energy calculation).

AddElectron

在未填满参考 SCF 组态上加入一个电子。这是以下系统的默认选项： Add one electron to the open shell reference SCF configuration. This is the default for such systems for **CationDoublet**, **Doublet**, **Quartet** and **Sextet**.

SubElectron

在未填满参考 SCF 组态上减掉一个电子。这是以下系统的默认选项： **AnionDoublet**。

TransitionFrom=(SpinState=*s*, Symmetry=*m*, Root=*n*)

指定跃迁密度矩阵计算的最初状态。*S* 指示自旋多重态的关键词(即, **Singlet**，**Doublet**，等等)，*m* 是其点群最简表象编号，*n* 是所要自旋状态的解的编号 (由稍早的能量计算中决定，和 **TargetState** 的情况相同)。

AllProperties

计算到十六极矩的多极矩，直到第四阶分量的所有分量（moment)，所有静电性质和反磁项（遮蔽和磁感度)。这选项适用于 **Density** 次选项所指定的所有自旋状态。

NoProperty

不要计算任何分子性质。

SelectCISOnly

CIS 最初猜测计算完成后将计算中止。这选项用来决定某一感兴趣状态的状态编号（例如，**TargetState**）。见其他方法的范例。

SACOnly

只对参考状态进行计算，不计算任何激发态。

专家使用的更多选项

更多的自旋状态子选项

这组选项中，*SpinState* 要用所要的自旋状态名称代入。

***SpinState*=(MaxR=*N*)**

设定最大激发阶层为 *N*。

***SpinState*=(NonVariational)**

对非对称矩阵解 SAC-CI 方程式。**Variational** 以对角化对称矩阵的方式进行，这是默认的选项。注意这选相纸用在计算中激发态的部份（基态计算都使用非变分程序 （nonvariational procedure）进行）。

***SpinState*=(InCoreDiag)**

指定使用 in-core 计算方法。

***SpinState*=(Iterative=*item*)**

指定使用迭代计算方法。*Item* 设定最初猜测的计算类型： CIS 用 **SInitial** 而 CISD 用 **SDInitial**。

程序选项

FC

所有内层轨域冻结选项可和这关键词合用，用来指定内层轨域配排除于相干作用计算之外。见 **FC** 选项的讨论。

一般而言，可变动空间（active space）的大小对 SAC-CI 计算结果的准确度有很大的影响。因此建议使用所有的轨域做计算。几何优选和梯度计算默认的选项是 **Full**。

LMO=*type*

指定采用局部化的分子轨域做为参考轨域。可用的类型有 **PM** (Pipek-Mezey) 和 **Boys**。

MacroIteration=*N*

要求在一几何优选步骤内做 N 次巨迭代计算。预设的 *N* 值是 0。

InCoreSAC

以 in-core 计算方法解 SAC 方程式。

MaxItDiag=*N*

设定对角化迭代计算的最大次数。默认值是 64 ，最大值是 999。

MaxItSAC=*N*

设定解 SAC 方程式最大的迭代次数。默认值是 999。

MaxItLin=*N*

设定解 SAC 线性方程式最大的迭代次数。默认值是 999。

DConvDiag=*M*

设定对角化计算能量收敛条件为 10^{-M}。

DConvSAC=*M*

设定解 SAC 方程式的能量收敛条件为 10^{-M} 。

准确程度选项

SD-R
指定使用单和双关连激发算子进行计算。这是默认选项。
General-R
指示在计算中使用最高到六阶的关连激发算子（linked excitation operators）。

LevelOne
设定双激发算子选择门坎为所建议最低的层级。**LevelThree** 是最准确的层级，是默认选项。**LevelTwo** 的准确度介于两者之间。
WithoutDegeneracy
预设的作法是执行扰动选择门坎测试，保持简并状态。这选项指示不做这个测试，以降低计算资源的需求。在产出式应用时，不建议使用这个选项。
NoLinkedSelection
指示不要做关连算子的扰动选择门坎测试筛选（使用所有算子）。
NoUnlinkedSelection
指示不要做非关连算子的扰动选择门坎测试筛选（使用所有算子）
FullUnlinked
指示使用所有类型的非关连项。强制使用 in-core 计算方法。
若有包含所有项，这三个 **NoLinkedSelection**， **NoUnlinkedSelection**，和 **FullUnlinked** 都要用到，采用这个选项会大幅降低计算效能。
WithoutR2S2
忽略 R2S2 非关连积分。这选项造成计算准确度降低和计算资源需求的妥协。
EgOp
产生 **General-R** 计算程序中的四阶和更高阶关连算子，采用指数产生计算方法。这是单结构能量计算的默认选项。激发状态最高阶可用选项 **MaxR** 设定 (最大值为 6)。扰动选择门坎值由 **LevelOne**，**LevelTwo** 和 **LevelThree** 选项设定。
FullRGeneration
产生 **General-R** 计算程序中所有高阶关连算子，直到 **MaxR**=4，然后进行上述的扰动选择。这是梯度计算和几何优选的预设做法。

GROUP SUM 运算选项

这些选项用来确保在多点处计算的结果的一致性，像是位能曲面扫瞄的计算工作类型。**Scan** 计算必须执行三次：在第一点用选项 **BeforeGSUM**，以后某些或全部各点用 **CalcGSUM** ，最后用 **AfterGSUM**。真正的结果由最后的计算提供。这程序只适用于自旋单一态，三重态，游离的和加入电子的状态，不能和和 **General-R** 选项合用。
BeforeGSUM
启动一系列的关连计算。在第一点上的计算使用。
CalcGSUM
在指定的一组点上收集数据并决定门坎值和算子，决定可用于每一个点的一组参数，使在所有点的计算结果一致。
AfterGSUM
在每一个结构上执行 SAC-CI 计算，使用稍早用 **CalcGSUM** 选项计算并收集的 GSUM

资料。

内存使用选项

若因计算资源不足使计算失败，可用以下选项增加程序的默认值，再重新计算。

MaxR2Op=*N*

设定扰动选择之后 R2 算子的最大数目为 *N* 。 默认值为 100,000。

MaxEgOp=*N*

设定 **General-R** 方法中使用算子的最大数目为 *N*。 默认值为 5,000。

可用方法

解析能量、几何优选和数值频率。

预设的几何优选使用全部的轨域（full window）。在几何优选计算中指定不同的冻结内层轨域会自动切换到数值梯度计算，会有很差的计算效率。

Related Keywords 相关的关键词

Density

使用范例

若要找出能量最低的两个自旋单一态，应该使用这样的计算路径段落：

SAC-CI=(Full,Singlet=(NState=8))/6-31G(d) NoSymm …

计算工作将会搜寻 8 个自旋单一态，忽略对称性。这两个能量最低的激发态很有可能出现在计算所发现的状态之中。

另一种方式，也可采用以下的计算路径：

SAC-CI=(Full,Singlet=(NState=4))/6-31G(d) …

这计算工作将会找出每个最简表象能量最低的四个自旋单一态。

要指定具有 C_{2v} 对称性分子每个最简表象自旋单一态激发态的数目，可用以下计算路径：

SAC-CI=(Full, Singlet=(NState=(2,2,1,2)))/6-31G(d) …

用便宜的最初计算找出激发态。可用初步的，低准确度的计算找出所要的激发态，以节省计算成本。例如，以下计算路径找出每一种对称类型 4 个自旋单一态的激发态：

SAC-CI=(Full,Singlet=(NState=4),LevelOne)/6-31G(d) …

接着可对感兴趣的状态进行一次正常 (**LevelThree**) 的计算，例如：

SAC-CI=(Full,Singlet=(1,0,1,0))/6-31G(d) …

未填满系统的激发态计算。 预测 vinyl 自由基（中性的自旋双重态自由基）的激发态，可用以下计算路径：

ROHF/6-31G(d) SAC-CI=(Full,Doublet=(NState=3),Quartet=(NState=3)) …

This specifies the use of an ROHF wavefunction for the ground state, and it computes three doublet and three quartet excited states for each irreducible representation. You could use a similar approach for the triplet ground state of methylene.

几何优选。 对指定的激发态做几何优选，使用 **TargetState** 选项：

# Opt SAC-CI=(Singlet=(Nstate=4),
 TargetState=(SpinState=Singlet,Symmetry=1,Root=2))/6-31G(d) …

计算电子密度和分子性质。 计算所有预测的激发态未松弛电子密度和电子密度分布分析，可用以下计算路径：

SAC-CI=(Full,Singlet=(...,Density),Triplet=(...,Density))/6-31G(d) ...

若只要计算自旋三重态的未松弛电子密度和电子分布分析，在 Singlet 子选项中省略 Density。
只计算选定状态的松弛电子密度和电子分布分析，使用以下计算路径：
SAC-CI=(Full,Singlet=(NState=4),TargetState=(...)) Density=Current ...

注意：这计算要求完整的梯度计算，计算工作会比前面的计算要昂贵许多。
SAC-CI 输出数据。 对每一个设定的自旋状态（在这里是自旋单一态）打印出 SAC-CI 计算结果：

```
 ---------------------------------------------------------------------
 Transition dipole moment of singlet state from SAC ground state
 ---------------------------------------------------------------------
 Symmetry Sol Excitation Transition dipole moment (au) Osc.
 energy (eV) X Y Z strength
 ---------------------------------------------------------------------
 A1 0    0.0         Excitations are from this state.
 A1 1    8.7019    0.0000    0.0000    0.4645    0.0460
 A1 2 18.9280    0.0000    0.0000 -0.4502    0.0940
 A1 3 18.0422    0.0000    0.0000 -0.8904    0.3505
 A1 4 18.5153    0.0000    0.0000    0.0077    0.0000
 A2 1    7.1159    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000
 A2 2 18.2740    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000
 B1 1    1.0334 -0.2989    0.0000    0.0000    0.0023
 B1 2 18.7395 -0.6670    0.0000    0.0000    0.2042
 B1 3 22.1915 -0.1500    0.0000    0.0000    0.0122
 B1 4 15.8155    0.8252    0.0000    0.0000    0.2639
 B2 1 11.0581    0.0000    0.7853    0.0000    0.1671
 B2 2 15.6587    0.0000    1.5055    0.0000    0.8696
 B2 3 24.6714    0.0000 -0.7764    0.0000    0.3644
 B2 4 23.5135    0.0000 -0.1099    0.0000    0.0070
 ---------------------------------------------------------------------
```

注意：这输出资料是根据激发态的对称类型排列，而不是根据能量数值大小的次序。
Note that the various excited states are grouped by symmetry type—and not in order of increasing energy—in the output.

Scale

描述

指定用来做热化学分析的振动频率调福音子。这数值用选项的方式设定：
... Scale=0.95
默认值是 1.0，复合方法除外，复合方法本身已经定义这调幅因子。

Scan

描述

这计算类型关键词要求进行位能曲面（PES）扫描。进行的是刚体分子的 PES 扫描，在所选定的内坐标构成的正方格网上的每一点做单结构能量计算。分子结构必须以 Z 矩阵内坐标设定。每一个坐标变数上要取样的点数和两点尖的距离大小，在变量的定义行中指定，跟在变量初值之后。例如：
R1 1.41 3 0.05
A1 104.5 2 1.0
A2 120.0
这输入数据要求变量 **R1** 要走三步，每一步走 0.05。因此共有四个 **R1** 数值（1.41，1.46，1.51 和 1.56）和其他变量的每一种组合都要做一次单结构能量计算。同样，变数 **A1** 有三个数值（104.5， 105.5 和 106.5）要算，**A2** 固定在 120.0。总共要做 12 次能量计算。任何数量的变量都可以做扫描。步福大小受到关键词 **Units** 的控制，默认选项是埃和度。
弹性的（*relaxed*） PES 扫描（在每一格点上座几何优选计算）需要 SCAN 和关键词 **Opt** 共享。
若计算过程中任何扫描的变量会破坏分子对称性，必须在计算路径段落中加入关键词 **NoSymm** ，否则计算工作会失败。

选项

Restart
重新启动 PES 扫描计算。失败的 **Scan** 计算可从检查档启动继续，在计算输入档中只要使用和圆计算相同的计算路径段落，在 **Scan** 关键词加入 **Restart** 选项即可，不需其他输入数据。

相关的关键词

Opt

使用范例

PES 描计算的输出数据总结在一个表内：
Scan completed.

Summary of the potential surface scan:
N R A SCF
---- --------- --------- -----------
1 0.9600 104.5000 -38.39041
2 1.0100 104.5000 -38.41306
3 1.0600 104.5000 -38.42336
4 0.9600 105.5000 -38.39172
5 1.0100 105.5000 -38.41430
6 1.0600 105.5000 -38.42453
7 0.9600 106.5000 -38.39296

```
 8 1.0100 106.5000 -38.41547
 9 1.0600 106.5000 -38.42564
10 0.9600 107.5000 -38.39412
11 1.0100 107.5000 -38.41657
12 1.0600 107.5000 -38.42668
---- --------- --------- -----------
```

Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods [Foresman96b] 的第八章有位能曲面扫描的详细讨论。

SCF

描述

这关键词控制 SCF 程序的各项功能。选项用来指定所要的程序行为，选择计算方法等等。见 有效使用 Gaussian 程序 这一章节，其中有如何将 SCF 计算效能最大化，以及困难的课题瞪讨论。

默认的 SCF 程序是使用 EDIIS [Kudin02] 和 CDIIS 的组合，没有加上阻尼（damping）或 Fermi 温度增宽（broadening）处理。Gaussian 09 中 **SCF=Tight** 是默认选项。

SCF=QC 常被用在有收敛困难的情况。ROHF 有收敛困难的波函数不能使用 **QC** 选项，要在计算路径内加上 **Use=L506** 选项。

有关 SCF 计算收敛和稳定性的讨论，请见参考文献 [Schlegel91a] 。

计算方法选项

DIIS

DIIS 指定使用，**NoDIIS** 禁止使用 Pulay 的跌带子空间内的直接反转（DIIS）外插方法 [Pulay82]。

CDIIS

只用 CDIIS。**CDIIS** 意含 **Damp**。

Fermi

要求在迭代先期阶段时做温度增宽处理 [Rabuck99]，结合 CDIIS 和阻尼项。**NoFermi** 不做 Fermi 温度增宽处理，这是默认选项。预设的设定，**Fermi** 意含 **Damp**，也包含能阶移动（level shifting）。

Damp

在 SCF 迭代先期阶段打开动态阻尼项。默认选项是 **NoDamp** 。若指定 **SCF=Fermi** 或 **SCF=CDIIS** ，Damp 视域设得选项。注意，阻尼和 EDIIS 不能共享。

NDamp=*N*

设定在 开始的 SCF *N* 步迭代内做动态阻尼（默认值是 10）。

QC

指示使用二阶收敛 SCF 程序[Bacskay81]。默认程序是当离收敛很远时使用线性搜寻，接近收敛时使用 Newton-Raphson 方法（除非能量增加）。这方法较正常使用 DIIS 外插法的 SCF 方法为慢，但是比较稳定。**SCF=QC** 不适用于限制自旋的未填满电子系统（RO）计算。

XQC

若一阶（first order）SCF 不收敛的话，加上一额外的 **SCF=QC** 步骤。

MaxConventionalCycles=*N*

SCF=XQC 计算时，设定传统 SCF 迭代次数限制为 *N*。

PseudoDiagonalization=*N*

在模块 L502 中尽可能使用拟对角化计算（pseudo-diagonalization），只有在最初几次，最后的几次，以及中间每隔 *N* 次迭代中做一次全矩阵对角化。**PDiag** 是同义字。这是半经验方法的默认选项（ N 的默认值是 30）。

FullDiagonalization

指示在模块 L502 内作全矩阵对角化计算，这是 HF 和 DFT 方法的默认选项。**FDiag** 是同义字。

SD

指示进行陡降法 SCF 计算。

SSD

指示进行调整幅度的陡降法 （scaled steepest descent）SCF 计算。

SaveKPoint

在 SCF 计算结束后保存 k-点数据。**NoSaveKPoint** 要求不要保存这个数据，这是默认的选项，除数值频率计算，这时默认的选项是 **SaveKPoint**。

DM

指示使用直接能量最小化 SCF 程序进行计算[Seeger76]。这方法较 **SCF=QC** 为差，保留这选项主要目的是要和旧版程序兼容和当作最后的手段。这方法只适用于填满电子系统的 RHF 和未填满电子的 UHF 方法。

VShift[=*N*]

将轨域能量调升 *N**0.001 （也就是 *N* millihartrees）；预设的 *N* 为100。这选项造成不自动将计算结果归档。*N*=-1 则不做轨域位移，相当于 **NoVShift**。

MaxCycle=*N*

指示 SCF 计算迭代循环最大次数为 *N*。预设的 *N* 值为 64 （**SCF=DM** 和 **SCF=QC** 的 *N* 值为 512）。注意使用 DIIS 方法时记忆容量的需求会随这 *N* 的增加而增加。

FullLinear

指示在每一次迭代计算中 L508 模块（**SCF=QC**，**SD**，或 **SSD**）进行完全的线性搜寻。预设的选择是只有当最初微迭代计算引起能量增加时才进行完全最小化计算。

MaxRot=*N*

指示设定 **SCF=QC** 中 Newton-Raphson 步骤中的最大旋转梯度（rotation gradient）为10^{-N}。在此值之上使用调幅的陡降法，此值 100 倍以上时使用陡降法。预设的 *N* 值是 2。

FinalIteration

指示在一使用 DIIS 的 SCF 计算之后，或一直接 SCF 计算已经收敛后，执行一次最后非外插、非渐增的迭代计算。反义字是 **NoFinalIteration**，默认的选项是 **NoFinalIteration**。

IncFock

指示使用分段式方法建立 Fock 矩阵。这是直接 SCF 方法的默认选项。反义字是 **NoIncFock** 防止使用分段式方法建立 Fock 矩阵，这是传统 SCF 方法的默认选项。

Pass

指示在 In-Core 计算中也将分子轨域积分存放在磁盘上，以避免在模块 L1002 中重新计算分子轨域积分。只适用于 **SCF=InCore** 的频率计算。**NoPass** 指示在每一个 in-Core 阶段中重算所有分子轨域积分。

TightLinEq

指示在整个 **SCF=QC** 程序的线性方程式解法中使用较严格的收敛条件。默认的程序是当旋转梯度（rotation gradient）降低时即使用较紧的收敛条件。

VeryTightLinEq

指示在整个 **SCF=QC** 程序的线性方程式解法中（微迭代 micro-iterations）使用更严格的收敛条件。对某些几乎线性相依的情况需要用到这选项。同义字是 **VTL**。

积分储存选项

Direct

指示进行直接 SCF 计算，双电子积分在需要时才重新计算。这是 *Gaussian* 的默认的 SCF 计算程序。所有可用的计算工作类型都可选则采用直接计算方法，除了 MCSCF 二次微分和任何使用复数轨域的方法之外。

InCore

指示进行 SCF 计算时将整个积分表存放在主存储器内。若有足够的记忆空间可用，直接 SCF 计算会自动转换成 InCore。使用 **SCF=InCore** 将会迫使积分值存放在主记忆空间内，若记忆空间不足计算工作会中止。 反义字是 **NoInCore**，防止在 SCF 和 CPHF 计算采用 **InCore** 计算。

Conventional

指示双电子积分储存在磁盘内，在每一 SCF 迭代计算中再读回来代入。同义字是 **NoDirect**。

和收敛条件与门坎值有关的选项

Conver=*N*

指示 SCF 的收敛条件为10^{-N}。除了 GVB 和 CASSCF 之外这是以电子密度为根据的收敛条件。GVB 的收敛条件是分子轨域的改变，CASSCF 的收敛条件是能量改变。

VarAcc

指示在开始阶段的直接 SCF 计算中使用中等准确程度的分子轨域积分值，稍后再转换成正常准确程度的分子轨域积分。这是直接 SCF 方法的默认选项。同义字为 **VarInt**，反义字为 **NoVarAcc** 和 **NoVarInt**。

Tight

指示使用正常和严格的 SCF 收敛条件。这是默认选项。同义字为 **NoSinglePoint**，**NoSP**，**NoSleazy** 和 **TightIntegrals**。

Sleazy

指示在单结构能量计算中放松 SCF 的收敛条件。相当于 **SCF=(Conv=4,VarInt,NoFinal,Direct)**。这是单结构 CASSCF 或直接 SCF 计算的默认选项。可缩写成 **SP**。同义字是 **SinglePoint**。

VerySleazy

降低更多的门坎值；迭代时采用 **Int=CoarseGrid** 和单结构的积分准确度，接着一次迭代计

算采用单点格点 (**MediumGrid**)。不建议在高质量的产出式计算中使用。

和对称性相关的选项

IDSymm
在第一步迭代势将密度矩阵对称化，和分子的对称性一致（“最初密度对称化 density symmetrize”）。**NoIDSymm** 是默认选项。
DSymm
在每一步 SCF 迭代终将密度矩阵对称化，和分子的对称性一致（“密度对称化 density symmetrize”）， **NoDSymm** 是预设雪项。**DSymm** 意含 **IDSymm**。
NoSymm
要求取消所有轨域对称性的限制条件。和 **Guess=NoSymm** 与 **Symm=NoSCF** 同义。

Symm
保持所有对称限制：使每一种对称类型（ abelian 最简表象）的填满轨域数目和最初猜测一致。使用这个选项让计算过程中波函数的指定状态能够维持。只有 GVB 计算时，这是默认的选项。
IntRep
要求 SCF 程序以利用对称操作的方式将积分复制，以建构积分的对称性。即使波函数没有完整的分子对称性，也容许使用短的积分表。适用于 L502 （the default for RHF，ROHF 和 UHF 的默认选项）和 L508 (**SCF=QC**)。
FockSymm
要求 SCF 程序以 Fock 矩阵对称化的方式建构积分的对称性（使用 petite 积分表）。这是默认的选项。**FSymm** 是同义字。

和重新启动有关的选项

Save
将每一迭代步骤的波函数写到检查文件内，让 SCF 计算能够重新启动。这是直接 SCF 计算的默认选项。**NoSave** 指定不保留波函数。
Restart
从检查档重新启动 SCF 计算。 **SCF=DM** 不能做重新启动计算。

SCRF

描述

这关键词要求在荣记的环境下进行计算，溶质分子放在溶剂反应场的空洞内。
可极化连续场模型（PCM）使用积分方程式的变形公式（IEFPCM）) 是 SCRF 方法的默认选项。这方法用一组互相重迭的球产生溶剂空洞。最初由 Tomasi 和同僚及 Pascual-Ahuir 与同僚所设计 [Miertus81, Miertus82, Pascual-Ahuir94, Cossi96, Barone97, Cances97, Mennucci97, Mennucci97a, Barone98, Cossi98, Barone98a, Cammi99, Cossi99, Tomasi99, Cammi00, Cossi00, Cossi01, Cossi01a, Cossi02, Cossi03]。这方法相当于 **SCRF=PCM**。最近的评论请见 [Tomasi05] 。Chipman [Chipman00] 的模型和这方法十分接近 [Cances01] 。

其他可用的方法是 IPCM，使用静态等密度表面定义溶剂空洞 [Foresman96]，自洽

（Self-Consistent）等密度 PCM (SCIPCM) 模型 [Foresman96]，以及 Onsager 模型 [Kirkwood34, Onsager36, Wong91, Wong91a, Wong92, Wong92a]，将溶质分子放在溶剂反应场内的球形空洞中。
从旧版 Gaussian 03 的 PCM 模型的程序实作，在许多方面做了改变。程序 Gaussian 09 采用连续表面电荷公式，确保反应场的连续性，平滑度和稳定性，对原子位置和外在扰动都可做连续的微分 [Scalmani09]。& nbsp;空洞表面由许多表面元素拼凑组成，每个表面元素上用球状 Gaussian 函数建构溶质--溶剂界面曲面，将这曲面上的累积的表面电荷扩展，可以建构符合上述特性的反应场表面模型。在各表面元素球相交的地方做有效的平滑处理，可除去反应场空洞表面的不连续性。这公式，最初在 1999 年由 Karplus 和 York 的导体遮蔽模型 [York99] 中提出，并未引起应有的注意。在 Gaussian 09，在 PCM 系列溶解方法的架构下，将这套公式做进一步的发展和推广，现在是计算反应场和建构溶质空洞表面的预设方法。
Gaussian 09 的 PCM 方法包含一个外部迭代程序，在计算溶液中的能量时，使反应场与溶质静电位能自洽（self-consistent ）。溶质分子静电位能是用指定的模型化学计算的电子密度所产生 [Improta06, Improta07]。和标标准方法（根据变分法（variational approach）或线性响应理论（linear response theory））的差别可用 MP2 方法做说明。默认的计算程序是计算 SCF 密度的溶剂效应，然后加上 MP2 扰动，而外部迭代方法以和 MP2 密度自洽的方式计算溶剂效应。这技术主要的用途是研究像荧光这样的激发态过程，也可用在基态计算上，使用具有梯度计算功能的理论方法，像是后-SCF 方法。使用 **ExternalIteration** 选项指定使用这个方法。

溶解和激发态

模拟溶液中溶质激发态基本上有两种方法：
计算在溶剂环境下，溶质分子最低的激发态。这方法，Gaussian 03 程序也有，加上 **SCRF** 关键词到正规的激发态计算，像是 **TD** 或 **CIS**。这技术采用线性响应公式，在激发态方法方程式中加入所需的项（因此包含激发态的溶剂效应）[Cammi00, Cossi01]。 Gaussian 09 中，指定激发态的分子几何结构可用 **CIS** 或 **TD** [Scalmani06]在溶液中做优选计算。
经由状态指定方法（state-specific approach）模拟单一激发态。程序计算分子在溶液中的能量时，利用外部迭代技术，使激发态电子密度产生的静电位能和溶剂反应场自洽 [Improta06, Improta07]。
溶液中分子激发态计算，需要分辨是平衡和非平衡计算。溶质分子状态改变时，溶剂有两种不同的方式响应：溶剂极化溶质分子的电子分布，这是一个非常快速的过程，然后是溶质分子的方位调整（例如经由旋转），这是慢很多的过程。平衡的计算描述的情况是溶质分子有足够的时间响应溶剂（双向），例如，几何优选（所需时间尺度和溶液中分子运动的时间尺度相当）。非平衡计算适用于溶剂番紫莓有足够时间响应的快速过程，例如，垂直电子激发。CIS 和 TD-DFT 激发态几何优选计算的默认选项是平衡溶解。excited state geometry optimizations. Non-equilibrium is the default for CIS 和 TD-DFT 能量计算使用默认的 PCM 程序，默认选项是非平衡计算，而采用外部迭代方法（**SCRF=ExternalIteration**）的能量计算，默认选项是平衡计算。参考计算非平衡外部迭代计算方法的范例。
CASSCF PCM [Cossi99] 计算的默认选项，相当于溶剂反应场/溶质电子密度极化过程的平衡状态计算。Calculation of 牵涉两个不同电子状态（垂直越迁的初始和最终重态）的非平衡溶质--溶剂作用计算，可用 PCM 关键词选项 NonEq=*type* 指定，要分成两阶段执行（见后面的 PCM 输入数据段落）。

所需和选项输入数据： PCM 模型

PCM 计算的细节可用关键词和选项（即默认的 **SCRF=PCM** or **SCRF=CPCM**）若同时使

用 **Read** 选项，在输入档案内可用一个独立的段落（以一行空白结束）中指定。 在这段落内关键词符合一般 *Gaussian* 输入数据规则。 可用的关键词分成几组，用范例加以说明。

REQUIRED INPUT: OTHER MODELS

Onsager 模型（**SCRF=Dipole**），需要溶质分子半径（以埃为单位）和溶剂介电常数。这两个数值是以在输入数据中同一行内两个自由格式的实数形式读入。适当的溶质分子半径是由另外的气相分子体积计算步骤中计算而来；参考关键词 **Volume** 的说明。
对于 IPCM 和 SCI-PCM 模型，需要的输入数据由一行数据构成，包含溶剂的介电常数和选择性的等电子密度数值（后者的默认值是0.0004）。

溶剂设定的选项

Solvent=*item*
选择要做计算的溶剂。注意溶剂也可以在各种 SCRF 方法的输入资料中指定。若不指定，预设的溶剂是水。 *Item* 是可用的溶剂名称，在后面的清单中友列表。

方法选择选项

PCM
以积分方程式公式（ IEFPCM ）进行反应场计算。这是默认的选项。所用公式和程序实作的一些细节有别于旧版 Gaussian 03 的作法，在 [Scalmani09] 有做说明。**IEFPCM** 是同义字。

非均向或离子溶剂使用 PCM 模型时，PCM 计算必须加上 **Read** 选项，在输入段落内为这类溶剂选择非均向性与离子介电模型。 这类型溶剂无连续表面电荷公式可用，因此无法计算表面的微分。
CPCM
指示进行一次 PCM 计算，使用 CPCM 可极化导体计算模型 [Barone98, Cossi03]。
Dipole
指示进行 Onsager 模型反应场计算。
IPCM
指示进行一次 IPCM 模型反应场计算。同义字是 **Isodensity**。
SCIPCM
指示进行 SCI-PCM 模型反应场计算：利用等电子密度曲面自洽式决定的空洞进行一 SCRF 计算。

PCM 和 CPCM 模型的选项

Read
指示从计算输入档的输入段落中，读取关键词和选项所需的计算参数。使用非均向和离子溶剂时必须采用这个选项。
Checkpoint
从检查文件中读取 SCRF 的计算信息。
Modify
从检查文件中读取 SCRF 的计算信息，并且从计算输入档中读取修改的设定数据。
ONIOMPCM=*k*

执行溶液中的 ONIOM 计算 [Vreven01, Mo03] ，由 *k* 设定计算工作的架构，有以下几种选择：

A 使用整合过的 ONIOM 电子密度以自洽方式计算反应场（只能用于能量计算，不适用于半经验方法）。

B 用低阶理论计算真实系统的反应场，在模型系统上的子计算使用对应的极化电荷作为外部电荷（只能用于能量计算）

C 用低阶理论只计算真实系统的反应场，而模型系统的子计算则在气相中进行（没有反应场）。这选项可用于能量，几何优选和频率计算）

X 在每一个子计算内分别计算反应场，全都使用真实系统的空洞。若指定关键词 ONIOM 和 SCRF，这是默认选项（可用于能量，几何优选和频率计算）

ExternalIteration

进行自洽 PCM 计算，以模块 L124 执行一次外部迭代。这方法计算溶液中的溶质分子能量，并要求溶质分子的静电位能和溶剂反应场自洽 [Improta06, Improta07] (见以上讨论)。**ExternalIteration** 只适用于能量计算。**SelfConsistent** 和 **SC** 都是同义字。

Restart

从检查档重新启动一个 PCM 外部迭代计算。

StateSpecificPerturbation

进行 CIS 或 TD-DFT 激发态能量的特定状态校正计算，以近似完全自洽反应场模型的计算结果 [Caricato06]。 **SSPerturbation** 是同义字。

SkipVacuum

执行溶液相中外部迭代 PCM 计算的第一步迭代。这步骤有助于加速向自洽解收敛，这是默认选项。建议在 TD-DFT 计算中采用这个选项以获得正确的激发态顺序。 **DoVacuum** 指示在气相中执行第一步迭代；计算溶解 ΔG 时需要用到这个选项。.

SMD

指定使用 Truhlar 和同僚的 SMD 溶解模型 [Marenich09]，采用原子半径和非静电项执行 IEFPCM 计算。溶解 ΔG 的计算工作建议使用这个方法，对分子系统进行气相和 **SCRF=SMD** 的能量计算，然后采用这个能量的差当做 溶解 ΔG。

G03Defaults

修改 PCM 默认值，使计算结果尽可能接近旧版 Gaussian 03 PCM 的计算结果。注意，由于程序的改进，不一定能产生完全一致的结果。

SCRF=DIPOLE 模型选项

A0=*val*

在计算路径段落中设定溶质分子半径 a_0 的数值（而不是在 **SCRF=Dipole** 计算中从输入数据段落中读取）。若使用这个选项，必须同时包含 **Solvent** 或 **Dielectric** 选项。

Dielectric=*val*

设定溶剂的介电常数数值。若同时使用关键词 **Solvent** 设定溶剂分子，这选项设定的数值应先采用。

SCRF=IPCM 模型选项

GradVne

使用 Vne basins 做数值积分。

GradRho

使用电子密度盆(density basins) 做数值积分。若存在非原子核间相互作用，这计算会失败。

SCRF=SCIPCM 模型选项

UseDensity
使用密度矩阵计算电子密度。
UseMOs
使用分子轨域计算电子密度。
GasCavity
使用气相等电子密度表面定义分子空洞表面，而非用自洽方式解出这空洞表面。主要用于除错。

可用方法和限制

以下清单列出 **SCRF=PCM** 搭配理论方法，可用的各种计算类型：

方法	能量 (外部迭代)	能量	几何优选	频率	三阶分子性质 [a]	核磁共振
MM	无	yes	yes	yes	无	无
AM1, PM3, PM3MM, PM6, PDDG	无	yes	yes	yes	无	无
HF, DFT	yes	yes	yes	yes	yes	yes
MP2	yes	yes[b]	yes[b]	yes[b]	yes[b,c]	yes[b]
MP3, MP4(SDQ), CCSD, QCISD, BD	yes	yes[b]	no	no	无	无
CASSCF	yes	yes	yes	yes[e]	无	无
CIS	yes	yes[d]	yes[d]	yes[d]	无	无
TD	yes	yes[d]	yes[d]	yes[d,e]	无	无
ZIndo	无	yes	无	无	无	无

[a] 例如，**Freq=Raman**， **ROA** 或 **VCD**；[b] 经由 SCF 分子轨域极化计算； [c] 用数值方法计算拉曼谱强度（即，搭配 **Freq=NRaman**）；[d]Using the linear response approach; [e]Numerical frequencies only.

Restarting SCRF Calculations. **SCRF=ExternalIteration** and **SCRF=IPCM** jobs can be restarted from the read-write file by using the **Restart** option. **SCRF=SCIPCM** calculations that fail during the SCF iterations should be restarted via the **SCF=Restart** keyword.

非预设方法。IPCM 模型可用于 HF，DFT，MP2，MP3，MP4(SDQ)，QCISD，CCD，CCSD，CID，和 CISD 能量计算。SCIPCM 模型可用在 HF 和 DFT 得能量，几何优选和数值频率等计算。 Onsager (**SCRF=Dipole**) 模型可用在 HF，DFT，MP2，MP3，MP4(SDQ)，QCISD，CCD，CCSD，CID， 和 CISD 能量计算，HF 和 DFT 几何优选和频率计算。但是， **Opt Freq** 关键词组合不能用在 **SCRF=Dipole** 计算中。

相关的关键词

SCF, **Volume**

使用范例

PCM 能量. 通常，预设的 SCRF 方法计算的能量输出数据，会以正常的方式出现在输出档内。例如，这是输出档内的一个段落，包含从 Hartree-Fock 和从 MP2 PCM 计算所预测的能量：calculation:

Hartree-Fock SCRF 计算:

SCF Done: E(RHF) = -99.4687828290 A.U. after 8 cycles

Convg = 0.2586D-08 -V/T = 2.0015

MP2 SCRF 计算:

E2 = -0.1192799427D+00 **EUMP2 = -0.99584491345297D+02**

预测的溶液中分子能量包含所有计算的校正量（和旧版 Gaussian 03 的输出数据不同）。使用各种 PCM 选项的计算，会有额外的输出数据，例如 **HF SCRF(SMD)** 计算的输出数据有：

SCF Done: E(RHF) = -99.4687828290 A.U. after 8 cycles

Convg = 0.2586D-08 -V/T = 2.0015

SMD-CDS (non-electrostatic) energy (kcal/mol) = 0.54

(included in total energy above)

指定状态和外部迭代的 SCRF 计算中，最后的能量是用模块 Link 124 计算的，这模块控制外部迭代，其计算结果会在另一个输出数据段落中打印，这段落邻近输出档案结束的位置。例如：

Self-consistent PCM results

==========

<psi(f)| H |psi(f)> (a.u.) = -99.577537 *(A)*

<psi(f)|H+V(f)/2|psi(f)> (a.u.) = -99.584002 *(B)*

(Polarized solute)-Solvent (kcal/mol) = -4.06 *(C)*

Partition over spheres:

Sphere on Atom Surface Charge GEl GCav GDR

1 H1 15.27 -0.157 -2.36 0.00 0.00

2 F2 32.58 0.157 -1.70 0.00 0.00

有外部迭代和指定状态 SRCF 计算所预测的能量数值

After PCM corrections, the energy is -99.5840023899 a.u.

行 (A) 是使用极化溶质分子波函数和气相 Hamiltonian 计算的能量，行 (B) 是使用极化溶质分子波函数和液相 Hamiltonian 计算的能量，行 (C) 是极化溶质和溶剂的作用能量，相

当于积分 <Ψ(f)|V(f)/2|Ψ(f)> (单位 kcal/mol)， 最后一行是加入所有 PCM 校正项的预测能量。

荧光范例： Acetaldehyde 从第一激发态（n→π*） 放射的荧光

现在来研究这个循环：

Acetaldehyde 激发和放射循环

这里感兴趣的过程是放射（emission），这个范例显示如何完整激发和放射循环的溶液效应进行研究。

步骤 1: 基态几何结构优选和频率计算（平衡溶解）。这是分子包含 PCM 平衡溶解的基态标准的 **Opt Freq** 计算。

```
%chk=01-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) Opt Freq SCRF=(Solvent=Ethanol)

Acetaldehyde ground state

0 1
C
C,1,RA
X,2,1.,1,A
O,2,RB,3,A,1,180.,0
X,1,1.,2,90.,3,0.,0
H,1,R1,2,A1,5,0.,0
H,1,R23,2,A23,5,B23,0
H,1,R23,2,A23,5,-B23,0
H,2,R4,1,A4,3,180.,0

RA=1.53643
RB=1.21718
R1=1.08516
R23=1.08688
R4=1.10433
A=62.1511
A1=110.51212
A23=109.88119
A4=114.26114
B23=120.56468
```

步骤 2: 垂直激发，线性响应溶解模型。这是垂直激发的 TD-DFT 计算，因此采用基态平衡几结构，加上默认的溶解模型：线性响应，非平衡状态。进行单结构 TD-DFT 计算，默认选项采用非平衡溶解模型。这计算工作的结果用来找出哪些状态是感兴趣的状态，以及这

些状态的次序。这些结果提供激发态溶解的合理描述，但还是不及特定状态的溶解计算所得的结果。在这个范例中， 越迁 n->π* 状态是第一个激发态。下一步，使用特定状态方法产生垂直激发步骤较佳的描述。

```
%chk=02-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) TD=NStates=6 SCRF=(Solvent=Ethanol)
  Geom=Check Guess=Read

Acetaldehyde: linear response vertical excited states

0 1
```

步骤 3: 垂直激发的特定状态溶解模型。需要两个工作步骤：第一先做分子基态计算，在 PCM 输入段落中指定 NonEq=write，将基态非平衡溶解模型的计算结果储存起来。第二部分进行真正的指定状态计算，用 NonEq=read 从检查档读回所需的数据进行非平衡溶解模型计算。

```
%chk=03-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) SCRF=(Solvent=Ethanol,Read)
  Geom=Check Guess=Read

Acetaldehyde: prepare for state-specific non-eq solvation
by saving the solvent reaction field from the ground state

0 1

NonEq=write

--link1--
%chk=03-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) TD(NStates=6,Root=1)
  SCRF=(Solvent=Ethanol,StateSpecific,Read)
  Geom=Check Guess=Read

Acetaldehyde: read non-eq solvation from ground state and
compute energy of the first excited with the state-specific method

0 1

NonEq=read
```

步骤 4: 激发态几何结构优选计算。 接下来，进行一次 TD-DFT 几何优选计算，采用平衡线性响应溶解模型，找出激发态位能曲面的最低能量结构。因为这是一个 TD-DFT 邀选计算，程序默认的选项是平衡溶解模型。像这种典型的情况，基态的分子有平面对称性，但在激发态时，这对称性就被破坏了，因此在优选计算开始的时候就将基态几何结构做稍微的扰动，将对称性破坏，往后的优选计算才能顺利进行。

%chk=04-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) TD=(Read,NStates=6,Root=1) SCRF=(Solvent=Ethanol)
  Geom=Modify Guess=Read Opt=RCFC

Acetaldehyde: excited state opt
Modify geometry to break Cs symmetry
since first excited state is A"

0 1

4 1 2 3 10.0
5 1 2 7 -50.0

步骤 5: 激发态分子结构的振动频率。现在执行频率计算，确认步骤 4 找到的几何结构是在能量曲面的最低点。若有需要，计算结果也可被用来进行 Franck-Condon 计算（见后面的讨论）。这是一个数值频率计算。
%chk=05-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) TD=(Read,NStates=6,Root=1) Freq
  SCRF=(Solvent=Ethanol) Geom=Check Guess=Read

Acetaldehyde excited state freq

0 1

步骤 6: 溶液中特定状态的电子放射(部分 1)。这步骤进行分子激发态在其平衡几何结构上的特定状态平衡溶解计算，用 PCM NonEq=write 将溶解数据写道检查文件，给下一步计算工作使用。
%chk=06-ac
# B3LYP/6-31+G(d,p) TD=(Read,NStates=6,Root=1)
  SCRF=(Solvent=Ethanol,StateSpecific,Read)
  Geom=Check Guess=Read

Acetaldehyde emission state-specific solvation
at first excited state optimized geometry

0 1

NonEq=write

步骤 7: 电子放射到分子基态（部分 2）。最后，用非平衡溶解模型计算基态能量，使用激发态的几何结构和激发态的静态溶解模型。
%chk=07-ac
B3LYP/6-31+G(d,p) SCRF=(Solvent=Ethanol,Read) Geom=Check Guess=Read

Acetaldehyde: ground state non-equilibrium
at excited state geometry.

0 1

NonEq=read

步骤 1，2，和 4 足够用来计算气相分子的激发和放射能量（再用步骤 5 确认稳定点的特性）。当要考虑溶液效应时，这几步骤的计算就不够了，因为步骤 4 计算的能量相当于溶剂反应场的基态，而响应激发态电荷分布产生在反应场内发生的放射。步骤 6 和 7 对这溶剂效应做适当的处理。
若要计算谱带形状，在气相中应用 **Freq=(ReadFC,FC,Emission)** 执行一次计算，从步骤 1 取得的检查档作为这计算的主要检查档，然后用步骤 5 的检查档档名放到计算输入文件的数据内，设定其他状态。要计算溶液中的谱带形状，必须使用 **Freq=(ReadFC,FC,Emission,ReadFCHT)**，以及步骤 1 和 5 的检查档，在 Frank-Condon 计算中，还需要在计算输入段落中提供特定状态的放射能量。

PCM 计算额外的关键词

PCM SCRF 计算中可设定一些额外的关键词。这些关键词放在另一个输入段落，用一空行标示输入数据结束，例如：
B3LYP/6-31G(d) 5D SCRF(SMD,Solvent=Generic,PCM=Read)

Water, solvation by methanol, re-defined as generic solvent.

0 1
O
H,1,0.94
H,1,0.94,2,104.5

stoichiometry=C1H4O1 *PCM 关键词的输入段落*
solventname=methanol
eps=32.63
epsinf=1.758
…
空行结束 PCM 输入数据

PCM 输入段落以一空行结束。
有以下关键词可用来控制 PCM 的计算（相关的项目排在一起）。.

定义溶剂参数

PCM 计算的溶剂通常用 **SCRF** 关键词正常的 **Solvent** 选项设定溶剂的种类。可用以下关键词的设定取代已知溶剂预设的数值。
Eps=x 设定溶剂的静态（或零频率）介电常数。
EpsInf 设定溶剂的动态（或光学）介电常数。

=*x*

RSolv=*x* 设定溶剂分子的半径（单位是埃）。只有用到 AddSph 或 Surface=SAS 时才有用。

若未指定参数，程序会采用 **Solvent** 选项指定的溶剂的默认数值。若未指定溶剂，默认的溶剂选项是水。

计算方法变形

NonEq=*item*	在用关键词 **SCRF(Read)** 完成 HF，DFT，或 CASSCF 计算后，或任何 **SCRF(ExternalIteration,Read)** 计算后，计算并保存非平衡反应场。NonEq=Write 要求将反应场数据写荡检查文件内。在后续的计算工作中，用 NonEq=Read 将反应场数据从检查文件中读回。
Dis	使用 Floris 和 Tomasi [Floris89, Floris91] 的模型，在总能量计算中计算并包含溶质--溶剂散布相互作用（dispersion interaction）能量。默认的选项是 NoDis。这选项不能在 **SCRF=SMD** 计算中使用。
Rep	使用 Floris 和 Tomasi [Floris89, Floris91] 的模型，在总能量计算中计算并包含溶质--溶剂互斥相互作用（repulsive interaction）能量。默认的选项是 **NoRep**。这选项不能在 **SCRF=SMD** 计算中使用。
Cav	使用 Pierotti [Pierotti76]. 模型，将溶质空洞能量包含在总能量计算中。默认选项是 NoCav。这选项不能在 **SCRF=SMD** 计算中使用。
CavityFieldEffects	使用 Cammi 和同僚 [Cammi00a]模型，将溶质空洞--反应场相互作用能量包含在总能量计算中。默认选项是不包含这个效应。
CF=Eps=*x*	在分子空洞--反应场相互作用能量贡献计算中，设定使用不同的静态介电常数。可用来调整分子空洞--反应场相互作用的效应的大小。
CF=EpsInf=*x*	在分子空洞--反应场相互作用能量贡献计算中，设定使用不同的动态（光学）介电常数。可用来调整分子空洞--反应场相互作用的效应的大小。
FitPot	利用原子或原子团加成贡献，进行溶质 -- 溶剂相互作用能量分析。这分析涉及将原子电荷适配到溶液中的分子静电位场的程序。
Iterative	利用迭代方法解 PCM 静电问题，计算极化电荷。
MxIter=*N*	设定静电问题迭代解的容许最大迭代次数。 400 是默认值。
QConv=*type*|*N*	设定 PCM 极化电荷迭收敛条件代计算为 10^{-N} 或是以下几种预设收敛类型之一： VeryTight (10^{-12})， Tight (10^{-9}) 和 Sleazy (10^{-6})。默认选项是 QConv=Tight。
SC=QConv=*x*	设定外部迭代程序时 PCM 极化电荷收敛的条件。
MaxExtIt=*x*	设定外部迭代程序时容许的最大迭代次数。

非均向和离子溶剂

Anisotropic	根据 IEFPCM 模型公式，进行非均向溶剂的 PCM 计算。代表介电常数的三秩对称张量要当做量个额外关键词所设定的数值输入，这六个关键词是 EPSX，EPSY，EPSZ，EUPHI，EUTHE，和 EUPSI（格式为 EPSX=*数值*）。
Ionic	根据 IEFPCM 模型公式，进行离子溶剂的 PCM 计算。离子强度（单位是 mol/dm^3 ）必须当做关键词 DISM 所设定的数值输入。

设定分子空洞

默认的选项，程序利用 UFF 原子半径建立分子空洞，在溶质分子的每一个原子上放一个球，半径是原子半径乘上
1.1。另外还有三种联合原子(UA) 模型可用。
分子空洞可用 PCM 输入数据段落做广泛的修改：改变球参数和空洞的拓朴关系，在预设方法产生的空洞中加入更多的球，等等。在输入数据段落中也可以提供整个分子空洞的设定。

Radii=*model*

指明要使用的拓朴学模型和原子半径组。可用的模型有：

UFF: 使用 UFF 力场的原子半径数值，乘上 1.1。氢原子有自己的球（明显氢原子）。这是默认选项。

UA0: 重原子使用 UFF 力场的联合原子拓朴模型原子半径。氢原子被包裹在所键结的原子的球内。这是旧版 Gaussian 03 的默认选项。

UAHF: 使用联合原子拓朴模型原子半径，这原子半径来自 HF/6-31G(d)程度理论优化计算。

UAKS: 使用联合原子拓朴模型原子半径，这原子半径来自 PBE1PBE/6-31G(d)程度理论优化计算。

Pauling: 使用 Pauling (其实是 Merz-Kollman) 原子半径 (使用明确氢原子)。

Bondi: 使用 Bondi 原子半径 (使用明确氢原子).

PDens=*x*

设定空洞表面上积分格点的平均密度，单位是 埃$^{-2}$。5.0 是默认值。这数值越大，空洞表面的分割也越细。

Alpha=*scale*

设定静电调幅因子，球半径要用原子半径乘上这个因子。默认值是 1.1。

Surface=*type*

设定要代表溶质 -- 溶剂分子边界的分子表面类型。可用的选项有：

VDW: 凡得瓦表面。使用原子半径（已乘上调幅因子），跳过外加球产生平滑表面的步骤。这是默认选项。

SES: 溶剂互斥表面（Solvent Excluding Surface）。用原子或原子团的球连结产生一个连续的表面，加上自动产生的球使这表面更平滑(“added spheres”)。这是旧版 Gaussian 03 的默认选项。

SAS: 溶剂分子可接触表面。溶剂分子半径加上原始（未乘上调幅因子）原子和原子团半径。

ModifySph

改变一个或多个求得参数，在 PCM 输入数据段落中以下列格式提供求得修改数据：

ModifySph

atom 半径 [*alpha*]

这里 *atom* 是原子序或元素名称。半径字段上若是一斜线符号，表示采用程序内建的原子半径预设数值。当只要提供调幅因子（*alpha* ）数值，但不想修改预设的原子半径数值的时候可用这种格式。

ExtraSph=*N*

加入 *N* 个使用这定义的球到分子空洞。所需数据用以下格式提供：

ExtraSph=*N*

XYZ 半径 [*alpha*]

这里 *X*，*Y*，*Z* 是直角坐标，标准取向。

NSph=*N*

从用户提供的数据，从 *N* 个球建立分子空洞，数据用以下格式提供：

原子序半径 [*alpha*]

X Y Z 半径 [*alpha*]

	用原子序做求得设定模仿标准分子空洞的行为，用直角坐标设定求得位置产生的分子空洞是固定的，不会随着分子移动。 这里 *X*，*Y*，*Z* 是直角坐标，标准取向。
SphereOnH=*N*	使用联合原子拓朴模型的时候，在原子列表第 *N* 行位置的氢原子上复制自己的球。
SphereOnAcidicHydrogens	使用联合原子拓朴模型的时候，酸性氢原子（和 N，O，S，P，Cl 和 F 原子键结的氢原子）上放置自己的球。
OFac=*x*	指定 SES 外加球两个有部分重迭的球 [Pascual-Ahuir94]的重迭指数。降低这个指数或减少舀家求得数目。预设的数值是 0.89。
RMin=*x*	设定 SES 外加球的最小半径（单位是埃）。增加这个数值会减少外加球的数目。默认值是 0.2。

输出数据选项

GeomView	产生描述溶质分子空洞的档案 points.off 。这档案包含 *GeomView* 程序所需的输入数据（见 www.geomview.org)，这程序可用来显示分子空洞的图形。

可用溶剂清单

以下溶剂关键词可用 **SCRF=Solvent**& nbsp;选项做设定。为方便参考，个溶剂后列出介电常数的数值，但要注意，介电常数只是许多用来定义溶剂的内参数之一，所以只改变介电常数的数值，无法适当定义一个新的溶剂。

- **Water**: ε=78.3553
- **Acetonitrile**: ε=35.688
- **Methanol**: ε=32.613
- **Ethanol**: ε=24.852
- **IsoQuinoline**: ε=11.00
- **Quinoline**: ε=9.16
- **Chloroform**: ε=4.7113
- **DiethylEther**: ε=4.2400
- **Dichloromethane**: ε=8.93
- **DiChloroEthane**: ε=10.125
- **CarbonTetraChloride**: ε=2.2280
- **Benzene**: ε=2.2706
- **Toluene**: ε=2.3741
- **ChloroBenzene**: ε=5.6968
- **NitroMethane**: ε=36.562
- **Heptane**: ε=1.9113
- **CycloHexane**: ε=2.0165
- **Aniline**: ε=6.8882
- **Acetone**: ε=20.493
- **TetraHydroFuran**: ε=7.4257
- **DiMethylSulfoxide**: ε=46.826
- **Argon**: ε=1.430
- **Krypton**: ε=1.519
- **Xenon**: ε=1.706

- **n-Octanol**: ε=9.8629
- **1,1,1-TriChloroEthane**: ε=7.0826
- **1,1,2-TriChloroEthane**: ε=7.1937
- **1,2,4-TriMethylBenzene**: ε=2.3653
- **1,2-DiBromoEthane**: ε=4.9313
- **1,2-EthaneDiol**: ε=40.245
- **1,4-Dioxane**: ε=2.2099
- **1-Bromo-2-MethylPropane**: ε=7.7792
- **1-BromoOctane**: ε=5.0244
- **1-BromoPentane**: ε=6.269
- **1-BromoPropane**: ε=8.0496
- **1-Butanol**: ε=17.332
- **1-ChloroHexane**: ε=5.9491
- **1-ChloroPentane**: ε=6.5022
- **1-ChloroPropane**: ε=8.3548
- **1-Decanol**: ε=7.5305
- **1-FluoroOctane**: ε=3.89
- **1-Heptanol**: ε=11.321
- **1-Hexanol**: ε=12.51
- **1-Hexene**: ε=2.0717
- **1-Hexyne**: ε=2.615
- **1-IodoButane**: ε=6.173
- **1-IodoHexaDecane**: ε=3.5338
- **1-IodoPentane**: ε=5.6973
- **1-IodoPropane**: ε=6.9626
- **1-NitroPropane**: ε=23.73
- **1-Nonanol**: ε=8.5991
- **1-Pentanol**: ε=15.13
- **1-Pentene**: ε=1.9905
- **1-Propanol**: ε=20.524
- **2,2,2-TriFluoroEthanol**: ε=26.726
- **2,2,4-TriMethylPentane**: ε=1.9358
- **2,4-DiMethylPentane**: ε=1.8939
- **2,4-DiMethylPyridine**: ε=9.4176
- **2,6-DiMethylPyridine**: ε=7.1735
- **2-BromoPropane**: ε=9.3610
- **2-Butanol**: ε=15.944
- **2-ChloroButane**: ε=8.3930
- **2-Heptanone**: ε=11.658
- **2-Hexanone**: ε=14.136
- **2-MethoxyEthanol**: ε=17.2
- **2-Methyl-1-Propanol**: ε=16.777
- **2-Methyl-2-Propanol**: ε=12.47
- **2-MethylPentane**: ε=1.89

- **2-MethylPyridine**: ε=9.9533
- **2-NitroPropane**: ε=25.654
- **2-Octanone**: ε=9.4678
- **2-Pentanone**: ε=15.200
- **2-Propanol**: ε=19.264
- **2-Propen-1-ol**: ε=19.011
- **3-MethylPyridine**: ε=11.645
- **3-Pentanone**: ε=16.78
- **4-Heptanone**: ε=12.257
- **4-Methyl-2-Pentanone**: ε=12.887
- **4-MethylPyridine**: ε=11.957
- **5-Nonanone**: ε=10.6
- **AceticAcid**: ε=6.2528
- **AcetoPhenone**: ε=17.44
- **a-ChloroToluene**: ε=6.7175
- **Anisole**: ε=4.2247
- **Benzaldehyde**: ε=18.220
- **BenzoNitrile**: ε=25.592
- **BenzylAlcohol**: ε=12.457
- **BromoBenzene**: ε=5.3954
- **BromoEthane**: ε=9.01
- **Bromoform**: ε=4.2488
- **Butanal**: ε=13.45
- **ButanoicAcid**: ε=2.9931
- **Butanone**: ε=18.246
- **ButanoNitrile**: ε=24.291
- **ButylAmine**: ε=4.6178
- **ButylEthanoate**: ε=4.9941
- **CarbonDiSulfide**: ε=2.6105
- **Cis-1,2-DiMethylCycloHexane**: ε=2.06
- **Cis-Decalin**: ε=2.2139
- **CycloHexanone**: ε=15.619
- **CycloPentane**: ε=1.9608
- **CycloPentanol**: ε=16.989
- **CycloPentanone**: ε=13.58
- **Decalin-mixture**: ε=2.196
- **DiBromomEthane**: ε=7.2273
- **DiButylEther**: ε=3.0473
- **DiEthylAmine**: ε=3.5766
- **DiEthylSulfide**: ε=5.723
- **DiIodoMethane**: ε=5.32
- **DiIsoPropylEther**: ε=3.38
- **DiMethylDiSulfide**: ε=9.6
- **DiPhenylEther**: ε=3.73

- **DiPropylAmine**: ε=2.9112
- **e-1,2-DiChloroEthene**: ε=2.14
- **e-2-Pentene**: ε=2.051
- **EthaneThiol**: ε=6.667
- **EthylBenzene**: ε=2.4339
- **EthylEthanoate**: ε=5.9867
- **EthylMethanoate**: ε=8.3310
- **EthylPhenylEther**: ε=4.1797
- **FluoroBenzene**: ε=5.42
- **Formamide**: ε=108.94
- **FormicAcid**: ε=51.1
- **HexanoicAcid**: ε=2.6
- **IodoBenzene**: ε=4.5470
- **IodoEthane**: ε=7.6177
- **IodoMethane**: ε=6.8650
- **IsoPropylBenzene**: ε=2.3712
- **m-Cresol**: ε=12.44
- **Mesitylene**: ε=2.2650
- **MethylBenzoate**: ε=6.7367
- **MethylButanoate**: ε=5.5607
- **MethylCycloHexane**: ε=2.024
- **MethylEthanoate**: ε=6.8615
- **MethylMethanoate**: ε=8.8377
- **MethylPropanoate**: ε=6.0777
- **m-Xylene**: ε=2.3478
- **n-ButylBenzene**: ε=2.36
- **n-Decane**: ε=1.9846
- **n-Dodecane**: ε=2.0060
- **n-Hexadecane**: ε=2.0402
- **n-Hexane**: ε=1.8819
- **NitroBenzene**: ε=34.809
- **NitroEthane**: ε=28.29
- **n-MethylAniline**: ε=5.9600
- **n-MethylFormamide-mixture**: ε=181.56
- **n,n-DiMethylAcetamide**: ε=37.781
- **n,n-DiMethylFormamide**: ε=37.219
- **n-Nonane**: ε=1.9605
- **n-Octane**: ε=1.9406
- **n-Pentadecane**: ε=2.0333
- **n-Pentane**: ε=1.8371
- **n-Undecane**: ε=1.9910
- **o-ChloroToluene**: ε=4.6331
- **o-Cresol**: ε=6.76
- **o-DiChloroBenzene**: ε=9.9949

- **o-NitroToluene**: ε=25.669
- **o-Xylene**: ε=2.5454
- **Pentanal**: ε=10.0
- **PentanoicAcid**: ε=2.6924
- **PentylAmine**: ε=4.2010
- **PentylEthanoate**: ε=4.7297
- **PerFluoroBenzene**: ε=2.029
- **p-IsoPropylToluene**: ε=2.2322
- **Propanal**: ε=18.5
- **PropanoicAcid**: ε=3.44
- **PropanoNitrile**: ε=29.324
- **PropylAmine**: ε=4.9912
- **PropylEthanoate**: ε=5.5205
- **p-Xylene**: ε=2.2705
- **Pyridine**: ε=12.978
- **sec-ButylBenzene**: ε=2.3446
- **tert-ButylBenzene**: ε=2.3447
- **TetraChloroEthene**: ε=2.268
- **TetraHydroThiophene-s,s-dioxide**: ε=43.962
- **Tetralin**: ε=2.771
- **Thiophene**: ε=2.7270
- **Thiophenol**: ε=4.2728
- **trans-Decalin**: ε=2.1781
- **TriButylPhosphate**: ε=8.1781
- **TriChloroEthene**: ε=3.422
- **TriEthylAmine**: ε=2.3832
- **Xylene-mixture**: ε=2.3879
- **z-1,2-DiChloroEthene**: ε=9.2

SP

描述

这计算类型关键词要求进行单一结构能量计算。当没有计算类型关键词设定的时候，这是默认的选项。

可用方法

所有计算发法都可用来计算单一结构能量。

使用范例

见计算方法关键词章节，内有使用范例和能量输出数据的格式。

Sparse

描述

指定使用稀疏矩阵储存方式，加强大型计算（大于 400 个原子）的计算效能 [Daniels97]。这关键词的选项可用来设定判断矩阵元素为零的门坎值。
见 程序开发关键词 这一章的说明。

Stable

描述

这计算类型方法关键词指示进行 Hartree-Fock 或 DFT 波函数的稳定性测试计算。*Gaussian* 可以测试单一行列式波函数对于各种限制松弛下的稳定程度 [Seeger77, Bauernschmitt96]（另外可参考[Schlegel91a]）。这其中包括：
容许一 RHF 行列式变成 UHF 行列式。
容许分子轨域变成复数函数。
降低分子轨域对称性。
Stable 关键词让程序正常的计算波函数，然后判断计算所得的行列式在所指定的自由度内是否是局部最小值。预设的做法是检查所有的不稳定性，但不再对波函数做优选计算。若使用 **Stable=Opt**，则若有需要会对波函数再做优选计算。

注意，波函数没有内在的不稳定性时，解析频率的计算才有意义。因此做频率计算之前先检查稍早计算的结果，对自旋限定的波函数，检查自旋单一态波函数的稳定性就足够，对自旋不限定的波函数，则需检查自旋单一态和自旋三重态波函数的稳定性。在对称性限制下，波函数必须没有内在的不稳定性，Møller-Plesset 计算才有意义。因此进行 Møller-Plesset 计算之前先检查稍早的计算结果，若有混合的一对分子轨域具有相同的空间对称性时，内在的不稳定性才会影响到计算结果的正确性。若波函数在系统变成 UHF 时会造成不稳定现象，根据这波函数进行的固定自旋状态(spin-restricted) Moller-Plesset 能量的正确程度是值得怀疑的[Carsky91]。

预设的作法是只会找出实数波函数的不稳定性（亦即，复数波函数不计）。 检查复数波函数稳定性的程序代码（模块 902）比较旧也不可靠，不建议使用，除非对复数波函数有兴趣。

一般选项

RExt
指示检查实数波函数外在和内在稳定性（这是默认的选项）。
Int
指示只检查实数波函数内在稳定性（具有相同限制的较小行列式）。
RRHF
限制波函数的测试或重新做优选计算为实数函数，使用限自旋组态。同义字 **Singlet**。

RUHF
限制波函数的测试或重新做优选计算为实数函数，使用不限自旋组态。同义字 **Triplet**。
CRHF
容许使用限制自旋波函数测试实数函数变成复数函数的稳定性。

CUHF
容许使用无限制自旋波函数测试实数函数变成复数函数的稳定性。

波函数再优选计算的选项

Opt
若发现波函数不稳定，减低外加的限制后对波函数再做优选计算，反复稳定性检查和波函数优选计算直到找到稳定的波函数为止。同义字是 **RepOpt**，反义字是 **NoOpt**，这是默认的选项。 见以下 **QCOnly** 选项。
1Opt
若发现波函数不稳定，重做一次 SCF 计算。

和计算方法有关的选项

Direct
指式使用直接计算方法（默认选项）。
MO
指示使用转换过的（即分子轨域基底函数）双电子积分进行稳定性计算。

AO
指示使用原子轨域的双电子积分（写到磁盘上）进行稳定性计算，避免积分转换。AO 基底很少会是最好的选择，除了在分子系统很小或是磁盘空间很有限的情形。指定 **SCF=Conven** 时这是默认的选项。
InCore
指示采用 in-core 计算方法。
ICDiag
指示在主存储器内对由转换过的积分构成的矩阵进行 in-core 完全对角化计算。使用分子轨域积分。
QCOnly
Stable=Opt 迭代的后期 SCF 计算中，不做正常的 SCF 程序（即，非二阶收敛计算，模块 L502），这是默认的选项。
XQC
Stable=Opt 迭代的后期 SCF 计算中，在做二阶收敛 SCF （模块 508）之前，尝试使用正常的 SCF 程序（模块 502）。
Restart
从检查档重新启动计算，意含 **SCF=Restart**。

可用方法

HF 和 DFT 方法。

相关的关键词

Symmetry

描述

这关键词指定在计算中使用分子对称性。若使用对称性，分子可能先被旋转到不同的坐标系统。称为标准取向，然后才进行计算。微分值再旋转回原先的取向。分子轨域以标准取向印出，分子性质和背景电荷分布计算的输入数据必需使用标准取向。
NoSymmetry 关键词避免旋转的运算，所有计算以输入的分子结构取向进行。预设的选择是只要有可能尽量使用分子对称性，以减低 CPU，磁盘储存空间和输入／输出的需求。对称性的使用可被关键词 NoSymm 完全抑制，也可使用下列选项调整 Symm 关键词的作用。

选项

Int
指示使用积分对称性（使用 petite list），反义字是 **NoInt** 。也可写成 **Int=[No]Symm**。

Grad
Grad 指示在积分值微分计算中使用对称性，反义字是 **NoGrad**。
SCF
SCF 指示在 SCF 计算中使用 N^3对称性，只有在 GVB 计算中这是默认的选项，反义字是 **NoSCF**。**Symm=NoSCF** 相当于 **Guess=LowSym** 和结合所有的最简表像。
Loose
指示在分子结构进行第一步优选计算时，在决定分子对称性时使用较宽松的门坎值。当输入的分子结构并不完全满足对称关系时可用这选项处理。 可用选项 **Tight** 指定在第一步就使用正常的条件，这是默认的选项。
Follow
几何优选过程中，尝试维持分子的点群对称性和取向。
PG=*group*
指定使用不超过所指定点群的对称性。

Axis=[X|Y|Z]
指定坐标轴以协助所指定的子群。
On
在某些原本会抑制对称性限制的情况中启动对称性的限制，例如 massage 关键词。这可能会造成错误的结果，只有你知道所为何事的时候才能使用!
CenterOfCharge
使用原子电荷中心决定标准取向。这是默认选项。 **COC** 是同义字。
CenterOfMass
用原子质量中心决定标准取向。**COM** 是这选项的同义字。

相关的关键词

Int， SCF， Symmetry

TD

描述

这方法关键词要求使用时间相依 Hartree-Fock 或 DFT 法计算分子激发态[Bauernschmitt96a, Casida98, Stratmann98, VanCaillie99, VanCaillie00, Furche02, Scalmani06]；Gaussian 09 有解析梯度方法可用[Furche02, Scalmani06]。
注意，采用的归一化条件是 <X+Y|X-Y>=1。
电子圆二色光谱（Electronic circular dichroism ECD）分析也包含在这些计算中 [Helgaker91, Bak93, Bak95, Olsen95, Hansen99, Autschbach02]。

选项

Singlets
只解自旋单一态激发态。只适用于壳层填满分子系统，对这种系统这是默认选项。
Triplets
只解自旋三重态激发态。只适用于壳层填满分子系统。
50-50
解一半自旋三重态激发态，一半自旋单一态激发态。只适用于壳层填满分子系统。
Root=*N*
指定要解的激发态数目。默认的选项世弟一个激发态（*N*=1）。
NStates=*M*
指定要解 *M* 个机发态（默认值是 3）。已指定 **50-50**，**NStates** 设定每一种激发态（三重态和单一态）的状态数（亦即，预设是 3 个单一态，和 3 个三重态）。
Add=*N*
从检查档中读取收敛的状态，然后再解出额外的 *N* 个激发态。 这选项意含 **Read** 选项。
Read
从检查档中读取激发态的最初猜测。注意，和 SCF 不同，一组基底函数的最初猜测不能在使用另一组基底函数的计算中。
EqSolv
指定进行平衡 PCM 溶解计算。**NonEqSolv** 是默认选项。进行非平衡 PCM 溶解计算，除非是激发态几何优选计算，和激发态电子密度计算（例如，使用 **Density=Current** 或 **All**）。
IVOGuess
指定使用 IVO 猜测。这是 TD-Hsrtree-Fock 的默认选项。**NoIVOGuess** 要求使用正则单一激发（canonical single excitation）当作猜测，这是 TD-DFT 的默认选项。**HFIVOGuess** 选项要求使用 Hartree-Fock 的 IVOs 作为猜测，即使是 TD-DFT 计算。
SOS
计算对各激发态加总的极化张量，等等性质。默认的选项是所有解出的激发态。计算时要读进这些状态的频率列表。零频率一定会纳入计算，因此不必放在清单中。
Conver=*N*
设定计算收敛条件，能量收敛到 10^{-N} ，波函数收敛到 $10^{-(N-2)}$ 。单结构计算的默认值 *N*=4，梯度计算的默认值 *N*=6。

可用方法

能量和能量梯度，使用 Hartree-Fock 或 DFT 方法。

相关关键词

CIS， **ZIndo** ，**Output**

使用范例

这是一个 **TD** 激发态计算输出的关键部份：

```
Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A2 4.0147 eV 308.83 nm f=0.0000 <S**2>=0.000
8 -> 9 0.70701
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-B1 9.1612 eV 135.34 nm f=0.0017 <S**2>=0.000
6 -> 9 0.70617

Excited State 3: Singlet-B2 9.5662 eV 129.61 nm f=0.1563 <S**2>=0.000
8 -> 10 0.70616
```

总结每一个机发态的计算结果，包括自旋和空间对称，激发能量，和震荡强度，S^2，和（每一激发态的第二行）CI 展开适中最大的系数。

电子圆二色光谱 ECD 计算结果在稍前的位置出现：

```
1/2[<0|r|b>*<b|rxdel|0> + (<0|rxdel|b>*<b|r|0>)*]
Rotatory Strengths (R) in cgs (10**-40 erg-esu-cm/Gauss)
state XX YY ZZ R(length) R(au)
1 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
2 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
3 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
1/2[<0|del|b>*<b|r|0> + (<0|r|b>*<b|del|0>)*] (Au)
state X Y Z Dip. S. Osc.(frdel)
1 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
2 -0.0050 0.0000 0.0000 0.0050 0.0033
3 0.0000 -0.2099 0.0000 0.2099 0.1399
```

Temperature

描述

指定热化学分析计算要用的温度（单位是 Kelvin）。这数值应该已选项指定：

... Temperature=300

默认值是 298.15 K.

Test

描述

这关键词要求不要自动产生归档项目（以前是为了提供给 Browse Quantum Chemistry 数据库系统做搜寻之用），反义字是 **Archive**， 这是默认选项。注意，归档项目可用工具程序 **pluck** 从 Gaussian 程序计算输出档案中撷取。

TestMO

描述

SCF 和 CPHF 计算中积分的计算和储存以及收敛条件的门坎值适用于大分的分子和基底函数组。但是若使用几乎是线性独立的基底函数组，可能会产生非常大的分子轨域系数，加上其他项有限的准确度，会导致相当程度的数值误差。预设的作法，若任何分子轨域系数大于 1000，CPHF 和后-SCF 计算就要被中止。注意，这相当于一个原子轨域积分对一个包含四个虚拟轨域的分子轨域积分的贡献达到 10^{12} 的系数。关键词 **NoTestMO** 要求不要做此检查，使用时要很谨慎。**TestMO** 是默认选项。

TrackIO

描述

这关键词要求打印每个子程序的 I/O 和 CPU 使用统计数据。

有关的关键词

#P

Transformation

描述

这关键词控制积分转换的计算方法，以及所产生转换过的积分的类型。

积分转换计算方法选项

预设的方法是采用最小积分组方法。

Direct

要求采用直接转换程序，相当于模块 **L804**。模块 804 将会在 in-core，完全直接，和半直接方法中自动选择一个方法。这是默认的选项。

InCore

指定使用模块 804 的 in-core 计算方法。

FullDirect

指定使用模块 804 的完全直接（分子轨域积分 in core） 计算方法。

SemiDirect

指定使用模块 804 的半直接计算方法。

积分选择选项

Full
指定对所有轨域做转换（亦即，包含涉及所有虚拟轨域的转换积分）。 **ABCD** 和 **Full** 是同义字。
IJAB
只产生 <IJ||AB> 积分。
IAJB
产生 <IJ||AB> 和 <IA||JB> 积分。
IJKL
产生 <IJ||AB>，<IA||JB>，和 <IJ||KL> 积分。
IJKA
产生 <IJ||AB>，<IA||JB>，<IJ||KL>，和 <IJ||KA> 积分。
IABC
产生 <IJ||AB>，<IA||JB>，<IJ||KL>，<IJ||KA>，和 <IA||BC> 积分。

UFF

见 分子力学方法这章节的讨论。

Units

描述

关键词 **Units** 控制 Z-矩阵内的长度，角度和相关数值（像是数值差分计算所用的步幅大小）所用的单位，。 默认的选项是埃和度。

选项

Ang
距离的单位是埃（这是默认选项）。
AU
距离的单位是原子单位（Bohrs）。
Deg
角度的单位是度（默认选项）。
Rad
角度的单位是 radians。

限制

关键词 **Charge，Cube** 和 **Massage** 不受关键词 **Units** 设定的影响，这些关键词的输入数据总是采用埃和度为单位。

Volume

描述

这关键词要求计算分子体积，定义为在 0.001 electrons/Bohr^3 电子密度轮廓内的体积。采用的电子密度是关键词 **Density** 所指定的那一种。因为是使用蒙地卡罗积分方法做体积计算，计算的体积只准确到小数点下两位，这准确度足够作为估计 Onsager 溶剂反应场模型所需的半径数值。输出数据中会印出建议的半径数值（比对应计算的体积的半径大 0.5埃）。
因为 Gaussian 09 还有其它更准确的溶剂模型，这关键词只用来准备使用关键词 **SCRF=Dipole** 的频率计算工作。

选项

Tight
要求增加积分格点密度，产生更准确的积分。默认的选项，体积计算的准确度到达 10%。若计算的分子体积要做定量使用，建议采用这个选项。

适用方法

Hartree-Fock，所有 DFT 方法，CIS，MP2，MP3，MP4(SDQ)，CID，CISD，CCD，CCSD 和 QCISD。

相关的关键词

SCRF=Dipole

ZIndo

描述

这方法关键词指定使用 ZIndo/S 方法进行激发态量计算 [Ridley73, Ridley76, Bacon79, Zerner80, Zerner82, Anderson86, Hanson87, Thompson91, Zerner91].。注意 ZIndo 计算不能指定基底函数组关键词。

选项

Singlets
只解自旋单一态激发态。只适用于壳层填满分子系统，这是壳层填满分子系统的默认选项。
Triplets
只解自旋三重态激发态。只适用于壳层填满分子系统。
50-50
解一半自旋三重态和一半自旋单一态激发态，只适用于壳层填满分子系统。
Root=*N*
设定要解激发态数目。默认选项世弟一个激发态（*N*=1）。
NStates=*M*
解 *M* 个激发态（默认值是 3）。若要求 **50-50**，**NStates** 是要解出每种状态的数目（即，默认的选项是自旋单一态三个，自旋三重态三个）。
Add=*N*
从检查档中读取收敛的奘态然后解额外的 *N* 个状态。
Window=(*m*[,*n*])
两个整数指定要用来做计算开始和结束的轨域。默认的选项是使用所有轨域。数值零表示第一或最后的轨域，和使用的地方有关。若第一个轨域的数值是负数（-*m*），则保留最高的 *m*

个轨域；若最后轨域的数值是负数（-*n*），则最高的 *n* 个鬼预备冻结。若 *m* 是正数且 *n* 被省略，*n* 的默认值是 0。若 *m* 是负数且 *n* 被省略，则保留最高的 |*m*| 个填满轨域和最低的 |*m*| 个虚拟轨域。

适用计算

只能计算能量。. ZIndo 计算中 Density 关键自是被忽略的。

有关的关键词

CIS, **TD**

关键词主题和分类

CBS 方法
密度泛函数方 (DFT)
G1-G4 方法
内层冻结选项
分子力学方法
MP 和双重混合 DFT 方法
半经验方法
W1 方法

Link 0 指令总结
Gaussian 09 工具程序
FormChk 工具程序
程序发展关键词
废弃的关键词和不建议使用的功能

CBS-4M

CBS-QB3

CBS-APNO

描述

这方法关键词指示使用由 Petersson 和同僚的各种完全基底函数组（CBS）进行非常准确的能量计算 [Nyden81, Petersson88, Petersson91, Petersson91a, Montgomery94, Ochterski96, Montgomery99, Montgomery00] 。这些关键词分别指定进行改进的版本 CBS-4 [Ochterski96, Montgomery00]，CBS-Q//B3 [Montgomery99, Montgomery00]和 CBS-APNO[Ochterski96] 方法。使用这些关键词时不需再指定基底函数。**RO** 可当作前缀，放在 **CBS-QB3**之前，成为 ROCBS-QB3方法 [Wood06]。

些方法是复杂的能量计算，涉及对指定的分子系统进行多次预先定义的计算。只需指定这些关键词中的一个，程序即自动进行这多步骤的计算工作，并将最后计算的能量印在输出档案中。

关键词 **Opt=Maxcyc=*n*** 或 **QCISD=Maxcyc=*n*** 或 **CCSD=Maxcyc=*n*** 可和这些关键词合用，以分别指定优选计算或 QCISD 或 CCSD 迭代的最大次数。

选项

ReadIsotopes

这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：

#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1

C(**Iso=13**)

…

ReadIsotopes input has the following format:

temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*

原子 1 的同位素质量

原子 2 的同位素质量

…

原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

Restart

从稍早的 CBS 计算的检查档重新启动一个计算工作。新计算工作将从前次（还未结束）最后一次成功的计算周期之后开始。

可用方法

只能计算能量。 **CBS-4M** and **CBS-QB3** 可用在第一列和第二列周期表的原子；**CBS-APNO** 只能用在第一列原子。**ROCBS-QB3** [Wood06] 用在限定自旋状态未填满壳层系统。

CBS-4 模型化学已做更新，采用新的局部化程序和改善的经验参数[Montgomery00]。建议新的研究采用新版本 **CBS-4M**,（**M** 标示使用最小分布局部化 Minimal Population localization）；**RO** 可和 **CBS-4M** 及 **CBS-QB3**共享。

使用范例

CBS 方法中每一步骤的计算结果都会印在输出档案中。档案的最后段落包括整个计算的总结。

CBS 计算的总结部份。这是 CH_2（自旋三重态）的 CBS-QB3 计算的结果：

```
Complete Basis Set (CBS) Extrapolation:
M. R. Nyden and G. A. Petersson, JCP 75, 1843 (1981)
G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, JCP 94, 6081 (1991)
G. A. Petersson, T. Tensfeldt, and J. A. Montgomery, JCP 94, 6091 (1991)
J. A. Montgomery, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, JCP 101, 5900 (1994)

Temperature= 298.150000 Pressure= 1.000000
E(ZPE)= 0.016991 E(Thermal)= 0.019855
E(SCF)= -38.936447 DE(MP2)= -0.114761
DE(CBS)= -0.011936 DE(MP34)= -0.018720
DE(CCSD)= -0.002759 DE(Int)= 0.004204
DE(Empirical)= -0.006404
CBS-QB3 (0 K)= -39.069832 CBS-QB3 Energy= -39.066969
CBS-QB3 Enthalpy= -39.066025 CBS-QB3 Free Energy= -39.088192
```

先是温度和压力，然后是 CBS-QB3 能量的各个部份。倒数第二行为 CBS-QB3 能量值：在 0 K 和指定的温度值（298.15K，这是默认温度值）。最后一行是 CBS-QB3 的焓值（包括在指定温度的校正）和由 CBS-QB3 方法计算的 Gibbs 自由能（即 CBS-QB3 能量包括频率计算的自由能校正）。所有能量的单位都是 Hartree。

在另一温度重新进行计算：这是一个两阶段计算工作，说明在另一个温度执行第二个（很快的） CBS 计算。这工作计算在温度为 298.15 K 和 300K 的 CBS-QB3 能量。

各能量标签有以下含意（CBS-QB3 用来当作范例）：

CBS-QB3 (0 K)	零点校正的电子能量: $E_0 = E_{elec} + ZPE$
CBS-QB3 Energy	热校正能量：$E = E_0 + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$
CBS-QB3 Enthalpy	用 CBS-QB3 预测的能量所计算得焓： $H = E + RT$
CBS-QB3 Free Energy	利用 CBS-QB3 预测的能量计算 Gibbs 自由能：$G = H - TS$

```
%Chk=cbs
# CBS-QB3 Test

CBS-QB3 on formaldehyde

0 1
分子系统设定段落

--Link1--
%Chk=cbs
%NoSave
# CBS-QB3(Restart,ReadIso) Geom=AllCheck Test
300.0 1.0
```

同位素设定区

电子密度泛函数 (DFT) 方法

描述

Gaussian 09 提供多种电子密度泛函数理论 (DFT) [Hohenberg64, Kohn65, Parr89, Salahub89] 模型 (DFT 方法的讨论和应用请参考 [Salahub89, Labanowski91, Andzelm92, Becke92, Gill92, Perdew92, Scuseria92, Becke92a, Perdew92a, Perdew93a, Sosa93a, Stephens94, Stephens94a, Ricca95])。所有 DFT 模型都可计算能量 [Pople92]，解析梯度，和真实解析频率[Johnson93a, Johnson94, Stratmann97]。

自洽反应场方法 (**SCRF**) 可和 DFT 方法合用，计算溶液模型系统的能量，几何优选和频率。
纯粹 DFT 计算将时常要利用电子密度适配的优点。参考基底函数 的说明。
以下章节概略说明 DFT 方法。接着是 *Gaussian 09* 程序内可用的泛函数种类。最后讨论 DFT 计算准确度有关的话题。
由 **freqmem** 工具程序估算的最佳内存容量数值也适用于 DFT 频率计算。

极化张量微分 (拉曼光谱强度) 和超极化张量在 DFT 频率计算工作中不是默认的选项。要做这些计算需用选项 **Freq=Raman** 明确指定做此计算，而关键词 **Polar** 指定的计算自动包含极化张量微分和超级化张量的计算。

注意: 双重混合泛函数的讨论并入关键词 **MP2** 的章节中，因为两者的计算成本相似。

背景说明

依据 Hartree-Fock 理论，分子系统具有以下能量形式：

$$E_{HF} = V + \langle hP\rangle + 1/2\langle PJ(P)\rangle - 1/2\langle PK(P)\rangle$$

各项的意义如下

V	原子核互斥能量
P	电子密度矩阵
<hP>	单电子能量（动能加位能）
1/2<PJ(P)>	电子的古典库仑互斥能量
-1/2<PK(P)>	源自电子量子本性(fermion)的交换能量

在 Kohn-Sham 电子密度函数理论 的公式中[Kohn65]，单一行列式的正确交换能量 (HF) 以一较广义的公式代替，即交换 - 相干泛函数，这泛函数可包含在 Hartree-Fock 理论中被省略的电子交换和电子相干能量，电子相干作用能量在 Hartree-Fock 理论中并未考虑：

$$E_{KS} = V + \langle hP\rangle + 1/2\langle PJ(P)\rangle + E_X[P] + E_C[P]$$

这里 $E_X[P]$ 是交换能量泛函数， $E_C[P]$ 是相干作用能量泛函数。
在 Kohn-Sham 公式架构内，Hartree-Fock 理论可被视为密度泛含里的一个特例，$E_X[P]$ 是交换作用积分 -1/2<PK(P)> 且 E_C=0。密度泛函理论中使用的泛函数，通常是某些密度的函数，也有可能是密度梯度的函数：

$$E_X[P] = \int f(\rho_\alpha(r),\rho_\beta(r),\nabla\rho_\alpha(r),\nabla\rho_\beta(r))dr$$

不同的电子密度理论模型对于 E_X 和 E_C 使用不同的函数 f。除了纯粹的 DFT 方法之外，

Gaussian 程序支持多种混合模型，其中的交换作用泛函数是 Hartree-Fock 交换作用项和一个上述形式的泛函数的线性组合。若提出的泛函数导致的积分没有解析方法可做计算，会用数值积分方法进行。

DFT 方法的关键词

各种纯粹 DFT 模型的名称由交换作用和相干作用泛函数的名称组合而成。在某些情况中，这领域使用的标准同义字也可用来作为关键词。

交换作用泛函数 *Gaussian 09* 程序可使用以下交换作用关键词。除非另外指明，这些交换作用泛函数必须和一个相干作用泛函数做组合，才能产生一个可用的方法。

S: Slater 交换作用，$\rho^{4/3}$ 理论系数 2/3，也称为局部自旋密度交换作用 [Hohenberg64, Kohn65, Slater74]。若单独使用，表示是 **HFS。**

XA: XAlpha 交换作用， $\rho^{4/3}$ 经验系数 0.7，通常当作单独使用的交换作用泛函数，没有搭配的相干作用泛函数 [Hohenberg64, Kohn65, Slater74]。单独使用的关键词：**XAlpha**。

B: Becke 的1988 泛函数，包含 Slater 交换作用泛函数，加上密度梯度的校正 [Becke88b]。若单独使用，表示是 **HFB。**

PW91: Perdew 和 Wang 1991 泛函数的交换作用项 [Perdew91, Perdew92, Perdew93a, Perdew96, Burke98]。

mPW: Perdew-Wang 1991交换作用泛函数的 Adamo 和 Barone 修正 [Adamo98]。

G96: Gill1996 交换作用泛函数 [Gill96, Adamo98a]。

PBE: Perdew, Burke 和 Ernzerhof 1996 提出的泛函数[Perdew96a, Perdew97]。

O: Becke 交换作用泛函数的 Handy 的 OPTX 修正 [Handy01, Hoe01]。

TPSS: Tao，Perdew，Staroverov，和 Scuseria 的交换作用泛函数[Tao03]。

BRx: Becke 1989 交换作用泛函数 [Becke89a]。

PKZB: Perdew，Kurth，Zupan 和 Blaha 泛函数的交换作用部份 [Perdew99]。

wPBEh: Heyd，Scuseria 和 Ernzerhof 的根据遮蔽库仑位能的泛函数的交换作用部份（也称为 **HSE**） [Heyd03, Izmaylov06, Henderson09]。

PBEh: 1998 修订版的 PBE [Ernzerhof98]。

相干作用泛函数。 以下是可用的相干作用泛函数，以对应的关键词部份表，这些关键词都可和所要的交换作用关键词做组合：

VWN: Vosko，Wilk，和 Nusair 1980 相干作用泛函数(III)，是配到均匀电子气体的 RPA 解，通常称为局部自旋密度（LSD）相干作用泛函数[Vosko80] (这篇论文中的泛函数 III)。

VWN5: Functional V from 参考文献 [Vosko80] 中的泛函数 V，适配到均匀电子气体的 Ceperly-Alder 解。（这是 [Vosko80]论文中推荐的泛函数）。

LYP: Lee，Yang，和 Parr 的相干作用泛函数，包含局部和非局部项 [Lee88, Miehlich89]。

PL (Perdew Local): Perdew 泛函数的局部作用（无梯度校正）项 (1981) [Perdew81]。

P86 (Perdew 86): Perdew 泛函数的梯度校正项，加上他的 1981 局部相干作用泛函数 [Perdew86]。

PW91 (Perdew/Wang 91): Perdew 和 Wang 1991 梯度校正相干作用泛函数 [Perdew91, Perdew92, Perdew93a, Perdew96, Burke98]。

B95 (Becke 95): Becke τ-相依梯度校正相干作用泛函数 (Becke 单参数混合泛函数中的一部分 [Becke96])。

PBE: Perdew，Burke 和 Ernzerhof 1996 梯度校正相干泛函数 [Perdew96a, Perdew97]。

TPSS: Tao，Perdew，Staroverov， 和 Scuseria 的 τ-相依梯度校正相干作用泛函数 [Tao03]。

KCIS: Krieger-Chen-Iafrate-Savin 相干作用泛函数 [Rey98, Krieger99, Krieger01, Toulouse02]。

BRC: Becke-Roussel 相干作用泛函数 [Becke89a]。
PKZB: Perdew，Kurth，Zupan 和 Blaha 泛函数的相干作用部份 [Perdew99]。
设定真实的泛函数。将一个交换作用泛函数部份关键词，和一个所要的相干作用泛函数组合起来，设定一个真实的泛函数。例如， Becke 交换作用泛函数 (**B**) 和 **LYP** 相干作用泛函数的组合，构成 **BLYP** 关键词。同样的，**SVWN** 指定一个 Slater 交换作用泛函数 (**S**) 和 **VWN** 相干作用泛函数的组合，在文献中视当作 LSDA (局部自旋密度近似 Local Spin Density Approximation)的同义字。. **LSDA** 是 **SVWN** 的同义字。某些其他有 DFT 计算功能了应用软件做 LSDA 计算时，所用的是相当于 **SVWN5** 的计算方法。在做比较时，要仔细检查所用软件的使用手册对所用泛函数名称的定义。
相干作用泛函数的变形。以下相干作用泛函数结合来自不同相干作用函数的局部和非局部项：
VP86: VWN5 局部和 P86 非局部相干作用泛函数。
V5LYP: VWN5 局部和 LYP 非局部相干作用泛函数。
独自使用的泛函数。 以下泛函数是完整的泛函数，不和其他任何泛函数关键词部份做组合：
VSXC: van Voorhis 和 Scuseria 的 τ-相依梯度校正相干泛函数 [VanVoorhis98]。
HCTH/*: Handy 的泛函数系列，包括梯度校正相干作用 [Hamprecht98, Boese00, Boese01]。 **HCTH** 代表 HCTH/407，**HCTH93** 代表 HCTH/93，**HCTH147** 代表 HCTH/147，且 **HCTH407** 代表 HCTH/407。注意相关的 HCTH/120 泛函数尚未实做到程序里。
tHCTH: τHCTH 系列泛函数的 τ-相依成员 [Boese02]。见以下的 **tHCTHhyb**。
M06L: Truhlar 和 Zhao 的纯粹泛函数[Zhao06a]。见以下的 **M06** 。
B97D: Grimme 的泛函数，包含色散项 （dispersion） [Grimme06]。
混合型泛函数。 有计种混合型范函数，其中包含一个 Hartree-Fock 交换项和 DFT 交换--相干作用项的混合，可用以下关键词做指定：
Becke 三参数混合泛函数，由 Becke 在 1993 年提出[Becke93a]：
$A*E_X^{Slater}+(1-A)*E_X^{HF}+B*\Delta E_X^{Becke}+E_C^{VWN}+C*\Delta E_C^{non\text{-}local}$
这里常数 *A*，*B*，和 *C* 是由 Becke 经做适配到 G1 测试分子组后决定的。

这混合泛函数有几种变形。**B3LYP** 采用 LYP 方程式的非局部相干作用泛函数，和 VWN 泛函数 III 做为局部相干泛函数（非泛函数 V）。注意因为 LYP 包含局部和非局部项，实际上采用的相干作用泛函数是：

$C*E_C^{LYP}+(1-C)*E_C^{VWN}$

换句话说，VWN 提供所需过量的局部相干作用，因为 LYP 包含的局部项基本上和 VWN 相同。
B3P86 指示采用 Perdew 86 提供的非局部相干作用相同的泛函数。**B3PW91** 指示采用 Perdew/Wang 91 非局部相干作用泛函数。
Becke 单参数泛函数。关键词 **B1B95**代表在原始论文中发表的 Becke 单参数泛函数 [Becke96]。 .
Adamo 和 Barone 实做过其它相似单参数混合泛函数 [Adamo97]。其中一种变形，B1LYP ，采用 LYP 相干泛函数 (前述的 B3LYP)。另一种版本， **mPW1PW91**， 采用 Adamo 和 Barone 修改过的 Perdew-Wang 交换泛函数和 Perdew-Wang 91 相干泛函数做组合 [Adamo98]。**mPW1LYP**，**mPW1PBE** 和 **mPW3PBE** 等变形组合也都可以使用。
Becke B97 泛函数的 1998 修订版 [Becke97, Schmider98]。关键词是 **B98**，是文献 [Schmider98] 方

程式 2c 的实做。

Handy，Tozer 和同僚 B97 泛函数的修改版本: **B971** [Hamprecht98]。

Wilson，Bradley 和 Tozer 的 B97 泛函数的修订版本: **B972** [Wilson01a]。

Perdew，Burke 和 Ernzerhof 1996 纯粹泛函数[Perdew96a, Perdew97]，由 Adamo 设计的份合泛函数 [Adamo99a]. 关键词是 **PBE1PBE**。这泛函数使用 25% 的交换作用项和 75% 的相干作用项权重，文献中称为 PBE0。

HSEh1PBE: 完整 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 泛函数的推荐版本，文献中称为 **HSE06** in the literature [Heyd04, Heyd04a, Heyd05, Heyd06, Izmaylov06, Krukau06, Henderson09]。也有两种较早得版本可用：

HSE2PBE: 这泛函数的第一型，文献中称为 **HSE03**。

HSE1PBE: 此用修改前的泛函数版本，以支持三阶微分计算。

PBEh1PBE: 使用 PBE 纯粹泛函数 1998 修订版的混合泛函数（交换作用和相干作用）[Ernzerhof98]。

O3LYP: 三参数泛函数，和 B3LYP 相似：

$A*E_X^{LSD}+(1-A)*E_X^{HF}+B*\Delta E_X^{OPTX}+C*\Delta E_C^{LYP}+(1-C)E_C^{VWN}$

这里 A，B 和 C 由 Cohen 和 Handy 在文献 [Cohen01]中定义。

TPSSh: 使用 TPSS 泛函数的混合泛函数 [Tao03]。

BMK: Boese 和 Martin 的 τ-相依混合泛函数 [Boese04]。

M06: Truhlar 和 Zhao 的混合泛函数 [Zhao08]。还有新关的变形 **M06HF** [Zhao06b, Zhao06c] 和 **M062X** [Zhao08] ，以及较早得版本 **M05** [Zhao05] 和 **M052X** [Zhao06]。

X3LYP: Xu 和 Goddard 的泛函数[Xu04]。

-

各占一半（Half-and-half）泛函数，实做以下的泛函数。注意，这和 Becke [Becke93] 提出的各占一半泛函数不相同。提供这泛函数是为了和旧版程序功能兼容。

BHandH: $0.5*E_X^{HF} + 0.5*E_X^{LSDA} + E_C^{LYP}$

BHandHLYP: $0.5*E_X^{HF} + 0.5*E_X^{LSDA} + 0.5*\Delta E_X^{Becke88} + E_C^{LYP}$

长距离校正泛函数。交换作用泛函数的非库仑项通成会递减的很快，在长距离处变的很不准确，因此不适用于仿真电子激发到高阶轨域这类型的过程。为了处理这类型的课题，发展了计种计算策略。Gaussian 09 程序提供以下包含长距离校正的泛函数：

LC-wPBE: wPBE 的长距离校正版本 [Tawada04, Vydrov06, Vydrov06a, Vydrov07]。

CAM-B3LYP: Handy 和同僚的 B3LYP 长距离校正版本，使用库仑衰减（ Coulomb-attenuating）方法 [Yanai04]。

wB97XD: Head-Gordon 和同僚最新的泛函数，包含经验散射（empirical dispersion） [Chai08a]。 也有 **wB97** 和 **wB97X** [Chai08] 变形。这些泛函数也包含长距离校正。

此外，前缀 **LC-** 可加到任一纯粹泛函数关计字之前，表示加上 Hirao 和同僚的长距离校正 [Iikura01]: 例如： **LC-BLYP**。

用户自定义模型。Gaussian 09 可使用具有以下一般形式的任何模型：

$$P_2E_X^{HF} + P_1(P_4E_X^{Slater} + P_3\Delta E_x^{non\text{-}local}) + P_6E_C^{local} + P_5\Delta E_C^{non\text{-}local}$$

局部交换作用泛函数只有 *Slater* 可用 (**S**)，只考虑局部交换作用时使用。可和任何非局部交换作用校正泛函数关键词（已在前面列出）做组合。

其中的六个参数要以程序的非标准选项方式加以指定：

IOp(3/76=*mmmmmnnnnn*) 设定 P_1 为 *mmmmm*/10000 和 P_2 为 *nnnnn*/10000。P_1 通常设为 1.0 或 0.0，依

是否需要包含交换作用泛函数而定，所有幅度的调整是经由 P_3 和 P_4 参数来做。

IOp(3/77=*mmmmmnnnnn*) 设定 P_3 为 *mmmmm*/10000 和 P_4 为 *nnnnn*/10000。

IOp(3/78=*mmmmmnnnnn*) 设定 P_5 为 *mmmmm*/10000 和 P_6为 *nnnnn*/10000。

例如， **IOp(3/76=1000005000)** 设定 P_1 为 1.0 和 P_2 为 0.5。这一这些数值必须用五位数表示，若有不足须以零补满。

以下的范例在计算路径段落内指定使用对应 **B3LYP** 关键词的泛函数：

#P BLYP IOp(3/76=1000002000) IOp(3/77=0720008000) IOp(3/78=0810010000)

输出档案中会印出所用的数值：

IExCor= 402 DFT=T Ex=B+HF Corr=LYP ExCW=0 ScaHFX= 0.200000

ScaDFX= 0.800000 0.720000 1.000000 0.810000

这里 ScaHFX 的数值是 P_2， 所印出的 ScaDFX 一系列数值是 P_4, P_3, P_6 和 d P_5。

准确度的考虑

DFT 计算在 Hartree-Fock 计算的每一主要阶段加上一额外的步骤。这步骤是泛函数（或各种泛函数微分）的数值积分。因此在 Hartree-Fock 计算的数值误差来源之外（积分的准确度，SCF 收敛条件，CPHF 的收敛条件等），DFT 计算的准确度和用来做数值积分的格点数有关。

*Gaussian 09*的 “ fine ”积分格点 (相当于 **Integral=FineGrid**) 为预设的积分格点。只花最少的额外成本，这格点能显著增加积分的准确度。我们建议在做正式的 DFT 计算时，不要使用比 fine 更小的格点。若要做能量比较（如计算能量差，生成热等）的所有计算需要使用相同的积分格点。

若有需要可使用较大的格点（例如对某类分子系统的做较准确的几何优选计算）。在计算执行路径中使用 **Integral(Grid=***N*) 可选用不同的积分格点（参考关键词 **Integral** 章节的讨论。

可用方法

能量，解析梯度和解析频率。**ADMP** 计算。

三阶分子性质，像是超极化张量和拉曼光谱强度，若泛函数的三阶微分没有实做到程序里，就无法计算：这些泛函数包括，交换作用泛函数 **Gill96**，**P** (Perdew86)，**BRx**，**PKZB**，**TPSS**，**wPBEh** 和 **PBEh**： 相干作用泛函数 **PKZB** 和 **TPSS**; 以及混合泛函数 **HSE1PBE** 和 **HSE2PBE**。

相关的关键词

IOp, **Int=Grid**, **Stable**, **TD**, **DenFit**

使用范例

DFT 计算能量印出的形式和 Hartree-Fock 的情况相似。以下是一 **B3LYP** 计算的能量输出：

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -75.3197099428 A.U. after 5 cycles

其中 **E** 后括号内的符号说明所使用的方法。由一 **BLYP** 计算所得的能量因出很类似的内容：

SCF Done: E(RB-LYP) = -75.2867073414 A.U. after 5 cycles

可用泛函数列表

组合形式	单独泛函数

交换作用	相干作用	只有交换作用	纯粹	混合
S	**VWN**	**HFS**	**VSXC**	**B3LYP**
XA	**VWN5**	**XAlpha**	**HCTH**	**B3P86**
B	**LYP**	**HFB**	**HCTH93**	**B3PW91**
PW91	**PL**		**HCTH147**	**B1B95**
mPW	**P86**		**HCTH407**	**mPW1PW91**
G96	**PW91**		**tHCTH**	**mPW1LYP**
PBE	**B95**		**M06L**	**mPW1PBE**
O	**PBE**		**B97D**	**mPW3PBE**
TPSS	**TPSS**			**B98**
BRx	**KCIS**			**B971**
PKZB	**BRC**			**B972**
wPBEh	**PKZB**			**PBE1PBE**
PBEh	**VP86**			**B1LYP**
	V5LYP			**O3LYP**
				BHandH
				BHandHLYP
长距离校正				**BMK**
LC-				**M06**
				M06HF
				M062X
				tHCTHhyb
				HSEh1PBE
				HSE2PBE
				HSEhPBE
				PBEh1PBE
				wB97XD
				wB97
				wB97X
				TPSSh
				X3LYP
				LC-wPBE
				CAM-B3LYP

G1

G2

G2MP2

G3

G3MP2

G3B3

G3MP2B3

G4

G4MP2

描述

这些方法关键词指示使用 Gaussian-1 (简称 G1)[Pople89, Curtiss90] ，Gaussian-2 (简称 G2) [Curtiss91]，Gaussian-3 (G3) [Curtiss98] 和 Gaussian-4 (G4) [Curtiss07] 方法进行高度准确能量计算。**G2MP2**指示使用 G2 的修改版本 G2(MP2)，其中使用 MP2 方法而非 MP4 方法处理基底函数组延伸校正[Curtiss93]，这方法几乎和完全的 G2 方法有相同的准确程度，但计算成本却显著的低了许多。**G3MP2** 指示使用相似的修改版本 G3(MP2)[Curtiss99]。这 G3 的变形方法使用 B3LYP 结构和频率 [Baboul99] ，可用关键词 **G3B3** 和 **G3MP2B3** 指定。**G4** 和 **G4MP2** 指示使用第四代方法 [Curtiss07, Curtiss07a]。

这些方法都是复杂的能量计算，其中包括对指定的分子系统进行几次已预定的计算步骤。使用这些关键词时，所有这些预定的计算步骤都是自动执行的，最后计算的能量印在输出档案内。使用这些关键词时不需指定基底函数组。

通常使用者在采用这些方法之前，应先考虑使用其他高准确度计算方法，**CBS-QB3**方法也有相同的准确度，但计算速度要快很多，而 **W1U** 方法会更准确，但会比较慢。

这些关键词可和关键词 **Opt=Maxcyc=*n***，**QCISD=Maxcyc=*n*** 或 **CCSD=Maxcyc=***n* 一起使用，分别以指定优选计算， QCISD 计算或 CCSD 计算阶段中最大迭代次数。

选项

ReadIsotopes

这选项用来设定和默认温度，压力，频率调幅因子和同位素质量不同的数值。预设的数值是 298.15 K，1 大气压，不调整幅度，以及最丰同位素质量。这选项用来从检查文件读取数据，但要用另一组参数重做热化学分析计算。

注意，所有这些数值都可在计算路径段落中设定（**Temperature**，**Pressure** 和 **Scale** 关键词，也可在分子设定段落中指定（**Iso=** 参数），例如：

#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1

C(**Iso=13**)

…

ReadIsotopes 输入数据格式：

temp pressure [*scale*]　*数值必须是实数。*

原子 1 的同位素质量

原子 2 的同位素质量

…

原子 n 的同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 是

所要的温度，压力，和选项频率数据的调幅因子（用来做热化学分析时会用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中所有原子的同位素质量，以分子设定段落

中各原子出现的行数顺序排列。若用整数设定同位素质量，程序会自动采用最接近的真实同位素质量的数值（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用 17.99916）。

Restart

指示由一检查档重新启动未完成的计算工作。当和 **ReadIso** 选项合用时，可使用不同的热化学参数和同位素质量进行快速计算。

使用范例

计算结果总结输出。所有计算步骤的结果印出之后，*Gaussian* 印出这些方法的结果表格，以下是 G2 计算的输出部份：

Temperature= 298.150000 Pressure= 1.000000

E(ZPE)= .020511 E(Thermal)= .023346

E(QCISD(T))= -76.276078 E(Empiric)= -.024560

DE(Plus)= -.010827 DE(2DF)= -.037385

G1(0 K)= -76.328339 G1 Energy= -76.325503

G1 Enthalpy= -76.324559 G1 Free Energy= -76.303182

E(Delta-G2)= -.008275 E(G2-Empiric)= .004560

G2(0 K)= -76.332054 G2 Energy= -76.329219

G2 Enthalpy= -76.328274 G2 Free Energy= -76.306897

先出现温度和压力，然后是用来计算 G2 能量的各个分量。在 0 K 和指定温度的 G2 能量（后者包含全部的热力学校正，不只是零点能量校正）以及（最后一行）G2 理论预测的焓值和 Gibbs 自由能（两者使用热力学校正过的 G2 能量计算）。注意：在这输出段落内也印出这相物理量的 G1 理论预测值。

这些能量标签有以下的含意（以 G2 为例）：

G2 (0 K)	零点校正电子能量: $E_0 = E_{elec} + ZPE$
G2 Energy	热校正能量: $E = E_0 + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$
G2 Enthalpy	用 G2 预测的能量计算焓: $H = E + RT$

G2 Free Energy 用 G2 预测的能量计算的 Gibbs 自由能: G = H - TS

在另一温度重新进行计算。以下是一个两步骤算工作，第二阶段在另一温度进行一次的 G2 计算（这部分计算会非常快速）。这计算工作先计算在 298.15 K 计算 G2 能量，然后在 300 K 在计算一次 G2 能量：

%Chk=formald
G2 Test

G2 on formaldehyde

0 1
分子系统设定段落
--Link1--
%Chk=formald
%NoSave
G2(Restart,ReadIso) Geom=Check
300.0 1.0
同位素设定段落

Frozen Core 内层轨域冻结选项

描述

这些选项指定在后 SCF 计算中哪些内层轨域要被冻结。*Gaussian 09* 新增一些选项可做内层轨域冻结[Austin02]。

选项

FC
指示做内层轨域冻结(frozen-core)计算，表示在做相干作用计算时排除内层原子子轨域的贡献。这是默认的计算模式。注意，**FC**，**Full**，**RW** 和 **Window** 彼此是不相容的。在 6-31G 和 6-311G 基底函数组相当于 **FreezeG2**，其它所有基底函数组相当于 **FreezeNobleGasCore** ，除了第三列元素和后段碱金属及碱土金属原子的外层 s 和 p 的核心轨域之外（和 G2/G3/G4 的规定一致）。

FreezeNobleGasCore
在后-SCF 计算中最大的惰性气体壳层轨域被冻结。同义字是 **FrzNGC**。 I
FreezeInnerNobleGasCore
在后-SCF 计算中次大的惰性气体壳层轨域被冻结。最外圈的核心壳层还是纳入计算。同义字是 **FrzINGC** 和 **FC1** 。
FreezeG2
根据 **G2**的规定冻结内层轨域：主族元素的 d 轨域被冻结，但第三列元素和后段碱金属及碱土金属原子的核心的外圈 sp 轨域保留在价键轨域。

FreezeG3

根据 **G3**的规定冻结内层轨域。

FreezeG4

根据 **G4**的规定冻结内层轨域。

Full

指示在相干作用计算中使用全部的电子。

RW

这读轨域范围（read window）选项指示要从输入文件内读入设定数据，设定在后-SCF 计算中要包含哪些轨域。同义字是 **ReadWindow**。

所要求的输入数据段落只有一行，这一行内有两个数字标示开始和结束的轨域编号，然后以一行空白结束。数值 0 表示是第一个或最后一个轨域，和这数值所在为置有关。若第一个轨域的数值是负值(-*m*)，表示包含最高的 *m* 个轨域要纳入计算；若最后一个轨域的数值是负值(-*n*)，表示冻结最高的 *n* 个轨域。若 *m* 是正值而 *n* 省略，*n* 的默认值为 0。若 *m* 是负值而 *n* 省略，则最高的 |*m*| 个填入轨域和最低的 |*m*| 个未填入轨域会包含在相干作用计算中。

以下是 C_4H_4 计算的一些范例：

0,0	相当于 **Full**.
5,0	将 4 个内层轨域冻结，保留所有未填入轨域在相干作用计算中 (若基底函数有单一 zeta 内层轨域，相当于 **FC**)。
5,-4	将 4 个内层轨域和最高的四个未填入轨域冻结。适用于具有双 zeta 内层轨域基底函数的冻结内层轨域设定。
6,22	在后-SCF 计算中纳入由第 6 到第 22 个轨域。例如，C_4H_4 有 28 个电子，若是填满壳层计算，填入的轨域有 14 个，其中 5 个会被冻结，后-SCF 计算会用到 9 个填入轨域 (轨域 6-14) 和 8 个未填入轨域 (轨域 15-22)。
-6	将轨域 9 到轨域 20 纳入相干作用计算。

Window=(*m*[,*n*])

和 **ReadWindow** 选项有相同作用，但从计算路径段落的参数取得输入数据。

ChkWindow

从检查档中读取前次计算工作中的轨域范围数据。

ListWindow

从输入档中的输入数据段落读取要冻结的轨域范围数据，数据段落以空行结束。无自旋限制计算工作要读取两个轨域范围清单。可指定轨域的范围，例如： **2 7-10 14**

分子力学方法

描述

Gaussian 程序里有三种分子力学方法可用。分子力学方法的程序实做是要在 ONIOM 计算中使用，但也可以独立使用。这些关键词不应和任何基底函数关键词合用。

有三种力场可用：

Amber: 文献 [Cornell95]中描述的 Amber 力场。实际使用的力场参数 (parm96.dat) 已从原始发表的论文稍微做了更新。现在使用的参数版本来自 Amber 网页 (amber.scripps.edu)。

Dreiding: 文献[Mayo90].中描述的 Dreiding 力场。

UFF: 文献[Rappe92].描述的 UFF 力场。

分子力学分子系统设定

分子力学计算以原子类型决定建构力场的功能和参数。对某一元素，例如碳，会有许多不同的分子力学原子类型。根据每个原子的轨域混成，化学环境等等面向，决定采用哪一种原子类型来描述在分子中的这个原子。

UFF 和 Dreiding 分子力学计算中，Gaussian 程序会尝试自动设定每一个原子的原子类型。但是 Amber 计算中，所有原子的原子类型必须在分子设定段落中明确指定，例如

C-CT *设定一个 SP3 脂肪族（aliphatic）碳原子，以 Amber CT 关键词表示*
C-CT-0.32 *设定一个 SP3 脂肪族（aliphatic）碳原子，附带部份电荷+0.32*
O-O--0.5 *设定一个羰基氧原子，附带部份电荷-0.5.*

原子类型的设定是在元素符号后加一连字符，后面接上原子类型关键词。原子类型的定义和其关键词请参考 Amber 论文 [Cornell95] 。

前面范例的第二和第三行显示，可以设定原子的部份电荷，当作原子设定数据的第三部份，以连字符做区隔。部份原子（点）电荷用来计算静电作用。Gaussian 程序可用 QEq 公式[Rappe91] 自动设定这些电荷。可用设定 MM 关键词选项 **QEq** 的方式执行，例如：**Dreiding=QEq**。注意，这些电荷和分子几何结构有关，并且在计算工作开始的时候计算的；但是，在几何优选计算过程中，或其它造成几何结构改变的程序中，这些原子电荷的数值并没有随着几何结构的改变而更新。

若有需要，也可采用 UFF 和 Dreiding 力场的原子类型和电荷。要注意的是只对完善定义的分子系统，UFF 和 Dreiding 原子类型的自动设定才是可靠的，因此为了保险起见，最好是由使用者做明确设定原子型和电荷。

当使用 MM 方法时，特别是修改了力场项或定义新的力场作用（见以下讨论）时，常需使用选项 **Geom=Connectivity** 明确定原子间的连接关系。注意，程序 GaussView 建构输入档案时会自动包含这个输入数据段落。

电荷设定有关的选项

除非在分子系统设定段落内设定，使用任何分子力学力场时，不会预设任何原子的电荷。可用选项可在最初的结构上估计原子电荷，采用 QEq 计算方法 [Rappe91]，并以下列力学关键词控制：

QEq
利用 QEq 方法设定原子电荷。

UnTyped
只对在输入档案中没有设定原子类型的原子才用 QEq 方法设定该原子的原子电荷。

UnCharged
对所有电荷为零的原子以 QEq 方法设定原子电荷（亦即，在输入档案中没有设定原子类型或有原子类型但是没有电荷的原子）。

参数优先选项

术语解释: 上述几种 Gaussian 内建的分子力场都有内建的参数组：称为 *hard-wired* 参数。而 *Soft* 参数是由使用者对目前的计算工作，在输入档案内设定的参数，或是由稍早完成的计算工作的检查档中读取的参数。若使用者在输入档中没有提供相关的关键词，程序只会使用内建的力学参数。这个课题会在后面的“普通分子力学力场设定”章节中详细说明。

HardFirst

从输入档中读取额外的力学参数，若读取的参数中有和内建参数重复，内建的参数优先采用。因此只有缺乏对应的内建参数时，才会用到读入的参数。注意，和内建参数做通配符相符（wildcards matches）的结果优先于读入的参数，即使后者含有完全相同的项目。若要取代符合的内建参数，应用 **SoftFirst** 选项。

SoftFirst

从输入档案中读入额外的力学参数，读入的参数比内建的参数优先采用。

SoftOnly

从输入档案中读入力学参数，忽略内建的参数。

参数组多重相符的处理

因为参数可用通配符做设定，有可能同一个分子结构可符合多种参数组的设定。预设的处理方式是若力场指定上有任何疑义，计算工做就中断。以下选项设定遇到这种情况的处理方式：

FirstEquiv

若要的参数有两种相符的项，采用最先找到的。

LastEquiv

若要的参数有两种相符的项，采用最后找到的。

从检查档读取 MM 参数

默认的作法，用选项 **Geom=Check** 或 **Geom=AllCheck** 从检查文件读取分子几何结构时，同时会读取检查档内任何非标准 (soft) 分子力学参数。这些读进的参数会比对应的内建参数优采用，除非设定 **HardFirst** 选项。以下选项也可用来改变这预设的作法。

ChkParameters

只从检查档中读入分子力学参数。检查档中任何非内建参数都比内建参数优先采用，除非同时指定 **HardFirst** 选项。不能和 **Geom=Check** 或 **Geom=AllCheck** 合用。

NewParameters

读进几何结构时忽略检查文件内任何分子力学参数。

Modify

将检查档内任何非内建分子力场参数和内建分子力场参数（由前述选项共治）组合后，读进额外的参数设定和修改数据。这选项和 **Geom=Modify** 的作用方式类似。

印出 MM 参数

Print

预设的作法，设定 **#P** 时只印出对能量的贡献（即，键结拉长，弯曲，静电作用，等等）。选项 **Print** 将

印出能量贡献，最初几何结构的力场参数，后在续几何结构的能量贡献（因为这些参数值不变）。另外还会印出 ONIOM 的两组参数，因为模型系统和真实系统会设定不同的参数（即，在区块边缘上，氢原子取代一个连接的碳原子）。

注意，会印出系统中所有原子的分子力学参数，但印出的格式不适合当作输入。在 Gaussian 程序主目录区有内建参数档案，所用的格式适合当作输入（amber.prm，uff.prm，等等），目录区内还有非内建分子力场参数档案 (amber98.prm 和 oplsaa.prm)。印出目前计算工作所有原子的分子力学参数仍然有用，因为其中涉及决定将哪些参数设定到各键结，双面角等等的复杂规则。

可用方法

解析能量、 梯度和频率。

相关的关键词

ONIOM, **Geom=Connectivity**

普通分子力学力场设定

Gaussian 提供用户极大的弹性对分子力学力场做修改或客制化。这个章节讨论分子力学力场的修改和客制化。首先提供所需的背景知识，以便了解力场函数和参数的输入数据。
基本分子力场位能函数通常形式：

$$E^{total} = \underbrace{\sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2}_{\text{stretch terms}} + \underbrace{\sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2}_{\text{bend terms}} + \underbrace{\sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2}[1 + \cos(n\phi - \gamma)]}_{\text{torsional terms}} + \underbrace{\sum_{i<j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}} + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}} \right]}_{\text{non-bonded interactions}}$$

Molecular Mechanics Potential Function

如注释所示，这展开式包含的项有拉长项（键结），弯曲项（键角），和扭转项（双面角），以及非键结作用项。方程式中个别函数的形式来自 Amber 力场，这力场使用简单谐和函数表示拉长和弯曲，余弦函数代表扭转，和标准的静电作用及凡瓦作用位能。别的力场使用不同的函数形式，有些含有 Amber 力场所没有的额外位能函数项，像是电双极相互作用或拉长--弯曲偶合作用。
为了要计算分子力学力场函数，Gaussian 需要知道分子系统中具有哪些结构--拉长，弯曲和扭转，以及代表这些能量贡献的函数形式及参数。结构可从分子中的原子连接关系确定。预设的作法， Gaussian 决定哪些原子是键结的，这些键结对应的键结度（单键，双键，等等）。当分子几何结构合理，键结度清楚定义，Gaussian 程序都能正确的完成这是别工作。但是，若计算工作从一近似的分子几何开始，或当键结度不易确认时，比较安全的作法是在输入档中明确设定原子的连接关系，使用关键词 **Geom=Connectivity** （见 **Geom** 关键词的讨论）。
这章节剩余的部份将讨论分子力场函数和其参数，后面的章节将列出所有可用函数的定义。

检视 MM 函数。 检视 Gaussian 分子力场计算工作的输出档是讨论这课题很好的方式。这里是甲烷的 Amber 计算的输入档：
#P Amber Geom=Connectivity IOp(4/33=3)

Methane

0 1

C-CT--0.4 -0.85 0.42 0.00

H-HC-0.1 -0.50 -0.57 0.00

H-HC-0.1 -0.50 0.93 0.87

H-HC-0.1 -0.50 0.93 -0.87

H-HC-0.1 -1.92 0.42 0.00

注意，碳原子的原子类型是 CT ，氢原子的原子类型是 HC。每个原子上还设定了部份电荷。

计算路径中使用 IOp(4/33=3) ，产生以下这段输出数据：

Atomic parameters: *单元子的分子力学函数*

Center VDW

1 1.9080 .1094000

2 1.4870 .0157000

3 1.4870 .0157000

4 1.4870 .0157000

5 1.4870 .0157000

Molecular mechanics terms: *双原子或多原子的分子力学函数*

NBDir 3 1 0 0 *非键结作用主程序*

HrmStr1 1-2 340.00 1.0900 *拉长项*

HrmStr1 1-3 340.00 1.0900

HrmStr1 1-4 340.00 1.0900

HrmStr1 1-5 340.00 1.0900

HrmBnd1 2-1-3 35.00 109.50 *弯曲项*

HrmBnd1 2-1-4 35.00 109.50

HrmBnd1 2-1-5 35.00 109.50

HrmBnd1 3-1-4 35.00 109.50

HrmBnd1 3-1-5 35.00 109.50

HrmBnd1 4-1-5 35.00 109.50 NBPair 2-1 3 1 0 0 -1.000 -1.000 *邻近原子非键结作用*

NBPair 3-1 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 3-2 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 4-1 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 4-2 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 4-3 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 5-1 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 5-2 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 5-3 3 1 0 0 -1.000 -1.000

NBPair 5-4 3 1 0 0 -1.000 -1.000

原子参数

某些分子力学函数只和原子的原子类型有关。在此范例中，Amber 有每个原子的烦得瓦作用项，其数值打印在标题 Atomic parameters 之下。原子中心编号对应分子系统设定段落中的原子位置。DREIDING 和 UFF 力场只包含这种类型的函数项。

分子力学项

分子力学项端落列出总能量函数内描述涉及多原子相互作用的能量项。例如，涉及每一对键结原子（1-2，2-3 和 1-4）的拉长项，经由函数 HrmStr1计算，使用力常数的数值 340 kcal/(mol-Å^2) 和平衡键长 1.09 埃。

这些参数值由原子中心 1 和 2 的原子类型决定：分别是: CT 和 HC。
特定函数和参数的选择是根据以下规则：从原子连接关系，程序得知原子中心 1 和 2 间有一键结。Amber 力场对每一对键结原子提供一拉长项函数，各种函数和参数都放在程序里的内存窗体内。在最简单的情形，Gaussian 藉由两个原子类型查表，找出对应的能量函数和参数。在这个粒子中，使用到表中项目
HrmStr1 CT HC 340 1.09

因为这项目对应甲烷 C-H 键的两个原子类型。这项目设定的力常数和平衡键长将用于计算。在以下参考数据章节中查询这个函数的时候，会发现真正计算的函数是 $ForceC*(R-R_{eq})^2$ ，这里 ForceC 势利常数，R_{eq} 是平衡键长，R 是键长。在这个奋力，这函数变成 $340.0*(R-1.09)^2$。
清单中的能量项包括所有键结的成对原子的拉长项，以及对应所有键角的弯曲项。

非键节作用项

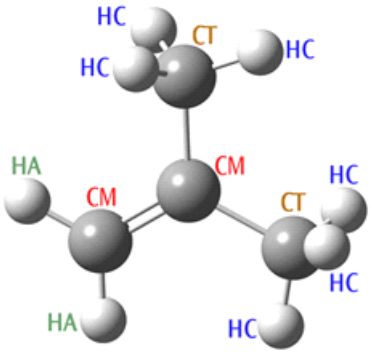
清单中剩下的项对应非键结作用：由非键结的原子之间的相互作用对位能的贡献。在讨论个别作用的细节前，先看看这些项要如何计算。
通常，非键结项由所有可能的成对原子构成，因此这项的数量和分子系统内原子数量的平方成正比。但是，在空间上彼此相邻的原子，根据期间分隔的键结数目，其相互作用通常会降低。典型的情况，相隔一和两个键结原子间的相互作用会降为零（因为这些相互作用已包含在拉长和弯曲项内）。同样的，间隔三个键结原子间的相互作用要乘上一个幅度因子，这幅度因子的值在零与一之间，和力场有关。很明显的是，对于大型分子系统，非键结作用项的清单会变得很长。在大部分分子力学程序中，采用一个距离门坎，使这清单的大小在可操控的范围之内。Gaussian 程序采用较少见的方式对非键结作用做有效的处理。
分子系统的非键结作用总能量可写成以下形式：

$$E^{NB} = \sum_{i}^{N}\sum_{j}^{j<i}\left[s_{ij}^{vdW}E_{ij}^{vdW} + s_{ij}^{Q}E_{ij}^{Q}\right]$$

$$= \underbrace{\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{j<i}\left[E_{ij}^{vdW} + E_{ij}^{Q}\right]}_{\text{all pairs}} - \underbrace{\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{j<i}\left[(1-s_{ij}^{vdW})E_{ij}^{vdW} + (1-s_{ij}^{Q})E_{ij}^{Q}\right]}_{\text{“overcounted” pairs}}$$

Total Non-Bonded Energy Expression

这里 E^{vdW} 和 E^{Q} 分别是两原子中心间的凡得瓦和静电作用位能，对应的 s 职事相关的幅度因子。
第一个方程式是非键结作用的一般形式，第二个方程式是另一种表示方式，明确列出所有可能的非键结相互作用（不论距离），计算时不用幅度因子（第一项）和删除多算的原子对作用（第二项）。
这重新组织的方程是有显著的计算优势。第一项可用很有效的方式处理，像是线性增长或其他技巧。而且，第二项中大部分的原子对的交互作用是零（若分子系统不是太小），因大部份的分子对的幅度因子 s_{ij} 都是 1。程序只需维持一个原子对列表，列表中的原子对在第二项中提供非零相互作用的贡献。结果这高效能的计算方法没有使用门坎值做筛选，只需维持一个列表，这列表的大小和分子系统的大小成线性正比关系。
函数 NBDir 和 NBTerm 用来成这两个非键结作用项。如前面甲烷计算工作的输出档案所示，单一 NBDir 函数描述所有成对原子之间的相互作用，也就是第二型方程式的第一项，各种 NBTerm 项目够成方程式中的第二项。这些函数最后两个参数分别是凡得瓦和库仑作用的幅度因子。在甲烷的范例中，所有项的幅度因子都是 1 ，因为甲烷中没有任何两个原子相距两个键结以上，于是非键结作用的最后一项就是零。
设定缺少的参数 考虑以下分子：2-methylpropene 2-甲基丙烯。我们将建立这分子的 Amber 计算，设定 SP2 混成碳原子为原子类型 CM，SP3 混成碳原子为 CT。



2-MethylPropene

Amber

2-methylpropene

0 1
C-CM -2.53 0.19 0.00
H-HA -2.00 -0.73 0.00
H-HA -3.60 0.19 0.00
C-CM -1.86 1.37 0.00
C-CT -2.63 2.70 0.00
H-HC -1.93 3.51 0.07
H-HC -3.24 2.76 -0.88
H-HC -3.24 2.76 0.85
C-CT -0.32 1.37 0.00
H-HC 0.03 1.87 -0.83
H-HC 0.03 1.87 0.81
H-HC 0.03 0.36 -0.00

执行这个计算后，程序产生以下错误讯息：
Angle bend undefined between atoms 2 1 3
Angle bend undefined between atoms 5 4 9
MM function not complete

原子 2-1-3 对应类型 HA-CM-HA，原子 5-4-9 对应 CT-CM-CT。虽然原子类型和次序在化学上市合理的，但在程序内建的分子力学函数表中却没有这些弯曲项。原因是 Amber 力场主要是为生物化学分子系统发展设计的，在这些分子中，这样特定的原子类型序列并不会出现。因此 Amber 对这样的原子类型序列没有定义对应的力学参数。注意，Gaussian 程序只对所有拉长和弯曲检查是否有对应的函数可用，若内建的位能窗体中没有这个项目，扭转和其他项就从总位能函数中忽略。

加入和更换参数

当没有内建的参数可用，不论是从不完整的函数表，或是引进新的原子类型，都需要在输入档中设定。决定采用哪种适当的参数是很有挑战性的工作。这些参数常可从文献中找到，否则，需要从实验数据或准确计算数据中推导（这主题已超过本章结得范围）。

要设定新参数，使用关键词 **Amber=HardFirst** ，然后将新参数的定义加入输入档中的一个独立的段落。

在这个范例中，对缺少的原子类型序列定义 HrmBnd1 函数。这 2-甲基丙烯计算工作的输入档变成：

Amber=HardFirst

2-methylpropene

0 1

C-CM -2.53 0.19 0.00

分子系统设定段落其余部份...

HrmBnd1 CT CM CT 70.0 120.0

HrmBnd1 HA CM HA 40.0 120.0

这范例中使用的参数职事根据 Amber 参数做的粗略猜测。**HardFirst** 选项指示先检查各函数项的 Amber 内建参数表，若没有找到相符的项目，才会使用输入文件内定义的函数项目。**SoftFirst** 选项指示取代内建参数组的参数。注意，设定 **HardFirst** 和 **SoftFirst** 选项的次序只有当一个或多个函数在两组参数清单内都有定义得时候才会有影响。最后，选项 **SoftOnly** 表示输入文件内江提供完整的力场定义，完全忽略内建的参数组。

此用外部参数档

使用 Gaussian 程序内含档案的机制，可以将输入文件内的力场函数项用外部档案的分子力场函数项目所取代，即，**@oplsaa.prm**。 各种力场的参数档案放在 Gaussian 程序主目录区内（即，$g09root/g09）。若要经由外部档案设定整个力场，可用类似以下输入档：

UFF=SoftOnly

Read-in force field example

molecule specification

@$g09root/g09/oplsaa.prm

注意，因为整个力场和读进的函数及参数有关，和任何内建的函数项目及参数无关，计算路径内设定的分子力学关键词的选择就无关紧要（换句话说，设定 **Amber** 或 **UFF** 结果是一样的）。

函数设定内的通配符

输入文件中函数的数定可用通配符。例如，这 Amber 弯曲函数设定所有中心碳原子为原子类型 CM 的弯曲函数使用相同的参数值：

HrmBnd1 * CM * 70.0 120.0

用户也可通配符及其它较特定的项目输入文件内加入一个较广义的项目：

HrmBnd1 * CM * 70.0 120.0

HrmBnd1 HA CM HA 40.0 120.0

默认的作法，程序对特定的结构（这里是指以 CM 探源紫薇中心的键角）采用最特定的能量函数项目。项目中通配符的数目决定这项目相对的特定程度。若有不同的项目恰巧有相同的特定程度，程序将会中断执行，并印出多重相符项目的错误讯息。这时用户需引导程序选泽地一个或最后一个相符的项目，分别采用选项 **FirstEquiv** 或 **LastEquiv**。注意，出现多重相符项目错误讯息通常表示内建参数组有不一致的地方，需要做进一步调查并排除错误。

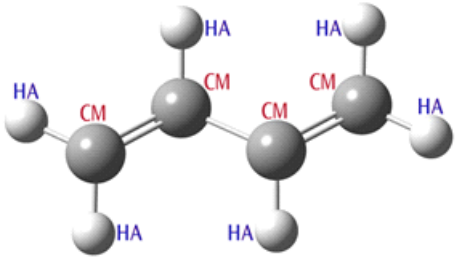
注意，通配符/项目的特定性并不影响是否要从内建或外部参数组中选用项目。因此，当指定 **SoftFirst** 选项时，输入档案内有一个项目用了三个通配符，程序将会采用这个能量项目，即使在内建函数组中包含完全相符的原子类型序列组合。

部份结构：使用键结度和结构特性选择参数

子结构提供一种机制，用来设定额外的结构信息，像是键结度和键角数值，以决定采用哪一种参数。可虑丙二烯分子（如下图示）。碳原子都属于原子类型 CM，但有两个键结是形式上的双键，一个是单键。预设的作法，Amber 对每一种定义的原子类型组合的拉长能量函数使用相同的力常数和平衡键长。但是，子结构可用来对不同的键结类型设定不同的餐数值。

子结构编号加到函数名称后面，以连字符分隔：例如：HrmStr-1，HrmStr-2，等等。在这个范例中，编号代表键结度（见以下子结构定义）。有时，可用多重子结构字尾（例如，AmbTrs-1-2）。

丙二烯计算的输入档案在分子结构图形之后：



Butadiene Molecule

```
# Amber=SoftFirst Geom=Connectivity

Butadiene

0 1
 C-CM -2.49 -0.07 0.00
 H-HA -1.96 -1.00 0.00
 H-HA -3.56 -0.07 0.00
 C-CM -1.82 1.09 0.00
 H-HA -2.35 2.02 0.00
 C-CM -0.28 1.09 0.00
 H-HA 0.24 0.16 0.00
 C-CM 0.39 2.26 -0.00
 H-HA -0.13 3.19 0.00
 H-HA 1.46 2.26 -0.00

 1 2 1.0 3 1.0 4 2.0
 2
 3
 4 5 1.0 6 1.0
 5
 6 7 1.0 8 2.0
 7
 8 9 1.0 10 1.0
 9
```

HrmBnd1 HA CM HA 40.0 120.0　　*这里的参数值只是为了说明的目的!*
HrmBnd1 CM CM CM 70.0 120.0
HrmStr1-1 CM CM 350.0 1.51　　*子结构: 和键结度有关的拉长项参数.*
HrmStr1-2 CM CM 500.0 1.37

这个范例对双键使用 HrmStr1 函数设定较大的力常数数值，较短的平衡键长。
注意，这里使用的数值只是为了说明的目的。事实上，产出式计算还需要对单键或双中心键定义扭转能量的参数，使用类似的机制。
除了键结度，其它子结构的范例有是否这能量项在环状结构上，有多少个氢原子和这原子键结，等等。注意，多重子结构字尾可和许多种函数合用，例如：HrmStr1-1-0-4。
不同函数的文义中子结构段落的含意大致上是一致的。第一个子结构字尾定意见节度或一角度范围，第二个设定和当前原子键结的原子数目，第三个描述环状结构环境（若有的话）。认一个子结构的位置的数值为零，当作通配符或指示占用位置，表示在这项目中忽略这个子结构。排在最后的子结构若不需要，可设为零或直接省略。
以下子结构适用于只和原子类型有关的能量函数：
第三子结构: 环状结构 (第一和第二子结构必须是 0):
-0-0-1　　以下环状结构定义都不适用
-0-0-3　　三元环上的原子
-0-0-4　　四元环上的原子
-0-0-5　　五元环上的原子
以下子结构适用于和键结拉长有关的能量函数:
第一子结构: 键结度
-0　　忽略这个子结构 (子结构 “通配符”)
-1　　单键: 0.00 ≤ *键结度* < 1.50
-2　　双键: 1.50 ≤ *键结度* < 2.50
-3　　三键: *键结度* ≥ 2.50

第三子结构: 环状结构 (若使用到，第二子结构必须是 0):
-*x*-0-1　　以下环状结构定义都不适用
-*x*-0-3　　三元环上的键结
-*x*-0-4　　四元环上的键结
-*x*-0-5　　五元环上的键结
以下子结构适用于包含键角的能量函数 (角度数值单位是度):
第一子结构: angle　value　range
-1　　0° ≤ θ ≤ 45°
-2　　45° < θ ≤ 135°
-3　　135° < θ ≤ 180°

S 第二子结构: 键结原子的数目
-*x*-0　　忽略这个子结构 (子结构 “通配符”)
-*x*-*n*　　*n* 是和中央原子键结的原子数目。

第三子结构: 环状结构

-*x*-*y*-0　　忽略这个子结构 (子结构 “通配符”)

-*x*-*y*-1　　以下环状结构定义都不适用

-*x*-*y*-3　　三元环上的弯曲

-*x*-*y*-4　　四元环上的弯曲

-*x*-*y*-5　　五元环上的弯曲

第四子结构: 键结氢原子的数目

-*x*-*y*-*z*-*n*　　和中心原子键结的氢原子数为 *n*+1 (构成键角的氢原子除外)

以下子结构适用于包含双面角的能量函数。

第一子结构：键结度

-0　　跳过这个子结构 (子结构 “通配符”)

-1　　单中心键: 0.00 ≤ 键结度 < 1.50

-2　　双中心键: 1.50 ≤ 键结度 < 2.50

-3　　三中心键: 键结度 ≥ 2.50

第二子结构：中心渐的键结类型

-*x*-0　　跳过这个子结构 (子结构 “通配符”)

-*x*-1　　共振中心键 (1.30 ≤ 键结度 ≤ 1.70)

-*x*-2　　Amide 中心键 (较共振优先)

-*x*-3　　其他中心键类型

第三子结构: 环状结构

-*x*-*y*-1　　不适用下列环状结构定义

-*x*-*y*-4　　双面角在一四圆环上

-*x*-*y*-5　　双面角在一五圆环上

例如，HrmStr1-2-0-4 设定 HrmStr1 项只适用在四圆环上双键的拉长（ 而 HrmStr1-2 适用到所有双键）。子结构数值为零类似通配符的功能： HrnStr1-0-0-4 设定这项适用到任何键结度的拉长，但必须是四圆环上的键结。

注意，子结构不是一定需要。有些函数明确包含键结度，并在函数定义中包含类似的结构信息。例如，UFF 力场的 HrmStr3 拉长项的第三个参数就是键结度。在对每一个键结做 UFF 计算时，这参数值设定为 -1.0 可被传递到这能量函数中，在输入文件中药做类似以下的设定 (以及 **UFF** 关键词的适当选项):

HrmStr3 * * -1.0 0.1332

定义新的原子类型

Gaussian 了解 Dreiding，UFF，和 Amber 力场定义的标准分子力学原子类型。但是，当所研究的分子系统不是这些力场做参数化的对象，就没有适当的原子类型可用。这时，用户只能在分子系统设定段落内用新的原子类型标签定义新的原子类型。很自然的，因为内建的能量函数表中没有任何新原子类型，使用者必须在输入档内定义所有新原子类型所用的函数。

非键结作用主函数

前面已经看到，非键结作用项的设定会很冗长，需要许多项的 NBTerm。当在输入档案内设定非键结作用时（使用 MM 关键词的选项），可用 NonBon 函数做设定。这函数使用单一项目设定非键结作用，程序会自动将这设定展开程序当的 NBDir 和 NBTerm 项目。

这函数有以下一般形式：

NonBon *V-Type C-Type V-Cutoff C-Cutoff VScale1 VScale2 VScale3 CScale1 CScale2 CScale3*

V-Type 和 *C-Type* 是整数，分别指示采用哪一种凡得瓦和库仑作用类型。其它的项有这两种作用的门坎值，这两种作用各有三个幅度因子，分别适用在相隔1，2 和 3 或更多键结距离的原子对。当幅度因子的数值设为 –1.0 时，表示采用准 Amber 的幅度因子 1.0/1.2 。

例如，这个函数用来当作标准 Amber 力场:

NonBon 3 1 0 0 0.0 0.0 0.5 0.0 0.0 -1.0

这能量函数设定 Amber 算术式凡得瓦作用，1/R 库仑作用，没有门坎值。超过两个键结距离的原子对的凡得瓦作用幅度调整 0.5，并且从邻近原子对中排除。超过两个键结距离的原子对的库仑作用幅度调整 1.0/1.2，也从邻近原子对中排除。

全局参数

在某些情况，位能函数所需的参数和特定的原子类型完全无关。介电常数就是一个例子。对于这种情况，程序使用全局参数：定义的数值考在位能函数里作为参数使用。任何有定义的全局参数和在输出档案中的分子力学力场定义段落（以关键词 **IOp(4/33=3**要求）内印出。 这里是介电常数定义的范例：

Dielc 78.39

全局参数也可以向量或矩阵格式设定。以下来自 MM2 力场定义说明计算凡得瓦作用时，在函数中使用矩阵，这函数设定氢原子的漂移（即，原子间距离的幅度调整）：

VDWShf1 * 1 0.0 *默认选项，使用 VDWShf2 的指标值 1*

VDWShf1 MM5 2 -1.0 *原子类型 MM5使用指标值 2*

VDWShf1 MM36 3 -1.0 *原子类型 MM36使用指标值 3*

VDWShf2 1 2 0.915 *幅度因子: 矩阵元素 (1,2)*

VDWShf2 1 3 0.915 *幅度因子: 矩阵元素 (1,3)*

我们以相反的次序考虑这些能量函数。VDWShf2 对原子间距离建立调福音子的下三角矩阵。元素 (1,2) 和 (1,3) 都设为 0.915; 其它矩阵元素—(1,1), (2,2), (2,3) 和 (3,3)—保留默认值，表示在计算凡得瓦作用时这些距离维持不变。注意，这公式和原子类型无关。

VDWShf1 能量函数定义各种原子类型要使用哪些矩阵元素。第一个项目设定默认的指针值是 1 ，剩下两个项目设定 MM5 原子类型用指标值 2 ，MM36 原子类型用指标值 3。这函数的第三个参数设定参与作用的第二个原子中心。在第一个项目，函数值为零的当作通配符，而其他两个项目的数值，–1 告知程序要自动输入适当的原子中心。

这些函数造成的结果是，只有涉及原子类型 MM5 (H) 或 MM36 (D) 与其他另种原子类型原子间的键结，有键长漂移的调整。当计算这些函数的时候，MM5-X 类型作用使用元素 (1,2)，MM36-X 类型作用使用元素 (1,3)。其他类型的作用使用 (1,1)，而 MM5-MM5，MM5-MM36 和 MM36-MM36 作用分别使用 (2,2), (2,3) 和 (3,3)，—这些作用的计算都使用未调整的原子间距离。

利用这个机制，参数的设定变得更干净和精简。没有这个机制的话，每一对原子就需要一个项目才能达到相同的目的。

Step-down 表

通配符提供一种机制，用来设定广义参数 / 默认值 这些参数和特定能量项中包含的每一种原子类型没有明显相关。 Step-down 表的目的相同，但是用途更精致。考虑以下范例，来自 UFF 力场项目，UseTable 和 StepDown 项目不是位能函数，不包含参数，而是描述一个 step-down 机制，用来处理关联到位能函数及所含参数的项目。

这个范例中，第一组 UFFBnd3 各行定义位能函数，而 UFFBnd2 各行和第二组 UFFBnd3 各行使用 step-down 机制：

UseTable UFFBnd2 #3 *用来设定函数所设定 step-down 表*

StepDown UFFBnd2 0 1 0 *设定函数的相符规则*

StepDown UFFBnd2 0 2 0

StepDown UFFBnd3 0 1 0 StepDown UFFBnd3 0 2 0 Table #3 C_R Trig *定义替代原子类型*

Table #3 N_R Trig Table #3 H_ Lin Table #3 Li Lin UFFBnd3 0 C_3 0 109.471 -1.0 -1.0 0.1332 *以明确原子类型定义的函数*

UFFBnd3 0 N_3 0 106.700 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3 0 N_2 0 111.200 -1.0 -1.0 0.1332 UFFBnd3 0 O_3 0 104.510 -1.0 -1.0 0.1332 UFFBnd2-0-2 0 Lin 0 2 -1.0 -1.0 0.1332 *以 step-down*

UFFBnd2-0-3 0 Trig 0 3 -1.0 -1.0 0.1332 *类型和子结构定义的函数*

UFFBnd3-0-3 0 Lin 0 180.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-4 0 Lin 0 180.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-5 0 Lin 0 180.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-6 0 Lin 0 180.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-2 0 Trig 0 120.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-4 0 Trig 0 120.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-5 0 Trig 0 120.0 -1.0 -1.0 0.1332

UFFBnd3-0-6 0 Trig 0 120.0 -1.0 -1.0 0.1332

H_ 和 N_R 是 UFF 力场内的 UFF 原子类型。若在分子内有涉及键角—H_–N_R–H_—程序需要决定要采用哪一种适当的位能函数和参数。首先，程序先决定一个可用弯曲能量函数的适当的 step-down 表。在这个范例中，两个可用的弯曲函数: UFFBnd2 和 UFFBnd3 使用表#3。

表中的项目 对特定的原子类型定义替代类型。通常，这些项目将许多特定的原子类型映射到一个较广泛的拟类型（例如，在这个范例中的 Lin 和 Trig）。这些替代类型接受较大范围的预设数值，用来设定函数的参数，能够有效的自动估计未定义参数的数值。

StepDown 项目设定相符规则，选出特定的函数项目。在这个范例中，两个弯曲函数使用两个相同的项目：0 1 0 和 0 2 0。要求程序应先寻找将原始原子类型设定为中心原子的项目（数值为零的函数当作通配符），若这样的项目不存在，则采用第一个将替代原子类型设定为中心原子的项目。

在这范例中，程序会寻找将 N_R 设定为中央原子的弯曲能量函数，但是找不到，接着，会寻找以 Trig 为中心原子原子类型的弯曲能量函数，可以找到四种：UFFBnd2-0-3 和 UFFBnd3-0 和第二子结构 2，4 和 5。依照与中央氮原子键结的原子数目决定要选用哪一个。

注意，在实务上，step-down 表可对各种原子类型设定多种替代定义，也包含对列表的每一个替代定义对应许多原子类型。

使用 step-down 表时，在其它函数设定中用到的任何通配符都被忽略。换句话说，使用者选择使用 step-down 表，在其它地方就不能使用通配符。

可用的力场函数

预先注意事项：

单位： 除非另外指明，距离的单位是埃，角度的单位是度，能量的单位是 kcal/mol 电荷的单位是原子单位。

方程式中，R 代表距离，θ 代表角度。数值和变量下标代表原子中心，“*eq*”代表平衡：例如，R_{12} 和 R_{ij}

分别代表原子1 和原子 2，及原子 i 与原子 j 的键长，R_i 是原子 i 的键长半径， R_{eq} 和 θ_{eq} 分别是平衡状态的键长和键角，R_{eq12} 是原子 1 和原子 2 之间的平衡键长（通常用在一角度项）。
任何函数定义都可使用万用字母，以 0 或星号 （ * ）表示。
和标准力场中等同的函数以括号标示。

VDW: 凡得瓦参数，在 NBDir 和 NBTerm 中使用（见稍后 MMFF94 的 MMFF94-类型的凡得瓦参数）。
VDW *Atom-type Radius Well-depth*

VDW94: MMFF94 类型的凡得瓦参数（用在 NBDir 和 NBTerm）
VDW94 *原子类型 Atomic-pol NE Scale1 Scale2 DFlag*

Atomic-pol 原子极化度 Atomic polarizability (埃^3)。
NE 价电子的 Slater-Kirkwood 有效数 (没有单位)。
Scale1 调幅因子 (埃$^{1/4}$)。
Scale2 调幅因子 (没有单位)。
DFlag 1.0 供给氢原子类型原子， 2.0 接受氢原子类型原子，否则为 0.0.

Buf94: MMFF94 静电缓冲
Buf94 *Atom-type Value*

NonBon: 非键结作用主函数。这函数计算分子力学能量之前，先展开成原子对的贡献和一直接函数（NBDir 和 NBTerm）。
NonBonV-Type C-Type, V-Cutoff C-Cutoff VScale1 VScale2 VScale3 CScale1 CScale2 CScale3
V-Type 凡得瓦作用类型：
0 没有凡得瓦
1 算术的 Arithmetic (Dreiding)
2 几何的 Geometric (UFF)
3 算术的 Arithmetic (Amber)
4 MMFF94-类型的凡得瓦
5 MM2-类型的凡得瓦
6 OPLS-类型的凡得瓦
C-Type 库仑作用类型：
0 没有库仑项
1 1/R
2 $1/R^2$
3 1/R 缓冲（buffered) (MMFF94)
10 双极--双极作用项，没有门坎距离
V-Cutoff 和 *C-Cutoff* 分别是凡得瓦和库仑作用门坎距离；
0 没有门坎
>0 硬门坎
<0 软门坎
Vscale1-3 是相隔 1- 到3-键结原子对的 van der Waals 幅度因子。*CScale1-3* 是相隔 1- 到3-键结原子对的库仑作用幅度因子。若任何幅度因子 ＜0.0，使用 1.0/1.2 幅度调整(和 Amber 一样)。

NBDir: 库伦和凡得瓦直接项（对所有成对原子做计算）

NBDir *V-Type* *C-Type* *V-Cutoff* *C-Cutoff*

V-Type, *C-Type*, *V-Cutoff*, 和 *C-Cutoff* 如前述。

NBTerm: 库伦和凡得瓦位能单项门坎

NBTerm *Atom-type1* *Atom-type2* *V-Type* *C-Type* *V-Cutoff* *C-Cutoff* *V-Scale* *C-Scale*

V-Type, *C-Type*, *V-Cutoff*, *C-Cutoff*, *V-Scale*, 和 *C-Scale* 如前述。

AtRad: 原子单键半径

AtRad *Atom-type* *Radius*

EffChg: 有效电荷 (UFF)

EffChg *Atom-type* *Charge*

EleNeg: GMP 阴电性（Electronegativity） (UFF)

EleNeg *Atom-type* *Value*

Table: Step down 表

Table *Original-atom-type* *Stepping-down-type(s)*

HrmStr1: 谐和拉长能量函数 I (Amber 1): $ForceC*(R-R_{eq})^2$

HrmStr1 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* R_{eq}

ForceC 力常数

R_{eq} 平衡键长

HrmStr2: 谐和拉长能量函数 II (Dreiding 4a): $ForceC*[R-(R_i+R_j-Delta)]^2$

HrmStr2 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* *Delta*

ForceC 力常数

Delta Delta

R_i 和 R_j 是原子键结半径，由 AtRad 设定。

HrmStr3: 谐和拉长能量函数 III (UFF 1a): $k*(R-R_{ij})^2$

平衡键长 $R_{ij} = (1 - PropC*\ln BO)*(R_i + R_j) - R_{en}$

力常数: $k = 664.12*Z_i*Z_j/(R_{ij}^3)$

阴电性（Electronegativity）校正: $R_{en} = R_i*R_j*[SQRT(X_i) - SQRT(X_j)]^2/(X_i*R_i + X_j*R_j)$

HrmStr3 *Atom-type1* *Atom-type2* *BO* *PropC*

BO 键度（Bond order） (若 <0，由成是在计算时决定)

PropC 比例常数（Proportionality constant）

R_i 和 R_j 是原子键结半径，由 AtRad 设定。X_i 和 X_j 是 GMP 阴电性（electronegativity），数值由 EleNeg 设定。 Z_i 和 Z_j 是有效原子电荷，由 EffChg 设定。

MrsStr1: Morse 拉长能量函数 I (Amber): $DLim*(e^{-a(R-R_{eq})}-1)^2$ ，这里 $a = SQRT(ForceC/DLim)$

MrsStr1 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* R_{eq} *DLim*

ForceC 力常数

R_{eq} 平衡键长

DLim 解离极限距离

MrsStr2: Morse 拉长能量函数 II (Dreiding 5a): $DLim*(e^{-a(Ri+Rj-Delta)}-1)^2$ ，这里 $a = SQRT(ForceC/DLim)$

MrsStr2 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* *Delta* *DLim*

ForceC 力常数

Delta Delta

DLim 解离极限距离

R_i 和 R_j 是原子键结半径，由 AtRad 设定。

MrsStr3: Morse 拉长能量函数 III (UFF 1b): $BO*DLim*(e^{-a(R-Rij)}-1)^2$，这里 $a = SQRT(k/[BO*DLim])$

平衡键长 $R_{ij} = (1 - PropC*\ln BO)*(R_i + R_j) - R_{en}$

力常数: $k = 664.12*Z_i*Z_j/(R_{ij}^3)$

阴电性校正: $R_{en} = R_i*R_j*[SQRT(X_i) - SQRT(X_j)]^2/(X_i*R_i + X_j*R_j)$

MrsStr3 *Atom-type1* *Atom-type2* *BO* *PropC* *DLim*

BO 键结度（Bond order） (若 <0，由成是在计算中决定)

PropC 比例常数

DLim 解离极限距离

R_i 和 R_j 是原子键结半径，由 AtRad 设定。X_i 和 X_j 是 GMP 阴电性，数值由 EleNeg 设定。Z_i 和 Z_j 是有效原子电荷，由 EffChg 设定。

QStr1: 四阶拉长能量函数 I (MMFF94 2): $(R_{eq}/2)*(R-ForceC)^2*[1+CStr*(R-ForceC+(7/12)*CStr^2*(R-ForceC)^2]$

QStr1 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* *R_{eq}* *CStr*

ForceC 力常数 (md-埃$^{-1}$)

R_{eq} 平衡键长

CStr 三阶拉长常数 (埃$^{-1}$)

UFFVOx: 氧族原子的原子扭转能障 (UFF 16)

UFFVOx *Atom-type* *Barrier*

UFFsp3: 原子 SP3 扭转障碍 (UFF 16)

UFFVsp3 *Atom-type* *Barrier*

UFFVsp2: 原子 SP2 扭转障碍 (UFF 17)

UFFVsp2 *Atom-type* *Barrier*

HrmBnd1: 谐和弯曲能量函数 (Amber 1): $ForceC*(\theta-\theta_{eq})^2$

HrmBnd1 *Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3* *ForceC* *θ_{eq}*

ForceC 力常数 (单位 kcal/(mol*rad^2))

θ_{eq} 平衡键角

HrmBdn2: 谐和弯曲能量函数 (Dreiding 10a): $[ForceC/\sin(\theta_{eq}^2)]*(\cos(\theta)-\cos(\theta_{eq}))^2$

HrmBnd2 *Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3* *ForceC* *θ_{eq}*

ForceC 力常数

θ_{eq} 平衡键角

LinBnd1: Dreiding 线性弯曲能量函数 (Dreiding 10c): *ForceC**(1+cos(θ))

LinBnd1*Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3* *ForceC*

ForceC 力常数

UFFBnd3: UFF 三项弯曲能量函数 (UFF 11): k*(C0 + C1*cos(θ))+C2*cos(2θ) where C2=1/(4 * sin(θ_{eq}^2)),

C1 = –4*C2*cos(θ_{eq})

C0=C2*(2*cos(θ_{eq}^2)+1)

力常数: k = 664.12*Z_i*Z_k*(3*R_{ij}*R_{jk}*(1–cos(θ_{eq}^2))–cos(θ_{eq})*R_{ik}^2)/R_{ik}^5

UFFBnd3 Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 θ_{eq} BO_{12} BO_{23} PropC

θ_{eq} 平衡键角

BO_{12} *Atom-type1–Atom-type2* 的键结度(若<0，由程序在计算中决定)

BO_{23} *Atom-type2–Atom-type3* 的键结度(若<0，由程序在计算中决定)

PropC 比例常数

R_i ，R_j 和 R_k 是原子键结半径，由 AtRad 设定 X_i, X_j 和 X_k 是 GMP 阴电性，数值由 EleNeg 设定。Z_i, Z_j 和 Z_k 是有效原子电荷，由 EffChg 设定。

UFFBnd2: UFF 两项弯曲能量函数 (UFF 10): [k/(Per^2)]*[1–cos(Per*θ)]

力常数: k = 664.12*Z_i*Z_k*(3*R_{ij}*R_{jk}*(1–cos(Per^2))–cos(Per)*R_{ik}^2)/R_{ik}^5

UFFBnd2 *Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3* *Per* BO_{12} BO_{23} *PropC*

Per 周期性：2 是线性, 3 是三角形，4 是平面正方形

BO_{12} *Atom-type1–Atom-type2*的键结度(若<0，由程序在计算中决定)

BO_{23} *Atom-type2–Atom-type3*的键结度(若<0，由程序在计算中决定)

PropC 比例常数

R_i ，R_j 和 R_k 是原子键结半径，由 AtRad 设定 X_i, X_j 和 X_k 是 GMP 阴电性，数值由 EleNeg 设定。Z_i, Z_j 和 Z_k 是有效原子电荷，由 EffChg 设定。

ZeroBnd: 零弯曲项：用在弯曲为零的稀有情况。程序需要这一项以避免遇到未定义的键角时产生的错误讯息。

ZeroBnd*Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3*

CubBnd: 三阶弯曲能量函数 (MMFF94 3): (*ForceC*/2)*(1+*CBend**(θ–θ_{eq}))*(θ–θ_{eq})^2

CubBnd*Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3* *ForceC* θ_{eq} *CBend*

ForceC 力常数 (单位 md*Angstrom/rad^2)

θ_{eq} 平衡角度

CBend 三阶弯曲常数 (单位 deg^{-1})

LinBnd2: MMFF94 线性弯曲能量函数 (MMFF94 4): *ForceC**(1+cos(θ))

LinBnd2*Atom-type1* *Atom-type2* *Atom-type3* *ForceC*

ForceC 力常数 (md)

AmbTrs: Amber 扭转能量函数 (Amber 1): $\Sigma_{i=1,4}$ (Mag_i*[1+cos(i*θ–I(i+4))])/*NPaths*

AmbTrsAtom-type1 A-type2 A-type3 A-type4 PO1 PO2 PO3 PO4 Mag_1 Mag_2 Mag_3 Mag_4 NPaths

PO1–PO4 相位差

Mag_1–Mag_4 V/2 数值

NPaths 路径数。零或是负值，表示计算执行时再做决定。

DreiTrs: Dreiding 扭转能量函数 (Dreiding 13): *V**[1–cos(*Period**(θ–*PO*))]/(2**NPaths*)

DreiTrsAtom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 V PO Period NPaths

V 能障高度 V

PO 相位差

Period 周期性

NPaths 路径数。零或是负值，表示计算执行时再做决定。

UFFTorC: UFF 扭转能量函数，固定能障 (UFF 15): [*V*/2]*[1–cos(*Period***PO*)*cos(*V**θ)]/*NPaths*

UFFTorCAtom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 Period PO V NPaths

Period 周期性

PO 相位差

V 能障高度 V

NPaths 路径数。零或是负值，表示计算执行时再做决定。

UFFTorB: UFF 扭转能量函数，能障和键结度有关 (UFF 17): [*V*/2]*[1–cos(*Period***PO*)*cos(*Period**θ)]/*NPaths* where *V* = 5*SQRT(U_j* U_k)*[1+4.18*Log(BO_{12})]

UFFTorBAtom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 Period PO BO_{12} NPaths

Period 周期性

PO 相位差

BO_{12} *原子类型1–原子类型2*的键结度(小于零，表示计算执行时再做决定)

NPaths 路径数。零或是负值，表示计算执行时再做决定。

U_j 和 U_k 是原子常数，由 UFFVsp2定义。

UFFTor1: UFF 扭转能量函数，能障和原子类型有关 (UFF 16): [*V*/2]*[1–cos(*Period***PO*)*cos(*Period**θ)]/*NPaths* where *V*=SQRT(V_j* V_k)

UFFTor1 Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 Period PO NPaths

Period 周期性

PO 相位差

NPaths 路径数。零或是负值，表示计算执行时再做决定。

V_j 和 V_k 为原子常数，以 UFFVsp3 定义。

UFFTor2: UFF 扭转能量函数，能障和原子类型有关 (UFF 16) (和 UFFTor1 的差异在所用的原子参数): [*V*/2]*[1–cos(*Period***PO*)*cos(*Period**θ)]/*NPAths* where *V*=SQRT(V_j* V_k)

UFFTor2 Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 Period PO NPaths

Period 周期性

PO 相位差

NPaths 路径数。零或是负值，表示计算执行时再做决定。

V_j 和 V_k 为原子常数，以 UFFVOx 定义。

VDWDreiTRS: Dreiding 特殊扭转能量函数，和 Gaussian 98 程序代码兼容。进行处理时，更换成 DreiTRS，代入以下参数：

若有三个原子和第三个原子中心键结，且第四个原子中心是氢原子，移除这氢原子。

若有三个原子和第三个原子中心键结，且其中至少有一个是氢原子，但第四个原子中心不是氢原子，则使用以下这些数值：*V*=4.0, *PO*=0.0, *Period*=3.0, 和 *NPaths*=–1.0。

除此之外，使用这些数值：*V*=1.0, *PO*=0.0, *Period*=6.0, 和 *NPaths*=–1.0。

OldTorAtom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4

ImpTrs: Improper 扭转能量函数 (Amber 1): $Mag*[1+\cos(Period*(\theta-PO))]$

ImpTrsAtom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 Mag PO Period

Mag	*V*/2 大小
PO	相位差
Period	周期性

Wilson: 三项 Wilson 角能量函数 (Dreiding 28c, UFF 19): $ForceC*(C1 + C2*\cos(\theta) + C3*\cos(2\theta))$ 对三个 Wilson 角 θ 平均

WilsonAtom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 ForceC C1 C2 C3

ForceC	力常数
C1, C2, C3	系数

HrmWil1: 谐和 Wilson 角能量函数 I (MMFF94 6): $(ForceC/2)*(\theta^2)$ 对三个 Wilson 角 θ 求和

HrmWil1 Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 ForceC

ForceC	力常数

MM2Wil: MM2 Wilson 六阶弯曲能量函数 (MM2): $\Sigma_{i=1,2,3}(ForceC_i/2)*(\theta_i^2)*[1+6Bend*(\theta_i^4)]$

MM2Wil*Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 ForceC1 ForceC2 ForceC3 6Bend*

ForceC1–ForceC3	力常数
6Bend	六阶弯曲常数 (单位 deg^{-4})

StrBnd: 拉长--弯曲能量函数 (MMFF94 5): $(ForceC1*(R_{12}-R_{eq12})+ForceC2*(R_{23}-R_{eq23}))*(\theta-\theta_{eq})$

StrBnd*Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 ForceC1 ForceC2* R_{eq12} R_{eq23} θ_{eq}

ForceC1, ForceC2	力常数
R_{eq12}, R_{eq23}	平衡键长 (若 <0，从适当的拉长项中读取)
θ_{eq}	平衡键角

CubStr1: 三阶拉长能量函数 1 (MM2): $(ForceC/2)*(1-CStr*(R-R_{eq}))*(R-R_{eq})^2$

CubStr1*Atom-type1 Atom-type2 ForceC* R_{eq} *CStr*

ForceC	力常数

R_{eq} 平衡键长

CStr 三阶拉长常数 (埃 $^{-1}$)

SixBnd1: 六阶弯曲能量函数 (MM2): $(ForceC/2)*(\theta-\theta_{eq})^2(1+6Bend*(\theta-\theta_{eq})^4)$

SixBnd1 Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 ForceC θ_{eq} 6Bend

ForceC 力常数

θ_{eq} 平衡键角

6Bend 六阶弯曲常数 (deg^{-4})

MM2Tors: MM2 扭角能量函数 (MM2): $En1/2(1+\cos\theta)+En2/2(1-\cos2\theta)+En3/2(1+\cos3\theta)$

MM2Tors Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 Atom-type4 En1 En2 En3

En1–En3 能量

MM2VDW: MM2凡得瓦函数的参数(MM2)

MM2VDW Par1 Par1 Par3 Par4 Par5

Par1–Par5 参数

VDWX: 凡得瓦参数矩阵 (MM2)。这些数值和原子类型无关，可当作原子参数的另种选择，在 MM2 力场内会用到（见上面的讨论)。

VDWX Index1 Index2 Radius Well-depth IsDef

IsDef 指示是否 (1.0) 或 (0.0) 尚未定义

VDWI: 原子标签，用来标示 VDWXM (MM2)中的矩阵。

VDWI Atom-type Index

VDWShf2: 在凡得瓦计算中原子移动的参数矩阵 (MM2)

VDWShf2 *Index1 Index2 Shift*

VDWShf1: VDWShf2 矩阵的原子标签(MM2)

VDWShf1 *Atom-type Index BondTo*

BondTo 形成键结的原子中心 (若 –1.0，则由程序决定)

SixBndI: 六阶弯曲能量函数 (MM2)：$(ForceC/2)*(\theta-\theta_{eq})^2(1+6Bend*(\theta-\theta_{eq})^4)$

SixBndI *Atom-type1 Atom-type2 Atom-type3 ForceC θ_{eq} 6Bend Flag*

ForceC 立场数

θ_{eq} 平衡键角

6Bend 六阶弯曲常数 (单位 deg^{-4})

Flag 若 ≥ 0.0，即使中心原子在三角形中心，也不要投射到平面上。

若是三角形中心，这弯曲会投射到平面上。若中心不是三角形，则会计算一个正常的弯曲。

Dipole: 键双极

Dipole *Atom-type1 Atom-type2 DMom DPos*

DMom 双极矩 (单位 Debye)

DPos 在原子 1 -- 原子 2 键上的双极位置

DielC: 介电常数。容许经由参数档设定介电常数；默认值是 1。

DielC *DielConst*

DielConst 介电常数

QStr2: 四阶拉长能量函数2 (MM2/Tinker): $(ForceC/2)*(1+CStr*(R-R_{eq})+QStr*(R-R_{eq})^2)(R-R_{eq})^2)$

QStr2 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* R_{eq} *CStr* *QStr*

ForceC 力常数

R_{eq} 平衡位置键长

CStr 三阶拉长常数(埃$^{-1}$)

QStr 四阶拉长常数(埃$^{-2}$)

CubStr2: 三阶拉长能量函数 2 (为了和旧版 MMVB 相容): $(ForceC/2)*(1-CStr*(R-R_{eq}))*(R-R_{eq})^2)$

CubStr2 *Atom-type1* *Atom-type2* *ForceC* R_{eq} *CStr*

ForceC 力常数

R_{eq} 平衡位置键长

CStr 三阶拉长常数 (埃$^{-1}$; 当 R > 15 Å时，设为零)

NBonds: 形式键结数目，根据这原子中心的原子类型而定

NBondsAtom-type *NumBnd*

NumBnd 形式键结数目

StrUnit: 拉长（stretching）函数中力常数的单位

StrUnit*Flag*

Flag 0 表示使用 kcal/(mol*Angstrom^2); 1 表示使用 md/Angstrom

BndUnit: 弯曲（bending）函数中力常数的单位

BndUnit*Flag*

Flag 0 表示使用 kcal/(mol*rad^2); 1 表示使用 md*Angstrom/rad^2

TorUnit: 扭转函数中能量障碍的单位

TorUnit*Flag*

Flag 0 表示使用 kcal/mol; 1 表示使用 md*Angstrom

OOPUnit: 脱离平面弯曲函数（out-of-plane bending）力常数的单位

OOPUnit*Flag*

Flag 0 表示使用 kcal/(mol*rad^2); 1 表示使用 md*Angstrom/rad^2

SBUnit: 拉长--弯曲函数中力常数的单位

SBUnit*Flag*

Flag 0 表示使用 kcal/(mol*Angstrom*rad); 1 表示使用单位 md/rad

StrFact: 拉长（stretching）函数的系数。

StrFact*Value*

BndFact: 弯曲（bending）函数的系数。

BndFact*Value*

TorFact: 扭转函数的系数。

TorFact*Value*

OOPFact: 脱离平面（out-of-plane）函数的系数。

OOPFact*Value*

SBFact: 拉长-弯曲（ stretch-bend ）函数的系数。

SBFact *Value*

MP2

MP3

MP4

MP5

B2PLYP

mPW2PLYP

描述

MP*n* 方法关键词指示在 Hartree-Fock 计算（单自旋态 RHF，高自旋态 UHF）后接着进行 Møller-Plesset 相干作用能量校正计算[Moller34， 只做到二阶项校正的是 MP2 [Head-Gordon88a, Saebo89, Frisch90b, Frisch90c, Head-Gordon94]， 做到三阶项校正的是[Pople76, Pople77]， 做到四阶项校正的是 MP4 [Raghavachari78]， 做到五阶项校正的是 MP5 [Raghavachari90]。 MP2[Pople79, Handy84, Frisch90b, Frisch90c]， MP3 和 MP4(SDQ) 等方法有解析梯度 [Trucks88, Trucks88a]，MP2方法有解析频率[Head-Gordon94]。 ROMP2，ROMP3 和 ROMP4有能量计算 [Knowles91, Lauderdale91, Lauderdale92]。

Gaussian 09 还有一些双混合方法，在一 DFT 计算中结合完整的 HF 交换作用项和类似 MP2 的相干作用项。这些方法的计算成本和 MP2 类似（而不像 DFT 的计算成本）。Gaussian 09 包含 Grimme 的 B2PLYP [Grimme06a] 和 mPW2PLYP [Schwabe06] 方法（使用相同盟撑得关键词）：在关键词名称后加上字母 **D** 表示加上经验散射（empirical dispersion）校正项: 例如, **B2PLYPD** 代表 **B2PLYP** 加上经验散射 [Schwabe07]。可计算能量，梯度和频率。

MP4 的其他形式

MP4(DQ) 指定只用到双重和四重取代的轨域空间， **MP4(SDQ)** 指定用到单一，双重和四取代的轨域空间，

MP4(SDTQ) 指定完整的 **MP4** 加上单一，双重，三重，和四重取代的轨域空间 [Raghavachari78, Raghavachari80]。只设定 **MP4** 相当于 **MP4(SDTQ)**。

MP5 的限制

MP5 方法的程序指示用于未填满壳层的分子系统，因此设定 **MP5** 预设执行一个 **UMP5** 计算。这方法需要的磁盘空间和 O^3V^3 成比例，计算时间和 O^4V^4 成比例。

冻结内层轨域选项

FC

所有冻结内层的选项都可和这关键词合用。细节请见 **FC** 选项章节的讨论。

MP2 和双重混合 DFT 方法的计算方法选择选项

The appropriate algorithm for **MP2** will be selected automatically 根据 **%Mem** 和 **MaxDisk**. 的设定，程序会自动选择适当的 **MP2** 计算方法。因此以下这些选项几乎是不必要的。(细节请见 计算效能的考虑 这一章节)。

FullDirect

指示使用完全直接计算方法，除了 SCF 所需要的磁盘空间外无额外的磁盘空间需求。主存储器的最少需求是 $2OVN$ 个 64 位计算器字（O 为填满轨域数，V 为未填电子的轨域数，N 为基底函数数）。只适用于有很大的主记忆容量而磁盘空间却很有限的计算器环境。

SemiDirect

指示使用半直接计算方法。

Direct

指示使用某种程度的直接方法。根据主存储器的大小，磁盘空间限制和计算问题的大小决定选用 in-core，完全直接和半直接方法。

InCore

指示采用全部存放内存的计算方法。若能使用，这是非常快的方法，但需要 $N^4/4$ 个字的内存。通常和 **SCF=InCore**. 一起使用。 **NoInCore** 是反义字。

可用方法

MP2, **B2PLYP**[**D**], **mPW2PLYP**[**D**] : 能量，解析梯度和解析频率。
MP3, **MP4(DQ)** 和 **MP4(SDQ)**: 能量，解析梯度和数值频率。
MP4(SDTQ) 和 **MP5**: 解析能量，数值梯度和数值频率。
RO 可和 **MP2**，**MP3** 和 **MP4** 组合，只能计算能量。

相关的关键词

HF, **SCF**, **Transformation**, **MaxDisk**

使用范例

能量。 The MP2 energy appears in the output as follows, labeled as EUMP2:
E2= -.3906492545D-01 EUMP2= -.75003727493390D+02

Energies for higher-order Møller-Plesset methods follow. Here is the output from an MP4(SDTQ) calculation:

Time for triples= .04 seconds.

MP4(T)= -.55601167D-04

E3= -.10847902D-01 EUMP3= -.75014575395D+02

E4(DQ)= -.32068082D-02 UMP4(DQ)= -.75017782203D+02

E4(SDQ)= -.33238377D-02 UMP4(SDQ)= -.75017899233D+02

E4(SDTQ)= -.33794389D-02 **UMP4(SDTQ)= -.75017954834D+02**

The energy labeled `EUMP3` is the MP3 energy, and the various MP4-level corrections appear after it, with the MP4(SDTQ) output coming in the final line (labeled `UMP4(SDTQ)`).

B2PLYP 计算输出范例。B2PLYP 能量在输出文件内打印的标签是 E(B2PLYP):

E2(B2PLYP) = -0.3262340664D-01 E(B2PLYP) = -0.39113226645200D+02

半经验方法

描述

Gaussian 09 程序里有许多种半经验方法可用。AM1 和 PM3 方法以重新实做 [Thiel92, Thiel96, Frisch09] ，采用标准积分程序架构（而非采用公众版 MOPAC 内的程序代码）。除了提升计算效率，也新增解析梯度和频率的计算功能。PM6 和 PDDG 也用这种方式实做。其他的半经验方法是模块 402 的 MOPAC 修改版本，稍候会有说明。

AM1: 要求使用 AM1 能量函数进行半经验方法计算 [Dewar77, Dewar78a, Davis81, Dewar85, Dewar86, Dewar88, Dewar88a, Dewar89, Dewar90, Dewar90a, Anders93]。

PM3: 要求使用 PM3 能量函数进行半经验方法计算 [Stewart89, Stewart89a]。 Li 的参数已经更新 [Anders93]。**PM3MM** 指示采用 PM3 模型，并包含 HCON 键结的分子力学校正

PM6: 要求使用 PM6 能量函数进行半经验方法计算 [Stewart07]。也有变形 **PDDG** 可用 [Repasky02, Tubert-Brohman04, Tubert-Brohman05, Sattelmeyer06, Tirado-Rives08]。

使用半经验方法关键词时不可设定基底函数。

有支持的原子的编准参数由程序自动产生，除非 **NoGenerate** 选项另有设定。额外的或另一种参数可用多种方式读进（见以下讨论）若两种都有指定，读进的参数较内存的参数优先采用。

选项

Generate

对选定的半经验方法产生标准参数，这是默认选项。**NoGenerate** 要求不产生任何参数，所有参数都要从输入档案中读进。

Input

以 Gaussian 程序格式从输入档案中读进参数。任何参数都可指定或覆盖。参数输入段落以一空行结束。**Cards** 是同义字 **Input**。

MOPACExternal

以 MOPAC 外部格式和单位，从输入档案中读进参数。大部分但非全部的参数可以被改变。参数输入段落以一空行结束。

Both

从输入档案中读进参数，先是 Gaussian 程序格式的参数，再来更多的参数是 MOPAC 格式，这两个参数

输入段落都以一空行结束。

Checkpoint

从检查档读取参数。**Chk** 和 **Read** 是 **Checkpoint** 的同义字。

TCheckpoint

从检查档读取参数，若参数不存在由程序计算产生。

RWF

从读写档读取参数。

Print

将目前计算工作中的元素所用的参数以 Gaussian 程序格式印出。若参数是从输入档中读进，这是默认的选项。**NoPrint** 要求不要印出参数，若使用的是内存的标准参数，这是默认的选项。

PrintAll

将所有元素的参数印出（以 Gaussian 程序格式），包含在分子系统设定段落中没有出现的原子。

Zero

印出所有参数，不论参数的值是否为零。默认的选项是 **NonZero**, 只印出非零的参数。

Old

使用旧版 MOPAC-程序代码。二阶微分用数值方法计算。只适用于 AM1 和 PM3。默认的选项是 **New**，要求使用新的实做程序代码。

设定半经验方法参数

半经验方法参数可用两种格式做设定，Gaussian 和 MOPAC，分别经由 **Input** 和 **MOPACExternal** 选项来完成。从原生 G09 半经验方法参数格式开始，这格式适用性很广。

这是 FeCH 的 Gaussian 格式参数范例：

全分子系统最初断落

Method=40 CoreType=2 PM6R6=0.0000124488 PM6R12=0.0000007621

****

H *氢原子参数*

PQN=1 NValence=1 F0ss=0.5309794634 ZetaOverlap=1.2686410000 U=-0.4133181193

Beta=-0.3069665271 CoreKO=0.9416560046 KON=0,0,0,0.9416560046 EISol=-0.4133181193

EHeat=0.0830298228

GCore=0.0016794859,0.8557539899,3.3750716603 DCore=1,3,1.8737858033,2.2435870000

****

C *碳原子参数*

PQN=2,2 NValence=4 F0ss=0.4900713271 F0sp=0.4236511476 F0pp=0.3644399975 F2pp=0.1978513243

G1sp=0.0790832988

ZetaOverlap=2.0475580000,1.7028410000

U=-1.8775102825,-1.4676916178

Beta=-0.5653970441,-0.2745883502 DDN=0,1,0.7535642510 DDN=1,1,0.7192361890

CoreKO=1.0202596487 KON=0,0,0,1.0202596487 KON=1,0,1,1.2918442312 KON=0,1,1,1.0202596487

KON=2,1,1,0.7626764584 EISol=-4.2335803497 EHeat=0.2723305520 DipHyp=1.5070417957

GCore=0.0032154961,0.5881175739,2.5208171825 DCore=1,4,0.2878149911,0.2165060000

DCore=2,3,1.6101301385,3.2139710000 DCore=3,3,1.7155258339,16.1800020000

DCore=4,3,2.2293611369,25.0358790000

DCore=5,3,1.5446719761,1.8748590000 DCore=6,5,1.3831173494,0.8135100000,3.1644797074,9.2800000000

****

Fe　*铁原子参数*

PQN=4,4,3 NValence=8 F0ss=0.2931506917 F0sp=0.2861621092 F0pp=0.2797829041
F0sd=0.3417747898 F0pd=0.3378189937 F0dd=0.5580709105 F2pp=0.1567537881 F2pd=0.1236661383
F2dd=0.2945882511 F4dd=0.1921227725 G1sp=0.2072870321 G1pd=0.1102204721 G2sd=0.0588483485
G3pd=0.0671224585 Rsppd=0.1364112343 Rsdpp=0.1031169651 Rsddd=0.1510228569
ZetaOverlap=1.4791500000,6.0022460000,1.0807470000
Zeta1C=1.4591520000,1.3926140000,2.1619090000
U=-2.5913804076,-2.3138503107,-3.8083983722
Beta=0.2950096563,-0.0413709206,-0.1288993981 DDN=0,1,0.0896587028 DDN=1,1,0.3534210933
DDN=0,2,1.6776352014 DDN=1,2,0.0796789968 DDN=2,2,1.3085519205 CoreKO=1.2720920000
KON=0,0,0,1.7056074374 KON=1,0,1,0.2359511557 KON=0,1,1,1.7056074374 KON=2,1,1,0.4977547907
KON=2,0,2,1.6958541322 KON=1,1,2,0.2947417183 KON=0,2,2,0.8959434914 KON=2,2,2,1.2449263774
EISol=-15.6859079709 EHeat=0.1582446241 DipHyp=0.1793070893 DCore=1,3,0.4521755746,0.0251950000
DCore=6,3,2.1121277473,0.3668350000　DCore=7,3,1.3232002016,0.1553420000
DCore=8,3,0.9135254945,0.1364220000
DCore=9,3,2.2726610620,3.6573500000　DCore=15,3,1.3586804751,0.4312910000
DCore=16,3,0.5233514967,0.0334780000
DCore=17,3,0.6507784269,0.0194730000 DCore=19,3,1.0583544172,6.0000000000
DCore=26,3,1.4397774115,1.8468900000
****

输入数据采用原子单位。参数段落以一行四个星号做区隔。

在全分子系统段落中设定以下各项：

Method	对应所要的半经验方法的整数。这数值应对应在计算路径段落里设定的计算方法，作为检查。AM1的数值是 **8**， PM3 的数值是 **9**，PM33MM 的数值是 **10**， PM6 的数值是 **40**， PDDG 的数值是 **41**。
CoreType	内层核心互斥项的类型，**1** 代表 AM1，PM3，或 PDDG， **2** 代表 PM6。
PeptideFC	胜肽键的力常数，只适用于 PM3MM。
RIJScale	AM1方法中 O-H 和 N-H 键结的 R_{ij} 调幅因子。
PM6R6	PM6 内层核心互斥的 R6 参数。
PM6R12	PM6 内层核心互斥的 R12 参数。

以下各项设定一个原子的参数：

PQN	每一壳层主量子数 (s，p，d)。决定在这元素使用哪些基底函数。
NValence	价电子数目。
ZetaOverlap	用来计算核心能量函数（core Hamiltonian）的重迭贡献所用的基底函数的 Slater 指数。
Zeta1C	计算单原子中心双电子积分（one-center two-electron integrals) 所用的基底函数的 Slater 指数。
F0*, G*, Rs*	单原子中心双电子积分的 Slater-Condon 参数。若其中任何一个参数没有指定，这参数会从 Zeta1C 指数中计算。当印出内存参数时，会印出所有使用到的参数，不论是否从 Zeta1C 计算所得，或是一个特定的数值。这些参数完整清单是： F0ss，F0sp，F0pp，F0sd，F0pd，F0dd，

	F2pp，F2pd，F2dd，F4dd，G1sp，G1pd，G2sd，G3pd，Rsppd，Rsdpp 和 Rsddd。
U	对角核心能量函数矩阵元素（Diagonal core Hamiltonian matrix elements），每个角动量有一组数值。
Beta	非对角核心能量函数矩阵元素（Off-diagonal core Hamiltonian parameters），每个角动量有一组数值。
DDN	双原子中心双电子积分多极近似的点电荷距离参数。每一笔数据的格式是 *L1,L2,Value* ，适用于涉及一个角动量为 *L1* 的基底函数与另一角动量为 *L2*的基底函数间的电荷分布。若所需要的参数没有设定，会从 Zeta1C 指数计算。
KON	双原子中心双电子积分的 Klopman-Ohno 参数。要求的但未被设定的参数，利用将单原子中心积分的极限适配到由 Slater-Condon 参数和 Zeta1C 计算所得的单原子中心积分的方式计算，并使用设定的会预设的 DD 数值。每一笔数据的格式是 *LT,L1,L2,Value*，适用到角动量 *L1* 和 *L2* 函数的乘积的 *LT* 角动量分量。
CoreKO	Klopman-Ohno 参数，用在原子核吸引项，若未指定，则使用 0,0,0 (L=0 SS) 参数。
EHeat	孤立原子的生成热。
EISol	孤立原子的能量。若没有提供，则从其他参数以及这原子的标准电子组态计算。
DipHyp	双极矩混成参数。
DCore	内层核心互斥作用参数。每一笔数据的格式是 *El,IType,Value1,Value2*。每一项设定目前这元素和元素 *El* 的内层核心互斥作用。*IType* 设定键结类型： **1** 是一般 AM1，**2** 是 AM1 N-H 和 O-H，**3** 是一般 PM6，**4** 是 PM6 O-H，**5** 是 PM6 CC 三键，**6** 是 PM6 Si-O。和特定的函数形式有关，还有一个或两个参数。

MOPAC-风格半经验方法参数输入。若使用 PM6=MOPACExternal 或 AM1=MOPACExternal，则要读进一个参数输入段落，其中的参数格式和 MOPAC 程序用关键词 External 所要求得参数格式相同。这格式的广泛性不如原生的 Gaussian 格式，但包含最普遍的参数。有关细节请参考 MOPAC 文献。这种格式采用的单位被程序 Gaussian 解读，和被程序 MOPAC 解读的形式相同，是原子单位和其他单位的混合。这蛾单列出 MOPAC 外部参数标签和原生 Gaussian 输入参数数据格式间的对照关系：

MOPAC	**Gaussian**
USS,UPP,UDD	U
ZS,ZP,ZD	ZetaOverlap
ZSN,ZPN,ZDN	Zeta1C
BetaS,BetaP,BetaD	Beta
GSS,GPP,…,FODD,…	F0ss,F0pp, 等等†
DD2	DDN=0,1,*数值*
DD3	DDN=1,1,*数值*
DD4	DDN=0,2,*数值*
DD5	DDN=1,2,*数值*
DD6	DDN=2,2,*数值*
PO1	KON=0,0,0,*数值*
PO2	KON=1,0,1,*数值*
PO3	KON=2,1,1,*数值*
PO4	KON=2,0,2,*数值*
PO5	KON=1,1,2,*数值*
PO6	KON=2,2,2,*数值*

PO7	KON=0,1,1,*数值*
PO8	KON=0,2,2,*数值*
PO9	CoreKO
EHeat	EHeat
EISol	EISol
AlpB_NN,XFac_NN	DCore=*NN*,3,*Alpha*,*XFac*

†注意 MOPAC 的 GSP 和 GP2 是 F0sp 和 G1sp.的线性组合。 Gaussian 使用标准的 Slater-Condon 命名和参数定义。

这是 Cr 的 MOPAC 外部数据格式参数，以默认的选项由程序 MOPAC 印出：

PARAMETER VALUES USED IN THE CALCULATION

NI TYPE VALUE UNIT
24 USS -34.86433900 EV ONE-CENTER ENERGY FOR S
24 UPP -26.97861500 EV ONE-CENTER ENERGY FOR P
24 UDD -54.43103600 EV ONE-CENTER ENERGY FOR D
24 ZS 3.28346000 AU ORBITAL EXPONENT FOR S
24 ZP 1.02939400 AU ORBITAL EXPONENT FOR P
24 ZD 1.62311900 AU ORBITAL EXPONENT FOR D
24 BETAS -5.12261500 EV BETA PARAMETER FOR S
24 BETAP 3.92671100 EV BETA PARAMETER FOR P
24 BETAD -4.23055000 EV BETA PARAMETER FOR D
24 GSS 8.85557242 EV ONE-CENTER INTEGRAL (SS,SS)
24 GPP 5.05309383 EV ONE-CENTER INTEGRAL (PP,PP)
24 GSP 5.58863066 EV ONE-CENTER INTEGRAL (SS,PP)
24 GP2 4.42952965 EV ONE-CENTER INTEGRAL (PP*,PP*)
24 HSP 0.64803936 EV ONE-CENTER INTEGRAL (SP,SP)
24 ZSN 1.61985300 AU INTERNAL EXPONENT FOR S - (IJ,KL)
24 ZPN 0.84826600 AU INTERNAL EXPONENT FOR P - (IJ,KL)
24 ZDN 1.40501500 AU INTERNAL EXPONENT FOR D - (IJ,KL)
24 F0DD 9.86923654 EV SLATER-CONDON PARAMETER F0DD
24 F2DD 5.20966257 EV SLATER-CONDON PARAMETER F2DD
24 F4DD 3.39760602 EV SLATER-CONDON PARAMETER F4DD
24 F0SD 6.15013600 EV SLATER-CONDON PARAMETER F0SD
24 G2SD 2.00030000 EV SLATER-CONDON PARAMETER G2SD
24 F0PD 5.63536196 EV SLATER-CONDON PARAMETER F0PD
24 F2PD 1.91648791 EV SLATER-CONDON PARAMETER F2PD
24 G1PD 1.58022558 EV SLATER-CONDON PARAMETER G1PD
24 G3PD 0.96233144 EV SLATER-CONDON PARAMETER G3PD
24 DD2 0.28669123 BOHR CHARGE SEPARATION, SP, L=1
24 DD3 2.91433601 BOHR CHARGE SEPARATION, PP, L=2
24 DD4 1.12394737 BOHR CHARGE SEPARATION, SD, L=2
24 DD5 0.81804068 BOHR CHARGE SEPARATION, PD, L=1
24 DD6 1.23219554 BOHR CHARGE SEPARATION, DD, L=2
24 PO1 1.53639890 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, SS, L=0

24 PO2 0.72875078 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, SP, L=1
24 PO3 1.96024483 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, PP, L=2
24 PO4 0.94950312 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, SD, L=2
24 PO5 1.66105265 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, PD, L=1
24 PO6 1.08400979 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, DD, L=2
24 PO7 1.53639890 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, PP, L=0
24 PO8 1.37859617 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, DD, L=0
24 PO9 1.53639890 BOHR KLOPMAN-OHNO TERM, CORE
24 CORE 6.00000000 E CORE CHARGE
24 EHEAT 95.00000000 KCAL/MOL HEAT OF FORMATION OF THE ATOM (EXP)
24 EISOL -185.72482255 EV TOTAL ENERGY OF THE ATOM (CALC)
24 ALPB_24 4.65541900 ALPB factor
24 XFAC_24 10.31860700 XFAC factor

可用方法

能量，几何优选和频率。
程序内存以下元素的参数：

- AM1: H, Li-F, Mg-Cl, Cr, Zn, Ge, Br, Sn, I 和 Hg.
- PM3: H, Li-F, Na-Cl, K, Ca, Cr, Zn-Br, Rb, Sr, Cd-I, Cs, Ba 和 Hg-Bi.
- PM6: H-Ba 和 Lu-Bi.

相关的关键词

CNDO， **INDO，MINDO，MINDO3**

使用范例

这些计算的计算结果在输出档案中打印如下：
SCF Done: E(RAM1) = -0.185015348024 A.U. after 14 cycles *AM1*
SCF Done: E(RPM3) = -0.185015348024 A.U. after 14 cycles *PM3*
SCF Done: E(RPM3MM) = -0.185015348024 A.U. after 14 cycles *PM3MM*
SCF Done: E(RPM6) = -0.185015348024 A.U. after 14 cycles *PM6*
SCF Done: E(RPDDG) = -0.185015348024 A.U. after 14 cycles *PDDG*

印出的能量是各半经验方法模型计算的生成热。

W1U

W1BD

W1RO

描述

这方法关键词指定使用 Martin 的 W1 方法 [Martin99, Parthiban01]。 **W1U** 关键词指定对位填满壳层分子系统进行 W1 方法计算时，用 UCCSD 方法代替 ROCCSD 方法 [Barnes09]; ROCCSD 方法是 Handy，Pople 和同僚提出的方法 [Knowles91]。 **W1BD** 指定使用 W1 方法，但其中的耦合团簇（coupled cluster）方法用 BD 取代 [Barnes09]。这方法比 CBS-QB3 和 G3 方法昂贵，也更准确（所有 W1 方法都是这样）。需要非常准确能量时，建议使用 **W1BD** 。 **W1RO** 是 在 [Martin99] 描述的 W1 方法，纯量相对论校正项有些改善[Barnes09]。

选项

ReadAmplitudes 选项是所有 W1 方法的默认选项。**SaveAmplitudes** 是 **W1BD** 的默认选项。

ReadIsotopes

这选项让用户指定与默认数值不同的温度，压力，频率调幅因子和同位素质量。预设的数值是298.15 K， 1 大气压，没有调幅，以及最丰同位素质量。想要从检查文件读取数据，使用不同的参数直重做热化学分析时，可用这个选项。

但是，要注意，这些参数的设定都可以在计算路径段落（**Temperature**， **Pressure** 和 **Scale** 关键词）和分子系统设定段落（**Iso=** 参数）内做设定，例如：

#T *Method*/6-31G(d) *JobType* **Temperature=300.0** …

…

0 1

C(**Iso=13**)

…

ReadIsotopes 所需的输入数据格式如下：

temp pressure [*scale*]　　*数值必须是实数*

原子 1 同位素质量

原子 2 同位素质量

…

原子 n 同位素质量

这里 *temp*，*pressure*，和 *scale* 分别是所要的温度，压力和选项频率调幅因子（热化学分析时用到，默认是不做幅度调整）。后面几行是分子中各原子的同位素质量，依照在分子系统设定段落中的次序排列。若同位素质量用整数指定，程序会自动用最接近这整数的真实同位素质量代入（例如，18 指定 ^{18}O，Gaussian 程序使用的数值是 17.99916）。

ReadAmplitudes

从检查档读取收敛的振幅（若有的话）。注意，新计算可用另一种基底函数组，或定一种计算方法（若适用的话），

SaveAmplitudes

将收敛的振幅储存到检查档内，以便在后续新的计算中使用（例如，换用较大的基底函数）。使用这个选项会产生非常庞大的检查档，但在后续的计算工作的计算速度会有显著提升。

Restart

启动未完成的 W1 计算，继续完成。

使用范例

计算总结输出。在所有计算工作组成步骤的输出数据之后，Gaussian 程序印出这些方法的计算结果。这里是 **W1BD** 计算输出数据的主要部分：

自旋校正之前的结果

Temperature= 298.150000 Pressure= 1.000000

E(ZPE)= 0.016919 E(Thermal)= 0.019783

W1BD (0 K)= -39.139927 W1BD Energy= -39.137063

W1BD Enthalpy= -39.136119 W1BD Free Energy= -39.158277

W1U spin correction:

G.P.F. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch

and J.A. Montgomery, Jr., JCP 125, 94106 (2006).

DE(Spin)= -0.000051

W1Bsc Electronic Energy -39.156897 *预测的能量*

自旋校正过的结果

Temperature= 298.150000 Pressure= 1.000000

E(ZPE)= 0.016919 E(Thermal)= 0.019783

W1Bsc(0 K)= -39.139978 W1Bsc Energy= -39.137114

W1Bsc Enthalpy= -39.136170 W1Bsc Free Energy= -39.158328

预测的能量在正常的和自旋校正过的热化学分析数据表之间。

能量标签有以下含意（自旋校正过的 W1BD 用来当例子）：

W1Bsc (0 K)	零点能量校正过的电子能量： $E_0 = E_{elec} + ZPE$
W1Bsc Energy	热校正过的能量： $E = E_0 + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$
W1Bsc Enthalpy	利用自旋校正过的 W1BD 预测的能量计算的焓： $H = E + RT$
W1Bsc Free Energy	利用自旋校正过的 W1BD 预测的能量计算的 Gibbs 自由能： $G = H - TS$

Link 0 Commands Summary

这章节列出所有 Link 0 指令，这些指令是选项，放在计算路径段落之前。这些指令的用处的详细说明可在其他地方找到。

Link 0 指令的长度最大可到 500 字母。

%Mem=*N*

设定要用到的易失存储器容量为 *N*8-byte 计算器字（预设）；这数值后面可紧跟着 **KB**，**MB**，**GB**，**KW**，**MW** 或 **GW** (中间不能有空格) 以分别指定使用的单位是 kilo-，mega- 或 giga- bytes 或计算器字。默认值是 256 MB。

%Chk=*file*

设定检查文件的文件名和存放位置。

%RWF=*file*

设定单一，统一的读写档的文件名和存放位置（老式的语法）。

%RWF=*loc1,size1,loc2,size2, …*

另一种读写文件的设定语法，可将读写文件分割成两个或多个档案片段，存放在多处磁盘文件系统上。每一个档案位置后数字是在这位置的档案聘段容许的最大容量。每个档案片段的大小数值的单位是 8-byte 计算器字（预设）；这数值后面可紧跟着 **KB**，**MB**，**GB**，**KW**，**MW** 或 **GW** (中间不能有空格) 以分别指定使用的单位是 kilo-，mega- 或 giga- bytes 或计算器字。若这容量参数的数值是 **-1**，表示任何和所有可用的磁盘空间都可以使用，若数值为**0** 表示已存在的片段应维持目前的容量大写。档案位置可以设定为目录区位置，或全路径名称。目录区的设定必须以一个斜线做结束（ \ ）（在 UNIX 操作系统上）。

%Int=*spec*

设定双电子积分档案的存放位置和文件名。*spec* 可以用读写档的两种方式做设定。

%D2E=*spec*

设定双电子积分的微分档案的存放位置和文件名。*spec* 可以用读写档的两种方式做设定。

%KJob L*N* [*M*]

告知成是在执行第 M^{th} 次模块 *N* 之后就停止。 例如，**%KJob L502 2** 表示在执行模块 **Link 502** 两次后将计算工作停止。*M* 值若省略，默认值是 1。

%Save

指示在计算结束时将暂存档保存。预设的作法是，若计算工作成功结束，没有特别指名的暂存盘会被删除，而所有另外配置文件名的暂存档会被保留。

%NoSave

指示在计算结束时将站存档删除。包括所有在这指令之前配置文件名的暂存档。换句话说，在**%NoSave** 出现之前配置文件名的暂存档将不会被保存。但是，出现在 **%NoSave** 之后配置文件名的暂存盘，则会被保留。

若 **%Save** 和 **%NoSave** 都被指定，出现在最后的指令会被优先执行。

%Subst L*N dir*

告知 Link 0 从另一个目录区（***dir*** ）取用某一模块 **L*N*** 的执行文件 (.exe 檔)。例如，**%SUBST L913 /user/chem** 将会用档案 /user/chem/l913.exe 代替默认的执行文件 （目录区 $g09root/g09 内）。 目录区的指定必须采用所在计算机上的常用格式。只能设定目录区；文件名必须采用标准格式档名 l*nnnn*.exe，这里 *nnnn* 式模块编号。

并行计算工作指令

%NProcShared=*N*

要求进行在 SMP 多处理器计算机上，使用 *N* 个处理器（计算核心）进行共享内存式的并行计算。只有某些计算机系统具有这种功能。在并行计算机上，在产出式计算工作可以使用的计算核心数目，通常在档案 Default.Route 中设定，而**%NProcShared** Link 0 指令用来盖过这默认值（例如，若默认值设定为使用四个计算核心，但利用这个指令可以执行侦错计算时只用一个计算核心）。若没有使用 **%NProcShared** 设定，档案 Default.Route 内也没有设定默认值，则只会使用一个计算核心。

旧版程序所用的 **%NProc** 指令已经作废。

%LindaWorkers=*node1*[:*n1*] [,*node2*[:*n2*]] …

这清单列出计算工作要使用的 TCP 节点名称。预设的作法是，每个节点上启动一个 Linda 工作程序，但选项上的数值可用来更改这个设定。计算工作启动的节点（称为主控节点）上一定会产生一个工作程序，不论主控节点是否在这节点清单上。**%LindaWorkers** 可和 **%NProcShared** 合用。这时，每个节点上可以执行一个或多个并行计算工作程序（工作程序的数目仍然由 **%LindaWorkers** 的数值决定）。**%NProcShared** 的数值设定在工作程序节点列表上，每一个节点上使用的 SMP 计算核心数目。

旧版程序的 **%NProcLinda** 指令已经作废，G09 将会根据 **%LindaWorkers** 的输入数据计算 Linda 工作程序总数。

使用范例

这些指令设定检查文件名，设定读写文件另一个存放位置和文件名，并要求在 Gaussian 计算结束时只保留检查档：

%RWF=/chem/scratch2/water *要删除的档案放在这里*

%NoSave

%Chk=water *要保留的档案放在这里*

以下这个指令要求进行使用五个特定计算机的网络并行计算。计算机 *hamlet* 和 *ophelia* 将各自执行两个工作程序。

%LindaWorkers=hamlet:2,ophelia:2,laertes,horatio,lear

以下这个指令要求在 *norway*，*italy* 和 *spain* 这三台计算机上执行网络并行计算工作。计算机 *norway* 和 *italy* 将各自执行一个四路 SMP 并行计算工作程序，计算机 *spain* 将执行两个这样的工作程序：

%NProcShared=4 *设定四道 SMP 并行计算.*

%LindaWorkers=norway,italy,spain:2

以上指令适合这样的计算环境：计算机 *norway* 和 *italy* 各具有四个计算核心，计算机 *spain* 有八个计算核心。

工具程序 Utility Programs

这章节讨论 Gaussian 09 程序所附的各种工具程序，依照程序名称的字母顺序依次讨论。

大部分的工具程序同时有 UNIX 和 Windows 版本， 使用前请务必参考 Gaussian 09 程序发行说明，以取得这些工具程序与操作系统相关的信息。工具程序用来处理计算的输入档或计算所产生的检查档，以产生有用的数据和数据。

以下是工具程序列表以及各工具程序的功能 （ 有星号的项目放在程序 Gaussian 09W **Utilities** 选单）：

c8609

将旧版的检查档转换成 Gaussian 09 检查档的格式。

chkchk*

显示检查文件中的计算路径和标题段落。

cubegen*

独立的方块数据产生工具，可产生分子轨域，电子密度，和静电位场在指定空间内的数值资料，以便后续的图形显示。

cubman*

可对 Gaussian 程序计算所得的电子密度和静电位能存在的空间分布数据做操作，例如可以做相加或相减等等）。

formchk*

将二元检查档转换成 ASCII 文本文件，以便搭配绘图软件，或在不同类型的计算器之间做迁移。二元档和计算器的架构有关，不同架构计算机产生的二元党部能互通，必须先转换成 ASCII 文本文件后，才能被其他计算机识别。

freqchk*

从一个检查档中读取并印出振动频率和热化学性质数据。可指定与原计算不同的同位素，温度，压力和幅度调整常数，进行热化学分析计算。

freqmem

决定频率计算所需的内存大小。

gauopt

对分子坐标之外的变量进行优选计算。

ghelp

Gaussian 程序的联机帮助。

mm

独立的分子力学程序。

newzmat*

将分子几何结构在各种格式之间做转换。

testrt*

检查计算输入文件中计算路径的语法，也可用来产生非标准计算路径。

unfchk*

将格式化的检查档转换为二元档格式（将来自其他计算机的格式化检查文件转换成本机计算机可用的二元档）。

GAUSS_MEMDEF 环境变量

使用这些工具程序的时候，若工具程序本身没提供内存大小选项，环境变量 GAUSS_MEMDEF 可用来增加可用的内存大小。单位是计算器字 (word，64bits)。

格式化的检查档

这格式化的档案可在各种类型的计算机上通用，数据的结构让后处理程序很容易从中抽取所需数据并忽略其他数据。其他数据能被忽略的功能很重要，新版程序新增功能所写入的数据，不会影响为旧版程序发展的后处理应用程序的功能。通常计算工作会指定一个 .chk 检查档，这二元格式档案储存计算的结果，这些结果对后续的计算可能会用到，也可以用在后处理的程序上。Gaussian 09 计算工作完成后，工具程序 **formchk** 可用来将这二元格式 .chk 检查文件转换成文字格式的 .fchk 检查档。另外一个工具程序 **unfchk** 可作相反地动作。 为了和旧版程序兼容，使用 **formchk** 不加任何选项，产生的检查文件只含有一部分的信息。这一章说明指令

formchk -3 *chkfile* *fchkfile*

的细节。这指令产生第三版格式化检查档（最新也是最完整的检查档版本）。

以下是档案中包含的数据描述和 Fortran 格式形式，虽然没有特别的原因采用 Fortran 而非其他程序与验来读取这些数据。

档案最开始的两行用来描述计算工作的内容：

标题段落最出的 72 个字母 *完整的计算路径和计算标题.*

Type, Method, Basis *格式: A10,A30,A30*

Type 是以下几种关键词之一：

SP 单点能量计算

FOPT	全结构优选计算到能量最小
OPT	部份结构优选计算到能量最小
FTS	全结构优选计算到过渡状态
PTS	部份结构优选计算到过渡状态
FSADDLE	全结构优选计算到二阶或更高阶鞍点
PSADDLE	部份结构优选计算到二阶或更高阶鞍点
FORCE	能量 + 梯度计算
FREQ	振动频率计算 (二次微分)
SCAN	未能曲面扫描
GUESS=ONLY	只产生分子轨域，也用于产生局部轨域
LST	线性同步跃迁（Linear synchronous transit）
STABILITY	测试 SCF/KS 稳定性
REARCHIVE/MS-REST ART	从检查文件中产生总结信息（archive information）
MIXED	复合方法化学模型（CBS-x，G1，G2，等等），模型本身内含指定的方法和基底函数

Method 是计算能量所用的方法 (AM1，RHF，CASSCF，MP4，等等)， *Basis* 是基底函数组。

档案内其他所有数据都放在有标示的行或段落中，格式有以下几种：

出现在同一行中的纯量，当作数据标签。这一行有一个描述数据项的字符串，一个数据类型的标志，最后是对应的数值：

整数纯量： *Name*,**I**,*IValue*，数据格式 A40,3X,A1,5X,I12。

实数纯量： *Name*,**R**,*Value*, 数据格式 A40,3X,A1,5X,E22.15。

字母字符串纯量： *Name*,**C**,*Value*, 数据格式 A40,3X,A1,5X,A12。

逻辑纯量： *Name*,**L**,*Value*, 数据格式 A40,3X,A1,5X,L1。

向量和数组数据段落，这一行有一个描述数据项的字符串，一个数据类型的标志，数组元素的数目。数据的数值放在后面的一行或多行：

整数数组： *Name*,**I**,*Num*, 数据格式 A40,3X,A1,3X,'N=',I12， **N=** 字符串表示这是一个数组，字符串后面接着的数字是数组元素的数目。下几一行内的数据是数组元素的数值，数据格式 6I12。

实数数组： *Name*,**R**,*Num*, 数据格式 A40,3X,A1,3X,'N=',I12，**N=** 字符串表示这是一个数组，字符串后面接着的数字是数组元素的数目。下几行内的数据是数组元素的数值，数据格式 5E16.8。注意所选的实数数据格式确保各元素数值之间至少有一个空格做区隔，以便于用 C 程序读取。

字母字符串数组 （第一种）：*Name*,**C**,*Num*, 数据格式 A40,3X,A1,3X,'N=',I12， **N=** 字符串表示这是一个数组，字符串后面接着的数字是数组元素的数目。下几行内的数据是数组元素的数值，数据格式 5A12。

- 字母字符串数组 （第二种）：*Name*,**H**,*Num*, 数据格式 A40,3X,A1,3X,'N=',I12， **N=** 字符串表示这是一个数组，字符串后面接着的数字是数组元素的数目。下几行内的数据是数组元素的数值，数据格式 9A8。

逻辑数组： *Name*,**H**,*Num*, 数据格式 A40,3X,A1,3X,'N=',I12。**N=** 字符串表示这是一个数组，字符串后面接着的数字是数组元素的数目。下几行内的数据是数组元素的数值，数据格式 72L1。

若这些数值来自 Gaussian 程序的计算结果，所有数值采用原子单位（atomic units），并且在分子的标准方位（standard orientation）。从图形显示的观点，分子标准方位不重要，但却是向量场的自然方位。数据字段的名称相当冗长，可提供详细的字段涵义，但不必把这名称当作障碍，因为可用接口程序读取。例如 Gaussian 程序所附的程序 demofc,可用来撷取这些域名。

基底函数组数据

基底函数组数据以较合理的方式提供，而非采用 Gaussian 程序代码中的 Common /B/的结构，因为程序发展历史的原因，这程序结构的架构不易了解。基底函数组数据报含边饰壳层数目的纯量(*NShell*)，合并函数数目的最大值，出现的最高街角动量，原始函数的数目(*NPrim*)。接着是数据数组，包含：

- 壳层类型 Shell types(*NShell* 数值)：**0**=s, **1**=p, **-1**=sp, **2**=6d, **-2**=5d, **3**=10f, **-3**=7f
- 每一壳层的原始函数数目 Number of primitives per shell(*NShell* 数值)。
- 壳层和原子尖的对应关系(*NShell* 数值)：每一个壳层所在的原子数目。
- 原始函数指数数值(*NPrim* 数值)。
- 合并函数的系数(*NPrim* 数值)：每一个归一划原始壳层的合并系数。包含任一 S=P 壳层的 S 系数。
- P(S=P) 合并系数(*NPrim* 数值)：S=P 壳层 p 部份的合并系数。若没有 S=P 壳层，这数据就不会出现。不属于 S=P 壳层的所有原始函数，这数据字段都是零。
- 每一壳层的坐标：每一个壳层的 XYZ 坐标 (3,*NShell*) 数组。

其他数据，像是基底函数索引数组，可从以上数据中导出。壳层内基底函数的次序如下：

S,X,Y,Z,XX,YY,ZZ,XY,XZ,YZ,XXX,YYY,ZZZ,XYY,XXY,XXZ,XZZ,YZZ,YYZ,XYZ

或

3ZZ-RR,XZ,YZ,XX-YY,XY,ZZZ-ZRR,XZZ-XRR,YZZ-YRR,XXZ-YYZ,XYZ,XXX-XYY,XXY-YYY

可用的项目

以下是目前定义的项目：

- 计算路径 Route
- 完整标题 Full Title
- 原子数目 Number of atoms
- 电荷 Charge
- 自旋多重态 Multiplicity
- 电子数目 Number of electrons
- alpha 电子数目 Number of alpha electrons
- beta 电子数目 Number of beta electrons
- 基底函数数目 Number of basis functions
- 合并壳层数目 Number of contracted shells
- 最高阶角动量 Highest angular momentum
- 合并项数最大值 Largest degree of contraction
- 原始壳层数目 Number of primitive shells
- Virial 比值
- 原子序 Atomic numbers
- 原子核电荷 Nuclear charges
- 目前的直角坐标 Current Cartesian coordinates
- Alpha 电子轨域能量 Orbital Energies
- Beta 电子轨域能量 Orbital Energies
- Alpha 电子分子轨域系数 MO coefficients
- Beta 电子分子轨域系数 MO coefficients
- 壳层类型 Shell types
- 每一壳层原始函数数目 Number of primitives per shell
- 壳层和原子间的对照关系 Shell to atom map
- 原始函数的指数 Primitive exponents

- 合并系数 Contraction coefficients
- P(S=P) 合并系数
- 每一壳层坐标
- 总 SCF 密度
- 自旋 SCF 密度
- 总 MP2 密度
- 自旋 MP2 密度
- 总 CI 密度
- 自旋 CI 密度
- 总 CC 密度
- 自旋 Spin CC 密度
- 直角坐标作用力 Cartesian Forces
- 直角坐标力常数 Cartesian Force Constants
- 电双极矩 Dipole Moment
- 电双极矩微分 Dipole Derivatives
- 极化张量 Polarizability
- 电双极矩二次微分 Dipole 2nd Derivatives
- 极化张量微分 Polarizability Derivatives
- 超极化张量 HyperPolarizability

常问的问题

预设的选择该用哪一种能量？

Total Energy 字段是使用者指定任何程度理论的能量。其他程序读取能量的时候不需要再分析这能量是否来自计算方法字符串所指定

的能量。特别是，我们可增加新的计算方法，但读取能量的时候不需要更改读取程序的逻辑去寻找这能量数据。

数据类型数据内包含哪些字段标示（ field descriptor）？

每一个字段包含数据类型有助于跳过不感兴趣的数据，如以下范例所示。

ECP 原子的电荷如何处理 ？

若使用 ECP，"原子核电荷"将和原子序不相等。

包含哪些密度场?

一定会包含总电子密度，壳层未填满系统会包含自旋电子密度。默认的选项是 SCF 电子密度。若需要后-SCF 电子密度，在 Gaussian 计算输入文件内要有 **Density** 关键词。

什么情况下会包含力常数？

力常数可能会出现为零，例如计算工作只计算了一次微分，或是几何优选计算的第一个结构。若计算工作类型是 **Freq**，力常数只能用在振动分析。

为何没有壳层和基底原始函数间的映像数组？

壳层和基底原始函数间的映像关系并未明确写出，每个原子的原始函数数据都是个别储存，即使某些原子有相同的基底函数组。在 Gaussian 计算初期，有相同的基底函数组的原子的数据就被删除，而在写出检查档的时候时间不足以重新产生这些原始函数数据。由于只有用到分子轨域或电子密度的时候，这些基底函数组才会有用。而分子轨域或电子密度的数据量和分子大小的平方正比，因此删除多余的原始函数所节省的空间对大型分子系统来说是中度的。

范例

这里是一个自旋三重态亚甲基（triplet methylene） MP2/STO-3G 计算的格式化的检查档：

```
Triplet Methylene
SP UMP2-FC STO-3G
Number of atoms I 3
IOpCl I 1
IROHF I 0
Charge I 0
Multiplicity I 3
Number of electrons I 8
Number of alpha electrons I 5
Number of beta electrons I 3
Number of basis functions I 7
Number of independent functions I 7
Number of point charges in /Mol/ I 0
Number of translation vectors I 0
Number of residues I 0
Number of secondary structures I 0
Number of symbols in /Mol/ I 0
Info1-9 I N= 9
  8 8 0 0 0 111
  1 2 1
Num ILSW I 100
ILSW I N= 100
  1 0 0 0 2 0
  0 0 0 0 0 -1
  0 0 0 0 0 0
  0 0 2 0 0 0
  1 0 0 0 0 0
  0 0 100000 0 -1 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 1 0 0
  0 0 1 0 0 0
  0 0 4 40 0 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 0 0 0
  0 0 0 0
Num RLSW I 40
RLSW R N= 40
  1.00000000E+00 1.00000000E+00 1.00000000E+00 1.00000000E+00 1.00000000E+00
  0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
```

0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00 1.00000000E+00
Number of contracted shells I 4
Highest angular momentum I 1
Largest degree of contraction I 3
Number of primitive shells I 12
Pure/Cartesian d shells I 0
Pure/Cartesian f shells I 0
Virial Ratio R 1.995814616819217E+00
SCF Energy R -3.843551207731927E+01
MP2 Energy R -3.845916855965901E+01
Total Energy R -3.845916855965901E+01
PUHF Energy R -3.843794045556613E+01
PMP2-0 Energy R -3.846088420969759E+01
Post-SCF wavefunction norm R 1.004516257004766E+00
S**2 R 2.014461674556861E+00
S**2 after annihilation R 2.000077930794892E+00
S**2 corrected to first order R 2.005942183926543E+00
RMS Density R 1.581648813313776E-09
Atomic numbers I N= 3
6 1 1
Nuclear charges R N= 3
6.00000000E+00 1.00000000E+00 1.00000000E+00
Current cartesian coordinates R N= 9
-6.16297582E-33 0.00000000E+00 2.55113028E-01 0.00000000E+00 1.76747490E+00
-7.65339084E-01 -2.16453248E-16 -1.76747490E+00 -7.65339084E-01
Atom Types C N= 3

Int Atom Types I N= 3
0 0 0
Force Field I 0
MM charges R N= 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Integer atomic weights I N= 3
12 1 1
Real atomic weights R N= 3
1.20000000E+01 1.00782504E+00 1.00782504E+00
Atom fragment info I N= 3
0 0 0
Atom residue num I N= 3

0 0 0
Nuclear spins I N= 3
0 1 1
Nuclear ZEff R N= 3
-3.60000000E+00 -1.00000000E+00 -1.00000000E+00
Nuclear QMom R N= 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Nuclear GFac R N= 3
0.00000000E+00 2.79284600E+00 2.79284600E+00
MicOpt I N= 3
-1 -1 -1
Constraint Structure R N= 9
-2.35838313E-33 0.00000000E+00 2.55113028E-01 -3.41380879E-32 1.76747490E+00
-7.65339084E-01 -2.16453248E-16 -1.76747490E+00 -7.65339084E-01
ONIOM Charges I N= 16
0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0
0 0 0 0
ONIOM Multiplicities I N= 16
3 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0
0 0 0 0
Atom Layers I N= 3
1 1 1
Atom Modifiers I N= 3
0 0 0
Atom Modified Types C N= 3

Int Atom Modified Types I N= 3
0 0 0
Link Atoms I N= 3
0 0 0
Atom Modified MM Charges R N= 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Link Distances R N= 12
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00
MxBond I 2
NBond I N= 3
2 1 1
IBond I N= 6
2 3 1 0 1 0
RBond R N= 6

1.00000000E+00 1.00000000E+00 1.00000000E+00 0.00000000E+00 1.00000000E+00
0.00000000E+00
Shell types I N= 4
0 -1 0 0
Number of primitives per shell I N= 4
3 3 3 3
Shell to atom map I N= 4
1 1 2 3
Primitive exponents R N= 12
7.16168373E+01 1.30450963E+01 3.53051216E+00 2.94124936E+00 6.83483096E-01
2.22289916E-01 3.42525091E+00 6.23913730E-01 1.68855404E-01 3.42525091E+00
6.23913730E-01 1.68855404E-01
Contraction coefficients R N= 12
1.54328967E-01 5.35328142E-01 4.44634542E-01 -9.99672292E-02 3.99512826E-01
7.00115469E-01 1.54328967E-01 5.35328142E-01 4.44634542E-01 1.54328967E-01
5.35328142E-01 4.44634542E-01
P(S=P) Contraction coefficients R N= 12
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.55916275E-01 6.07683719E-01
3.91957393E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00
Coordinates of each shell R N= 12
-2.35838313E-33 0.00000000E+00 2.55113028E-01 -2.35838313E-33 0.00000000E+00
2.55113028E-01 -3.41380879E-32 1.76747490E+00 -7.65339084E-01 -2.16453248E-16
-1.76747490E+00 -7.65339084E-01
Alpha Orbital Energies R N= 7
-1.09934649E+01 -8.99280967E-01 -5.45391261E-01 -4.22615172E-01 -3.66596942E-01
6.71551044E-01 7.55382975E-01
Beta Orbital Energies R N= 7
-1.09350319E+01 -7.15686644E-01 -5.03082985E-01 3.05387126E-01 3.76749183E-01
7.45159737E-01 8.42123674E-01
Alpha MO coefficients R N= 49
9.92143921E-01 3.41561086E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -3.96834245E-03
-7.70608078E-03 -7.70608078E-03 -2.45353746E-01 7.88800679E-01 0.00000000E+00
0.00000000E+00 -1.51998297E-02 2.07368129E-01 2.07368129E-01 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 5.81713695E-01 0.00000000E+00 4.03972000E-01
-4.03972000E-01 -7.91331978E-02 4.18822356E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
8.40280330E-01 -2.41428132E-01 -2.41428132E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
-1.73156512E-01 1.11677115E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -7.07495939E-01
-9.12363520E-01 -9.12363520E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
1.14003960E+00 0.00000000E+00 -8.92668310E-01 8.92668310E-01
Beta MO coefficients R N= 49
9.93625814E-01 2.80174965E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -3.90152527E-03
-6.44780850E-03 -6.44780850E-03 -1.95727052E-01 5.46887218E-01 0.00000000E+00

0.00000000E+00 -1.74242092E-01 3.44389565E-01 3.44389565E-01 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 4.87826885E-01 0.00000000E+00 4.74684290E-01
-4.74684290E-01 -1.54812376E-01 7.12820567E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
7.39978976E-01 -2.53618910E-01 -2.53618910E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00
1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
-1.76706118E-01 1.11264520E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -7.93047228E-01
-8.66479868E-01 -8.66479868E-01 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
1.18326077E+00 0.00000000E+00 -8.57160962E-01 8.57160962E-01
Total SCF Density R N= 28
2.07641142E+00 -2.71991893E-01 1.09865593E+00 6.74377463E-34 -4.51874795E-33
1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -4.00593428E-32 5.76365893E-01
-3.64746665E-02 2.44402925E-01 -1.67021577E-32 3.77373431E-49 7.36693344E-01
-1.13232171E-01 2.50355011E-01 -3.08148791E-33 4.66559803E-01 -2.65970693E-01
6.08512766E-01 -1.13232171E-01 2.50355011E-01 1.23259516E-32 -4.66559803E-01
-2.65970693E-01 -1.68524337E-01 6.08512766E-01
Spin SCF Density R N= 28
2.52087462E-02 -1.13588463E-01 4.98914708E-01 1.79211577E-33 -8.04643841E-33
1.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -3.38963670E-32 1.00415753E-01
-9.69291361E-02 4.35203093E-01 -1.55789358E-32 3.77373431E-49 6.75942287E-01
3.43939549E-02 -1.25968187E-01 3.08148791E-33 3.43228637E-03 -1.46006689E-01
-7.94290766E-02 3.43939549E-02 -1.25968187E-01 6.16297582E-33 -3.43228637E-03
-1.46006689E-01 4.48345193E-02 -7.94290766E-02
Cartesian Gradient R N= 9
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Grdnt Energy R 0.000000000000000E+00
Grdnt NVar I 2
Grdnt IGetFC I 0
Internal Forces R N= 2
0.00000000E+00 0.00000000E+00
Internal Force Constants R N= 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
Mulliken Charges R N= 3
-9.27503627E-02 4.63751814E-02 4.63751814E-02
Full Title C N= 2
Triplet Methylene
Route C N= 3
#t mp2/sto-3g test geom=modela
External E-field R N= 35
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

程序发展功能

这章节描述的关键词和功能，有助于发展 Gaussian 09 程序延伸功能或接口程序。另外还介绍标准计算路径以及分子标准方位的决定。

和程序发展有关的关键词

以下的关键词和选项有助于发展新方法程序，或有助于程序除错，但不建议用在正式收集计算数据的应用上。

计算工作的重新启动

Restart

这里讨论 **Restart** 的一般用途， 目的在于除错。正式收集资料的计算工作中的重起计算，请参考 **Restart** 章节的说明。这关键词重复利用读写文件重新启动一个计算工作。指令格式 **Restart L1** 重复使用读写档，但产生新的计算路径。

使用原有计算路径的重启计算，可指定某个特定的模块的出现次数，以及是否要清除或保存层组和暂存（link-volatile）档案，可用以下语法：

#P Restart [**L***n*[(*m*)]] [**Clean**|**KeepOverlay**|**KeepAll**]

若指定所有参数，这计算工作在模块 n 出现第 m 次的位置重新启动。**Clean** 要求用模块 1 清除所有子程序和层组（overlay）的站存档， **KeepOverlay** 要求保留层组（overlay）产生的暂存档，**KeepAll** 要求保留层组（overlay）和模块（link）所有的站存档。若已对模块内（intra-link）的重启计算设定读写档，预设的选择是 **KeepAll**， 反之，默认的选项是 **Clean** 。

IOP 设定关键词

IOp1=*keyword*

这关键词控制操作系统接口的各种细节。这些选项是标准，但并非所有的选项在每一个版本内都有提供。

选项

FileIODump	每一个模块计算结束的时候倒出 FileIO 表。**FDump** 是同义关键词。
TimeStamp	打开时间戳。**TStamp** 是同义关键词。
FileIOPrint	在 FileIO 上打开额外的除错讯息打印。
Synch	目前没有作用（出现在少数的几个测试计算工作）。
NoDFTJ	关闭非混合 DFT 计算中的纯库仑项的计算（在产出结果的计算工作中几乎没用）。
AbelianOnly	强制只用 abelian 对称性（在产出结果的计算工作中几乎没用）。
NoPackSort	关闭在排序计算中将数据地址压缩到32-位，即使要被排序数据的寻址空间 $<2^{31}$（在产出结果的计算工作中几乎没用）。

IOp2

这选项设可动态指定内存的最大值。**MDV** 和 **Core** 和 **IOp2**同义。

IOp33

指定标准除错讯息打印的选项。例如，以下指令对所有启动层组 2 （overlay 2）将 **IOp(33)** 设为 3，且对所有启动层组 7 （overlay 7）将 **IOp(33)**设为 1：

IOp33(2=3,7=1)

Gaussian 09 IOps Reference 提供所有内选项 (IOps) 的参考说明。同样的内容也放在网页：www.gaussian.com/iops.htm.

标准关键词的除错选项

CPHF

以下选项用于除错：

选项

KeepMicro	在 CPHF 计算中保留所有 EE 中心，即使 **Opt=CalcFC** 或 **Opt=CalcAll** 加上非二次（non-quadratic）微迭代（microiterations）的计算，这里内坐标没有用到的原子不需要包含在 CPHF 的计算中。
NoReuse	在频率计算中在第二次(原子核)CPHF 内不要重复使用电场 CPHF 解(默认的选项是 **ReUse**。
XY	实部和虚部扰动一起处理。相反地关键词是 **NoXY**，将两部分开处理。 预设的作法是，若也要做原子核扰动则分开处理，若只有电磁扰动，则一起处理。
ZVector	后 SCF 梯度使用 Z-向量方法 [Diercksen81, Diercksen81a, Handy84] 。若不计算 Hartree-Fock 二次微分，这是默认的选项。**NoZVector** 关键词指定在后 SCF 梯度中使用完整的 3 x N_{Atoms} CPHF。

FMM

以下选项用来除错：

选项

LMax=*N*	指定最高接得多极展开。默认值为 25。
Levels=*N*	指定在 FMM 计算中的级数。分子系统的默认值是 8，周期边界条件系统做动态调正整。
Tolerance=*N*	指定准确度程度到 10^{-N}。 *N* 的默认值是 11，SCF 第一次跌带的值是 7。
JBoxLen=*N*	进行 J 计算时设定箱子最小边长为 *N*/1000 Bohr。默认值为 2.5。**JBoxLen** 和 **KBoxLen** is used 若 J 和 K 的计算同时进行，则使用 **JBoxLen** 和 **KBoxLen** 的最大值。**BoxLen** 和 **JBoxLen** 同义。
KBoxLen=*N*	进行 K 计算时设定箱子最小边长为 *N*/1000 Bohr。默认值为 0.75 。**JBoxLen** 和 **KBoxLen** is used 若 J 和 K 的计算同时进行，则使用 **JBoxLen** 和 **KBoxLen** 的最大值。
AllNearField	FMM 计算中打开所有近场作用。
NoParallelCPHF	FMM 计算中在 CPHF 阶段禁止并行计算。和 **NoParCPHF** 同义。

Integral

以下选项用来除错：

选项

CNDO	在主程序里用 CNDO/2 积分进行计算。
INDO	在主程序里用 INDO/2 积分进行计算。
ZIndo1	在主程序里用 ZIndo/1 积分进行计算。
ZIndoS	在主程序里用 ZIndo/S 积分进行计算。

DPRISM	用 PRISM 计算方法计算[Gill94] spdf 机分的微分。这是默认选项。
Rys1E	用 Rys 方法 [Dupuis76, King76, Rys83] 计算单电子积分，而非默认的方法。适用于内存很小的计算机系统。
Rys2E	写出双原子积分时，使用 Rys 方法(L314) [Dupuis76, King76, Rys83, Schlegel84]。这比默认的方法慢，适用于内存不多的计算机，以及要求正常积分（non-Raffenetti）时的预设方法 （用 **NoRaff** 选项指定）。
DSRys	使用纯量 Rys 机分的微分程序。可和 **Berny** 方法合用以 Rys 计算 df。
Berny	使用 Berny sp 机分的微分和二次微分程序 (L702)。
Pass	**Pass** 指定经由磁盘将积分储存到内存， **NoPass** 关闭这个功能。和 **SCF=[No]Pass** 同义，建议使用。
NoJEngine	禁止使用特殊 Coulomb 程序。
NoSP	将积分写入磁盘的时候，不要使用特殊的 sp 积分程序 (L311)。
RevDagSam	在 Prism 程序中颠倒对角取样（diagonal sampling）的选择。
NoSchwartz	不要使用 Schwartz 积分估计（只用 heuristic 组）。**Schwartz** 指定使用 Schwartz 积分估计和 heuristic 组。预设是两个都用。
RevRepFock	颠倒 Scat20 和复制的 Fock 矩阵的选择。
NoDFTCut	关闭额外的 DFT 门坎。
SplitSP	将原子轨域 S=P 壳层分割成分开的 S 和 P 壳层。**NoSplitSP** 是预设。
SplitSPDF	将原子轨域壳层 S=P=D 和 S=P=D=F 壳层分割成 S=P，D，和 F。**NoSplitSPDF** 是预设。
SplitDBFSPDF	将密度 S=P=D 和 S=P=D=F 分割成 S=P，D，和 F。**NoSplitDBFSPDF** 是预设。
NoGather	禁止使用 gather/scatter 处理，即使是处理少数的密度矩阵。**Splatter** 是同义关键词。
ForceNuc	进行原子核-电子库仑作用计算和电子-电子库仑作用计算。
SepJK	在 HF/hybrid DFT 计算中分别进行 J 和 K 的计算，作为测试。
Seq2E	建立平行的双原子积分计算程序，但不用平行方式执行（作为除错使用）。
SeqXC	建立平行的双原子积分计算程序，但不用平行方式执行（作为除错使用）。
SeqLinda	指定 Linda 工作程序(worker)以序列方式进行。目前只能指定 Linda 工作程序(worker)同时在主控程序（master）之前执行。
BigAtoms	在 XC 积分计算中使用大的原子大小。
BigShells	在 XC 积分程序中使用大的壳层大小。
NoSymAtGrid	不要用 (Abelian) 对称性减少在独特对称性原子的格点。
LinMIO	在 FoFCou 程序中转换成线性储存，作为测试。
RevDistanceMatrix	数值机分的过程中，颠倒是否要重新计算距离矩阵选项的设定。默认的选项是对分子选择预先计算，而周期性分子系统则否。
NoDynParallel	关闭计算工作的动态分派。
Sparse	

以下选项用来除错：

选项

Loose	将门坎值设为 $5 * 10^{-5}$.
Medium	将门坎值设为 $5 * 10^{-7}$。这是半经验方法的默认选项。
Tight	将门坎值设为 $1 * 10^{-10}$。这是 DFT 方法的默认选项。
N	将门坎值设为 $1 * 10^{-N}$。

改变模块的启动和次序

ExtraLinks

要求执行额外的模块。这些模块加在所有对应层组的正规模块之后。例如，ExtraLinks=L9997 指示在计算路径中，所有层组 99 中执行模块 9999 （这是默认选项）和 9997，依照这个次序。

ExtraOverlays

指定以非标准计算路径格式读取更多的层组行，并放在标准计算路径中最后一行 （层组 99）之前。

Skip

跳过路经中的层组。**Skip=OvNNN** 跳过层组，直到层组 NNN 出现为止。**Skip=M** 跳过最出的 M 行层组。

Use=L*nnn*

指定使用另外的路径。

选项

L123	IRC 计算中用 L123 代替 L115 for IRC。这是 IRC 的默认选项，IRCMax 计算工作除外
L402	半经验方法中使用旧版 L402 程序。
L503	使用 L503 做 SCF 计算。
L506	使用 L506 做 ROHF 计算。

指定非标准计算路径

若要求的选项或模块的组合和标准计算路径有重大的差异（标准计算路径无法提供所要得组合），则可采用非标准计算路径，读进层组和模块加上选项的完整执行序列。计算类型段落以这一行开始：

NonStd

接着几行每一行指定一个所要的层组，依照执行的先后次序，提供层组编号，斜线，所要得选项，斜线，要执行的模块列表，最后以分号结束：

Ov/Opt=val,Opt=val,…/Link,Link,…;

例如：

7/5=3,7=4/2,3,16;

指定执行模块 702，703，和 716 （依照这个次序），其中每一个模块计算中的选项 5 的值设为 3，选项 7 的值设为 4。若所有选项都用默认值，这一行可写成：

7//2,3,16;

计算路径设定中有一个功能，跳行数（ *jump number*）。在每一个模块列表后，分号之前，在一组括号内用一整数做设定。若跳行数省略，默认值是 **+0**，表示执行路径中下一行的程序（不要跳过任何一行）。若跳行数为 **-4**，例如

7//2,3,16(-4);

表示这行的模块执行结束后，接着执行往后第四行的层组（目前这一行不算）。

这功能可在计算路径中建立执行循环，适用于优选计算。程序串连模块的一个参数可用来盖过跳行的设定。通常用在几何优选计算中，执行一序列的层组行构成的循环直到优选计算完成，这时接下来执行的是循环后面的一行层组模块。

注意，非标准计算路径通常不是凭空产生的，通常是从最接近的标准计算路经中产生和印出模块和层组执行顺序，加以修改调整而产生的。使用工具程序 **testrt** 可以很容易的完成这个工作。

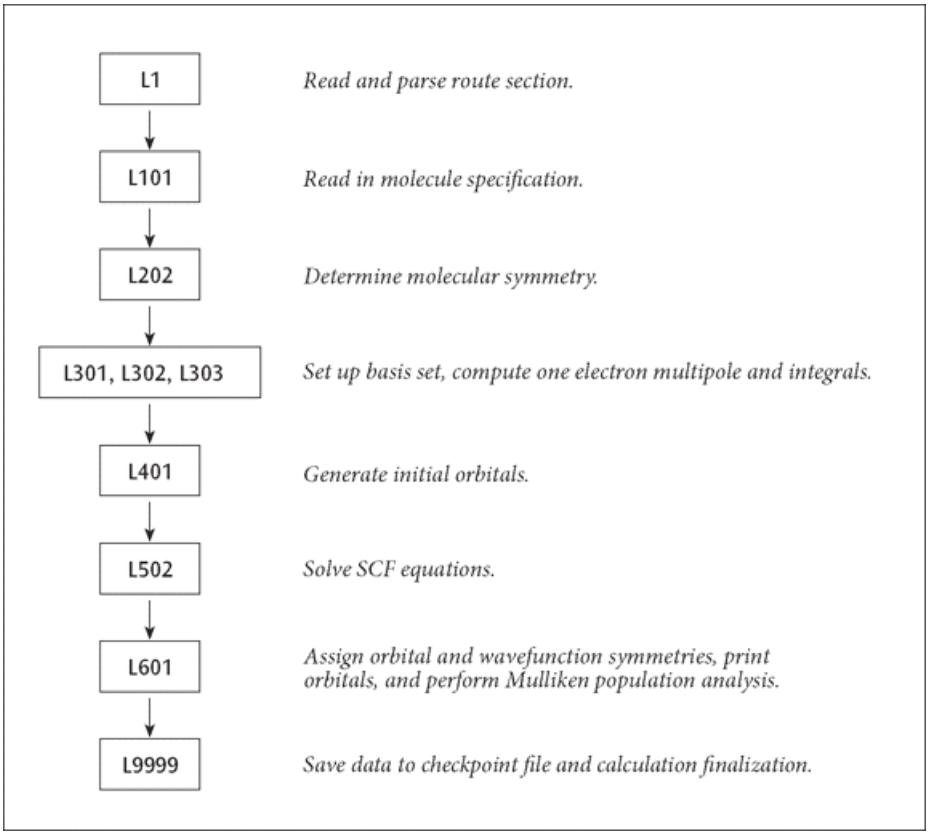
简单计算路径范例。标准计算路径

RHF/STO-3G

产生以下非标准计算路径：

1/38=1/1;
2/12=2,17=6,18=5,40=1/2;
3/6=3,11=1,16=1,25=1,30=1,116=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=5/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
99/5=1,9=1/99;

结果程序执行的顺序如下：



简单路径顺序

程序执行的基本顺序和任何 ab initio 程序执行的顺序一样，除了模块 1 （读入和解释计算路径段落）放在真正计算之前，以及在计算结束之后的模块 9999 （写出数据到检查文件）。同样的，一个 MP4 单点计算有一步积分转换（模块 801 和 804）和 MP 计算（模块 913）插入在电子分布分析（模块 601）和模块 9999 之前。.当计算完成时，模块 9999 自动结束这计算步骤。

有循环的标准计算路径范例。 标准计算路径：

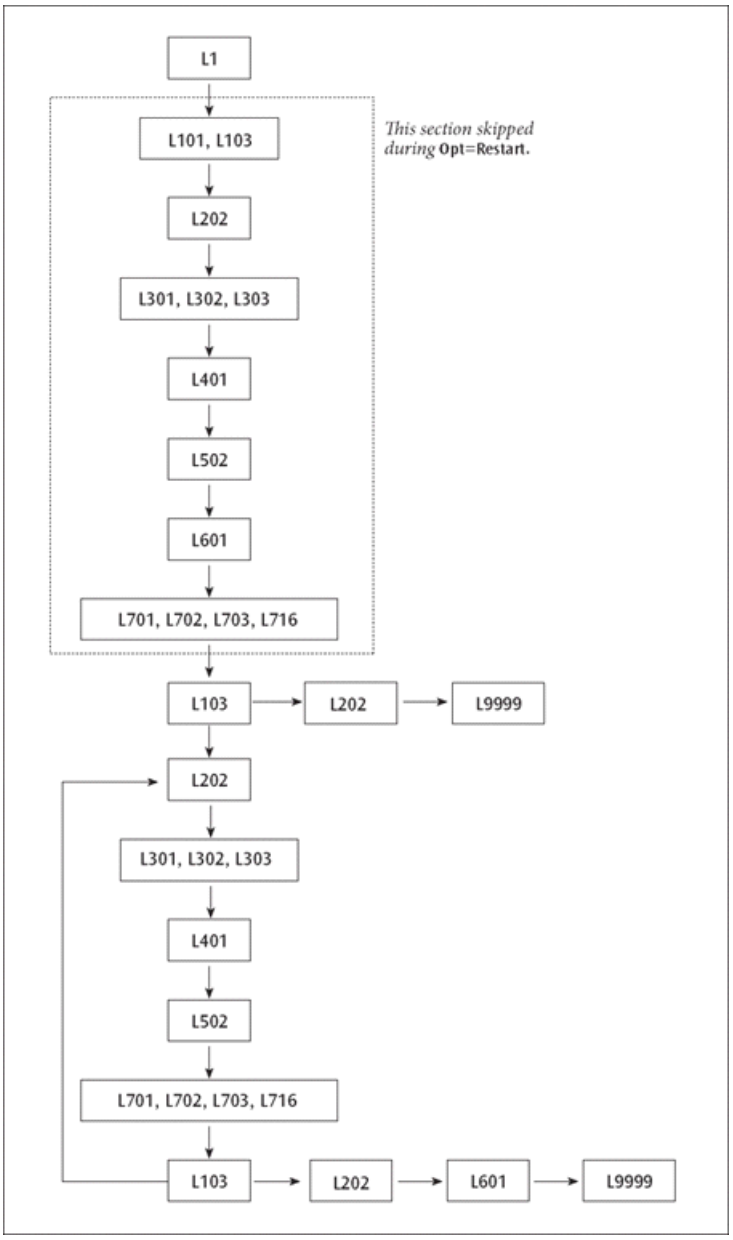
RHF/STO-3G Opt

产生以下非标准计算路径：

1 1/18=20,19=15,38=1/1,3;
2 2/9=110,12=2,17=6,18=5,40=1/2;
3 3/6=3,11=1,16=1,25=1,30=1,71=1,116=1/1,2,3;
4 4//1;
5 5/5=2,38=5/2;
6 6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7 7//1,2,3,16;

```
8        1/18=20,19=15/3(2);
9        2/9=110/2;
10        99//99;
11        2/9=110/2;
12        3/6=3,11=1,16=1,25=1,30=1,71=1,116=1/1,2,3;
13        4/5=5,16=3/1;
14        5/5=2,38=5/2;
15        7//1,2,3,16;
16        1/18=20,19=15/3(-5);
17        2/9=110/2;
18        6/7=2,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
19        99/9=1/99;
```

结果程序执行的顺序说明如下：



含有循环的计算路径

有一些考虑使这个路径复杂化：

优选计算的第一步必须和其后的步骤分别处理，因为有些动作只能执行一次。包括读进最出的分子结构设定数据，并产生最初的分子轨域。

必须有一个几何结构的循环，由优选计算程序（Berny 优选程序，模块 103 ）决定是否还需要产生一个分子结构，或是分子结构已经达到优选的结果。

若提供的分子结构已经收敛，这程序应再执行一次的梯度计算，以确认分子结构已达优选结果，然后结束计算。

只有在第一步和最后一步进行电子分布分析和分子轨道打印，在优选计算过程中各步骤分子结构不做这些处理。

优选计算的第一步用到两个积分的基本程序，猜测的积分和 SCF 的积分，一个积分值的微分。第一个程序包括模块 101 （读进最初分子几何结构），模块 Link 103 （自进行自己的启始化动作），并且可选择要求模块 401 产生最初猜测的分子轨域。第二个程序将采用模块 103 产生的几何结构，并可选择指定模块 401 读取从前一步骤产生的分子几何结构，当作下一步的最初猜测结构。

向前跳到第八行，若模块 103 正常结束（不需采取任何动作），后面两行（启动模块 202 和 9999）也跳过。在正常情况，在第二次启动模块 103 的时候，检查最初的梯度，选出一个新的分子几何结构。下一行执行模块 202，处理新的几何结构，接下来的程序是第二次的能量和梯度计算，构成主要优选计算循环的程序。若第二次启动模块 103 发现分子几何结构已经收敛，则跳出这个循环，接着启动模块 202，601 和 999，然后完成这个计算工作。

第 11行到第16 行构成主要的优选计算循环。计算积分，波函数和梯度，提供给优选计算第二和之后的几步使用。这循环以模块103 结束。若分子几何结构还没收敛，模块 103 选出一个新的几何结构，然后正常离开，造成从第 16 行往后跳到第 11 行继续执行，开始一个新的循环。若模块 103 发现几何结构已经收敛，离开这个循环但抑制往后跳越，继续执行后续几行（17 到19），的指令，完成计算工作。

若有要求，最后一次启动的模块 601 印出最后的多极矩，分子轨域和电子分布分析。最后，模块 9999 产生计算总结项目（archive entry）并终止计算步骤。

MP 和 CI 优选计算包含转换和相干作用的的层组（8 和 9）和后-SCF 梯度层组 （11 和 10，依照执行次序）插入在层组 7 之前。相同的两阶段计算路径用来计算数值差分以产生频率或极化张量。

Opt=Restart 的计算路径基本上就是原始优选计算的主要循环，省略第一步骤的几行步骤，保留第二次启动模块 103，执行真正的重启计算。

分子标准取向规定

计算执行之前，分子结构必须利用分子的对称性，将分子的方向调整到一个不同的坐标系统，称为标准方位（standard orientation）。

这一章节说明分子得标准方位的目的，可虑的因素，和坐标轴的选定规则。

选择目的

选择编准方位的目的有：

利用分子方向的调整简化 3x3 转换矩阵。

两个 Z-矩阵若内坐标的数值不同，但整数的项目相等 （像是几何优选中出现的各个中间结构数量），应产生相同的标准方位。

同一个分子两种刺桐的 Z-矩阵应产生相同的分子坐标，除了原子编号可能重排。

能够利用分子对称性使分子轨域系数为零的数目最大。

一般考虑

选择标准方位的时候应考虑的因素有：
正个计算过程采用右手坐标系统。
平移分子结构使电荷分布的几何中心位在坐标原点。
相对于输入数据，原子标号顺序不需更动。
直角坐标轴的优先级从小到大应该是 X < Y < Z。

坐标轴的定位

以下是分子坐标轴的旋转和排列的规则。若需要旋转分子以满足这些条件其中之一，这旋转必须是绕着 X，Y，或 Z 轴旋转 180 度，定义如下：

X	绕 Y 轴旋转
Y	绕 Z 轴旋转
Z	绕 X 轴旋转

分子旋转轴或原子分布主轴和用两种方式和直角坐标轴重迭—平行或是反向平行，依照以下各测试步骤按次序执行，直到达到确定的结果为止：
最高原子序的原子坐标总何在这轴上必须是正值。
原子分布的第三矩（third moment）必须是正值。
原子坐标在参考轴上的投影的总和必须是正值。
在参考轴上第一个不是零投影的原子，必须是正值的投影。

电荷分布主轴定位的规则

若无其他任何规则，对应原子分布最大的主惯量向量（principal moment）的主轴必须和最高优先的直角坐标轴重迭。各点群各有选择坐标轴的规则：

C_s	分子平面和 XY 平面重迭。这规则虽然和 Mulliken 的建议冲突，但是和 Cotton 和 Herzberg 的点群特征表一致。将分子绕 Z 轴旋转，遵守以下 C_n 分子的规则以决定分子的方位。
C_{2v}	分子平面和 YZ 平面重迭，遵守 Mulliken 对 C_{2v} 分子的建议。对非平面分子重复使用以下测试： **(1)** 包含最多原子的镜面设定为 YZ 平面； **(2)** 包含作多非氢原子的镜面设定为 YZ 平面； **(3)** 包含最低原子编号原子的镜面设定为 YZ 平面。最后采用电荷分布规则决定坐标轴的方位（前述规则）。
Planar, **D_{2h}**	遵循 Mulliken 的建议，分子平面设定为 YZ 平面。分子绕 X 轴旋转，使 Z 轴穿过最多数量的原子，若无法决定，则选择使 Z 轴穿过最多数量的键结。
C_n	遵循一般对称陀螺分子个规则。
C_i	平移但不旋转。
C_1	平移但不旋转。

无对称陀螺分子的特殊规则

无对称陀螺分子的三个转动惯量中有两个相等。因此第三个转动惯量方向可当作唯一识别的参考轴，环绕这轴的原子可用来分析分子的点群对称关系。
以下的规则适用于无对称陀螺分子：
独特的参考轴定为 Z 轴。
环状分布的一组原子落在同一平面上，具有相同的原子序，和垂直于平面的参考轴的距离都相等。参考轴

上的原子不属于这另何一组环形分布的原子组。环状分布原子组由绕参考轴旋转产生。
无对称陀螺分子的关键原子是属于关键圆形分布原子组中编号最低的那个原子。重复使用以下测试找出关键的圆形分布原子组：

- 那一组原子最接近 XY 平面？
- 那一组原子在 Z 轴上有正值的投影？
- 那一组原子做接近 Z 轴？
- 那一组原子的原子编号最低？

- 然后对指定的点群选择坐标轴的方位取向：

C_n, C_{nh}, S_n：将分子绕 Z 轴寻转，使和 Y 轴平行的成对的重原子数目为最大。若无法满足这样的原子排列，则将关键原子放在 YZ 平面上，并使其 Y 坐标值为正。
D_n, D_{nh}：其中一个 C_2 轴和 Y 轴重迭。使用以下描述的测试方法决定哪采用一个 C_2 轴。
D_{nd}, C_{nv}：其中一个垂直平面和 YZ 平面重迭，使用以下测试方法决定采用哪一个垂直平面。
D_n， D_{nh}， D_{nd}，和 C_{nv} 分子选择坐标轴所做的测试：
关键原子在 Y 轴上有最大的投影（范围最大的分布）。
若有两个方位在 Y 轴上都有最大的投影，则选择其中一个同时在 X 轴上也有最大投影那个方位。
若分子结构落在 XY 平面上，标准坐标轴取向规则（见前面的说明）适用于 X 轴，完成分子方位取向的设定。

球状陀螺分子的特殊规则

球状陀螺分子的三个转动惯量都相等，可用一组球状分布的原子做为识别。
球状分布的一组原子里，所有原子和中心点得距离相等，并且原子序都相同。球形分布原子组的原子应该以各原子和原点的距离长度来排序，在任一距离处的原子依照原子序大小排序。关键原子是第一球状组原子最低编号的原子。
虽然不是一般情形，但是加上适当的几何限制，对称陀螺分子也有可能是 D_{2d}， D_{2h}，或 D_2 分子。这种分子有三个互相垂直的双重对称轴，依照前述的规则定义成空间和 X，Y，和 Z 轴。

读写档编号

以下是读写文件内容清单。固定保存在检查文件内的项目用字母 **P** 标示，暂时出现在检查文件的项目用字母 **T** 标示，标示为 T 的项目可保存用来重启一个几何优选计算或数值频率计算，若计算工作成功结束，这些字段的内容会被删除。

类型	读写档	描述
P	501	Gen 数组。
P	502	/LABEL/—标题和原子轨域标签。
	503	原子连接关系信息 (MxBond,0),NBond(NAtoms),IBond(MxBond,NAtoms),RBond(MxBond,NAtoms)，数组大小调整为 IntPWP 的倍数。
	504	双极矩微分矩阵 (NTT,3,NAt3)。
P	505	/Gen/ 位能曲面扫描描的 /Gen/ 复制的数组。

P	506	调整（massage）和解并（uncontraction）之前保存的基底函数组信息。
P	507	ZMAT/ 和 /ZSUBST/。
P	508	/IBF/ Integral Bugger 格式。
	509	不完整积分缓冲区 Incomplete integral buffer。
T	510	/FPINFO/ Fletcher-Powell 优选计算程序数据。
P	511	/GRDNT/ 对变数 NVAR，做的能量，一次和二次微分。
P	512	赝势 Pseudo-potential 信息。
P	513	/DIBF/ 机分的微分缓冲格式。
	514	重迭矩阵，其后可能有绝对重迭矩阵和原始函数的绝对重迭矩阵。
	515	Core-Hamiltonian. There are four matrices here: H(α), the α core Hamiltonian; H(β), the β core Hamiltonian; G'(α), the α G' contribution to Fock matrix; G'(β), the β G' contribution to Fock matrix. H(α) and H(β) differ only if Fermi contact integrals have been added. The G' matrices are for perturbations which are really quadratic in the density (and hence have a factor of 1/2 in their contribution to the energy as compared to the true one-electron terms) but which are computed externally to the SCF.
	516	Kinetic energy and modifications to the α and β core Hamiltonian. These include ECP terms, Douglas-Kroll-Hess corrections, multipole perturbations and Fermi contact perturbations. The latter are used for calculations in which the nuclear and electronic Coulomb terms are computed together, such as the Harris functional and PBC calculations. For semi-empirical, holds the core Hamiltonian without nuclear attraction terms for use in the initial guess.
	517	Fermi contact integrals.
	518	Multipole integrals, in the order X,Y,Z,XX,YY,ZZ,XY,XZ,YZ,XXX,YYY,ZZZ,XYY,XXY,XXZ,XZZ,YZZ,YYZ,XYZ,XXXX,YYYY,ZZZZ, XXXY,XXXZ,YYYX,YYYZ,ZZZX,ZZZY,XXYY,XXZZ,YYZZ,XXYZ,YYXZ,ZZXY.
T	519	Common /OptEn/—optimization control for link 109.
T	520	Electronic state: count and packed string (1+9 integers).
P	521	Electronic state: count and packed string (1+9 integers).
P	522	Eigenvalues, alpha and if necessary, beta.
	523	Symmetry assignments.
P	524	MO coefficients, real alpha.
P	525	(no longer used)
P	526	MO coefficients, real beta.
P	527	(no longer used)
T	528	SCF density matrix, real alpha.
T	529	(no longer used)
T	530	SCF density matrix, real beta.
T	531	(no longer used)
T	532	SCF density matrix, real total.
T	533	(no longer used)
T	534	SCF density matrix, real spin.
	535	(no longer used)
	536	Fock matrix, real alpha.
	537	Fock matrix, imaginary alpha.

	538	Fock matrix, real beta.
	539	Fock matrix, imaginary beta.
	540	Molecular alpha-beta overlap (U), real.
	541	Molecular alpha-beta overlap (U), imaginary.
T	542	Pseudo-potential information.
T	543	Pseudo-potential information.
T	544	Pseudo-potential information.
P	545	/ORB/ - window information.
	546	Bucket entry points.
	547	Eigenvalues (double precision with window: always alpha and beta, even in RHF case).
P	548	MO coefficients (double precision with window, alpha and if necessary beta). Complex if necessary.
	549	Molecular orbital alpha-beta overlap, double precision with window.
T	550	Potential surface scan common block.
T	551	Symmetry operaiton info (permutations, transformation matrices, etc.)
P	552	Character strings containing the stoichiometric formula and framework group designation.
T	553	Temporary storage of common/gen/ during FP optimizations.
T	554	Alternate starting MO coefficients, from L918 to L503, real alpha. Also MO coefficients in $S^{-1/2}$ basis for L509 and rotation angles from L914 to L508.
	555	Alternate starting MO coefficients, from L918 to L503, imaginary alpha.
T	556	Alternate starting MO coefficients, from L918 to L503, real beta. Also MO coefficients in $S^{-1/2}$ basis for L509 and rotation angles from L914 to L508.
	557	Alternate starting MO coefficients, from L918 to L503, imaginary beta.
	558	Saved HF 2nd derivative information for G1, G2, etc.
	559	Common /MAP/.
	560	Core-Hamiltonian (a. o. basis) with 2 j - k part of deleted orbitals added in. (i.e. frozen core).
P	561	External point charges or SCIPCM informations.
P	562	Symmetry operations and character table in full point group.
T	563	Integer symmetry assignments (α).
T	564	Integer symmetry assignments (β).
T	565	Lists of symmetry equivqlent shells and basis functions.
T	566	Unused in G09.
T	567	GVB pair information (currently dimensioned for 100 paired orbitals).
P	568	Saved hamiltonian information from L504 and L506.
P	569	Saved read-in window.
P	570	Saved amplitudes (IAS1,IAS2,IAD1,IAD2,IAD3; only IAS1 and IAD2 for closed-shell).
	571	Energy weighted density matrix.
	572	Dipole-velocity integrals <Phi|Del|Phi'>, X, Y, and Z, followed by R x Del integrals (R x X, R x Y, R x Z).
	573	More SCIPCM information.
T	574	/MSINFO/ Murtaugh-Sargent program data.
T	575	/OPTGRD/ Gradient optimization program data for L103, L115, and L509.
T	576	/TESTS/ Control constants in L105.

T	577	Symmetry adapted basis function data.
T	578	A logical vector indicating which MO's are occupied.
T	579	NEQATM (NATOMS*NOP2) for symmetry.
T	580	NEQBAS (NBASIS*NOP2+NBas6D*NOp2) for symmetry.
T	581	NSABF (NBASIS*NOP2) for symmetry. Followed by matching integer character table, always (8,8).
T	582	MAPROT (3*NBASIS) for symmetry.
T	583	MAPPER (NATOMS) for symmetry.
P	584	FXYZ (3*NATOMS) cartesian forces. During PSCF gradient runs, there will be two arrays here: first the PSCF gradient, then the HF only component (needed for PSCF with HF 2nd deriv).
P	585	FFXYZ (NAT3TT) cartesian force constants (lower triangle).
T	586	Info for L106, L110, and L111.
T	587	L107 (LST) data.
	588	Sx over cartesians in the ao basis.
	589	Hx over cartesians in the ao basis.
	590	F(x) over cartesians in the ao basis (all α, followed by all β for UHF) (without CPHF terms).
	591	U1(A,I) -- MO coefficient derivatives with respect to electric field and nuclear coordinates.
	592	Electric field and nuclear P1 (AO basis).
	593	Electric field and nuclear W1 (AO basis).
	594	Electric field and nuclear S1 (MO basis).
	595	Magnetic field U1(A,I) -- Del(X,Y,Z) then R x (X,Y,Z), 6 α followed by 6 β.
	596	Full MO Fock derivatives in the MO basis, including CPHF terms.
P	597	Configuration changes for Guess=Alter.
	598	User Name.
	599	Density basis set info: NDBFn, NVar, U0, DenBfn(4,NDBfn), ITypDB(NDBfn), Var(NVar), IJAnDB(NDBfn), IVar(4,NDBfn).
	600	Saved data for intra-link restart.
P	601	Saved structures, and possibly forces and force constants along reaction path. All structures, then all forces, then all force constants.
	602	Post-SCF two-particle density matrix.
P	603	Density Matrices at various levels of theory.
T	604	common /drt1/ from drt program ... misc integer ci stuff, followed by variable dimension drt arrays.
P	605	Atomic charges from Mulliken Populations, ESP fits, etc. Bitmap followed by 0 or more NAtoms arrays. Bits 0/1/2/3/4 Mulliken/ESP-fit/Bader/NPA/APT.
	606	SCF orbital symmetries in Abelian point group. Alpha and, if necessary, beta, full set followed by windowed set.
	607	Window'd orbital symmetries like rw 606 (always alpha and beta).
	608	IBF for sorted integrals (normally on SAO unit).
	609	Bit map for sorted integrals (normally on SAO unit).
	610	Sorted AO integrals (normally on SAO unit).
	611	NTT maps for sorted integrals (normally on SAO unit).
	612	Some 1E generators for direct CI matrix element generation.
	613	Some more 1E generators for direct CI matrix element generation.

	614	Configuration information for CAS-MP2.
	615-616	Used for CAS-MP2.
	617	Spin-orbit integrals.
P	618	Nuclear coordinate third derivatives.
P	619	Electric field derivatives: 1 WP word bit map, dipole, dipole derivative, polarizability, dipole 2nd derivatives, polarizability derivatives, hyperpolarizability.
	620	Magnetic field derivatives for GIAOs.
	621	Susceptiblity and chemical shift tensors.
	622	Partial overlap derivatives (<Mu|dNu/da>, NBasis*NBasis*NAt3).
P	623	Born-Oppenheimer wavefunction derivatives (<Phi|d2Phi/dadb> for electronic Phi and a,b nuclear, NAt3TT).
	624	Unused in G09.
	625	Expansion vectors and AY products from CPHF, in the order Y α, AY α, Y β, AY β.
	626	MCSCF MO 1PDM (NTT).
	627	MCSCF MO Lagrangian (NTT).
	628	MCSCF MO 2PDM (NTT,NTT) or NVTTTT.
	629	AO 2PDM (shell order).
T	630	MCSCF information.
	631	Post-SCF Lagrangian (TA, then TB if UHF).
	632	O*V*3*NAtoms, followed by O*V*NVar d2E/d(V,O)d(XYZ,Atom).
P	633	Excited-state CI densities.
T	634	SCF Restart information (alpha, then possibly beta MOs).
P	635	CIS and CASSCF CI coefficients and restart information.
	636	NBO analysis information.
	637	Natural orbitals generated by link 601.
	640	MCSCF data or CIS AO Tx's for 2nd derivatives.
	641	MCSCF data for 2nd derivatives.
	642	MCSCF data for 2nd derivatives.
	643	MCSCF data for 2nd derivatives.
	644	MCSCF data for 2nd derivatives.
	645	MCSCF data for 2nd derivatives.
	646	MCSCF data for 2nd derivatives.
	647	MCSCF data for 2nd derivatives.
	648	MCSCF data for 2nd derivatives.
	649	Eigenvalue derivatives (non-canonical form even if done canonically).
	650	2PDM derivatives, (LenTQ,NDeriv,ShellQuartet) order.
	651	Full U's, canonical or non-canonical as requested.
	652	Generalized density derivatives for the current method (NTT,NDeriv,IOpCl+1).
	653	Lagrangian derivatives for the current method (NTT,NDeriv,IOpCl+1).
	654	Gx(Gamma).
	655	G(Gamma).

	656	Non-symmetric S1 and S2 parts of Lagrangian for MP2 or CIS second derivatives.
	657	t*Ix and t*Ix/D matrices from L811 for L1112.
	658	L(x) from L1111.
	659	MO correlated W for correlated frequencies.
	660	2nd order CPHF results: Pia,xy, Sxy, Fxy (complete) all in MO basis, PSF α then PSF β if UHF.
	661	Computed electric field from L602.
	662	Points for electrostatic evaluation.
T	663	Saved information for L117 and L124.
	664	Spin projection data.
P	665	Redundant coordinate information.
	666	(no longer used)
	667	CIS AO Fock matrix.
	668	CIS Gx(T) matrices.
	669	Saved /ZMat/ and /ZSubst/ during redundant optimzations.
P	670	New format basis set data (compressed /B/).
P	671	New optimization (L103/L104) data.
P	672	Unused in G09.
	673	Global optimization data.
	674	ONIOM internal data.
	675	Saved files for LS during ONIOM.
	676	Saved files for MS during ONIOM.
	677	Saved files for LM during ONIOM.
	678	Saved files for HS during ONIOM.
	679	Saved files for MM during ONIOM.
	680	Saved files for LL during ONIOM.
	681	Saved files for HM during ONIOM.
	682	Saved files for ML during ONIOM.
	683	Saved files for HL during ONIOM.
	684	SABF information for DBFS: equivalent to files 577 and 581 for AOs.
	685	Cholesky U, or transformation to surviving basis functions.
	686	Cholesky U^{-1}.
	687	Molecular mechanics parameters.
	688	Density in orthogonal basis (α spin) for ADMP or sparse SCF.
	691	Saved initial files during ONIOM (gridpoint 17, hence 674+17=691).
	694	Permutation applied to MOs for post-SCF symmetry.
	695	Magnetic properties.
	696	Saved magnetic field density derivatives.
	698	Saved initial structure during geometry optimization, in standard orientation, also used for constraints with the force constants following the structure.
	699	Density in orthogonal basis (β spin) for ADMP or sparse SCF.
	700	Saved /Mol/ for ONIOM.
	701	Saved Trajectory/IRC/Optimization history.

	702	Fit density for Coulomb.
	703	Fit density for Coulomb.
	704	Saved XC contribution to electric field F(xa) for polar derivatives.
P	710	Basic PCM information.
P	711	Other PCM data.
P	712	Non equilibrium data for PCM.
	713	Saved information for RFO with ONIOM microiterations.
	714	Saved model system information for ONIOM microiterations.
	715	Saved rigid fragment information for ONIOM microiterations.
T	716	Saved copy of basis set data for counterpoise.
T	717	Saved copy of ECP data for counterpoise.
T	718	Saved copy of fitting basis for counterpoise.
	719	Saved DiNa information.
P	720	Saved DiNa information.
	721	Frequency-dependent properties.
	722	Derivatives of frequency-dependent properties.
	723	Density fitting matrices (metrics).
	724	Density fitting basis (same format as /B/).
	725	DBF symmetry information (NEqDBF(NDBF,NOp2),NEqDB6(NDBF6D,NOp2)).
	726	DBF shell symmetry information (NEqDBS(NDBShl,NOpAll)).
	727	F(x)(P-Pfit) for density fitting second derivatives.
	728	PBC cell replication information.
	729	Alternate new guess during optimizations.
	730	Counterpoise input specification.
	731	Counterpoise intermediate data.
	732	Basis set for finite nuclei.
	733	PBC Cell scalars and integer cell indices.
	734	State-specific input parameters for SAC-CI.
	735	Excitation lables of SAC and SAC-CI.
	736	Eigenvalues and eigenvectors of SAC and SAC-CI.
	737	H matrices and their indices of non-zero elements used for SAC/SAC-CI.
	738	Saved atomic parameters for DFTB/EHTSC.
	739	Temporary storage for imaginary core Hamiltonian perturbations.
	740	Orbital information for SAC/SAC-CI gradients and PES by GSUM.
	741	MOD Orbital information for SAC gradients.
	742	Saved quadrature grid.
	743	Alpha Fock matrices in orthonormal basis for ADMP, also alpha HF Fock matrix for non-HF post-SCF.
	744	Beta Fock matrices in orthonormal basis for ADMP, also beta HF Fock matrix for non-HF post-SCF.
	745	K-integration mesh information.
	746	Eigenvalues and orbitals at all k-points.
	747	Information for external low-level calculations for ONIOM.

	748	TS vector information for ONIOM TS optimizations.
	749	Conical intersection information for ONIOM.
	750	Not used in G09.
	751	Temporary storage for SO ECP integrals.
	752	Pseudo-canonical MO Fock matrix for ROMP and ROCC.
	753	Data for FD polar derivatives.
	754	Saved PCM charge derivatives.
	755	PCM inverse matrices.
	756	Charge information for ONIOM.
	757	MO:MO embedding charge data for L924.
	758	Derivatives of embedding charges, when computed explicitly.
	759	Basis set info for density embedding.
P	760	Full set of pseudocanonical orbitals for RO.
	761	Charges from external PCM iterations (both L117 and L124).
	762	Saved weights for non-symmetric Mulliken analysis.
	763	FC/HT 积分档案
	764	FC/HT 积分档案
P	765	保存的正则振动模式。
	766	保存的 QuadMac 向量 (暂时)。
	767	对称性排序过的 CIS 系数。
	768	半经验方法参数。
	769	数值差分计算中保存的分子轨域。
P	770	Saved ground-to-excited state energies and transition moments.
	771	EOM iteration information.
	772	Symmetry operations and character table in Abelian point group.
	989	Multi-step job information (1000 reals and 2000 integers).
	990	KJob info in some implementations.
	991	Holds file names, ID's and save flags.
	992	Used for link substitution information in some implementations.
	993	COMMON /INFO/
	994	COMMON /PHYCON/
	995	COMMON /MUNIT/
	996	COMMON /IOP/
P	997	COMMON /MOL/
P	998	COMMON /ILSW/
	999	层组数据。

作废的关键词和不建议使用的功能

以下列表列出旧版 Gaussian 程序使用，但在新版中废弃的关键词。虽然在 Gaussian 09 仍然支持这些关键词，但强烈建议改用最新的对应关键词。

作废的关键词	*取代的关键词和功能*
Alter	**Guess=Alter**

BD-T	**BD(T)**
BeckeHalfandHalf	**BHandH**
Camp-King	**SCF=Camp-King**
CCSD-T	**CCSD(T)**
CubeDensity	**cubegen** *工具软件*
GridDensity	**cubegen** *工具软件*
Cube	**cubegen** *工具软件*
DIIS	**SCF=Fermi**
Direct	**SCF=Direct**(*预设*)
Formchk	**formchk** *工具软件*
Guess=Restart	**SCF=Restart**
MP2=Stingy 和 VeryStingy	*无 (options are a no-op)*
NoDIIS	**SCF=NoDIIS**
NoExtrap	**SCF=NoExtrap**
NoRaff	**Int=NoRaff**
OldConstants	**Constants=1979**
Opt=AddRedundant	**Opt=ModRedundant**
OptCyc=*n*	**Opt(MaxCyc=*n*)**
PlotDensity	**cubegen** *工具软件*
Prop=Grid	**cubegen** *工具软件*
QCID	**CCD**
QCISD-T	**QCISD(T)**
QCSCF	**SCF=QC**
Raff	**Int=NoRaff**
Save	*无*(**Save** *is a no-op*)
SCFCon=*n*	**SCF(Conver=*n*)**
SCFCyc=*n*	**SCF(MaxCyc=*n*)**
SCFDM	**SCF=QC**
SCFQC	**SCF=QC**
SCRF=Checkpoint	**Field=EChk**
VShift[=*n*]	**SCF(VShift[=*n*])**
%NProcLinda	**%LindaWorkers**
-L-	**-W-**
%NProc	**%NProcShared**
chkmove 工具软件	**formchk** *和* **unfchk**

作废的工具软件

chkmove 工具软件，在不同架构计算机之间将检查文件从二元档格式转换到文本文件格式，文件传输，在将文本文件格式的检查档转换成二元档格式。这程序的功能已被 **formchk** 和 **unfchk** 取代。.

不建议使用的功能

NoFMM

即使可能会增进计算效能的情况下，这关键词设定不要使用 FMM 功能。在 Gaussian 03 使用 Linda 在丛

集计算机上作并行计算时，需要用到这个关键词。有关的问题已经解决，因此不再需要这个关键词。

CCD+STCCD

指定进行双取代耦合丛集（double substitution coupling cluster)计算，并用 CCD 波函数计算单激发和三重激发(single and tripole excitation)到第四阶(fourth order)。这关键词的功能被 **CCSD(T)**取代。

CBS-Q, CBS-Lq

要求使用 CBS-Q [Ochterski96] 和 CBS-q [Petersson91a] 方法 （即， **Lq** “小写 q”)。被关键词 **CBS-QB3** 取代。

CBS-QB3O

使用 **CBS-QB3** [Montgomery99] 最初的参数。这选项已经废弃，为了和旧版兼容而保留。

CBS-4O

使用 **CBS-4** [Ochterski96]最初的参数。这选项已经废弃，为了和旧版兼容而保留。

Geom=Coor

指示在分子结构设定段落使用直角坐标。现在不需要指定任何特别的选项就能在分子结构设定段落中包含原子的直角坐标。

Geom=OldRedundant

使用 Gaussian 94 多余内坐标 redundant internal coordinate 产生程序。

Geom=ModLargeRedundant

Opt=Big. 计算中使用最小设定。不能用在周期性边界条件的分子系统。

Int=Raff

用在 **SCF=Conventional** （已不建议使用）。**Raff** 指定使用双电子积分 Raffenetti 格式 [Raffenetti73] 。**NoRaff** 要求使用正常的积分格式，盖过在直接 CPHF 计算中使用的 Raffenetti 积分。这影响到传统 SCF 计算以及传统和直接频率计算。

Int=BWeights

在数值积分计算中使用 Use the weighting scheme of Becke 的权重程序（weighting scheme）。

ReUse

使用已存在的积分档案。这积分档和检查档必须在前面的计算中保留。只用再单结构能量计算和 **Polar=Restart** 计算。

WriteD2E

指定在 HF 频率计算中写出积分的微分档案。只在新程序除错时有用。

LST and LSTCyc

指定过渡结构的最初猜测由线性同步过渡（Linear Synchronous Transit [Halgren77] ）方法产生。LST 程序延着连接两个结构的路径找到能量最大值的位置，并提供连接两个结构的过渡结构猜测。*注意，一次 LST 计算并不能真正决定是档的过渡状态*。LST 方法已被 **Opt=QST2**方法取代。

Massage

关键词 Massage 指定分子设定和基底函数组在产生后即进行修改。这关键词的功能已被 **ExtraBasis**，**Charge**， **Counterpoise** 和其他关键词取代。

Opt=EnOnly

指定使用 pseudo-Newton-Raphson 方法做优选计算，使用固定的 Hessian 和能量的数值差分以产生梯度。这选项要求利用关键词选项 **ReadFC** 或 **RCFC** 读进 Hessian 矩阵。这匚法可用来找出过渡结构和高阶鞍点结构的位置。分子结构要用 Z-矩阵设定。只用到能量的预设方法是 **Opt=(EnOnly,EF)**.

Opt=FP

指定使用 Fletcher-Powell 优选计算方法[Fletcher63]，这方法不需要解析梯度计算。 Fletcher-Powell 优选计算方法最多可处理 30 个变量。分子结构要用 Z-矩阵设定。

Opt=Grad

指定一个梯度优选计算，使用预设的方法，除非有其他选项指定。只要有解析梯度方法可用，这是默认选项，否则无效。

Opt=MNDOFC

指定计算 MNDO （或 AM1，若可能的话）力常数，并用来启动（假设是从头 *ab initio*）优选计算。建议进行 **PM6 Freq** 计算，接着进行 **Opt=RCFC** 计算，而不是这个选项。

Opt=MS

指定使用 Murtaugh-Sargent 优选计算方法 [Murtaugh70]。Murtaugh-Sargent 优选计算方法是一废弃的方法，保留在 Gaussian 09 程序中，以便和旧版程序兼容。Murtaugh-Sargent 优选计算容许的变量的数目最多 50。分子结构必须以 Z-矩阵指定。

Opt=UnitFC

指定 Hessian 使用单位矩阵，而不是常用的价电作用力场（valence force field）猜测。

Opt=GDIIS

指定使用修改过的 GDIIS 计算方法 [Csaszar84, Farkas95, Farkas99]。预设的 GEDIIS 计算方法总是比较好。

Opt=Big

坐标转换和 Newton-Raphson 或 RFO 步骤中，要求用快速方程式解方法进行优选计算 [Farkas98] for the 。这方法避开矩阵对角化计算。因此，不能和本征向量跟随（ eigenvector following ）方法 (**Opt=TS**) 合用。这方法不可靠，不建议使用。

Output=PolyAtom

指示将积分文件以源自 PolyAtom 积分程序的一种格式写出来。默认的格式可被 Caltech MQM 程序读取使用，模块 9999 的程序代码很容易做更改，产生其他变形格式。

Output=Trans

Write an MO coefficient file 以 Caltech (Tran2P5) 格式写出分子轨域系数。只有 Caltech 程序的用户才需要。

SCRF=DPCM

使用可极画界电系数模型 [Miertus81, Miertus82, Cossi96]， 相当于 Gaussian 98 **SCRF=PCM** 选项，虽然程序的细节有点小差异 [Cossi02]。不再建议使用这个计算模型。预设的 SCRF 方法是 IEFPCM。

SCRF=Numer

指定使用数值 SCRF 计算，而非解析 SCRF 计算。多极矩阶数超过 Dipole 时要加上这个选项。这选项表示使用球形空洞，不建议使用。这个选项没有梯度的计算方法可用。

SCRF=Dipole

选项 Dipole，Quadrupole，Octopole，和 Hexadecapole 指定在 SCRF 计算中使用多极矩的阶数，除了 Dipole 之外，其他几个选项需要同时指定选项 Numer。

SCRF=Cards

在输入数据串流中，紧接在指定介电常数和空间半径这一行数据（三个自由格式实数）之后，读取前一计算所的的反应场（reaction field）开始 SCRF=Numer 计算。

%SCR

指定.SCR 暂存盘所在的目录区。

Stable=Symm

维持对称性的限制。NoSymm 放松对称性的限制，这是默认的选项。

Transformation=Old2PDM

在后-SCF 梯度计算中采用老式的 2PDM 处理程序（在 L1111 内排序，然后在 L702 和 L703 内做处理）。这个程序很慢，但部会使用很多内存。内层轨域冻结计算不能使用这个选项。

Transformation=New2PDM

要求产生 2PDM，在后 SCF 梯度计算时再由 L1111删除。

Transformation=Conventional

要求使用原始的转换方式，使用外存的积分（将计分存放在磁盘上，需要时再读到内存上）。

执行 Gaussian 09 计算

- **在 Linux/UNIX 计算机系统上执行**
- **网络/丛集计算机平行处理：Linux/UNIX**
- **有效使用 Gaussian 程序**
- **程序限制**

执行 Gaussian 计算

这章节描述在 UNIX/Linux 计算机系统上执行 Gaussian 程序所需的计算机系统指令。在其他操作系统计算机上执行 Gaussian 程序应参考对应该操作系统的章节。以下的讨论假设 Gaussian 程序已经安装完成。执行 Gaussian 程序涉及以下动作：

- 产生描述所要计算的 Gaussian 计算输入档。
- 指定各种站存盘的位置和文件名。
- 指定所需的计算资源。
- 用互动或批次模式启动程序执行。

在这章节假设基本的 Gaussian 计算输入档已经产生，以下将讨论盛下的三个动作。

指定暂存盘的处理方式和存放位置

Gaussian 成是在计算＼的过程中使用几个站存盘。包括：

- 检查档 Checkpoint file: *name*.chk
- 读写档 Read-Write file: *name*.rwf
- 双电子积分文件 Two-Electron Integral file: *name*.int (默认的选项是空档案)
- 双电子积分的微分文件 Two-Electron Integral Derivative file: *name*.d2e (默认的选项是空档案)

根据预设的设定，以上档案的档名来 *name* 自 Gaussian 程序执行程序的程序编号，存放在 GAUSS_SCRDIR 环境变量（UNIX）指定的暂存目录区。在这目录区内还可以看到档案 *name*.inp。这些是程序使用的内部输入文件。若这环境变量没有定义，默认的暂存盘目录区位置就是启动 Gaussian 计算程序时所在的工作目录区。

根据预设的设定，计算工作成功完成后，这些临时文件都会被删除。但是，也可选择保留检查档或其他暂存盘，留给后续的 Gaussian 计算工作中使用，或给图形程序使用，或重启失败的计算工作，等等。要保留检查档，可在 Gaussian 计算输入文件中用指令 **%Chk** 指定检查档的文件名和储存位置，计算结束时这检查档不会被删除。例如：

%Chk=water

这指令方在计算输入文件的开头（计算路径段落之前），指定检查档的档名为 water.chk，取代预设的档名，并要求计算结束时保留这检查档。在这个范例中，检查文件会放在目前的工作目录区。但是这样的指令也可以同时指定另一个存放位置：

%Chk=/chem/scratch2/water

若某一磁盘空间有限，但在计算机系统其他目录区还有空间，可将站存档分割成几部份，分别放到几个磁盘位置。以下指令可用来指定其他暂存档的文件名和存放位置：

%RWF=*路径*　　*读写档名*
%Int=*路径*　　*积分档名*
%D2E=*路径*　　*机分的微分档名*
通常，读写档是最大的档案，因此常被指定分割存放。

将暂存盘分割存放的几个磁盘位置

在 Windows 和 IA32 Linux 等 32 位计算机系统上，Gaussian 09 程序单一暂存盘可以寻址到 16 GB，因此不再需要将暂存盘切割成 2 GB 大小的档案。32 位整数限制单一暂存档大小的上限为16 GB，即使分割成多的档案，合并的档案大小还是不能超过 16GB。
另一种指令语法可用来设定分割读写档，积分档和积分的微分挡到两个或多个文件系统上。这是 **%RWF** 指令的语法：
%RWF=*loc*1,*size*1,*loc*2,*size*2, …
这里 *loc* 是目录区位置或档案路径，每一个 *size* 是在该位置存放部份档案的最大空间。若 *loc* 只设定目录区，Gaussian 程序会自动产生独一无二的档名。UNIX 操作系统中，目录区的指定（不包含档名）必须用前斜线（ / ）最为终端符号。
磁盘空间大小的默认单位是计算器字，这数值后可接上 **KB, MB** 或 **GB**（中间不能有空格）分别标示 KB, MB 或 GB，或接上 **KW**，**MW** 或 **GW** 分别标示单位是千字，百万字，或兆字（ gigawords）。注意 1 MB = 1024^2 bytes = 1,048,576 bytes （不是 1,000,000 bytes）。
磁盘空间大小参数的数值为 **-1** 表示任何和所有可用的空间都可使用，数值为 **0** 表示使用已存在目录区目前的大小。 **-1** 只用在最后一个档案指定，这也是预设的选择。
例如，以下指令将读写文件分割到三个磁盘位置：
%RWF=/dalton/s0/,4GB,/scratch/,3GB,/temp/s0/my_job,-1
指定档案片段的最大空间，分别是 4 GB，3 GB，和无限。Gaussian 程序会给前两个档案片段档名，第三个档案片段已经取名为 **my_job**。 注意前两个定的目录区设定都有终端的前斜线。
由于目前 UNIX 版本时做的限制，使用 **-1** 需要小心，因为程序会尝试将这档案片段扩展，超过这文件系统的剩余空间，另一个副作用是一些不会再用到的其他档案片段部份也会写到这个空间里。

临时文件的保存和删除

Gaussian 计算成功结束时，没有特定取档名的临时文件会被删除，有取档名的暂存档会保留。指令 **%NoSave** 可用来改变这预设的作法。计算输入文件出现这个指令的时候，出现在这 **%NoSave** 指令之前的已命名暂存档，和所有未命名的暂存档，在计算结束时都会被删除。但是，出现在 **%NoSave** 之后，用 **%** 指令明的暂存盘会被保留。例如，住些指令设定检查文件的文件名，设定读写文件到另一个位置，并且命名，Gaussian 计算结束时只有检查档被保留：
%RWF=/chem/scratch2/water　　*会被删除的档案放在这里*
%NoSave
%Chk=water　　*会被保留的档案放在这里*

当计算工作不正常结束时，所有暂存盘都会不会被删除。

启动档案

Gaussian 程序系统提供启动档案，用来建立用户执行程序的系统环境，这些档案是：
$g09root/g09/bsd/g09.login　　*C shell*
$g09root/g09/bsd/g09.profile *Bourne shell*

注意，g09root 环境变量必须由用户设定。习惯上会在 Gaussian 程序用户计算机账号内的 .login 或 .profile 档案中加入这几行指令：

.login files:

setenv g09root *location*

source $g09root/g09/bsd/g09.login

.profile files:

g09root=*location*

export g09root

. $g09root/g09/bsd/g09.profile

这里 location 是计算机系统的目录区路径，g09 目录区在这目录区下。若设定正常，就可以用 **g09** 指令执行 Gaussian 09 程序的计算工作。(见以下的说明)。

内存使用的控制

指令 **%Mem** 控制 Gaussian 计算所用的易失存储器大小。预设的大小是 256 MB (32MW) 。可用以下指令指定使用 *n*

个双精度计算器字：

%Mem=*n*

例如，以下指令要求使用 320 million bytes：

%Mem=40000000

%Mem 设定的数值后面可接上 **KB**, **KW**, **MB**, **MW**, **GB** 或 **GW** (中间不能有空格) 标示单位。例如，这指令设定 1 GB 的易失存储器空间：

%Mem=1GB

非常大的直接 SCF 计算也需要指定更大的内存空间，至少 $3N^2$ 个计算器字， N 是基底函数的数目。

警告：指定的内存空间超过计算机系统可用的内存容量会造成极差的计算效能。

若执行 Gaussian 程序的计算机内存空间有限，无法提供预设的 256 MB，预设的计算方法和默认的内存大小应在安装程序的时候做适当地设定。见 Efficiency Consideration 章节有关有效率的使用 Gaussian 程序的说明。

在 UNIX 计算机系统上执行 Gaussian

一旦所有输入档案和使用资源设定都已被妥，就可以执行程序了。可用以下两种指令形式以互动模式执行 Gaussian 09 计算：

g09 *job-name*

g09 < *input-file* >*output-file*

第一种形式，程序读取输入文件 *job-name*.com 并将程序输出数据写到输出文件 *job-name*.log。若 *job-name* 没有指定，程序将从标准输入（键盘）读取输入数据，并将程序出出数据写到标准输出（屏幕），这些数据可用 UNIX 常用的数据引导指令，存放到档案中。这两种形式的指令启动计算后都可用 & 符号强制在计算机系统背景触执行，不影响计算机交互式的操作。

脚本文件和 Gaussian 程序

执行 Gaussian 09 程序用的脚本文件 (scripts)可用几种方式产生（这里用 C shell 做例子）。 首先 **g09** 指令可包含在一个脚本文件内，其次，真正的 Gaussian 计算输入数据可包含在脚本文件中，使用 **<<** 语法结构:

```
#!/bin/csh
g09 <<END >water.log
%Chk=water
#RHF/6-31G(d)

water energy

0 1
O
H 1 1.0
H 1 1.0 2 120.0

END
echo "Job done. "
```

<< 符号之后到 END 之前的这些行，当作 **g09** 指令的输入数据。

最后，在脚本文件内可用循环安排依序执行一系列的 Gaussian 计算工作。以下范例指定所有 Gaussian 计算输入文件当作指令行的参数，并将所有动作记录到档案 Status 里：

```
#!/bin/csh
echo "Current Job Status:" > Status
foreach file ($argv)
  echo "Starting file $file at `date`" >> Status
  g09 < $file > $file:r.log
  echo "$file Done with status $status" >> Status
end
echo "All Done." >> Status
```

$argv 变量代表一个输入文件名清单，是这脚本文件的指令行参数。在工作目录区内必须要有这些档案存在。

以下是一个比较复杂的脚本文件，对每一个部份输入档实时产生 Gaussian 计算输入档，这部份输入文件列表由脚本文件的指令行参数输入的。部份输入文件区没有完整的计算路径段落，其计算路径段落只有一个 **#** 符号，或一个 **#** 行，包含只用在这分子系统的特殊关键词，但不包含计算方法，基底函数组或计算工作类型。

这脚本文件对每一个部份输入档产生一个两步骤计算工作的计算输入档—一个 Hartree-Fock 优选计算，接着一个 MP2 单结构能量计算—这计算输入文件包括脚本文件内的文字指令，以及脚本文件执行时引进的每一个外部档案的内容。这里利用了 Gaussian 09 **@** 纳入外部档案机制：

```
#!/bin/csh
echo "Current Job Status:" > Status

foreach file ($argv)
```

```
echo "Starting file $file at `date`" >> Status
g09 <<END> $file:r.log
%Chk=$file:r
# HF/6-31G(d) FOpt
@$file/N

--Link1--
%Chk=$file:r
%NoSave
# MP2/6-31+G(d,p) SP Guess=Read Geom=AllCheck
END
echo "$file Done with status $status" >> Status
end # end of foreach
echo "All Done." >> Status
```

以 NQS 进行批次计算

在提供 NQS 批次计算功能的 UNIX 计算机上，可用批次模式进行 Gaussian 计算。在 Gaussian 启动档案内定义的指令 **subg09** 可用来将计算工作送到批次计算环境中排序执行。以下是指令语法：

subg09 *queue-name job-name* [**-scrdir** *dir1*] [**-exedir** *dir2*] [**-p** *n*]

只领需要两个参数，排序名称和计算工作名称。计算输入档来自档案 *job-name*.com 计算输出档是 *job-name*.log， 和互动模式一样。NQS 记录文件名是 *job-name*.batch-log。选想参数 **-scrdir** 和 **-exedir** 分别用来取代默认的暂存目录区和执行文件目录区。其他的参数都当作是 NQS 的选项。尤其是 **-p** *n* 可用来指定在排序中的优先级为 *n*。 这是程序启动的优先级（1 是最低），但不影响后续程序的优先级。

从一互动环境中送出一个 NQS 计算工作，需先产生一个这样的档案（档名为 *name*.job）：

```
# QSUB -r name -o name.out -eo
# QSUB -lt 2000 -lT 2100
# QSUB -lm 34mw -lM 34mw
g09 <name.com
```

这里 *name* 应换成适合该计算工作的名称。第一行指定计算工作的名称，输出档案档名，并要求错误讯息包含在输出党内。两个时间参数设定略有差异，容许额外的计算工作控制指令做清理的动作（例如超过时间限制的时候将检验档做归档整理）。内存参数设定的数值用在执行计算工作时最初的程序安排，也用在程序执行时使用的易失存储器。

这计算工作用以下指令送出排序执行：

$ **qsub** *name*.**job**

计算输出档案会放在目前的工作目录区内。

使用 Linda 执行 Gaussian 09 程序

这一章节描设安装 Linda 软件的程序，并编译内存分散平行版本的 Gaussian 程序。假设正常版本的程序已经安装和测试无误。It also assumes that you have read the normal installation instructions and also that you have access to the Gaussian 09 User’s Reference.

Linda 并行计算方法

分子的 HF，CIS=Direct，和 DFT 计算可作 Linda 并行计算（跨节点），包括能量，几何优选和频率计算。TDDFT 能料和梯度，MP2 能量和梯度计算也可以。部份的 MP2 频率和 CCSD 计算可作 Linda 并行计算，但其他部份只能做 SMP-并行计算，因此使用少数几个节点做并行计算可以提供计算速度到某个程度，使用在多的节点计算速度也不会再增加。
最佳的情况是在计算节点内做 SMP-并行计算，跨节点使用 Linda 并行计算。例如，一个四个节点的丛集计算机，每个节点有两个四核心 EM64T 处理器， 应该设定：
%NProcShared=8
%LindaWorkers=node1,node2,node3,node4

rather than using more than one Linda worker per node.

安装 Linda 软件即编译 Compiling G09/Linda

若购买的是 Gaussian 程序二元执行文件，Linda 程序执行文件和 Gaussian 程序二元执行文件放在同一张光盘上，不需要另外安装。参考光盘上的 README 档案。
若购买的是 Gaussian 程序代码，Linda 程序放在令一张光盘上。遵循 Gaussian 程序代码光盘上的 README.source 档案的说明，安装 Linda 然后用 Linda 编译平行版的 Gaussian。
不论是哪一种情况，都必须执行指令 bsd/install， 细节请参考 README 档案和安装说明。

利用 Linda 执行 Gaussian

Linda 平行程序模型包含一个主控程序，在目前这台计算机上执行，以及多个工作程序，在网络上的其他计算机上执行。因子，Gaussian 09/Linda 计算必须指定要使用的算核心数目，要使用的计算节点清单，以其一些其他计算工作参数。使用一个环境变量做设定这些信息是最容易的方式。

每一个计算节点必须能接上 Gaussian 09 程序所在的目录区。推荐的作法要执行平行 Gaussian 09 程序的每一个计算节点在本机文件系统上都安装 Gaussian 09 程序，定且安装的目录区路径全名又相同。注意，每个节点上的 Linda 执行档必须要有相同的目录区全路径名称。若这样的环境不容易建立，各节点可用 nfs 挂载磁盘的方式，将 Gaussian 09 程序目录区挂载到相同的挂载位置。
MP2 计算工作中，每个计算节点必须要有本机磁盘作为 Gaussian 09 暂存盘的存放空间。站存盘存放位置由环境变量 GAUSS_SCRDIR 设定，必须在每个节点的用户账号家目录的 .cshrc 或 .profile 档案内设定。

设定 Gaussian 09/Linda 使用环境

Gaussian 09 从三个来源读取使用环境信息：

- Gaussian 计算输入档，利用 **%Link0** 指令。
- Default.Route 档案。
- 环境变量 GAUSS_LFLAGS。

%Link0 指令和 Default.Route 档案的细节可参考 Gaussian 09 使用者手册。和 Gaussian 09/Linda 有关的项目说明如下。

指定工作节点

%LindaWorkers 指令用来设定要执行 Linda 工作程序的计算机。指令语法如下：
%LindaWorkers=*node1*[:*n1*][,*node2*[:*n2*]] […]

列出要用的所有 TCP 节点名称。默认的选项是，每一个节点上启动一个 Linda 工作程序，但可用选项数值做改变。 在程序启动的节点（主控节点），不论是否在节点清单上，都会启动一个 Linda 工作程序。**%LindaWorkers** 可和 **%NProcShared** 同时使用。 若同时使用，每一个工作节点上可以执行一个或多个平行的 Linda 工作程序。（程序数目由 **%LindaWorkers** 的数值决定）。**%NProcShared** 的数值设定在工作节点清单内每个工作节点的 SMP 计算核心数。
不要使用以废弃的 **%NProcLinda** 指令。G09 将会根据 **%LindaWorkers** 计算 Linda 工作程序的总数。
以下指令设定在五个指定的工作节点上执行网络并行计算。注意，节点 *hamlet* 和 *ophelia* 上各执行两个工作程序。
%LindaWorkers=hamlet:2,ophelia:2,laertes,horatio,lear

以下指令设定在工作节点 *norway*，*italy* 和 *spain* 上执行并行计算工作。节点 *norway* 和 *italy* 各自执行一个四路 SMP 平行工作程序，节点 *spain* 执行两个工作程序：
%NProcShared=4 *设定四路 SMP 并行计算*
%LindaWorkers=norway,italy,spain:2

节点 *norway* 和 *italy* 都是配置四个计算核心，节点 *spain* 是配置八个计算核心的计算机，这个指令才适用。
注意，旧版 Gaussian 程序的 **%NProc** 指令已经废弃。

指定并行计算所需的内存

使用 **%Mem** Link0 指令指定所需内存的大小，和序列式计算一样。

使用 SSH 代替 RSH

默认的选项，Linda 使用 **rsh** 做节点之间的信息沟通。可用 GAUSS_LFLAGS 环境变量设定改用 ssh：
% **setenv GAUSS_LFLAGS '… -opt "Tsnet.Node.lindarsharg: ssh"'**

另一种方式改变默认选项，是在主控节点上用户账号加目录区内产生一个组态档案，档名为 .tsnet.config，内容包含这一行：
Tsnet.Node.lindarsharg: ssh

将会使用 **ssh** 。注意，必须先设定从主控节点到所有工作节点不需要密码的 **ssh** 登录环境。

指定其他 LINDA 选项

一些 Linda 选项有时会用到：
-v *显示冗长的系统讯息*
-vv *显示非常冗长的系统讯息*

使用环境变量 GAUSS_LFLAGS 设定这些选项。
例如，设定提供非常详细的 Linda 输出数据：

% **setenv GAUSS_LFLAGS -vv**

Linda 含有许多其他选项，但大部分都不会被 Gaussian 程序用到。可参考网络上的 Linda 手册：www.lindaspaces.com/downloads/lindamanual.pdf. The **-opt** form can be used in GAUSS_LFLAGS 环境变量内也可用 **-opt** 的形式启动任何有效的 .tsnet.config 档案指令。注意 Gaussian 09/Linda 并不使用原生的 Linda 资源 *minworker* 和 *maxworker* 指令。

启动平行 Gaussian 09 计算工作

启动分布式内存平行 Gaussian 09 计算工作的指令是 **g09**。要成功执行 Linda 并行计算工作，必须满足以下条件：
必须已经执行适当的 Gaussian 09 启动档案（$g09root/g09/bsd/g09.login 或 $g09root/g09/bsd/g09.profile）。
在主控节点上执行一个序列式 Gaussian 09 计算作为测试。
每个工作节点都有相同的目录区 $g09root/g09。
环境变量 LD_LIBRARY_PATH 已经设定，内含 Linda 共享函式库目录区路径。
每一个工作节点有本机暂存空间（由 GAUSS_SCRDIR 环境变量定义）。
每一个工作节点必须被主控节点所信任，从主控节点用指令 rlogin 或 ssh 连接工作节点时不需提供密码。设定网络中各工作结点的安全，需系统管理员协助。
和序列式执行方式一样启动并行计算：
% **g09 input &**

Gaussian 09 计算将会启动主控程续和所需要的工作程序。

监控计算

可以看到平行化的模块在工作节点上启动执行，这些模块是 G09目录区里的 *.exel 项目。当这些模块启动后，在工作节点上使用指令 **top** 或其他指令可以看到 lxxx.exel。
并行计算有关的效能度量是经过的时间（elapse time）或是壁钟（wall clock time）时间。可用指令 **time**，**times**，或 **timex** 度量这些时间，例如：
% **times g09 input &**

在计算结束时会打印经过的时间，CPU 时间和系统时间。注意后两个时间只是在主控节点上的时间，和每一个节点上所花的 CPU 时间和系统时间相似。因此并行计算效能的提升是序列式和平行式计算的经过时间的比值。

在 PPC 苹果计算机系统上设定每个结点的工作

在多台 PPC 处理器苹果 OS X 操作系统计算机上，用选项 **-mp** *n* 可指示 Gaussian 程序透过 Linda 进行并行计算。这选项设定在每个节点上要进行 Linda 程序的最大数量。若每个节点有两个计算核心，n 值设为 2 。

计算效能的考虑

Gaussian 程序的设计是要在各种计算机组态上能够很又效率的执行。通常，这程序尝试在已给的内存和磁

盘空间限制下选择最有效率的计算方法。因为 Gaussian 提供许多种计算方法的选择，了解各种方法的可能性和折衷，有助于达到最佳的计算效能。

进行之前，先强调两点：

程序选择的默认方法，除了非常大的计算工作外，都能提供很好的计算效能。注意，为了反映目前典型的问题大小，Gaussian 09 程序默认的计算方法已经做了调整。旧版预设的计算方法适用于最多 100 个基底函数的小型计算工作。通常 Gaussian 程序预选的计算方法是针对较长时间计算所做的设计。

若经常性的需要执行非常大的计算工作，为了较加的计算效能，建议在档案 Default.Route f 内设定适当的选项默认值，像是可用的内存容量和磁盘空间，例如：

-M- *可用内存大小*

-#- MaxDisk=*可用磁盘空间大小*

可用内存容量看磁盘空间大小的设定单位是 8 bytes （默认值）的计算器字；整数后可紧跟着 **KB**，**MB**，**GB**，**KW**，**MW** 或 **GW** （中间不能有空格），分指定单位是 kilo-，mega- 或 giga- bytes 或计算器字。默认的内存大小是256 MB，默认的暂存磁盘空间是无限 (**-1**)，也就是假设有足够的磁盘空间完成所指定的计算工作。大部分的计算机上要求整体的程序执行效能，一旦档案 Default.Route 建立之后，就不需要再采取其他特别的动作。

内存需求的估算

在现代的计算机上使用 Gaussian 09 程序， 对大部分计算工作类型和方法，以及使用到包含 g 函数的基底函数，默认的内存大小 256 MB 是足够的。若基底函数包含 h 或更高阶角动量函数（例如 **cc-pVQZ**），则需要增加内存空间。以下公式可用来预估各种类型 Gaussian 计算工作所需的内存大小（单位是 8-byte 计算器字）：

$$M + 2(N_B)^2$$

这里 N_B 是计算中所用基底函数的数目， M 所需内存的最小值，通常用默认的内存大小足够代表这个值。注意 1 MW = 1,048,576 计算器字 (= 8,388,608 bytes)。合并的高阶角动量函数（ f 和更高阶的函数）的微分需要更多的内存。

这一章其余的部份说明各种选择隐含的取舍，了解这些知识才能设法在各别的计算工作获得最佳的效能，而不只是整体的最佳效能。所用的技巧涵盖非常大和非常小的计算工作。更多的相关资料可在参考文献中找到 [Schlegel91]。

并行计算的内存需求

使用共享内存的多个计算何新的时候，所需内存和使用单一计算核心所需的内存容量相近。在分散内存环境下使用多个计算核心（即经由 Linda），the amount of memory specified in **%Mem** 所设定的内存空间应该等于或大于使用单计算核心所需的内存大小。

Gaussian 09 程序中，两种并行计算的方式可以合并。例如，可用以下指令在四个计算机上使用八个计算核心，每个计算机上有两个计算核心共享该计算机的内存：

%Mem=128MW *每一个计算核心需要的内存大小*

%LindaWorkers=sysa,sysb,sysc,sysd *指定四个 Linda 计算机，每个计算机有多个计算核心.*

%NProcShared=2 *在每个计算机上使用两个共享内存的计算核心.*

SCF 程序

为了要加速直接 HF 和 DFT 计算，迭代工作分两个阶段进行：
使用积分准确渡到小数点下六位，DFT 计算使用中等程度的积分网格，使电子密度收敛到 10^{-5} 。进行 21 不迭代计算后结束，不论是否以完全收敛。若分子系统中有任何过渡金属，这步骤自动省略。
继续 SCF 迭代计算，使用积分准确渡到小数点下十位数，密度收敛到 10^{-8} 。者两阶段的迭代次数最高到 128 步。
和整个计算过程中采用完全积分准确度相比，这方法要快上许多，在目前为止所做过的测试中，绝大部分的情况也没有降低收敛的速度。遇到困难的情况的时候，可用 **SCF=NoVarAcc** 选项要求采用完全积分准确度，进行计算。见 **SCF** 关键词章节。

收敛问题情况

预设的 SCF 计算方法使用在迭代子空间（DIIS）外插方法中两种直接反转（Direct Inversion）的结合：EDIIS 和 CDIIS。EDIIS [Kudin02] 使用能量外插，主宰 SCF 收敛程序的早期迭代步骤。CDIIS，根据 Fock 和密度矩阵的对易式（commutator）做外插，处理 SCF 收敛后期迭代。这计算方法很可靠，旧版程序遇到的 SCF 收敛困难问题，现在用这预设的计算方法几乎都可以解决。少数有收敛困难的情况，Gaussian 09 提供 Fermi 增宽（broadening）和阻尼（damping）方法，搭配 CDIIS （帮含自动能阶移动 level shifting）。
若预设的方法无法收敛，可用以下替代选项（用对应的关键自作标签）：

SCF=Fermi

要求在早期迭代试作温度增宽（temperature broadening） [Rabuck99]，在开始的几次 SCF 迭代计算中，结合 CDIIS 和动态阻尼（dynamic damping）。遇到 SCF 收敛问题的时候，这是第一种选择。

SCF=QC

这是二次收敛的 SCF 方法，根据 Bacskay [Bacskay81]方法。这方法结合线性极小化，加上 Bacskay 提出的 Newton-Raphson 计算方法，保证最后会到达一个稳定点。通常，**SCF=QC** 比传统的 SCF 方法贵两倍。因为 **SCF=QC** 是可靠的，可用在直接 SCF 方法，当遇到收敛困难的问题是，这方法常是第二种选择。可用在 RHF 和 UHF，但不能用在复数或 ROHF 计算。

Guess=Alter

有时收敛困难是警告最初猜测中的电子填入错误的轨域。最出的猜测必须先检查，特别是填入轨域的对称性。**Guess=Alter** 可用来更改要填入的分子轨域选择。

SCF(MaxCyc=*N*)

将 SCF 迭代总数增加到 *N*。 注意，只增加预设方法的 SCF 迭代总数几乎没用。
这些方法都趋向于强制收敛到轨域空间内最接近的稳定点，相对于轨域旋转来说，不一定是能量最小的点。稳定性计算可用来检查是否适当的 SCF 解已经获得（见 **Stable** 关键词）。另外，还需要确认最后的波函数对应所要的电子状态，特别是使用关键词 **Guess=Alter** 的时候。
工具程序 **freqmem** 可用来估算不同参数的频率计算所需最佳的内存大小（亦即，一次完成主要步骤所需内存的容量）。

MP2 能量，梯度和振动频率

MP2有四种计算方法，但大部分的情况由程序自动决定选用哪一种方法。方法选择的重要关键是 **MaxDisk** 的数值，这变量的数值依据计算机系统的组态环境做设定（见第三章），设定可用磁盘空间的最大值。若在计算路径或档案 Default.Route 内没有设定 **MaxDisk**，Gaussian 程序会假设计算机系统会提供足够的磁盘空间进行计算，但遇到大型的计算工作时，可能不是这种情况。因此，*设定可用的内存和磁盘空间的大小，是目前改善 MP2 计算效能最重要的方式*。设定后，可让程序在种可用的计算方法中，选出一种最适合计算机组态的计算方法。在档案 Default.Route 内用 **-M-**指令和 **MaxDisk** i 关键自作设定（计算输入档内也可用 **MaxDisk** 和 **%Mem** 指令做设定）。

高阶相干方法

MP2以上的相干作用方法 （MP3，MP4，CCSD，CISD，QCISD，等等...都需要将某些转换过的分子轨域积分储存到磁盘上，因此（和 MP2 能量和梯度的计算不同）对磁盘空间的需求会随分子的大小成长而有巨大的成长。但是，有几种另类的方式，像是转换过的机分的产生方式，有多少积分要被储存，以及剩下的项要如何计算等等，以改善对计算机系统资源的需求。

Gaussian 程序默认的选项是半直接计算方法。在计算工作的 SCF 计算阶段，原子轨域可被写出和使用，或用直接计算或 in-core 方式进行 SCF。要用到的时候重新计算原子轨域积分，在磁盘上只储存最少数量的分子轨域（见以下说明）。剩余的项用重新计算的原子轨域积分计算。

以下几点书名 **MaxDisk** 对后-SCF 方法的影响：

CID，CISD，CCD，BD，和 QCISD 能量计算有固定的储存空间需求，和 O^2N^2 成比例，比例因子很大，但遵循 **MaxDisk** 的限制，以避免更大的储存空间需求。

CCSD，CCSD(T)，QCISD(T)，和 BD(T) 能量计算有固定的磁盘空间需求，和 ON^3 成比例，这无法用 **MaxDisk** 做限制。

CID，CISD，CCD，QCISD 密度和 CCSD 梯度有固定的磁盘空间需求，和 $N^4/2$ 成比例（填满壳层系统），或和$3N^4/4$ 成比例（未填满壳层系统）。

CIS 和 TD 能量和梯度

除了积分储存方式的选择，明智使用重新启动计算的功能能够改善 CIS 和 TD 计算的成本。

积分储存方式

用单激发 CI 计算分子激发态有五种方法（用 **CIS** 关键词中对应的选项做设定）。注意， **TD** 计算只能使用前两种：

Direct

利用迭代对角化方法，计算指定数目的电子态，从双电子积分建构乘积向量，需要用的时候才计算双电子积分。这计算方法降低了内存和词空间的需求到 $O(N^2)$。这是 **TD** 计算的默认选项。

InCore

要求原子轨域 Raffenetti 组合要存放在内存内。In-core 计算效能很高，但只适用于小型分子系统或使用具有大内存的计算机，因为这计算方法需要 $N^4/4$ 计算器字的内存。若计算机系统有足够的内存，这计算方法会自动采用。

MO

利用迭代（Davidson）对角化方法解出指定数目的电子态，利用分子轨域积分构成乘积向量。这是最快的计算方法，并且是默认选项。基底函数数目不超过 150 的分子系统，这计算方法效能做好，并且和填满电子的分子轨域数目有关。填满电子个分子轨域数目越多，应越早采用直接计算方法。因为只有两个虚拟（未填电子）轨域的积分（甚至还有梯度的计算）才会用到，程序并且尝试遵循 MaxDisk 的限制。所需最小磁盘空间 $4O^2N^2$ （未填满壳层系统的需求是 $6O^2N^2$ ）。 这是 **CIS**. 方法的默认选项。

重新启动计算工作和波函数的再利用

CIS 和 TD 计算工作可从 Gaussian 检查档重新启动，继续未完成的计算工作。在小型计算工作这这功能用处不大，因为小型计算可用分子轨域进行，因为必须完成新的积分计算和今分转换，但这功能在直接 CIS

计算中很有用。若直接 CIS 计算工作在 CIS 计算阶段因故中断，应在 **CIS=Restart** 或 **TD=Restart** 关键词的设定中加上 **SCF=Restart** ，因为整个计算步骤（或优选计算步骤）完成后，最后的 SCF 波函数才会搬到检查文件中永久的位置（可用 **Guess=Read** 读取）。

CIS 和 TD 激发态电子密度

若只要做电子密度分析，并且已经找到激发态，CIS 电子密度可从检查文件中复原，利用 **Density=(Check,Current) Guess=Only，**指示对应目前的计算方法（假设为 CIS）取回任何储存在档案内的的广义密度，然后重复电子分布分析。注意可以检查单粒子（unrelaxed）密度和广义（relaxed）密度，但在 CIS 理论的店双极矩和其他性质已知是不太准确，若使用单粒子电子密度（亦即，若轨域放松(orbital relaxation)项被忽略） [Foresman92, Wiberg92]。因此，强烈不建议使用 CIS 单粒子电子密度，除非是为了要和采用正确的电子密度的计算做比较，或和无法计算广义电子密度的方法的计算结果做比较。

要产生多个状态的广义电子密度需要做另外的计算，因为每一个状态都要执行一次 CPHF 计算。要进行这类计算，先解出第一个激发态所有的状态和电子密度：

CIS=(Root=1,NStates=N) Density=Current

若要计算 *N* 个状态。然后进行 *N*-1 次计算，使用以下的计算路径：

CIS=(Read,Root=M,NStates=N) Density=Current

从状态 *M*=2 到 *N*。

未填满壳层激发态的陷阱

因为 UHF 参考状态不是 S^2 的本征函态，因此也不是 CIS 或 TD 方法产生的激发态 [Foresman93]。

稳定性计算

使用关键词 **Stable** 可用来检查 RHF 和 UHF 以及受限与非受限 DFT 方法的自旋三重态与单一态的稳定性。稳定性计算可以在中断后重新启动接续进行，和前述的 **CIS**.计算一样。

CASSCF 计算效能

使用 CASSCF 方法的首要挑战是选择适当地主动空间轨域（active space orbitals）。有几种可能的策略：

使用选项 **Pop=SaveMixed** 将填满轨域的 NBO 和未填满轨域的 NLMO 写到检查档内。然后用 GaussView 将所需要的轨域填入电子并重新排序，建构主动空间。这是目前最容易也最有效的方法。

使用标准非局部化最初猜测轨域。若主动空间包含所有的 p 电子，这种选择就足够了。使用 **Guess=Only** 检查这些轨域，在执行真正计算之前决定是否需要做任何调整。

使用局部化的最初猜测轨域。若包含指定的键结电子对，这个策略有效，因为局部化轨域会分离电子。

使用来自 UHF 计算 (CAS-UNO)的总电子密度的自然轨域 [Hamilton88, Bofill89]。对于自旋单一态系统，要求设法让 UHF 计算收敛到一个对称破坏的波函数（通常指定 **Guess=Mix**）。对于不清楚哪些原子最不适宜用双重填入轨域描述的复杂系统，这个策略最有用。

在所有情况下，任何优选计算之前应该先做一次单点能量计算，以便检查收敛的主动空间，确定所要的电子在进行优选计算之前已经产生相干。激发态 CASSCF 波函数的计算还有额外的考虑（参考 **CASSCF** 关键词的说明）。

CASSCF 频率计算

CASSCF 频率计算需要庞大的内存。增加内存容量总是能够改善 CASSCF 频率计算工作的效能 （用其他方法频率计算的效能不一定会阴内存容量增加而改善）。这计算还需要 O^2N^2 的磁盘空间。

Gaussian 09 程序限制

这章节枚举器 Gaussian 09 各种数量大小的限制

- 积分程序有以下限制：
  - 原子数最大值为 250,000.
  - 原始电子壳层函数（primitive shells）总数最大值 750,000.
  - 原始 d-壳层及更高阶壳层函数总数最大值 250,000.
  - 合并壳层函数（contracted shells）总数最大值 250,000.
  - 合并壳层函数的合并程度（被合并的壳层函数的数目）最大值 100.
- **Opt=(EF,EnOnly)**几何优选—只对不具解析梯度的计算方法有用—最多只能有 50 个变数.
- GVB 程序最多只能有 100 个成对轨域 (实务上这不构成一个限制).
- NBO 程序的数组空间能容纳 250,000 个原子和 10,000 个基底函数.

Z-矩阵有关的说明。
Gaussian 09 模块（Links）列表
和 Gaussian 03 的差异

建构 Z-矩阵

这章节简短说明描述分子系统的传统 Z-矩阵。Z-matrix 的大小有限制：在一计算内原子总数和变量的总数不能超过一个最大值。真实原子的数目不能超过 250,000（包含虚拟原子，但不包含哑原子），and a maximum of 250,000 Z-矩阵的中心点数目不能超过 250,000 个 （中心点包括原子，虚拟原子和哑原子）。

使用内坐标

Z-矩阵的的一行指定分子内一个原子的内坐标。最常用的 Z-矩阵格式的语法如下：
元素卷标，原子 1，键长，原子 2，键角，原子 3，双面角 [，标示码]
这里用逗点作各字段间的区隔符号，其它有效的符号也可以。元素卷标是一字符串，由原子的化学符号和原子序构成。若使用元素的化学符号，通常在其后可紧接一个数字用来当作这原子的识别标签。通常的作法是在元素化学符号后接上一个识别用的整数： C1，C2，等等。
*原子1，原子 2，原子 3*是在这行之前已经指定过的原子识别标签，利用和这些原子间的关系决定目前这个原子的位置。另一种方式，也可用这几个原子在分子结构设定段落内的行数当作识别标签，分子电荷和电子自旋多重态这一行当作第零行。
目前这个原子的位置指定的方式，是指定和原子 1 距离为*键长*，这原子与*原子 1*，及*原子 2* 与*原子 1* 两个键结间的夹角指定为为*键角*，这原子，*原子 1*和*原子 2* 定义的平面，与*原子 1*，*原子 2*，和*原子 3* 定义的平面，这两个平面间的夹角指定为*双面角*。*键角*的范围必须是 0°和 180° 之间（不能为负值），*双面角*可以是任何数值。
标示码是选项，指定 Z 矩阵输入的格式。这里描述的文意下，这标示码总是 **0**。 只有当正常 Z 矩阵指定数据之后还有额外的参数的时候，例如 **ONIOM** 计算，这标示码才有其它的值。
例如，这个过氧化氢的例子。这结构的 Z-矩阵是：
H

O 1 0.9

O 2 1.4 1 105.0

H 3 0.9 2 105.0 1 120.0

Z-矩阵的第一行指定一个氢原子。第二行指定一个氧原子，并指定和氢原子间的距离是 0.9 埃。第三行定义第二个氧原子，指定 O-O 距离是1.4 埃（ 即，和原子 2，第一个氧原子，的距离），指定 O-O-H 夹角（和原子 2 及原子 1构成的夹角）是 105 度。第四也是最后一行，是唯一需要指定三个内坐标的原子，这是第二个氢原子的定义，和第二个氧原子距离是 0.9 埃，H-O-O 夹角是 105 度，H-O-O-H 双面角是 120 度。

Z-矩阵内所有或部份的数值可用变量指定，过氧化氢分子的 Z 矩阵也可写成这种形式：

H

O 1 **R1**

O 2 **R2** 1 **A**

H 3 **R1** 2 **A** 1 **D**

Variables:

R1 0.9

R2 1.4

A 105.0

D 120.0

分子的对称性限制可反映在内坐标的定义上。两个 H-O 距离用相同的变数指定，两个 H-O-O 夹角也是。使用这样的 Z-矩阵做内坐标几何结构优选计算时（**Opt=Z-matrix**），这些变量的数值会被优选，以决定能量最低的结构。做全优选计算（**FOpt**）的时候，这些变量必须彼此线性独立，并且包含分子所有的自由度。做部份优选计算（**POpt**）时，在第二段落的变量（ 通常标示为 `Constants:`）会维持固定不变，而在第一段落的变量会变优选：

Variables:

R1 0.9

R2 1.4

A 105.0

Constants:

D 120.0

参考关键词 **Opt** 章节有关使用内坐标做优选计算的说明和范例。

混合内坐标和直角坐标

直角坐标其实是 Z-矩阵的一个特殊情况，例如：

C 0.00 0.00 0.00

C 0.00 0.00 1.52

H 1.02 0.00 -0.39

H -0.51 -0.88 -0.39

H -0.51 0.88 -0.39

H -1.02 0.00 1.92

H 0.51 -0.88 1.92

H 0.51 0.88 1.92

在一个 Z 矩阵内可以使用同时内坐标和直角坐标，例如：

O 0 xo 0. zo

C 0 0. yc 0.

C 0 0. -yc 0.

N 0 xn 0. 0.

H 2 r1 3 a1 1 b1

H 2 r2 3 a2 1 b2

H 3 r1 2 a1 1 -b1

H 3 r2 2 a2 1 -b2

H 4 r3 2 a3 3 d3

Variables:

xo -1.

zo 0.

yc 1.

xn 1.

r1 1.08

r2 1.08

r3 1.02

a1 125.

a2 125.

d3 160.

b1 90.

b2 -90.

这 Z-矩阵有几点值得注意：

直角坐标使用的变量名称和内坐标的变量名称用相同的方式指定。

原子的元素符号后面的整数 0 （第二字段）表示这一行后面接着的字段是直角坐标。

直角坐标的变量前可直接使用负号，表示负值，和双面角变量一样。

另一种 Z-矩阵格式

这 Z-矩阵格式容许原子核的位置用两个键角指定，而非用一个键角和一个双面角。在第二个键角后新增一个字段内，用 **1** 做标示。（这字段预设的数值是 **0**，表示前面这个字段是双面角）：

C4 O1 0.9 C2 120.3 O2 180.0 0

C5 O1 1.0 C2 110.4 C4 105.4 1

C6 O1 R C2 A1 C3 A2 1

第一行使用双面角，第二和第三行使用第二个键角。

使用哑原子

这章节说明 Z-矩阵内如何使用哑原子，哑原子的原子符号是 **X**。 以下这个范例说明如何使用一个哑原子固定 C_{3v} 氨分子的三重对称轴：

N

X 1 1.

H 1 nh 2 hnx

H 1 nh 2 hnx 3 120.0

H 1 nh 2 hnx 3 -120.0

nh 1.0

hnx 70.0

哑原子在对称轴上的位置无关紧要，这里设定的距离 1.0 可用其他数值取代。 **hnx** 是三重对称轴和 N-H 键结间的夹角。

这是 oxirane 分子的 Z 矩阵：

```
X
C1    X halfcc
O     X ox C1 90.
C2    X halfcc O 90. C1 180.0
H1 C1 ch X hcc O    hcco
H2 C1 ch X hcc O -hcco
H3 C2 ch X hcc O    hcco
H4 C2 ch X hcc O -hcco

halfcc 0.75
ox      1.0
ch      1.08
hcc     130.0
hcco    130.0
```

这个范例说明两点。首先，哑原子放在 C-C 渐得中间，协助固定 cco 三角形成为等腰三角形。 **ox** 是从 O 到 C-C 键的垂直距离，键角 oxc 设定为 90 度。第二， Z-矩阵内某些项用双面角变数 **hcco**. 加一负号表示。

以下这个范例说明使用哑原子设定线性键结。用内坐标做几何优选计算无法处理接近 180 度的键角，像乙炔或丁三烯的 C_4 炼等分子的线性片段结构，就有这种情况。含有线性的分子团（如乙烯基）的无对称性分子也会遇到几何优选计算的困难。遇到这种情况，可在分角在线放置哑原子，并使用半角作为变量或常数，即可排除优选计算的困难：

```
N
C 1 cn
X 2 1. 1 90.
H 2 ch 3 90. 1 180.

cn 1.20
ch 1.06
```

同样的，这用来做几何优选计算的 Z-矩阵，**half** 代表 N-C-O 角度（接近 180 度）的一半。注意 **half** 的数值小于 90 度，对应一个顺式排列：

```
N
C 1 cn
X 2 1. 1 half
O 2 co 3 half 1 180.0
H 4 oh 2 coh 3 0.0

cn 1.20
```

co 1.3
oh 1.0
half 80.0
coh 105.

模型建构（Model Builder）几何设定

模型建构是 Gaussian 程序提供的工具，用来快速设定某类型的分子系统 [Pople67a]。可用关键词 **Geom** 的 **ModelA** 或 **ModelB** 选项做指定，在计算输入档内需有有一个独立的段落提供适当地设定。
模型建构的基本输入数据称为简短公式矩阵（ *short formula matrix*），由好几行构成，每一行定义一个原子（用原子符号表示）和这原子与其他原子间的连接关系，最多可以有六个字段（表示最多可和六个原子键结）。每一个字段上可以是一个整数，代表键结原子在分子结构设定段落里的行的位置，或是一个原子符号（例如 H，F）表示和这原子以末端键结连接，或是一个和这原子连接的末端分子团。可用的末端分子团有 OH，NH2，Me，Et，NPr，IPr，NBu，IBu，和 TBu。
简短公式矩阵隐含绕着每一个键结旋转几何的定义。假设原子 X 和 Y 已明确定义。X 出现在 Y 列，且 Y 出现在 X 列。令原子 *I* 在 Y 列中出现在 X 的右边，原子 *J* 在 X 列中出现在 Y 的右边。则原子 *I* 和 *J* 和 X-Y 键结是处在反式 （trans）的取向。简短公式矩阵后可加入几行的设定，修改所产生的结构。有需要时才加入这几行，并且要用以下的次序，同一类型的设定要放在一起：

AtomGeom, *I, Geom*

通常一个原子附近的局部几何关系用和这原子键结的数量和类型定义（例如，甲烷的碳是四面体，乙烯的碳是三角形，等等）。在中心原子触的所有键角都相等。**AtomGeom** 这行可来改变在中心原子 *I* 的键角数值。*Geom* 是一个键角，可以是一个浮点数，或是以下字符串之一 **Tetr**，**Pyra**，**Trig**，**Bent**，或 **Line**。

BondRot,*I,J,K,L,Geom*

这行改变 *I-J* 和 *K-L* 键箱对于 *J-K* 渐得方位取向。*Geom* 是双面角的数值，或是以下字符串之一 **Cis** (≥0)，**Trans** (≥180)，**Gaup** (≥+60)，或 **Gaum** (≥－60)。

BondLen,*I,J,NewLen*

这行设定 *I-J* 键长为 *NewLen* （一个浮点数）。
模型建构只能建构正常价键（valance）原子组成的分子结构。若要建构自由基分子，多出来的价键方位可用哑原子锁定，可在原子符号前加上一个负号做指定（例如， –H）。只有在末端的原子才可以这样设定。
这两个模型建构（A 和 B）的差别是，模型 A 在指定键长时考虑到键结的类型（单键，双键，三键，等等），而模型 B 的键长只考虑和相关原子的类型。模型 B 适用于从 H 到 Cl 的所有原子，除了 He 和 Ne。若采用模型 A，但某个原子在模型 A 内没有定义键长，将会使用适当地模型 B 键长。

Gaussian 09 模块 Links

以下是 Gaussian 09 程序的模块列表，以及各模块的主要功能：

L0	启动程序并控制层组 overlaying
L1	处理计算路径段落，建立要执行的模块列表，并打开或建立暂存档
L101	读进标题段落和分子系统设定段落
L102	Fletcher-Powell 优选计算
L103	Berny 优选计算，用于能量最小化，过渡状态，STQN 过渡状态搜寻

L105	Murtaugh-Sargent 优选计算
L106	of 作用力/双极矩的数值差分，计算极化张量和超极化张量。
L107	线性同步跃迁 Linear-synchronous-transit (LST) 过渡状态搜寻
L108	未松弛（Unrelaxed）位能曲面扫描
L109	Newton-Raphson 优选计算
L110	能量的双重数值差分，产生振动频率
L111	能量的双重数值差分，计算极化张量和超极化张量
L113	使用解析梯度做 EF 优选计算
L114	数值 EF 优选计算 (只用到能量)
L115	使用 GS3 方法探索化学反应路径
L116	数值自洽反应场 (SCRF)计算
L117	IPCM 溶液模型计算
L118	BOMD 计算
L120	控制 ONIOM 计算
L121	ADMP 计算
L122	补偿（Counterpoise） 计算
L123	以 HPC 计算方法（和其他方法）探索化学反应路径
L124	利用 PCM 和外迭代（external-iteration） PCM 进行 ONIOM 计算
L202	重新调整分子方位，计算分子对称性，检查变数
L301	产生基底函数组信息
L302	计算重迭，运动项和位能积分
L303	计算多极积分
L308	计算电双极速度和 Rx∇积分
L310	以原始型计算 spdf 双原子积分
L311	计算 sp 双电子积分
L314	计算 spdf 双电子积分
L316	印出双电子积分
L319	计算近似自旋轨域偶合作用所需的单电子积分
L401	建立分子轨域最初猜测
L402	半经验和分子力学计算
L405	启动 MCSCF 计算
L502	迭代解 SCF 方程式（传统方法，UHF 和 ROHF，所有直接方法， SCRF）
L503	使用直接能量最小迭代解 SCF 方程式
L506	进行 ROHF 或 GVB-PP 计算
L508	二阶收敛 SCF 程序
L510	MC-SCF
L601	电子分布和相关的分析 (包括多极矩)
L602	单电子性质（静电位能，静电位场和静电位场梯度）
L604	在一格网上计算分子轨域或电子密度
L607	进行自然键节轨域 NBO 分析
L608	非迭代 DFT 能量
L609	Atoms in Molecules 性质
L610	数值积分 (测试积分程序)

L701 单电子积分一次和二次微分
L702 双电子积分一次和二次微分 (sp)
L703 双电子积分一次和二次微分 (spdf)
L716 整理优选计算和频率计算所需数据
L801 启动双电子积分转换
L802 积分转 (N^3 内存 in-core)
L804 积分转换
L811 转换积分的微分，并计算对这些积分的微分对 MP2 2nd 为分的贡献
L901 双电子积分的反对称化
L902 决定 Hartree-Fock 波函数的稳定性
L903 旧版内存 MP2
L904 完全基底函数组 (CBS) 外插方法（ Petersson, et. al.）
L905 复数 MP2
L906 半直接 MP2
L908 电子传布程序 Electron Propagator Program
L913 后-SCF 能量和梯度项
L914 CI-Singles， RPA 和 ZIndo 激发态；SCF 稳定性
L915 计算第五阶量 (计算 MP5，QCISD(TQ) 和 BD(TQ))
L916 旧版 MP4 和 CCSD
L918 波函数重新优选计算
L923 SAC-CI 程序
L1002 CPHF 方程是的迭代解；计算各种分子性质（包括 NMR）
L1003 CP-MCSCF 方程是的迭代解
L1014 解析 CI-Singles 二次微分
L1101 单电子积分的微分
L1102 电双极为分的积分
L1110 $F^{(x)}$的双电子积分的微分
L1111 双粒子密度矩阵和后-SCF 微分
L1112 MP2 二次微分
L9999 结束计算和关闭输出档案

和 Gaussian 03 的差异

这一节总结 Gaussian 09 和 Gaussian 03 的主要差异。相关功能的细节请参考这手册前面的章节（包括参考文献）。Gaussian 个本版功能回顾式总结档案放在网页 www.gaussian.com/g_tech/gdiffs.pdf.

新方法和新功能

能量和能量微分

最近发展的半经验模型已重新纳入，包括 AM1，PM3，PM3MM，PDDG 和 PM6，包括能量的解析一阶和二阶微分，使用者自定参数，以及 PCM 溶液模型方法。
TD-DFT 梯度和数值频率。
EOM-CCSD 方法计算电子激发能。

许多新的 DFT 泛函数， 包括 HSE， wB97， m05/m06， LC 系列和双重混合 B2PLYP。
各泛函数包含所对应的经验散频模型 （Empirical dispersion models）。
ROMP3，ROMP4，ROCCSD，和 ROCCSD(T) 能量。
W1RO，W1BD，和 G4 复合式能量计算方法。
DFTB 半经验模型和使用解析矩阵元素方法的 DFTBA 版本。

ONIOM

ONIOM 和 **PCM** 能够合并使用。有几种 ONIOM+PCM 模型。
IRCs 现在可以在 ONIOM 模型下进行，甚至含有数千个原子的分子系统上也有很好的计算效能。

溶液模型

新的 PCM 溶液模型计算方法，使能量成为原子核坐标适当的的连续函数，对所有 SCF 性质的溶剂效应计算提供效能很高的计算方法。 PCM 溶液模型和气态态环境下的分子的几何优选计算收敛程度相近。
可进行溶液环境内指定电子状态的自洽计算，模拟荧光和其他放射（emission) 现像。
SMD 溶液模型。这模型的参数得自对一百多种溶剂的总溶解自由能所做的最佳调适。

几何优选和 IRCs

GEDIIS 分子几何优选计算方法式能量最小化计算的预设方法。对于大型扁平柔软的分子结构特别有效。
ONIOM(MO:MM) 二阶收敛几何优选计算，不论是纯力学的或是内含电子效应的情况，对能量最低和对过渡状态的分子结构，都能使用。
输入档中有一个段落指示在优选计算中哪些原子的坐标要被冻结，哪些原子要被解冻。可根据原子，元素，分子团，或 ONIOM 层的类型做标示。

分子性质

和频率有关的解析 ROA 强度。
解析 DFT 超极化张量 hyperpolarizabilities。
电子激发，放射 emission，和光游离光谱形状（photoionization band shapes），根据 Franck-Condon 理论和双态（two states）简谐正则振动方法。
电子激发光谱形状 （Electronic excitation band shapes），根据 Herzberg-Teller 或 Franck-Condon-Herzberg-Teller 理论。
可选取正则振动做显示，或做非简谐校正，或做 FC/HT/FCHT 分析。可根据原子，元素，分子团，或 ONIOM 层的类型做选取。

分析和输出

在计算输入档和格式化的检查档 .fchk 中的分子结构设定段落中可包含蛋白质分子的二级结构信息。
可进行每个分子轨域的电子分布分析（ population analysis），可显示个别原子轨道和个别角动量波函数对分子轨域的贡献。
正则（Canonical） UHF/UDFT 轨域可以做双重正交处理（ biorthogonalized），可用来作图形显示，或当做 ROHF 计算的最初猜测轨域。
可做 CIS 和 TD 激发态的自然过渡轨域分析（Natural Transition Orbital analysis）。
被占轨域被投射在一组最小基底函数后，可做 Mulliken 电子分布分析。使用延展的基底函数组时，可以得到稳定的电子分布分析。

其他新功能

SCF 计算的最初猜测，可从各分子片段的计算组合而成，每个分子片段的计算需指定电荷和自旋多重态。数值频率可用四点差分方法计算，比预设的两点差分发法更准确，数值上也更稳定。

计算效能的改善

大型分子的 HF 和 DFT 频率计算效能改善很大，特别是做并行计算时更显著。

做跨节点并行计算时，FMM 和静电（Coulomb）与交换（Exchange）能量的计算可符合线性增幅（ linear scaling）。

大型分子系统的 ONIOM(MO:MM) 频率计算计算效能有很大的提升，特别是内涵电子效应的计算。对包含100-200 个 QM 原子和 6000 个 MM 原子的分子系统做频率计算现在是可行的。

大型频率计算个过程中可以储存基本震动模式 （normal modes），并且可用来作展示或打印，启动一个 **IRC=RCFC** 计算工作。

CC，BD 和 EOM-CCSD 振幅可以储存到检查档内，在后续的计算中读取，后续计算使用不同基底函数也行。 BD 轨域也可以储存然后再读取。

半经验，HF，和 DFT 方法的频率计算可从前一计算半途中重新启动。

CC 和 EOM-CC 计算可从前一计算半途中重新启动。

在单一 ONIOM 计算中个别步骤的最初猜测可从其他检查档案中读取。 **ONIOM=OnlyInputFiles** 选项会印出输入文件中对应 ONIOM 计算中各区块的数据，便利产生各区块的波函数。

提供对应 SVP，TZVP，和 QZV 基底函数的密度适配组。 **/Fit** 关键词指示适配组要对指定的原子轨域基底做适配（matching），若没有指定的适配组，则用关键词 **/Auto**。因此 **BVP86/SVP/Fit** 表示使用伴随 SVP 基底函数定义的适配组所做的密度适配（ density fitting），而 **BVP86/6-31G*/Fit** 和 **BVP86/6-31G*/Auto** 同义。

关键词 **DensityFit** 可包含在档案 Default.Route 内，指示当要求使用群密度泛函数的时候使用适配默认的泛函数。

密度基底函数可读入使用未归一化的原始函数的系数，密度归一化的原始函数的系数，或是当做原子轨道归一化的原始函数的系数。每一种方式都有一些程序采用，若在 Gaussian 09 程序中要使用这些基底函数，需要使用对应的关键词选项。

Gaussian 09 和 Gaussian 03 功能上的差异

单点 SCF 计算是完全精确选项的默认选项 (**SCF=Tight**)。

Freq=ROA 的默认选项是 **CPHF=RdFreq**，因为频率相关的 ROA 强度有解析方法做计算，但在静态极限内的只有数值方法可做计算，比较不准。

后-SCF 方法，像 MP，BD 和 CC 的默认选项是 **Tran=IABC**，在大部分的计算机上，这方法比完全转换（full transformation ）要更有效率。

IRCs 默认的计算采用新的模块，L123。除非明确指定，**IRCMax** 的计算工作或采用旧的 IRC 模块 (L115)。L123 预设的计算方法是 **IRC=HPC**，除了 ONIOM(MO:MM) 计算，这计算采用 **IRC=EulerPC**。L123 可用 **IRC=GS2** 计算方法（ L115 使用的方法）)，但通常这方法比预设的方法昂贵（花更常的计算时间）。默认的设定，IRCs 只输出反应路径上每一点的能量和原子坐标，用 **IRC=Report** 可指定哪些内坐标的数值也要列表输出。

普通的 QM 频率计算和 ONIOM(MO:MM) 频率计算是 **CPHF=Simultaneous** 的默认选项，和 Gaussian 03 一样。但使用 **CPHF=Separate** 时，半经验频率计算会较有效率，因此是这种情况下的预设选

Counterpoise 和 **Guess=Fragment** 计算或做根据分子片段做的电子分布分析时，时要对原子指定所属的分子片段，这是在原子设定段落的原子核性质设定完成，而非在该行的最后做设定，这和 ONIOM 的输入数据乡冲突，例如：

C(Fragment=3) 0.0 1.0 2.0

而非旧的格式：

C 0.0 1.0 2.0 3

同位素通常是在原子核性质字段中指定，是原子定义行的一部分。若这些数据要另外读取，在读入分子结构段落之后，一次读取，而不是由个个子程序（例如 IRC，Freq 等等）个别读取。

附属工具程序的强化

工具程序 **formchk** 可将额外的信息加入 .fchk 档案，包括使用者指定的 MM 类型和其他字符串。 执行 **formchk** 时加上 **–3** 选项，可加入这些讯息。

工具程序 **freqchk** 可从 .chk 或 .fchk 档案取出分子基本震动模式（normal mode），并可将所惨生的基本震动模式储存到所产生的 .chk 档案内 (但不能储存到 .fchk 档案内)。.

参考文献

References

Abegg74	P. W. Abegg and T.-K. Ha, “Ab initio calculation of spin-orbit-coupling constant from Gaussian lobe SCF molecular wavefunctions,” *Mol. Phys.*, **27** (1974) 763-67.
Abegg75	P. W. Abegg, “Ab initio calculation of spin-orbit-coupling constants for Gaussian lobe and Gaussian-type wave-functions,” *Mol. Phys.*, **30** (1975) 579-96.
Abraham93	M. H. Abraham, “Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes,” *Chem. Soc. Reviews*, **22** (1993) 73.
Adamo90	C. Adamo, M. Cossi, N. Rega, and V. Barone, in *Theoretical Biochemistry: Processes and Properties of Biological Systems*, *Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 9 (Elsevier, New York, 1990).
Adamo97	C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters,” *Chem. Phys. Lett.*, **274** (1997) 242-50.
Adamo98	C. Adamo and V. Barone, “Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models,” *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 664-75.
Adamo98a	C. Adamo and V. Barone, “Implementation and validation of the Lacks-Gordon exchange functional in conventional density functional and adiabatic connection methods,” *J. Comp. Chem.*, **19** (1998) 418-29.
Adamo99a	C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model,” *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 6158-69.
Almlof82	J. Almlöf, K. Korsell, and K. Fægri Jr., “Principles for a direct SCF approach to LCAO-MO ab-initio calculations,” *J. Comp. Chem.*, **3** (1982) 385-99.
Amos82	R. D. Amos, “Electric and Magnetic Properties of CO, HF, HCl and CH3F,” *Chem. Phys. Lett.*, **87** (1982) 23-26.
Amos84	R. D. Amos, “Dipole-moment derivatives of H2O and H2S,” *Chem. Phys. Lett.*, **108** (1984) 185-90.
Anders93	E. Anders, R. Koch, and P. Freunscht, “Optimization and application of lithium parameters for PM3,” *J. Comp. Chem.*, **14** (1993) 1301-12.
Anderson86	W. P. Anderson, W. D. Edwards, and M. C. Zerner, “Calculated Spectra of Hydrated Ions of the First Transition-Metal Series,” *Inorganic Chem.*, **25** (1986) 2728-32.

Andrae90	D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the 2nd and 3rd row transition-elements," *Theor. Chem. Acc.*, **77** (1990) 123-41.
Andzelm92	J. Andzelm and E. Wimmer, "Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 1280-303.
Atkins69	P. W. Atkins and L. D. Barron, "Rayleigh Scattering of Polarized Photons by Molecules," *Mol. Phys.*, **16** (1969) 453.
Austin02	A. J. Austin, M. J. Frisch, J. A. Montgomery Jr., and G. A. Petersson, "An overlap criterion for selection of core orbitals," *Theor. Chem. Acc.*, **107** (2002) 180-86.
Autschbach02	J. Autschbach, T. Ziegler, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, "Chiroptical properties from time-dependent density functional theory. I. Circular dichroism spectra of organic molecules," *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 6930-40.
Ayala97	P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, "A combined method for determining reaction paths, minima and transition state geometries," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 375-84.
Ayala98	P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, "Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis," *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 2314-25.
Baboul97	A. G. Baboul and H. B. Schlegel, "Improved Method for Calculating Projected Frequencies along a Reaction Path," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 9413-17.
Baboul99	A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, "Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 7650-57.
Bacon79	A. D. Bacon and M. C. Zerner, "An Intermediate Neglect of Differential Overlap Theory for Transition Metal Complexes: Fe, Co, and Cu Chlorides," *Theor. Chem. Acc.*, **53** (1979) 21-54.
Bacskay81	G. B. Bacskay, "A Quadratically Convergent Hartree-Fock (QC-SCF) Method. Application to Closed Systems," *Chem. Phys.*, **61** (1981) 385-404.
Bak93	K. L. Bak, P. Jørgensen, T. Helgaker, K. Ruud, and H. J. A. Jensen, "Gauge-Origin Independent Multiconfigurational Self-Consistent-Field Theory for Vibrational Circular-Dichroism," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 8873-87.
Bak94	K. L. Bak, P. Jørgensen, T. Helgaker, and K. Ruud, "Basis Set Convergence and Correlation Effects in Vibrational Circular Dichroism Calculations Using London Atomic Orbitals," *Faraday Discuss.*, **99** (1994) 121.
Bak95	K. L. Bak, A. E. Hansen, K. Ruud, T. Helgaker, J. Olsen, and P. Jørgensen, "Ab Initio Calculation of Electronic Circular-Dichroism for trans-Cyclooctene Using London Atomic Orbitals," *Theor. Chem. Acc.*, **90** (1995) 441-58.
Baker86	J. Baker, "An algorithm for the location of transition-states," *J. Comp. Chem.*, **7** (1986) 385-95.
Baker87	J. Baker, "An algorithm for geometry optimization without analytical gradients," *J. Comp. Chem.*, **8** (1987) 563-74.
Baker93	J. Baker, "Techniques for geometry optimization - a comparison of cartesian and natural internal coordinates," *J. Comp. Chem.*, **14** (1993) 1085-100.
Bakken99	V. Bakken, J. M. Millam, and H. B. Schlegel, "Ab initio classical trajectories on the Born-Oppenheimer Surface: Updating methods for Hessian-Based Integrators," *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 8773-77.
Banerjee85	A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard, "Search for Stationary Points on Surfaces," *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 52-57.
Barnes09	E. C. F. Barnes, M.J., G. A. Petersson, and J. M. L. Martin, (2009) in prep.
Barone02	V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, and J. P. Snyder, "DFT Calculation of NMR JFF Spin-Spin Coupling Constants in Fluorinated Pyridines," *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 5607-12.
Barone03	V. Barone, M. Cossi, N. Rega, and G. Scalmani, "Energies, structures, and electronic properties of molecules in

	solution with the C-PCM solvation model," *J. Comp. Chem.*, **24** (2003) 669-81.
Barone04	V. Barone, "Vibrational zero-point energies and thermodynamic functions beyond the harmonic approximation," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 3059-65.
Barone05	V. Barone, "Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach," *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 014108: 1-10.
Barone09	V. Barone, J. Bloino, M. Biczysko, and F. Santoro, "Fully integrated approach to compute vibrationally resolved optical spectra: From small molecules to macrosystems," *J. Chem. Theory and Comput.*, **5** (2009) 540-54.
Barone94	V. Barone, "Characterization of the potential energy surface of the HO2 molecular system by a density functional approach," *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 10666-76.
Barone95	V. Barone and C. Minichino, "From concepts to algorithms for the treatment of large-amplitude internal motions and unimolecular reactions," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **330** (1995) 365-76.
Barone96	V. Barone, "Electronic, vibrational and environmental effects on the hyperfine coupling constants of nitroside radicals. H2NO as a case study," *Chem. Phys. Lett.*, **262** (1996) 201-06.
Barone96a	V. Barone, in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, Ed. D. P. Chong (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1996).
Barone97	V. Barone, M. Cossi, and J. Tomasi, "A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3210-21.
Barone98	V. Barone and M. Cossi, "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model," *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 1995-2001.
Barone98a	V. Barone, M. Cossi, and J. Tomasi, "Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model," *J. Comp. Chem.*, **19** (1998) 404-17.
Barron04	L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004).
Barron71	L. D. Barron and A. D. Buckingham, "Rayleigh and Raman Scattering from Optically Active Molecules," *Mol. Phys.*, **20** (1971) 1111.
Bartlett78	R. J. Bartlett and G. D. Purvis III, "Many-body perturbation-theory, coupled-pair many-electron theory, and importance of quadruple excitations for correlation problem," *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1978) 561-81.
Barysz01	M. Barysz and A. J. Sadlej, "Two-component methods of relativistic quantum chemistry: From the Douglas-Kroll approximation to the exact two-component formalism," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **573** (2001) 181-200.
Bauernschmitt96	R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, "Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 9047-52.
Bauernschmitt96a	R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory," *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 454-64.
Bearpark94	M. J. Bearpark, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, "A Direct Method for the Location of the Lowest Energy Point on a Potential Surface Crossing," *Chem. Phys. Lett.*, **223** (1994) 269-74.
Becke88b	A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior," *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098-100.
Becke89a	A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Phys. Rev. A*, **39** (1989) 3761-67.
Becke92	A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 2155-60.
Becke92a	A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 9173-77.

Becke93	A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1372-77.
Becke93a	A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648-52.
Becke96	A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 1040-46.
Becke97	A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 8554-60.
Benson68	S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics* (Wiley and Sons, New York, 1968).
Berger97	R. Berger and M. Klessinger, "Algorithms for exact counting of energy levels of spectroscopic transitions at different temperatures," *J. Comp. Chem.*, **18** (1997) 1312-19.
Berger98	R. Berger, C. Fischer, and M. Klessinger, "Calculation of the vibronic fine structure in electronic spectra at higher temperatures. 1. Benzene and pyrazine," *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 7157-67.
Bergner93	A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss, "Ab-initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13-17," *Mol. Phys.*, **80** (1993) 1431-41.
Bernardi84	F. Bernardi, A. Bottini, J. J. W. McDougall, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, "MCSCF gradient calculation of transition structures in organic reactions," *Far. Symp. Chem. Soc.*, **19** (1984) 137-47.
Bernardi88	F. Bernardi, A. Bottoni, M. J. Field, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. A. Robb, and A. Venturini, "MC-SCF Study of the Diels-Alder Reaction Between Ethylene and Butadiene," *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 3050-55.
Bernardi88a	F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, and G. Tonachini, "Do Supra-Antara Paths Really Exist for 2+2 Cycloaddition Reactions? Analytical Computation of the MC-SCF Hessians for Transition States of C2H4 with C2H4, Singlet O2, and Ketene," *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 5993-95.
Bernardi90	F. Bernardi, A. Bottoni, M. A. Robb, and A. Venturini, "MC-SCF study of the cycloaddition reaction between ketene and ethylene," *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 2106-14.
Bernardi92	F. Bernardi, M. Olivucci, I. Palmer, and M. A. Robb, "An MC-SCF study of the thermal and photochemical cycloaddition of Dewar benzene," *J. Organic Chem.*, **57** (1992) 5081-87.
Bernardi96	F. Bernardi, M. A. Robb, and M. Olivucci, "Potential energy surface crossings in organic photochemistry," *Chem. Soc. Reviews*, **25** (1996) 321.
Besler90	B. H. Besler, K. M. Merz Jr., and P. A. Kollman, "Atomic charges derived from semiempirical methods," *J. Comp. Chem.*, **11** (1990) 431-39.
Bingham75	R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, "Ground-states of molecules. 25. MINDO-3 - Improved version of MINDO semiempirical SCF-MO method," *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1285-93.
Binkley80a	J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements," *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 939-47.
Binning90	R. C. Binning Jr. and L. A. Curtiss, "Compact contracted basis-sets for 3rd-row atoms - GA-KR," *J. Comp. Chem.*, **11** (1990) 1206-16.
Blaudeau97	J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, and L. Radom, "Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 5016-21.
Bobrowicz77	F. W. Bobrowicz and W. A. Goddard III, in *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed. H. F. Schaefer III, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Plenum, New York, 1977) 79-126.
Boese00	A. D. Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy, and M. Sprik, "New generalized gradient approximation functionals," *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 1670-78.
Boese01	A. D. Boese and N. C. Handy, "A new parametrization of exchange-correlation generalized gradient

	approximation functionals," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 5497-503.
Boese02	A. D. Boese and N. C. Handy, "New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density," *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 9559-69.
Boese04	A. D. Boese and J. M. L. Martin, "Development of Density Functionals for Thermochemical Kinetics," *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 3405-16.
Bofill89	J. M. Bofill and P. Pulay, "The unrestricted natural orbital-complete active space (UNO-CAS) method: An inexpensive alternative to the complete active space-self-consistent-field (CAS-SCF) method," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 3637-46.
Bofill94	J. M. Bofill, "Updated Hessian matrix and the restricted step method for locating transition structures," *J. Comp. Chem.*, **15** (1994) 1-11.
Bofill95	J. M. Bofill and M. Comajuan, "Analysis of the updated Hessian matrices for locating transition structures," *J. Comp. Chem.*, **16** (1995) 1326-38.
Bohmann97	J. A. Bohmann, F. Weinhold, and T. C. Farrar, "Natural Chemical Shielding Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors from Gauge-Including Atomic Orbital Calculations," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 1173-84.
Bolton98	K. Bolton, W. L. Hase, and G. H. Peslherbe, in *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computation in Chemistry*, Ed. D. L. Thompson (World Scientific, Singapore, 1998) 143.
Borrelli03	R. Borrelli and A. Peluso, "Dynamics of radiationless transitions in large molecular systems: A Franck-Condon-based method accounting for displacements and rotations of all the normal coordinates," *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 8437-48.
Boys60	S. F. Boys, "Construction of Molecular Orbitals to be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another," *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 296-99.
Boys66	S. F. Boys, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, Ed. P.-O. Löwdin (Academic Press, New York, 1966) 253.
Boys70	S. F. Boys and F. Bernardi, "Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies - Some Procedures with Reduced Errors," *Mol. Phys.*, **19** (1970) 553.
Breneman90	C. M. Breneman and K. B. Wiberg, "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials - the need for high sampling density in formamide conformational-analysis," *J. Comp. Chem.*, **11** (1990) 361-73.
Buckingham67	A. D. Buckingham, in *Advances in Chemical Physics*, Ed. I. Prigogine, Vol. 12 (Wiley Interscience, New York, 1967) 107.
Buckingham68	A. D. Buckingham and G. C. Longuet-Higgins, "Quadrupole Moments of Dipolar Molecules," *Mol. Phys.*, **14** (1968) 63.
Bunker71	D. L. Bunker, "Classical Trajectory Methods," *Meth. Comp. Phys.*, **10** (1971) 287.
Burant96	J. C. Burant, M. C. Strain, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Kohn-Sham Analytic Energy Second Derivatives with the Gaussian Very Fast Multipole Method (GvFMM)," *Chem. Phys. Lett.*, **258** (1996) 45-52.
Burant96a	J. C. Burant, M. C. Strain, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Analytic Energy Gradients for the Gaussian Very Fast Multipole Method (GvFMM)," *Chem. Phys. Lett.*, **248** (1996) 43-49.
Burant96b	J. C. Burant, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Linear scaling method for Hartree-Fock exchange calculations of large molecules," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8969-72.
Burke98	K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).
Califano76	S. Califano, *Vibrational States* (Wiley, London, 1976).

Cammi00	R. Cammi, B. Mennucci, and J. Tomasi, "Fast evaluation of geometries and properties of excited molecules in solution: A Tamm-Dancoff model with application to 4-dimethylaminobenzonitrile," *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 5631-37.
Cammi00a	R. Cammi, C. Cappelli, S. Corni, and J. Tomasi, "On the calculation of infrared intensities in solution within the polarizable continuum model," *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 9874-79.
Cammi99	R. Cammi, B. Mennucci, and J. Tomasi, "Second-order Møller-Plesset analytical derivatives for the polarizable continuum model using the relaxed density approach," *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 9100-08.
Cances01	E. Cancès and B. Mennucci, "Comment on'Reaction field treatment of charge penetration'," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 4744-45.
Cances97	E. Cancès, B. Mennucci, and J. Tomasi, "A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anistropic dielectrics," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3032-41.
Cao01	X. Y. Cao and M. Dolg, "Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 7348-55.
Cao02	X. Y. Cao and M. Dolg, "Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **581** (2002) 139-47.
Cappelli02	C. Cappelli, S. Corni, B. Mennucci, R. Cammi, and J. Tomasi, "Vibrational Circular Dichroism within the Polarizable Continuum Model: A Theoretical Evidence of Conformation Effects and Hydrogen Bonding for (S)-(-)-3-Butyn-2-ol in CCl4 Solution," *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 12331-39.
Car85	R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular-Dynamics and Density-Functional Theory," *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2471-74.
Caricato06	M. Caricato, B. Mennucci, J. Tomasi, F. Ingrosso, R. Cammi, S. Corni, and G. Scalmani, "Formation and relaxation of excited states in solution: A new time dependent polarizable continuum model based on time dependent density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 124520.
Carpenter87	J. E. Carpenter, *Extension of Lewis structure concepts to open-shell and excited-state molecular species*, Ph. D. thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, 1987.
Carpenter88	J. E. Carpenter and F. Weinhold, "Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the different hybrids for different spins natural bond orbital procedure," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **46** (1988) 41-62.
Carsky91	P. Cársky and E. Hubak, "Restricted Hartree-Fock and Unrestricted Hartree-Fock as reference states in many-body perturbation-theory: A critical comparison of the two approaches," *Theor. Chem. Acc.*, **80** (1991) 407-25.
Casida98	M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, "Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold," *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 4439-49.
Cederbaum75	L. S. Cederbaum, "One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application," *J. Phys. B*, **8** (1975) 290-303.
Cederbaum77	L. S. Cederbaum and W. Domcke, in *Advances in Chemical Physics*, Ed. I. Prigogine and S. A. Rice, Vol. 36 (Wiley & Sons, New York, 1977) 205.
Cerjan81	C. J. Cerjan and W. H. Miller, "On Finding Transition States," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 2800-06.
Chai08	J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals," *J. Chem. Phys.*, **128** (2008) 084106.
Chai08a	J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 6615-20.
Charney79	E. Charney, *The Molecular Basis of Optical Activity* (Wiley, New York, 1979).

Cheeseman09	J. R. Cheeseman, G. S. Scalmani, and M. J. Frisch, "Analytic Vibrational Raman Optical Activity Intensities," *J. Chem. Theory and Comput.*, (2009) to be submitted.
Cheeseman96	J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, and M. J. Frisch, "A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 5497-509.
Cheeseman96a	J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, and P. J. Stephens, "Ab Initio Calculation of Atomic Axial Tensors and Vibrational Rotational Strengths Using Density Functional Theory," *Chem. Phys. Lett.*, **252** (1996) 211-20.
Chen94	W. Chen, W. L. Hase, and H. B. Schlegel, "Ab initio classical trajectory study of H2C --> H2 + CO dissociation," *Chem. Phys. Lett.*, **228** (1994) 436-42.
Chipman00	D. M. Chipman, "Reaction field treatment of charge penetration," *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 5558-65.
Chirlian87	L. E. Chirlian and M. M. Francl, "Atomic charges derived from electrostatic potentials - a detailed study," *J. Comp. Chem.*, **8** (1987) 894-905.
Cimiraglia80	R. Cimiraglia, M. Persico, and J. Tomasi, "Roto-electronic and spin-orbit couplings in the predissociation of HNO - a theoretical calculation," *Chem. Phys. Lett.*, **76** (1980) 169-71.
Cioslowski89	J. Cioslowski, "A New Population Analysis Based on Atomic Polar Tensors," *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 8333-36.
Cizek69	J. Cizek, in *Advances in Chemical Physics*, Ed. P. C. Hariharan, Vol. 14 (Wiley Interscience, New York, 1969) 35.
Clabo88	D. A. Clabo, W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, "A systematic study of molecular vibrational anharmonicity and vibration-rotation interaction by self-consistent-field higher-derivative methods - asymmetric-top molecules," *Chem. Phys.*, **123** (1988) 187-239.
Clark83	T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, "Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F," *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 294-301.
Clemente08	F. Clemente, T. Vreven, and M. J. Frisch, in *Quantum Biochemistry*, Ed. C. Matta (Wiley VCH, 2008).
Clifford96	S. Clifford, M. J. Bearpark, and M. A. Robb, "A hybrid MC-SCF method: Generalized valence bond (GVB) with complete active space SCF (CASSCF)," *Chem. Phys. Lett.*, **255** (1996) 320-26.
Cohen01	A. J. Cohen and N. C. Handy, "Dynamic correlation," *Mol. Phys.*, **99** (2001) 607-15.
Cohen86	E. R. Cohen and B. N. Taylor, *The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants*, *CODATA Bulletin* (Pergamon, Elmsford, NY, 1986).
Collins76	J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 17. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets," *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 5142-51.
Collins02	M. A. Collins, "Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics," *Theor. Chem. Acc.*, **108** (2002) 313-24.
Condon37	E. U. Condon, "Theories of optical rotatory power," *Rev. Mod. Phys.*, **9** (1937) 432-57.
Constyear73	*Pure and Applied Chemistry*, **2** (1973) 717.
Constyear79	*Pure and Applied Chemistry*, **51** (1979) 1.
Cornell95	W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, "A second generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 5179-97.
Cossi00	M. Cossi and V. Barone, "Solvent effect on vertical electronic transitions by the polarizable continuum model," *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 2427-35.
Cossi01	M. Cossi and V. Barone, "Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 4708-17.

Cossi01a	M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, "Polarizable dielectric model of solvation with inclusion of charge penetration effects," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 5691-701.
Cossi02	M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, and V. Barone, "New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution," *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 43-54.
Cossi03	M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model," *J. Comp. Chem.*, **24** (2003) 669-81.
Cossi96	M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, and J. Tomasi, "Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model," *Chem. Phys. Lett.*, **255** (1996) 327-35.
Cossi98	M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, and J. Tomasi, "Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model," *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998) 253-60.
Cossi99	M. Cossi, V. Barone, and M. A. Robb, "A direct procedure for the evaluation of solvent effects in MC-SCF calculations," *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 5295-302.
Coutsias04	E. A. Coutsias, C. Seok, and K. A. Dill, "Using quaternions to calculate RMSD," *J. Comp. Chem.*, **25** (2004) 1849-57.
CRC80	*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed., Ed. D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, FL, 1980).
Csaszar84	P. Csaszar and P. Pulay, "Geometry optimization by direct inversion in the iterative subspace," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **114** (1984) 31-34.
Cundari93	T. R. Cundari and W. J. Stevens, "Effective core potential methods for the lanthanides," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5555-65.
Curl65	R. F. Curl Jr., "Relationship between Electron Spin Rotation Coupling Constants and G-Tensor Components," *Mol. Phys.*, **9** (1965) 585.
Curtiss07	L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, "Gaussian-4 theory," *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 084108.
Curtiss07a	L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, "Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory," *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 124105.
Curtiss90	L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, and J. A. Pople, "Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds," *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 2537-45.
Curtiss91	L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, "Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 7221-30.
Curtiss93	L. A. Curtiss, K. Raghavachari, and J. A. Pople, "Gaussian-2 theory using reduced Møller-Plesset orders," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1293-98.
Curtiss95	L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., and L. Radom, "Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr," *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 6104-13.
Curtiss98	L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, "Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 7764-76.
Curtiss99	L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, and J. A. Pople, "Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 4703-09.
daCosta87	H. F. M. da Costa, M. Trsic, and J. R. Mohallem, "Universal Gaussian and Slater-type basis-sets for atoms He to Ar based on an integral version of the Hartree-Fock equations," *Mol. Phys.*, **62** (1987) 91-95.
Daniels97	A. D. Daniels, J. M. Millam, and G. E. Scuseria, "Semiempirical methods with conjugate gradient density matrix search to replace diagonalization for molecular systems containing thousands of atoms," *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 425-31.
Dapprich99	S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, "A New ONIOM Implementation in Gaussian 98. 1. The Calculation of Energies, Gradients and Vibrational Frequencies and Electric Field

	Derivatives," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **462** (1999) 1-21.
daSilva89	A. B. F. da Silva, H. F. M. da Costa, and M. Trsic, "Universal Gaussian and Slater-type bases for atoms H to Xe based on the generator-coordinate Hartree-Fock method .1. Ground and certain low-lying excited-states of the neutral atoms," *Mol. Phys.*, **68** (1989) 433-45.
Davidson96	E. R. Davidson, "Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets"," *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 514-18.
Davis81	L. P. Davis, et. al., "MNDO calculations for compounds containing aluminum and boron," *J. Comp. Chem.*, **2** (1981) 433-45.
deCastro98	E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, "Accurate universal gaussian basis set for all atoms of the periodic table," *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 5225-29.
deJong01	W. A. deJong, R. J. Harrison, and D. A. Dixon, "Parallel Douglas-Kroll energy and gradients in NWChem: Estimating scalar relativistic effects using Douglas-Kroll contracted basis sets," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 48-53.
Deng06	W. Deng, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, "Calculation of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants of Molecules with First and Second Row Atoms in Study of Basis Set Dependence," *J. Chem. Theory and Comput.*, **2** (2006) 1028-37.
Dewar77	M. J. S. Dewar and W. Thiel, "Ground-States of Molecules. 38. The MNDO Method: Approximations and Parameters," *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4899-907.
Dewar78	M. J. S. Dewar and H. S. Rzepa, "Ground-states of molecules. 45. MNDO results for molecules containing beryllium," *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 777-84.
Dewar78a	M. J. S. Dewar, M. L. McKee, and H. S. Rzepa, "MNDO parameters for 3rd period elements," *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3607-07.
Dewar83	M. J. S. Dewar and M. L. McKee, "Ground-states of molecules. 56. MNDO calculations for molecules containing sulfur," *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 84-103.
Dewar83a	M. J. S. Dewar and E. F. Healy, "Ground-states of molecules. 64. MNDO calculations for compounds containing bromine," *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 542-51.
Dewar84	M. J. S. Dewar, G. L. Grady, and J. J. P. Stewart, "Ground-states of molecules. 68. MNDO calculations for compounds containing tin," *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6771-73.
Dewar85	M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, and E. F. Healy, "AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model," *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3902-09.
Dewar85a	M. J. S. Dewar, et. al., "Ground-states of molecules. 74. MNDO calculations for compounds containing mercury," *Organometallics*, **4** (1985) 1964-66.
Dewar86	M. J. S. Dewar and C. H. Reynolds, "An improved set of MNDO parameters for sulfur," *J. Comp. Chem.*, **7** (1986) 140-43.
Dewar88	M. J. S. Dewar, C. Jie, and E. G. Zoebisch, "AM1 calculations for compounds containing boron," *Organometallics*, **7** (1988) 513-21.
Dewar88a	M. J. S. Dewar and K. M. Merz Jr., "AM1 parameters for zinc," *Organometallics*, **7** (1988) 522-24.
Dewar89	M. J. S. Dewar and C. Jie, "AM1 parameters for phosphorus," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **187** (1989) 1.
Dewar90	M. J. S. Dewar and Y.-C. Yuan, "AM1 parameters for sulfur," *Inorganic Chem.*, **29** (1990) 3881-90.
Dewar90a	M. J. S. Dewar and A. J. Holder, "AM1 parameters for aluminum," *Organometallics*, **9** (1990) 508-11.
Diercksen81	G. H. F. Diercksen, B. O. Roos, and A. J. Sadlej, "Legitimate calculation of 1st-order molecular-properties in the case of limited CI functions - dipole-moments," *Chem. Phys.*, **59** (1981) 29-39.
Diercksen81a	G. H. F. Diercksen and A. J. Sadlej, "Perturbation-theory of the electron correlation-effects for atomic and molecular-properties - 2nd-order and 3rd-order correlation corrections to molecular dipole-moments and

	polarizabilities," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 1253-66.
Dierksen04	M. Dierksen and S. Grimme, "Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 3544-54.
Dierksen04a	M. Dierksen and S. Grimme, "The vibronic structure of electronic absorption spectra of large molecules: A time-dependent density functional study on the influence of 'Exact' Hartree-Fock exchange," *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 10225-37.
Dierksen05	M. Dierksen and S. Grimme, "An efficient approach for the calculation of Franck-Condon integrals of large molecules," *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 244101.
Ditchfield71	R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 724.
Ditchfield74	R. Ditchfield, "Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. 1. Gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts," *Mol. Phys.*, **27** (1974) 789-807.
Dobbs86	K. D. Dobbs and W. J. Hehre, "Molecular-orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 4. Extended basis-sets for 3rd row and 4th row, main-group elements," *J. Comp. Chem.*, **7** (1986) 359-78.
Dobbs87	K. D. Dobbs and W. J. Hehre, "Molecular-orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 5. Extended basis-sets for 1st-row transition-metals," *J. Comp. Chem.*, **8** (1987) 861-79.
Dobbs87a	K. D. Dobbs and W. J. Hehre, "Molecular-orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 6. Extended basis-sets for 2nd-row transition-metals," *J. Comp. Chem.*, **8** (1987) 880-93.
Dodds77	J. L. Dodds, R. McWeeny, W. T. Raynes, and J. P. Riley, "SCF theory for multiple perturbations," *Mol. Phys.*, **33** (1977) 611-17.
Dodds77a	J. L. Dodds, R. McWeeny, and A. J. Sadlej, "Self-consistent perturbation theory: Generalization for perturbation-dependent non-orthogonal basis set," *Mol. Phys.*, **34** (1977) 1779-91.
Doktorov77	E. V. Doktorov, I. A. Malkin, and V. I. Manko, "Dynamical symmetry of vibronic transitions in polyatomic-molecules and Franck-Condon principle. 2. ," *J. Mol. Spec.*, **64** (1977) 302-26.
Dolg87	M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements," *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 866-72.
Dolg89	M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1730-34.
Dolg89a	M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, "Energy-adjusted pseudopotentials for the rare-earth elements," *Theor. Chem. Acc.*, **75** (1989) 173-94.
Dolg91	M. Dolg, P. Fulde, W. Kuechle, C.-S. Neumann, and H. Stoll, "Ground state calculations of di-pi-cyclooctatetraene cerium," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 3011-17.
Dolg92	M. Dolg, H. Stoll, H.-J. Flad, and H. Preuss, "Ab initio pseudopotential study of Yb and YbO," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 1162-73.
Dolg93	M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "A combination of quasi-relativistic pseudopotential and ligand-field calculations for lanthanoid compounds," *Theor. Chem. Acc.*, **85** (1993) 441-50.
Dolg93a	M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, and R. M. Pitzer, "Relativistic and correlation-effects for element 105 (Hahnium, Ha) - a comparative-study of M and MO (M = NB, TA, HA) using energy-adjusted ab initio pseudopotentials," *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5852-59.
Douglas74	M. Douglas and N. M. Kroll, "Quantum electrodynamical corrections to fine-structure of helium," *Ann. Phys. (NY)*, **82** (1974) 89-155.
Dukor00	R. K. Dukor and L. A. Nafie, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications*, Ed. R.

	A. Meyers (Wiley & Sons, Chichester, 2000) 662-76.
Dunlap00	B. I. Dunlap, "Robust and variational fitting: Removing the four-center integrals from center stage in quantum chemistry," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **529** (2000) 37-40.
Dunlap83	B. I. Dunlap, "Fitting the Coulomb Potential Variationally in X-Alpha Molecular Calculations," *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 3140-42.
Dunning76	T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, 1976) 1-28.
Dunning89	T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1007-23.
Dupuis76	M. Dupuis, J. Rys, and H. F. King, "Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions," *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 111-16.
Dykstra77	C. E. Dykstra, "Examination of Brueckner condition for selection of molecular-orbitals in correlated wavefunctions," *Chem. Phys. Lett.*, **45** (1977) 466-69.
Dykstra84	C. E. Dykstra and P. G. Jasien, "Derivative Hartree-Fock theory to all orders," *Chem. Phys. Lett.*, **109** (1984) 388-93.
Eade81	R. H. A. Eade and M. A. Robb, "Direct minimization in MC SCF theory - the Quasi-Newton method," *Chem. Phys. Lett.*, **83** (1981) 362-68.
Easton96	R. E. Easton, D. J. Giesen, A. Welch, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "The MIDI! basis set for quantum mechanical calculations of molecular geometries and partial charges," *Theor. Chem. Acc.*, **93** (1996) 281-301.
Ehara02	M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, and H. Nakatsuji, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry*, Ed. K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002) 293.
Eichkorn95	K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis-sets to approximate Coulomb potentials," *Chem. Phys. Lett.*, **240** (1995) 283-89.
Eichkorn97	K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, "Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials," *Theor. Chem. Acc.*, **97** (1997) 119-24.
Elstner98	M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, "Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties," *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7260-68.
Ernzerhof98	M. Ernzerhof and J. P. Perdew, "Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998)
Eyring35	H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions," *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 107-15.
Eyring44	H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (Wiley, New York, 1944).
Farkas95	Ö. Farkas, PhD (CsC) thesis, Eötvös Loránd University and Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1995 (in Hungarian).
Farkas98	Ö. Farkas and H. B. Schlegel, "Methods for geometry optimization of large molecules. I. An O(N2) algorithm for solving systems of linear equations for the transformation of coordinates and forces," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 7100-04.
Farkas99	Ö. Farkas and H. B. Schlegel, "Methods for optimizing large molecules. II. Quadratic search," *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 10806-14.
Ferreira01	A. M. Ferreira, G. Seabra, O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, and J. V. Ortiz, in *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, Ed. J. Cioslowski, *Understanding Chemical Reactivity*, Vol. 22 (Kluwer Academic, Dordrecht, 2001) 131-60.
Fitzpatrick86	N. J. Fitzpatrick and G. H. Murphy, "Double Zeta-D Radial Wave-Functions for Transition-Elements," *Inorg.*

	Chim. Acta, **111** (1986) 139-40.
Fletcher63	R. Fletcher and M. J. D. Powell, "A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization," *Comput. J.*, **6** (1963) 163-68.
Fletcher80	R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization* (Wiley, New York, 1980).
Floris89	F. Florsi and J. Tomasi, "Evaluation of the dispersion contribution to the solvation energy. A simple computational model in the continuum approximation," *J. Comp. Chem.*, **10** (1989) 616.
Floris91	F. Florsi, J. Tomasi, and J. L. Pascual-Ahuir, "Dispersion and repulsion contributions to the solvation energy: Refinements to a simple computational model in the continuum approximation," *J. Comp. Chem.*, **12** (1991) 784.
Fogarasi92	G. Fogarasi, X. Zhou, P. Taylor, and P. Pulay, "The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 8191-201.
Foresman92	J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "Toward a Systematic Molecular Orbital Theory for Excited States," *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 135-49.
Foresman93	J. B. Foresman and H. B. Schlegel, in *Recent experimental and computational advances in molecular spectroscopy*, Ed. R. Fausto and J. M. Hollas, *NATO-ASI Series C, vol. 406* (Kluwer Academic, The Netherlands, 1993) 11-26.
Foresman96	J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, and M. J. Frisch, "Solvent Effects 5. The Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab initio Reaction Field Calculations," *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16098-104.
Foresman96b	J. B. Foresman and Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed. (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996).
Foster60	J. M. Foster and S. F. Boys, "Canonical configurational interaction procedure," *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 300-02.
Foster80	J. P. Foster and F. Weinhold, "Natural hybrid orbitals," *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 7211-18.
Francl82	M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, and M. S. Gordon, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 23. A polarization-type basis set for 2nd-row elements," *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 3654-65.
Frauenheim00	T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz, "A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology," *Physica Stat. Sol. B*, **217** (2000) 41-62.
Frauenheim02	T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Kohler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. D. Carlo, and S. Suhai, "Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties," *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 3015-47.
Frisch09	M. J. Frisch, G. Scalmani, T. Vreven, and G. Zheng, "Analytic second derivatives for semiempirical models based on MNDO," *(for Mol. Phys.)*, (2009)
Frisch84	M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets," *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 3265-69.
Frisch86a	M. J. Frisch, Y. Yamaguchi, J. Gaw, H. F. Schaefer III, and J. S. Binkley, "Analytic Raman intensities from molecular electronic wave functions," *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 531-32.
Frisch90a	M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties," *Chem. Phys.*, **141** (1990) 189-96.
Frisch90b	M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "Direct MP2 gradient method," *Chem. Phys. Lett.*, **166** (1990) 275-80.

Frisch90c	M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient," *Chem. Phys. Lett.*, **166** (1990) 281-89.
Frisch92	M. J. Frisch, I. N. Ragazos, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, "An Evaluation of 3 Direct MC-SCF Procedures," *Chem. Phys. Lett.*, **189** (1992) 524-28.
Fuentealba82	P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, and L. v. Szentpaly, "A Proper Account of Core-polarization with Pseudopotentials - Single Valence-Electron Alkali Compounds," *Chem. Phys. Lett.*, **89** (1982) 418-22.
Fuentealba83	P. Fuentealba, H. Stoll, L. v. Szentpaly, P. Schwerdtfeger, and H. Preuss, "On the reliability of semi-empirical pseudopotentials - simulation of Hartree-Fock and Dirac-Fock results," *J. Phys. B*, **16** (1983) L323-L28.
Fuentealba85	P. Fuentealba, L. v. Szentpaly, H. Preuss, and H. Stoll, "Pseudopotential calculations for alkaline-earth atoms," *J. Phys. B*, **18** (1985) 1287-96.
Fukui81	K. Fukui, "The path of chemical-reactions - The IRC approach," *Acc. Chem. Res.*, **14** (1981) 363-68.
Furche02	F. Furche and R. Ahlrichs, "Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties," *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 7433-47.
G03	M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).
G70	W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, *Gaussian 70* (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
G76	J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre, and M. D. Newton, *Gaussian 76* (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1976).
G80	J. S. Binkley, R. A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D. J. Defrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L. R. Kahn, and J. A. Pople, *Gaussian 80* (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1980).
G82	J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. Defrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, and J. A. Pople, *Gaussian 82* (Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, 1982).
G86	M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, and J. A. Pople, *Gaussian 86* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1986).
G88	M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, and J. A. Pople, *Gaussian 88* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1988).
G90	M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, K. Raghavachari, H. B. Schlegel, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, and J. A. Pople, *Gaussian 90* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990).
G92	M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R.

	L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, *Gaussian 92* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992).
G92DFT	M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, *Gaussian 92/DFT* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993).
G94	M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery Jr., K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 94* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995).
G98	M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
Garrett80	B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, and A. W. Magnusson, "Improved treatment of threshold contributions in variational transition-state theory," *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 1730-48.
Gauss88	J. Gauss and D. Cremer, "Analytical evaluation of energy gradients in quadratic configuration-interaction theory," *Chem. Phys. Lett.*, **150** (1988) 280-86.
Gauss92	J. Gauss, "Calculation of NMR chemical shifts at second-order many-body perturbation theory using gauge-including atomic orbitals," *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992) 614-20.
Gauss93	J. Gauss, "Effects of Electron Correlation in the Calculation of Nuclear- Magnetic-Resonance Chemical-Shifts," *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 3629-43.
Gauss95	J. Gauss, "Accurate Calculation of NMR Chemical-Shifts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **99** (1995) 1001-08.
Gauss96	J. Gauss, K. Ruud, and T. Helgaker, "Perturbation-dependent atomic orbitals for the calculation of spin-rotation constants and rotational g tensors," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 2804-12.
Gerratt68	J. Gerratt and I. M. Mills, "Force constants and dipole-moment derivatives of molecules from perturbed Hartree-Fock calculations. I.," *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 1719.
Gill92	P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets," *Chem. Phys. Lett.*, **197** (1992) 499-505.
Gill94	P. M. W. Gill, in *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 25 (Academic Press, San Diego, CA, 1994) 141-205.
Gill96	P. M. W. Gill, "A new gradient-corrected exchange functional," *Mol. Phys.*, **89** (1996) 433-45.
Godbout92	N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, "Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation," *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 560-71.
Goddard78	W. A. Goddard III and L. B. Harding, in *Annual Review of Physical Chemistry*, Ed. B. S. Rabinovitch, Vol. 29 (Annual Reviews, Inc., Palo Alto, CA, 1978) 363-96.
Golab83	J. T. Golab, D. L. Yeager, and P. Jørgensen, "Proper characterization of MC SCF stationary-points," *Chem. Phys.*,

	78 (1983) 175-99.
Gonzalez89	C. Gonzalez and H. B. Schlegel, "An Improved Algorithm for Reaction Path Following," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 2154-61.
Gonzalez90	C. Gonzalez and H. B. Schlegel, "Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates," *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 5523-27.
Gordon80	M. S. Gordon, "The isomers of silacyclopropane," *Chem. Phys. Lett.*, **76** (1980) 163-68.
Gordon82	M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, and W. J. Hehre, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements," *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 2797-803.
Gready77	J. E. Gready, G. B. Bacskay, and N. S. Hush, "Finite-field Method Calculations. III. Dipole moment gradients, polarisability gradients and field-induced shifts in bond lengths, vibrational levels, spectroscopic constants and dipole functions -- Application to LiH," *Chem. Phys.*, **24** (1977) 333-41.
Greengard87	L. Greengard and V. Rokhlin, "A fast algorithm for particle simulations," *J. Comp. Phys.*, **73** (1987) 325-48.
Greengard88	L. Greengard, *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems* (MIT Press, Cambridge, MA, 1988).
Greengard94	L. Greengard, "Fast algorithms for classical physics," *Science*, **265** (1994) 909-14.
Grimme06	S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *J. Comp. Chem.*, **27** (2006) 1787-99.
Grimme06a	S. Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation," *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 034108.
Haeussermann93	U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Accuracy of energy-adjusted quasi-relativistic ab initio pseudopotentials - all-electron and pseudopotential benchmark calculations for HG, HGH and their cations," *Mol. Phys.*, **78** (1993) 1211-24.
Halgren77	T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, "The Synchronous Transit Method for Determining Reaction Pathways and Locating Transition States," *Chem. Phys. Lett.*, **49** (1977) 225-32.
Hall84	G. G. Hall and C. M. Smith, "Fitting electron-densities of molecules," *Int. J. Quantum Chem.*, **25** (1984) 881-90.
Hamilton88	T. P. Hamilton and P. Pulay, "UHF natural orbitals for defining and starting MC-SCF calculations," *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 4926-33.
Hamprecht98	F. A. Hamprecht, A. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, "Development and assessment of new exchange-correlation functionals," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 6264-71.
Handy01	N. C. Handy and A. J. Cohen, "Left-right correlation energy," *Mol. Phys.*, **99** (2001) 403-12.
Handy84	N. C. Handy and H. F. Schaefer III, "On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 5031-33.
Handy89	N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, and G. W. Trucks, "Size-consistent Brueckner theory limited to double substitutions," *Chem. Phys. Lett.*, **164** (1989) 185-92.
Hansen99	A. E. Hansen and K. L. Bak, "Ab initio calculations of electronic circular dichroism," *ENANTIOMER*, **4** (1999) 455-76.
Hanson87	L. K. Hanson, J. Fajer, M. A. Thompson, and M. C. Zerner, "Electrochromic Effects of Charge Separation in Bacterial Photosynthesis - Theoretical Models," *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4728-30.
Hariharan73	P. C. Hariharan and J. A. Pople, "Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies," *Theor. Chem. Acc.*, **28** (1973) 213-22.
Hariharan74	P. C. Hariharan and J. A. Pople, "Accuracy of AH equilibrium geometries by single determinant molecular-orbital theory," *Mol. Phys.*, **27** (1974) 209-14.
Harris85	J. Harris, "Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments," *Phys. Rev. B*, **31** (1985)

	1770-79.
Hase91	*Advances in Classical Trajectory Methods*, Vol. 1-3, Ed. W. L. Hase (JAI, Stamford, CT, 1991).
Hase96	W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D.-H. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. V. Linde, A. Varandas, H. Wang, and R. J. Wolfe, "VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program," *QCPE*, **16** (1996) 671.
Hay77	P. J. Hay, "Gaussian basis sets for molecular calculations - representation of 3D orbitals in transition-metal atoms," *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 4377-84.
Hay85	P. J. Hay and W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg," *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 270-83.
Hay85a	P. J. Hay and W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals," *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 299-310.
Head-Gordon88	M. Head-Gordon and J. A. Pople, "A Method for Two-Electron Gaussian Integral and Integral Derivative Evaluation Using Recurrence Relations," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5777-86.
Head-Gordon88a	M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "MP2 energy evaluation by direct methods," *Chem. Phys. Lett.*, **153** (1988) 503-06.
Head-Gordon94	M. Head-Gordon and T. Head-Gordon, "Analytic MP2 Frequencies Without Fifth Order Storage: Theory and Application to Bifurcated Hydrogen Bonds in the Water Hexamer," *Chem. Phys. Lett.*, **220** (1994) 122-28.
Head-Gordon94a	M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, and T. J. Lee, "A Doubles Correction to Electronic Excited-States from Configuration-Interaction in the Space of Single Substitutions," *Chem. Phys. Lett.*, **219** (1994) 21-29.
Head-Gordon95	M. Head-Gordon, D. Maurice, and M. Oumi, "A Perturbative Correction to Restricted Open-Shell Configuration-Interaction with Single Substitutions for Excited-States of Radicals," *Chem. Phys. Lett.*, **246** (1995) 114-21.
Hegarty79	D. Hegarty and M. A. Robb, "Application of unitary group-methods to configuration-interaction calculations," *Mol. Phys.*, **38** (1979) 1795-812.
Hehre69	W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 1. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals," *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 2657-64.
Hehre72	W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules," *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 2257.
Helgaker00	T. Helgaker, M. Watson, and N. C. Handy, "Analytical calculation of nuclear magnetic resonance indirect spin-spin coupling constants at the generalized gradient approximation and hybrid levels of density-functional theory," *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 9402-09.
Helgaker90	T. Helgaker, E. Uggerud, and H. J. A. Jensen, "Integration of the Classical Equations of Motion on ab initio Molecular-Potential Energy Surfaces Using Gradients and Hessians - Application to Translational Energy-Release Upon Fragmentation," *Chem. Phys. Lett.*, **173** (1990) 145-50.
Helgaker91	T. Helgaker and P. Jørgensen, "An Electronic Hamiltonian for Origin Independent Calculations of Magnetic-Properties," *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 2595-601.
Helgaker94	T. Helgaker, K. Ruud, K. L. Bak, P. Jørgensen, and J. Olsen, "Vibrational Raman Optical-Activity Calculations Using London Atomic Orbitals," *Faraday Discuss.*, **99** (1994) 165-80.
Henderson09	T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. Scalmani, and G. E. Scuseria, "Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties?," *J. Chem. Phys.*, **131** (2009) 044108.
Herzberg33	G. Herzberg and E. Teller, "Fluctuation structure of electron transfer in multiatomic molecules," *Z. Phys. Chemie*, **21** (1933) 410.

Hess85	B. A. Hess, "Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular-structure calculations," *Phys. Rev. A*, **32** (1985) 756-63.
Hess86	B. A. Hess, "Relativistic electronic-structure calculations employing a 2-component no-pair formalism with external-field projection operators," *Phys. Rev. A*, **33** (1986) 3742-48.
Heyd03	J. Heyd, G. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 8207-15.
Heyd04	J. Heyd and G. Scuseria, "Efficient hybrid density functional calculations in solids: The HS-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional," *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 1187-92.
Heyd04a	J. Heyd and G. E. Scuseria, "Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 7274.
Heyd05	J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 174101: 1-8.
Heyd06	J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential"," *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 219906.
Hirota85	E. Hirota, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, *Springer Series in Chemical Physics, Vol. 40* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
Hirota94	E. Hirota, J. M. Brown, J. T. Hougen, T. Shida, and N. Hirota, "Symbols for fine and hyperfine-structure parameters," *Pure & Appl. Chem.*, **66** (1994) 571-76.
Hirshfeld77	F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities," *Theor. Chem. Acc.*, **44** (1977) 129-38.
Hoe01	W.-M. Hoe, A. Cohen, and N. C. Handy, "Assessment of a new local exchange functional OPTX," *Chem. Phys. Lett.*, **341** (2001) 319-28.
Hoffmann63	R. Hoffmann, "An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons," *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397.
Hoffmann64	R. Hoffmann, "An Extended Huckel Theory. II. Sigma Orbitals in the Azines," *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 2745.
Hoffmann64a	R. Hoffmann, "An Extended Huckel Theory. III. Compounds of Boron and Nitrogen," *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 2474.
Hoffmann64b	R. Hoffmann, "An Extended Huckel Theory. IV. Carbonium Ions," *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 2480.
Hoffmann66	R. Hoffmann, "Extended Huckel Theory. V. Cumulenes, Polyenes, Polyacetylenes and Cn," *Tetrahedron*, **22** (1966) 521.
Hohenberg64	P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, **136** (1964) B864-B71.
Hratchian02	H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, "Following reaction pathways using a damped classical trajectory algorithm," *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 165-69.
Hratchian04a	H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, "Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 9918-24.
Hratchian05a	H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*, Ed. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. Scuseria (Elsevier, Amsterdam, 2005) 195-249.
Hratchian05b	H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, "Using Hessian updating to increase the efficiency of a Hessian based predictor-corrector reaction path following method," *J. Chem. Theory and Comput.*, **1** (2005) 61-69.
Humbel96	S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma, "The IMOMO method: Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: Test for n-butane conformation and SN2 reaction: RCI+Cl-," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 1959-67.
Igel-Mann88	G. Igel-Mann, H. Stoll, and H. Preuss, "Pseudopotentials for main group elements (IIIA through VIIA)," *Mol. Phys.*, **65** (1988) 1321-28.

Iikura01	H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, "Long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 3540-44.
Improta06	R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, and M. J. Frisch, "A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional method for excited state calculations in solution," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 054103: 1-9.
Improta07	R. Improta, G. Scalmani, M. J. Frisch, and V. Barone, "Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new State Specific Polarizable Continuum Model Time Dependent Density Functional Theory Approach," *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 074504: 1-9.
Ishida01	M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Analytical energy gradients of the excited, ionized and electron-attached states calculated by the SAC-CI general-R method," *Chem. Phys. Lett.*, **347** (2001) 493-98.
Ishida01a	M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Analytical energy gradient of high-spin multiplet state calculated by the SAC-CI method," *Chem. Phys. Lett.*, **350** (2001) 351-58.
Iyengar01	S. S. Iyengar, H. B. Schlegel, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. II. Generalizations based on mass-weighting, idempotency, energy conservation and choice of initial conditions," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 10291-302.
Izmaylov06	A. F. Izmaylov, G. Scuseria, and M. J. Frisch, "Efficient evaluation of short-range Hartree-Fock exchange in large molecules and periodic systems," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 104103: 1-8.
Jankowiak07	H.-C. Jankowiak, J. L. Stuber, and R. Berger, "Vibronic transitions in large molecular systems: rigorous prescreening conditions for Franck-Condon factors," *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 234101.
Jansen89	G. Jansen and B. A. Hess, "Revision of the Douglas-Kroll transformation," *Phys. Rev. A*, **39** (1989) 6016-17.
Johnson93	B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, "Computing Molecular Electrostatic Potentials with the PRISM Algorithm," *Chem. Phys. Lett.*, **206** (1993) 239-46.
Johnson93a	B. G. Johnson and M. J. Frisch, "Analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy: Effect of quadrature weight derivatives," *Chem. Phys. Lett.*, **216** (1993) 133-40.
Johnson94	B. G. Johnson and M. J. Frisch, "An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 7429-42.
Jorge97	F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, and A. B. F. da Silva, "A universal Gaussian basis set for atoms Cerium through Lawrencium generated with the generator coordinate Hartree-Fock method," *J. Comp. Chem.*, **18** (1997) 1565-69.
Jorge97a	F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, and A. B. F. da Silva, "Accurate universal Gaussian basis set for hydrogen through lanthanum generated with the generator coordinate Hartree-Fock method," *Chem. Phys.*, **216** (1997) 317-21.
Jorgensen88	P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, and J. Olsen, "Linear Response Calculations for Large-Scale Multiconfiguration Self-Consistent Field Wave-Functions," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 3654-61.
Kallay04	M. Kállay and J. Gauss, "Calculation of excited-state properties using general coupled-cluster and configuration-interaction models," *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 9257.
Karna91	S. P. Karna and M. Dupuis, "Frequency-Dependent Nonlinear Optical-Properties of Molecules - Formulation and Implementation in the Hondo Program," *J. Comp. Chem.*, **12** (1991) 487-504.
Kaupp91	M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, and H. Preuss, "Pseudopotential approaches to CA, SR, and BA hydrides. Why are some alkaline-earth MX2 compounds bent?," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 1360-66.
Keith92	T. A. Keith and R. F. W. Bader, "Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules," *Chem. Phys. Lett.*, **194** (1992) 1-8.
Keith93	T. A. Keith and R. F. W. Bader, "Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations," *Chem. Phys. Lett.*, **210** (1993) 223-31.
Kendall92	R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited.

	Systematic basis sets and wave functions," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6796-806.
King76	H. F. King and M. Dupuis, "Numerical Integration Using Rys Polynomials," *J. Comp. Phys.*, **21** (1976) 144-65.
Kirkwood34	J. G. Kirkwood, "Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions," *J. Chem. Phys.*, **2** (1934) 351.
Klene00	M. Klene, M. A. Robb, M. J. Frisch, and P. Celani, "Parallel implementation of the CI-vector evaluation in full CI/CAS-SCF," *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 5653-65.
Klene03	M. Klene, M. A. Robb, L. Blancafort, and M. J. Frisch, "A New Efficient Approach to the Direct RASSCF Method," *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 713-28.
Knowles91	P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, and J. A. Pople, "Restricted Møller-Plesset theory for open shell molecules," *Chem. Phys. Lett.*, **186** (1991) 130-36.
Kobayashi91	R. Kobayashi, N. C. Handy, R. D. Amos, G. W. Trucks, M. J. Frisch, and J. A. Pople, "Gradient theory applied to the Brueckner doubles method," *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 6723-33.
Koch90	H. Koch and P. Jørgensen, "Coupled cluster response functions," *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 3333-44.
Koch94a	H. Koch, R. Kobayashi, A. Sánchez de Merás, and P. Jørgensen, "Calculation of size-intensive transition moments from the coupled cluster singles and doubles linear response function," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 4393.
Kohn65	W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, **140** (1965) A1133-A38.
Komornicki79	A. Komornicki and R. L. Jaffe, "Ab initio investigation of the structure, vibrational frequencies, and intensities of HO2 and HOCl," *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 2150-55.
Kondru98	R. K. Kondru, P. Wipf, and D. N. Beratan, "Theory-assisted determination of absolute stereochemistry for complex natural products via computation of molar rotation angles," *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 2204-05.
Koseki92	S. Koseki, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, "MCSCF/6-31G(d,p) calculations of one-electron spin-orbit-coupling constants in diatomic-molecules," *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 10768-72.
Koseki95	S. Koseki, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, and N. Matsunaga, "Main-group effective nuclear charges for spin-orbit calculations," *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 12764-72.
Koseki98	S. Koseki, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, "Effective nuclear charges for the first- through third-row transition metal elements in spin-orbit calculations," *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 10430-35.
Krack98	M. Krack and A. M. Köster, "An adaptive numerical integrator for molecular integrals," *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 3226-34.
Krieger01	J. B. Krieger, J. Q. Chen, and S. Kurth, in *Density Functional Theory and its Application to Materials*, Ed. V. VanDoren, C. VanAlsenoy, and P. Geerlings, *A.I.P. Conference Proceedings*, Vol. 577 (A.I.P., New York, 2001) 48-69.
Krieger99	J. B. Krieger, J. Q. Chen, G. J. Iafrate, and A. Savin, in *Electron Correlations and Materials Properties*, Ed. A. Gonis, N. Kioussis, and M. Ciftan (Kluwer Academic, New York, 1999) 463-77.
Krukau06	A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 224106.
Kudin02	K. N. Kudin, G. E. Scuseria, and E. Cancès, "A black-box self-consistent field convergence algorithm: One step closer," *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 8255-61.
Kuechle91	W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Ab initio pseudopotentials for HG through RN. 1. Parameter sets and atomic calculations," *Mol. Phys.*, **74** (1991) 1245-63.
Kuechle94	W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium molecules," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 7535-42.
Kupka86	H. Kupka and P. H. Cribb, "Multidimensional Franck-Condon integrals and Duschinsky mixing effects," *J. Chem.*

	Phys., **85** (1986) 1303-15.
Labanowski91	*Density Functional Methods in Chemistry*, Ed. J. K. Labanowski and J. W. Andzelm (Springer-Verlag, New York, 1991).
Lami04	A. Lami, C. Petrongolo, and F. Santoro, in *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, Ed. W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Koppel (World Scientific, Singapore, 2004).
Lauderdale91	W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, and R. J. Bartlett, "Many-body perturbation theory with a restricted open-shell Hartree-Fock reference," *Chem. Phys. Lett.*, **187** (1991)
Lauderdale92	W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, and R. J. Bartlett, "Restricted open-shell Hartree-Fock based many-body perturbation theory: Theory and application of energy and gradient calculations," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992)
Lebedev75	V. I. Lebedev, "Weights and Nodes of Gauss-Markov Quadrature Formulas of Orders 9 to 17 for the Sphere that are Invariant under the Octahedron Group with Inversion," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, **15** (1975) 48-54.
Lebedev76	V. I. Lebedev, "Quadratures on a Sphere," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, **16** (1976) 293-306.
Lebedev80	V. I. Lebedev, in *Theory of Cubature Formulas and Computational Mathematics*, Ed. S. L. Sobolev (Nauka, Novosibirsk, 1980) 75-82 [in Russian].
Lebedev92	V. I. Lebedev and L. Skorokhodov, "Quadrature formulas of orders 41,47 and 53 for the sphere," *Russian Acad. Sci. Dokl. Math.*, **45** (1992) 587-92.
Lee88	C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785-89.
Lee89	T. J. Lee and P. R. Taylor, "A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods," *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.*, **S23** (1989) 199-207.
Lee90	T. J. Lee, A. P. Rendell, and P. R. Taylor, "Comparison of the Quadratic Configuration Interaction and Coupled-Cluster Approaches to Electron Correlation Including the Effect of Triple Excitations," *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 5463-68.
Leininger96	T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, and P. Schwerdtfeger, "The accuracy of the pseudopotential approximation. II. A comparison of various core sizes for indium pseudopotentials in calculations for spectroscopic constants of InH, InF, and InCI," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 1052-59.
Li00	X. Li, J. M. Millam, and H. B. Schlegel, "Ab initio molecular dynamics studies of the photodissociation of formaldehyde, H2CO --> H2+CO: Direct classical trajectory calculations by MP2 and density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 10062-67.
Li06	X. Li and M. J. Frisch, "Energy-represented DIIS within a hybrid geometry optimization method," *J. Chem. Theory and Comput.*, **2** (2006) 835-39.
Liang05	J. Liang and H. Y. Li, "Calculation of the multimode Franck-Condon factors based on the coherent state method," *Mol. Phys.*, **103** (2005) 3337-42.
Lin74	S. H. Lin and H. Eyring, "Study of Franck-Condon and Herzberg-Teller approximations," *Proceedings of the National Acad. of Sciences*, **71** (1974) 3802-04.
Linderberg04	J. Linderberg and Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, 2nd ed. (Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004).
Lippert97	G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, "A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme," *Mol. Phys.*, **92** (1997) 477-87.
Lippert99	G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, "The Gaussian and augmented-plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations," *Theor. Chem. Acc.*, **103** (1999) 124-40.
London37	F. London, "The quantic theory of inter-atomic currents in aromatic combinations," *J. Phys. Radium*, **8** (1937) 397-409.

Lundberg09	M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. J. Frisch, and K. Morokuma, "Transition States in the Protein Environment -- ONIOM QM:MM Modeling of Isopenicillin N Synthesis," *J. Chem. Theory and Comput.*, **5** (2009) 222-34.
Macbeth	W. Shakespeare, *Macbeth*, III.iv.40-107 (London, c.1606-1611).
Malick98	D. K. Malick, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr., "Transition states for chemical reactions. I. Geometry and classical barrier height," *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 5704-13.
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.
Martin03	R. L. Martin, "Natural transition orbitals," *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 4775-77.
Martin99	J. M. L. Martin and G. de Oliveira, "Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry - W1 and W2 theory," *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 1843-56.
Martyna91	G. Martyna, C. Cheng, and M. L. Klein, "Electronic States and Dynamic Behavior of Lixen and Csxen Clusters," *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 1318-36.
Maseras95	F. Maseras and K. Morokuma, "IMOMM - A new integrated ab-initio plus molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition-states," *J. Comp. Chem.*, **16** (1995) 1170-79.
Matsubara96	T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, "A Test of the New "Integrated MO + MM" (IMOMM) Method for the Conformational Energy of Ethane and n-Butane," *Int. J. Quantum Chem.*, **60** (1996) 1101-09.
Mayo90	S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III, "Dreiding - A generic force-field for molecular simulations," *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8897-909.
McClurg97	R. B. McClurg, R. C. Flagan, and W. A. Goddard III, "The hindered rotor density-of-states interpolation function," *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 6675.
McClurg99	R. B. McClurg, "Comment on: 'The hindered rotor density-of-states interpolation function' [J. Chem. Phys. 106, 6675 (1997)] and 'The hindered rotor density-of-states' [J. Chem. Phys. 108, 2314 (1998)]," *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 7163.
McDouall88	J. J. McDouall, K. Peasley, and M. A. Robb, "A Simple MC-SCF Perturbation Theory: Orthogonal Valence Bond Møller-Plesset 2 (OVB-MP2)," *Chem. Phys. Lett.*, **148** (1988) 183-89.
McGrath91	M. P. McGrath and L. Radom, "Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 511-16.
McLaren63	A. D. McLaren, "Optimal Numerical Integration on a Sphere," *Math. Comp.*, **17** (1963) 361-83.
McLean80	A. D. McLean and G. S. Chandler, "Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 5639-48.
McQuarrie73	D. A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (Harper and Row, New York, 1973).
McWeeny60	R. McWeeny, "Some recent advances in density matrix theory," *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 335-69.
McWeeny62	R. McWeeny, "Perturbation Theory for Fock-Dirac Density Matrix," *Phys. Rev.*, **126** (1962) 1028.
McWeeny68	R. McWeeny and G. Dierksen, "Self-consistent perturbation theory. 2. Extension to open shells," *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 4852.
Mennucci02	B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, S. Gabriel, and P. J. Stephens, "Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules," *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6102-13.
Mennucci97	B. Mennucci and J. Tomasi, "Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries," *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 5151-58.
Mennucci97a	B. Mennucci, E. Cancès, and J. Tomasi, "Evaluation of Solvent Effects in Isotropic and Anisotropic Dielectrics,

	and in Ionic Solutions with a Unified Integral Equation Method: Theoretical Bases, Computational Implementation and Numerical Applications," *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 10506-17.
Miehlich89	B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, "Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr," *Chem. Phys. Lett.*, **157** (1989) 200-06.
Miertus81	S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, "Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects," *Chem. Phys.*, **55** (1981) 117-29.
Miertus82	S. Miertuš and J. Tomasi, "Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes," *Chem. Phys.*, **65** (1982) 239-45.
Millam97	J. M. Millam and G. E. Scuseria, "Linear scaling conjugate gradient density matrix search as an alternative to diagonalization for first principles electronic structure calculations," *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 5569-77.
Millam99	J. M. Millam, V. Bakken, W. Chen, W. L. Hase, and H. B. Schlegel, "Ab initio classical trajectories on the Born-Oppenheimer Surface: Hessian-Based Integrators using Fifth Order Polynomial and Rational Function Fits," *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 3800-05.
Miller80	W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams, "Reaction-path Hamiltonian for polyatomic-molecules," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 99-112.
Miller81	W. H. Miller, in *Potential Energy Surfaces and Dynamical Calculations*, Ed. D. G. Truhlar (Plenum, New York, 1981) 265.
Miller88	W. H. Miller, B. A. Ruf, and Y. T. Chang, "A diabatic reaction path Hamiltonian," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 6298-304.
Miller90	W. H. Miller, R. Hernandez, N. C. Handy, D. Jayatilaka, and A. Willets, "Ab initio calculation of anharmonic constants for a transition-state, with application to semiclassical transition-state tunneling probabilities," *Chem. Phys. Lett.*, **172** (1990) 62-68.
Mills93	*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd ed., Ed. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kállay, and K. Kuchitsu (Blackwell, Oxford; dist. CRC Press, Boca Raton, 1993).
Minichino94	C. Minichino and V. Barone, "From concepts to algorithms for the characterization of reaction mechanisms. H2CS as a case study," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 3717-41.
Mo03	S. J. Mo, T. Vreven, B. Mennucci, K. Morokuma, and J. Tomasi, "Theoretical study of the SN2 reaction of Cl-(H2O) + CH3Cl using our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics polarizable continuum model method (ONIOM-PCM)," *Theor. Chem. Acc.*, **111** (2003) 154-61.
Mohallem86	J. R. Mohallem, R. M. Dreizler, and M. Trsic, "A Griffin-Hill-Wheeler version of the Hartree-Fock equations," *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.*, **30 (S20)** (1986) 45-55.
Mohallem87	J. R. Mohallem and M. Trsic, "A universal Gaussian basis set for atoms Li through Ne based on a generator coordinate version of the Hartree-Fock equations," *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 5043-44.
Mohr00	P. J. Mohr and B. N. Taylor, "CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 1998," *Rev. Mod. Phys.*, **72** (2000) 351-495.
Mohr08	P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, "CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006," *Rev. Mod. Phys.*, **80** (2008) 633-730.
Moller34	C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems," *Phys. Rev.*, **46** (1934) 0618-22.
Montgomery00	J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, "A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method," *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 6532-42.
Montgomery94	J. A. Montgomery Jr., J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, "A complete basis set model chemistry. IV. An improved atomic pair natural orbital method," *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 5900-09.

Montgomery99	J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, "A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 2822-27.
Morokuma01	K. Morokuma, D. G. Musaev, T. Vreven, H. Basch, M. Torrent, and D. V. Khoroshun, "Model Studies of the Structures, Reactivities, and Reaction Mechanisms of Metalloenzymes," *IBM J. Res. & Dev.*, **45** (2001) 367-95.
Mulliken55	R. S. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions," *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1833-40.
Murtaugh70	B. A. Murtaugh and R. W. H. Sargent, "Computational Experience with Quadratically Convergent Minimization Methods," *Comput. J.*, **13** (1970) 185-94.
Nakajima97	T. Nakajima and H. Nakatsuji, "Analytical energy gradient of the ground, excited, ionized and electron-attached states calculated by the SAC/SAC-CI method," *Chem. Phys. Lett.*, **280** (1997) 79-84.
Nakajima99	T. Nakajima and H. Nakatsuji, "Energy gradient method for the ground, excited, ionized, and electron-attached states calculated by the SAC (symmetry-adapted cluster)/SAC-CI (configuration interaction) method," *Chem. Phys.*, **242** (1999) 177-93.
Nakatsuji78	H. Nakatsuji and K. Hirao, "Cluster expansion of the wavefunction: Symmetry-adapted-cluster expansion, its variational determination, and extension of open-shell orbital theory," *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 2053-65.
Nakatsuji79	H. Nakatsuji, "Cluster expansion of the wavefunction: Calculation of electron correlations in ground and excited states by SAC and SAC CI theories," *Chem. Phys. Lett.*, **67** (1979) 334-42.
Nakatsuji79a	H. Nakatsuji, "Cluster expansion of the wavefunction: Electron correlations in ground and excited states by SAC (Symmetry-Adapted-Cluster) and SAC CI theories," *Chem. Phys. Lett.*, **67** (1979) 329-33.
Nakatsuji91	H. Nakatsuji, "Description of 2-electron and many-electron processes by the SAC-CI method," *Chem. Phys. Lett.*, **177** (1991) 331-37.
Nakatsuji91a	H. Nakatsuji, "Exponentially generated configuration interaction theory. Descriptions of excited, ionized and electron attached states," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 6716-27.
Nakatsuji93	H. Nakatsuji and M. Ehara, "Symmetry-adapted cluster-configuration interaction method applied to high-spin multiplicity," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 7179-84.
Nakatsuji96	H. Nakatsuji, "Dipped adcluster model for chemisorption and catalytic reactions," *Prog. Surf. Sci.*, **54** (1996) 1.
Nakatsuji97	H. Nakatsuji, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, Ed. J. Leszczynski, Vol. 2 (World Scientific, Singapore, 1997) 62-124.
Neese01	F. Neese, "Prediction of electron paramagnetic resonance g values using coupled perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham theory," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 11080-96.
Nicklass95	A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, "Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for the noble gases Ne through Xe: Calculation of atomic dipole and quadrupole polarizabilities," *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 8942-52.
Nyden81	M. R. Nyden and G. A. Petersson, "Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 1843-62.
Ochterski96	J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr., "A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 2598-619.
Ohrn81	Y. Öhrn and G. Born, in *Advances in Quantum Chemistry*, Ed. P.-O. Löwdin, Vol. 13 (Academic Press, San Diego, CA, 1981) 1-88.
Olsen85	J. Olsen and P. Jørgensen, "Linear and Nonlinear Response Functions for an Exact State and for an MCSCF State," *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 3235-64.
Olsen88	J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, and H. J. A. Jensen, "Determinant Based Configuration-Interaction Algorithms for Complete and Restricted Configuration-Interaction Spaces," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 2185-92.
Olsen95	J. Olsen, K. L. Bak, K. Ruud, T. Helgaker, and P. Jørgensen, "Orbital Connections for Perturbation-Dependent

	Basis-Sets," *Theor. Chem. Acc.*, **90** (1995) 421-39.
Onsager36	L. Onsager, "Electric Moments of Molecules in Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486-93.
Orlandi73	G. Orlandi and W. Siebrand, "Theory of vibronic intensity borrowing - Comparison of Herzberg-Teller and Born-Oppenheimer coupling," *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 4513-23.
Ortiz88	J. V. Ortiz, "Electron binding energies of anionic alkali metal atoms from partial fourth order electron propagator theory calculations," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 6348-52.
Ortiz88a	J. V. Ortiz, "Partial fourth order electron propagator theory," *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.*, **34 (S22)** (1988) 431-36.
Ortiz89	J. V. Ortiz, "Electron propagator calculations with nondiagonal partial 4th-order self-energies and unrestricted Hartree-Fock reference states," *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.*, **S23** (1989) 321-32.
Ortiz96	J. V. Ortiz, "Partial third-order quasiparticle theory: Comparisons for closed-shell ionization energies and an application to the Borazine photoelectron spectrum," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 7599-605.
Ortiz97	J. V. Ortiz, V. G. Zakrzewski, and O. Dolgounircheva, in *Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry*, Ed. J.-L. Calais and E. Kryachko (Kluwer Academic, Dordrecht, 1997) 465-518.
Osamura81	Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, "Analytic configuration-interaction (CI) gradient techniques for potential-energy hypersurfaces - a method for openshell molecular wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 2919-22.
Osamura82	Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, "Generalization of analytic configuration-interaction (CI) gradient techniques for potential-energy hypersurfaces, including a solution to the coupled perturbed Hartree-Fock equations for multiconfiguration SCF molecular wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 383-90.
Otte07	N. Otte, M. Scholten, and W. Thiel, "Looking at self-consistent-charge density functional tight binding from a semiempirical perspective," *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 5751-55.
Page88	M. Page and J. W. McIver Jr., "On evaluating the reaction path Hamiltonian," *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 922-35.
Page90	M. Page, C. Doubleday Jr., and J. W. McIver Jr., "Following steepest descent reaction paths - the use of higher energy derivatives with ab initio electronic-structure methods," *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 5634-42.
Palmer94	I. J. Palmer, F. Bernardi, M. Olivucci, I. N. Ragazos, and M. A. Robb, "An MC-SCF study of the (photochemical) Paterno-Buchi reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 2121-32.
Papousek82	D. Papousek and M. R. Aliev, in *Molecular Vibrational Spectra*, Ed. J. R. Durig (Elsevier, New York, 1982).
Parr89	R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
Parthiban01	S. Parthiban and J. M. L. Martin, "Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 6014-29.
Pascual-Ahuir94	J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, and I. Tuñón, "GEPOL: An improved description of molecular-surfaces. 3. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface," *J. Comp. Chem.*, **15** (1994) 1127-38.
Pedersen95	T. B. Pedersen and A. E. Hansen, "Ab initio calculation and display of the rotatory strength tensor in the random phase approximation. Method and model studies," *Chem. Phys. Lett.*, **246** (1995) 1-8.
Peluso97	A. Peluso, F. Santoro, and G. del Re, "Vibronic coupling in electronic transitions with significant Duschinsky effect," *Int. J. Quantum Chem.*, **63** (1997) 233-44.
Peng93	C. Peng and H. B. Schlegel, "Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods for Finding Transition States," *Israel J. Chem.*, **33** (1993) 449-54.
Peng96	C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, "Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states," *J. Comp. Chem.*, **17** (1996) 49-56.
Peralta03	J. E. Peralta, G. E. Scuseria, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, "Basis set dependence of NMR Spin-Spin Couplings in Density Functional Theory Calculations: First row and hydrogen atoms," *Chem. Phys. Lett.*, **375**

	(2003) 452-58.
Perdew81	J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5048-79.
Perdew86	J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8822-24.
Perdew91	J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991) 11.
Perdew92	J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 6671-87.
Perdew92a	J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy," *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13244-49.
Perdew93a	J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces - Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 4978.
Perdew96	J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 16533-39.
Perdew96a	J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865-68.
Perdew97	J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Errata: Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1396.
Perdew99	J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 2544-47.
Peterson94	K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning Jr., "Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+H2 ® H2+H reaction," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 7410-15.
Petersson88	G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris, "A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 2193-218.
Petersson91	G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, "A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 6081-90.
Petersson91a	G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, and J. A. Montgomery Jr., "A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set-quadratic configuration interaction family of methods," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 6091-101.
Petersson98	G. A. Petersson, in *Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics*, Ed. K. K. Irikura and D. J. Frurip, *ACS Symposium Series*, Vol. 677 (ACS, Washington, D.C., 1998) 237.
Petersson98a	G. A. Petersson, D. K. Malick, W. G. Wilson, J. W. Ochterski, J. A. Montgomery Jr., and M. J. Frisch, "Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 10570-79.
Pickett91	H. M. Pickett, "The Fitting and Prediction of Vibration-Rotation Spectra with Spin Interactions," *J. Mol. Spec.*, **148** (1991) 371-77.
Pierotti76	R. A. Pierotti, "A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions," *Chem. Rev.*, **76** (1976) 717.
Pietro82	W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, and J. S. Binkley, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 24. Supplemented small split-valence basis-sets for 2nd-row elements," *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5039-48.

Pipek89	J. Pipek and P. G. Mezey, "A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 4916-26.
Pople54	J. A. Pople and R. K. Nesbet, "Self-Consistent Orbitals for Radicals," *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 571-72.
Pople67	J. A. Pople, D. Beveridge, and P. Dobosh, "Approximate self-consistent molecular-orbital theory. 5. Intermediate neglect of differential overlap," *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2026-33.
Pople67a	J. A. Pople and M. S. Gordon, "Molecular orbital theory of electronic structure of organic compounds. 1. Substituent effects and dipole methods," *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4253.
Pople76	J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, "Theoretical Models Incorporating Electron Correlation," *Int. J. Quantum Chem.*, **Suppl. Y-10** (1976) 1-19.
Pople77	J. A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan, "Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory," *Int. J. Quantum Chem.*, **Suppl. Y-11** (1977) 149-63.
Pople78	J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, "Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces," *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1978) 545-60.
Pople79	J. A. Pople, K. Raghavachari, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, "Derivative Studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset Theories," *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.*, **S13** (1979) 225-41.
Pople87	J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, "Quadratic configuration interaction - a general technique for determining electron correlation energies," *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 5968-75.
Pople89	J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss, "Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 5622-29.
Pople92	J. A. Pople, P. M. W. Gill, and B. G. Johnson, "Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set," *Chem. Phys. Lett.*, **199** (1992) 557-60.
Porezag95	D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon," *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12947-57.
Pulay72	P. Pulay and W. Meyer, "Force constants and dipole-moment derivatives of ammonia from Hartree-Fock calculations," *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 3337.
Pulay79	P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, and J. E. Boggs, "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole-moment derivatives," *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2550-60.
Pulay82	P. Pulay, "Improved SCF convergence acceleration," *J. Comp. Chem.*, **3** (1982) 556-60.
Pulay83	P. Pulay, "2nd and 3rd derivatives of variational energy expressions - application to multi-configurational self-consistent field wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 5043-51.
Pulay92	P. Pulay and G. Fogarasi, "Geometry optimization in redundant internal coordinates," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 2856-60.
Purvis82	G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, "A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples," *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 1910-18.
Pyykko81	P. Pyykko and L. L. Lohr, "Relativistically Parameterized Extended Huckel Calculations. 3. Structure and Bonding for Some Compounds of Uranium and Other Heavy-Elements," *Inorganic Chem.*, **20** (1981) 1950-59.
Pyykko84	P. Pyykko and L. Laaksonen, "Relativistically Parameterized Extended Huckel Calculations. 8. Double-Zeta Parameters for the Actinoids Th, Pa, U, Np, Pu, and Am and an Application on Uranyl," *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 4892-95.
Rabuck99	A. Rabuck and G. E. Scuseria, "Improving self-consistent field convergence by varying occupation numbers," *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 695-700.
Raff85	L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Ed. M. Baer (CRC, Boca Raton, FL, 1985).

Raffenetti73	R. C. Raffenetti, "Pre-processing Two-Electron Integrals for Efficient Utilization in Many-Electron Self-Consistent Field Calculations," *Chem. Phys. Lett.*, **20** (1973) 335-38.
Ragazos92	I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi, and M. Olivucci, "Optimization and Characterization of the Lowest Energy Point on a Conical Intersection using an MC-SCF Lagrangian," *Chem. Phys. Lett.*, **197** (1992) 217-23.
Raghavachari78	K. Raghavachari and J. A. Pople, "Approximate 4th-order perturbation-theory of electron correlation energy," *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1978) 91-100.
Raghavachari80	K. Raghavachari, M. J. Frisch, and J. A. Pople, "Contribution of triple substitutions to the electron correlation energy in fourth-order perturbation theory," *Chem. Phys. Lett.*, **72** (1980) 4244-45.
Raghavachari80a	K. Raghavachari, H. B. Schlegel, and J. A. Pople, "Derivative studies in configuration-interaction theory," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 4654-55.
Raghavachari80b	K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650-54.
Raghavachari81	K. Raghavachari and J. A. Pople, "Calculation of one-electron properties using limited configuration-interaction techniques," *Int. J. Quantum Chem.*, **20** (1981) 1067-71.
Raghavachari89	K. Raghavachari and G. W. Trucks, "Highly correlated systems: Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu," *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 1062-65.
Raghavachari90	K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, and M. Head-Gordon, "Fifth Order Møller-Plesset Perturbation Theory: Comparison of Existing Correlation Methods and Implementation of New Methods Correct to Fifth Order," *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 5579-86.
Rappe81	A. K. Rappé, T. Smedly, and W. A. Goddard III, "The Shape and Hamiltonian Consistent (SHC) Effective Potentials," *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 1662-66.
Rappe91	A. K. Rappé and W. A. Goddard III, "Charge equilibration for molecular-dynamics simulations," *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3358-63.
Rappe92	A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10024-35.
Rassolov01	V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, "6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms," *J. Comp. Chem.*, **22** (2001) 976-84.
Rassolov98	V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, "6-31G* basis set for atoms K through Zn," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 1223-29.
Reed83a	A. E. Reed and F. Weinhold, "Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer," *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 4066-73.
Reed85	A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, "Natural-population analysis," *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 735-46.
Reed85a	A. E. Reed and F. Weinhold, "Natural Localized Molecular Orbitals," *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 1736-40.
Reed88	A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint," *Chem. Rev.*, **88** (1988) 899-926.
Rega96	N. Rega, M. Cossi, and V. Barone, "Development and validation of reliable quantum mechanical approaches for the study of free radicals in solution," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 11060-67.
Repasky02	M. P. Repasky, J. Chandrasekhar, and W. L. Jorgensen, "PDDG/PM3 and PDDG/MNDO: Improved semiempirical methods," *J. Comp. Chem.*, **23** (2002) 1601-22.
Rey98	J. Rey and A. Savin, "Virtual space level shifting and correlation energies," *Int. J. Quantum Chem.*, **69** (1998) 581-90.
Ricca95	A. Ricca and C. W. Bauschlicher Jr., "Successive H2O binding energies for Fe(H2O)N+," *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 9003-07.

Rice90	J. E. Rice, R. D. Amos, S. M. Colwell, N. C. Handy, and J. Sanz, "Frequency-Dependent Hyperpolarizabilities with Application to Formaldehyde and Methyl-Fluoride," *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 8828-39.
Rice91	J. E. Rice and N. C. Handy, "The Calculation of Frequency-Dependent Polarizabilities as Pseudo-Energy Derivatives," *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 4959-71.
Rice92	J. E. Rice and N. C. Handy, "The Calculation of Frequency-Dependent Hyperpolarizabilities Including Electron Correlation-Effects," *Int. J. Quantum Chem.*, **43** (1992) 91-118.
Ridley73	J. E. Ridley and M. C. Zerner, "An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and the Azines," *Theor. Chem. Acc.*, **32** (1973) 111-34.
Ridley76	J. E. Ridley and M. C. Zerner, "Triplet states via Intermediate Neglect of Differential Overlap: Benzene, Pyridine, and Diazines," *Theor. Chem. Acc.*, **42** (1976) 223-36.
Ritchie85	J. P. Ritchie, "Electron density distribution analysis for nitromethane, nitromethide, and nitramide," *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1829-37.
Ritchie87	J. P. Ritchie and S. M. Bachrach, "Some methods and applications of electron density distribution analysis," *J. Comp. Chem.*, **8** (1987) 499-509.
Robb90	M. A. Robb and U. Niazi, *Reports in Molecular Theory*, **1** (1990) 23.
Roothaan51	C. C. J. Roothaan, "New Developments in Molecular Orbital Theory," *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69.
Rosenfeld28	L. Z. Rosenfeld, *Physik*, **52** (1928) 161.
Ruud02	K. Ruud and T. Helgaker, "Optical rotation studied by density-functional and coupled-cluster methods," *Chem. Phys. Lett.*, **352** (2002) 533-39.
Ruud02a	K. Ruud, T. Helgaker, and P. Bour, "Gauge-origin independent density-functional theory calculations of vibrational Raman optical activity," *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 7448-55.
Ruud93	K. Ruud, T. Helgaker, K. L. Bak, P. Jørgensen, and H. J. A. Jensen, "Hartree-Fock Limit Magnetizabilities from London Orbitals," *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 3847-59.
Rys83	J. Rys, M. Dupuis, and H. F. King, "Computation of electron repulsion integrals using the Rys quadrature method," *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 154-57.
Saebo89	S. Saebø and J. Almlöf, "Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation," *Chem. Phys. Lett.*, **154** (1989) 83-89.
Salahub89	*The Challenge of d and f Electrons*, Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner (ACS, Washington, D.C., 1989).
Salter89	E. A. Salter, G. W. Trucks, and R. J. Bartlett, "Analytic Energy Derivatives in Many-Body Methods. I. First Derivatives," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1752-66.
Santoro07	F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino, and V. Barone, "Effective method to compute Franck-Condon integrals for optical spectra of large molecules in solution," *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 084509 1-13.
Santoro07a	F. Santoro, A. Lami, R. Improta, and V. Barone, "Effective method to compute vibrationally resolved optical spectra of large molecules at finite temperature in the gas phase and in solution," *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 184102.
Santoro08	F. Santoro, A. Lami, R. Improta, J. Bloino, and V. Barone, "Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the Duschinsky and Herzberg-Teller effect: The Qx band of porphyrin as a case study," *J. Chem. Phys.*, **128** (2008) 224311.
Sattelmeyer06	K. W. Sattelmeyer, J. Tirado-Rives, and W. L. Jorgensen, "Comparison of SCC-DFTB and NDDO-based semiempirical molecular orbital methods for organic molecules," *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 13551-59.
Scalmani06	G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, and V. Barone, "Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model," *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 094107: 1-15.

Scalmani09	G. Scalmani and M. J. Frisch, "A continuous surface charge formalism for the polarizable continuum model of solvation," (2009) in prep.
Schaefer92	A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 2571-77.
Schaefer94	A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 5829-35.
Schlegel01	H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, G. E. Scuseria, A. D. Daniels, and M. J. Frisch, "Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 9758-63.
Schlegel02	H. B. Schlegel, S. S. Iyengar, X. Li, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. III. Comparison with Born-Oppenheimer dynamics," *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 8694-704.
Schlegel82	H. B. Schlegel, "Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures," *J. Comp. Chem.*, **3** (1982) 214-18.
Schlegel82a	H. B. Schlegel and M. A. Robb, "MC SCF gradient optimization of the H2CO --> H2 + CO transition structure," *Chem. Phys. Lett.*, **93** (1982) 43-46.
Schlegel84	H. B. Schlegel, J. S. Binkley, and J. A. Pople, "First and Second Derivatives of Two Electron Integrals over Cartesian Gaussians using Rys Polynomials," *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 1976-81.
Schlegel84a	H. B. Schlegel, "Estimating the Hessian for gradient-type geometry optimizations," *Theor. Chem. Acc.*, **66** (1984) 333-40.
Schlegel89	H. B. Schlegel, in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Ed. J. Bertran and I. G. Csizmadia, *NATO-ASI series C, vol. 267* (Kluwer Academic, The Netherlands, 1989) 33-53.
Schlegel91	H. B. Schlegel and M. J. Frisch, in *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, Ed. J. S. Formosinho, I. G. Csizmadia, and L. G. Arnaut, *NATO-ASI Series C, vol. 339* (Kluwer Academic, The Netherlands, 1991) 5-33.
Schlegel91a	H. B. Schlegel and J. J. McDouall, in *Computational Advances in Organic Chemistry*, Ed. C. Ögretir and I. G. Csizmadia (Kluwer Academic, The Netherlands, 1991) 167-85.
Schlegel95	H. B. Schlegel, in *Modern Electronic Structure Theory*, Ed. D. R. Yarkony (World Scientific Publishing, Singapore, 1995) 459-500.
Schlegel95a	H. B. Schlegel and M. J. Frisch, "Transformation between Cartesian and Pure Spherical Harmonic Gaussians," *Int. J. Quantum Chem.*, **54** (1995) 83-87.
Schmider98	H. L. Schmider and A. D. Becke, "Optimized density functionals from the extended G2 test set," *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 9624-31.
Schwabe06	T. Schwabe and S. Grimme, "Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: new hybrid density functionals including non-local correlation effects," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 4398.
Schwabe07	T. Schwabe and S. Grimme, "Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 3397.
Schwartz98	M. Schwartz, P. Marshall, R. J. Berry, C. J. Ehlers, and G. A. Petersson, "Computational study of the kinetics of hydrogen abstraction from fluoromethanes by the hydroxyl radical," *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 10074-81.
Schwerdtfeger89	P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, and P. D. W. Boyd, "Relativistic effects in gold chemistry. 1. Diatomic gold compounds," *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 1762-74.
Scuseria88	G. E. Scuseria, C. L. Janssen, and H. F. Schaefer III, "An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 7382-87.
Scuseria89	G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, "Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally

	intensive than quadratic configuration-interaction (QCISD)?," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 3700-03.
Scuseria92	G. E. Scuseria, "Comparison of coupled-cluster results with a hybrid of Hartree-Fock and density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 7528-30.
Seeger76	R. Seeger and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 16. Numerically stable direct energy minimization procedures for solution of Hartree-Fock equations," *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 265-71.
Seeger77	R. Seeger and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 28. Constraints and Stability in Hartree-Fock Theory," *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 3045-50.
Segal66	G. Segal and J. Pople, "Approximate self-consistent molecular orbital theory. 3. CNDO results for AB2 and AB3 systems," *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 3289-96.
Sekino86	H. Sekino and R. J. Bartlett, "Frequency-Dependent Nonlinear Optical-Properties of Molecules," *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 976-89.
Sharp64	T. E. Sharp and H. M. Rosenstock, "Franck-Condon factors for polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3453.
Siegbahn84	P. E. M. Siegbahn, "A new direct CI method for large CI expansions in a small orbital space," *Chem. Phys. Lett.*, **109** (1984) 417-23.
Silver78	D. M. Silver, S. Wilson, and W. C. Nieuwpoort, "Universal basis sets and transferability of integrals," *Int. J. Quantum Chem.*, **14** (1978) 635-39.
Silver78a	D. M. Silver and W. C. Nieuwpoort, "Universal atomic basis sets," *Chem. Phys. Lett.*, **57** (1978) 421-22.
Simon96	S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg, "How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers?," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 11024-31.
Simons83	J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, and J. Ozment, "Walking on Potential Energy Surfaces," *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 2745-53.
Singh84	U. C. Singh and P. A. Kollman, "An approach to computing electrostatic charges for molecules," *J. Comp. Chem.*, **5** (1984) 129-45.
Skodje82	R. T. Skodje, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett, "Vibrationally adiabatic models for reactive tunneling," *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 5955-76.
Slater74	J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*, *Quantum Theory of Molecular and Solids, Vol. 4* (McGraw-Hill, New York, 1974).
Small71	G. J. Small, "Herzberg-Teller vibronic coupling and Duschinsky effect," *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 3300.
Smith86	C. M. Smith and G. G. Hall, "Approximation of electron-densities," *Theor. Chem. Acc.*, **69** (1986) 63-69.
Sosa92	C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, and D. A. Dixon, "A Local Density Functional Study of the Structure and Vibrational Frequencies of Molecular Transition-Metal Compounds," *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 6630-36.
Sosa93a	C. Sosa and C. Lee, "Density-functional description of transition structures using nonlocal corrections: Silylene insertion reactions into the hydrogen molecule," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 8004-11.
Stanton93	J. F. Stanton and R. J. Bartlett, "Equation of motion coupled-cluster method: A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 7029-39.
Stephens01	P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, "Calculation of optical rotation using density functional theory," *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 5356-71.
Stephens02a	P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, and C. Rosini, "Determination of Absolute Configuration Using Optical Rotation Calculated Using Density Functional Theory," *Org. Lett.*, **4** (2002) 4595-98.
Stephens03	P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, O. Bortolini, and P. Besse, "Determination of Absolute

	Configuration Using Ab Initio Calculation of Optical Rotation," *Chirality*, **15** (2003) S57-S64.
Stephens05	P. J. Stephens, D. M. McCann, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, "Determination of absolute configurations of chiral molecules using ab initio time-dependent density functional theory calculations of optical rotation: How reliable are absolute configurations obtained for molecules with small rotations?," *Chirality*, **17** (2005) S52-S64.
Stephens08	J. P. Stephens, J. J. Pan, F. J. Devlin, and J. R. Cheeseman, "Determination of the Absolute Configurations of Natural Products Using TDDFT Optical Rotation Calculations: The Iridoid Oruwacin," *J. Natural Prod.*, **71** (2008) 285-88.
Stephens94	P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, and C. F. Chabalowski, "Ab initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 11623-27.
Stephens94a	P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. S. Ashvar, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Theoretical Calculation of Vibrational Circular Dichroism Spectra," *Faraday Discuss.*, **99** (1994) 103-19.
Stevens63	R. M. Stevens, R. M. Pitzer, and W. N. Lipscomb, "Perturbed Hartree-Fock calculations. 1. Magnetic susceptibility and shielding in LiH molecule," *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 550.
Stevens84	W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, "Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis-sets for the 1st-row and 2nd-row atoms," *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 6026-33.
Stevens92	W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien, "Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis-sets for the 3rd-row, 4th-row, and 5th-row atoms," *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 612-30.
Stewart07	J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements," *J. Mol. Model.*, **13** (2007) 1173-213.
Stewart89	J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method," *J. Comp. Chem.*, **10** (1989) 209-20.
Stewart89a	J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications," *J. Comp. Chem.*, **10** (1989) 221-64.
Stoll84	H. Stoll, P. Fuentealba, P. Schwerdtfeger, J. Flad, L. v. Szentpaly, and H. Preuss, "Cu and Ag as one-valence-electron atoms - CI results and quadrupole corrections of Cu2, Ag2, CuH, and AgH," *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 2732-36.
Strain96	M. C. Strain, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Achieving Linear Scaling for the Electronic Quantum Coulomb Problem," *Science*, **271** (1996) 51-53.
Stratmann96	R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures," *Chem. Phys. Lett.*, **257** (1996) 213-23.
Stratmann97	R. E. Stratmann, J. C. Burant, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Improving harmonic vibrational frequencies calculations in density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 10175-83.
Stratmann98	R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 8218-24.
Svensson96	M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, "ONIOM: A multi-layered integrated MO+MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and Pt(P(t-Bu)3)2+H2 oxidative addition," *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19357-63.
Svensson96a	M. Svensson, S. Humbel, and K. Morokuma, "Energetics using the single point IMOMO (integrated molecular orbital plus molecular orbital) calculations: Choices of computational levels and model system," *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 3654-61.
Sychrovsky00	V. Sychrovsky, J. Gräfenstein, and D. Cremer, "Nuclear magnetic resonance spin-spin coupling constants from coupled perturbed density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 3530-47.

Szentpaly82	L. v. Szentpaly, P. Fuentealba, H. Preuss, and H. Stoll, "Pseudopotential calculations on Rb+2, Cs+2, RbH+, CsH+ and the mixed alkali dimer ions " *Chem. Phys. Lett.*, **93** (1982) 555-59.
Tao03	J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, "Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids," *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 146401.
Tawada04	Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, "A long-range-corrected time-dependent density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 8425.
Taylor87	P. R. Taylor, "Integral processing in beyond-Hartree-Fock calculations," *Int. J. Quantum Chem.*, **31** (1987) 521-34.
Thiel92	W. Thiel and A. A. Voityuk, "Extension of the MNDO formalism to d orbitals: Integral approximations and preliminary numerical results," *Theor. Chem. Acc.*, **81** (1992) 391-404.
Thiel96	W. Thiel and A. A. Voityuk, "Extension of MNDO to d orbitals: Parameters and results for the second-row elements and for the zinc group," *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 616-26.
Thompson91	M. A. Thompson and M. C. Zerner, "A Theoretical Examination of the Electronic Structure and Spectroscopy of the Photosynthetic Reaction Center from Rhodopseudomonas viridis," *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8210-15.
Thompson98	D. L. Thompson, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Ed. P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, P. A. Kollman, T. Clark, H. F. Schaefer III, J. Gasteiger, and P. R. Schreiner (Wiley, Chichester, 1998) 3056-73.
Thorvaldsen08	A. J. Thorvaldsen, K. Ruud, K. Kristensen, P. Jørgensen, and S. Coriani, "A density matrix-based quasienergy formulation of the Kohn-Sham density functional response theory using perturbation- and time-dependent basis sets," *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 214108.
Tirado-Rives08	J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, "Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules," *J. Chem. Theory and Comput.*, **4** (2008) 297-306.
Tomasi02	J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Cappelli, and S. Corni, "Molecular properties in solution described with a continuum solvation model," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 5697-712.
Tomasi05	J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum mechanical continuum solvation models," *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2999-3093.
Tomasi99	J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, "The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **464** (1999) 211-26.
Tonachini90	G. Tonachini, H. B. Schlegel, F. Bernardi, and M. A. Robb, "MC-SCF Study of the Addition Reaction of the 1Dg Oxygen Molecule to Ethene," *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 483-91.
Torrent02	M. Torrent, T. Vreven, D. G. Musaev, K. Morokuma, Ö. Farkas, and H. B. Schlegel, "Effects of the protein environment on the structure and energetics of active sites of metalloenzymes: ONIOM study of methane monooxygenase and ribonucleotide reductase," *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 192-93.
Toulouse02	J. Toulouse, A. Savin, and C. Adamo, "Validation and assessment of an accurate approach to the correlation problem in density functional theory: The Krieger-Chen-Iafrate-Savin model," *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 10465-73.
Toyota02	K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Elimination of singularities in molecular orbital derivatives: Minimum orbital-deformation (MOD) method," *Chem. Phys. Lett.*, **356** (2002) 1-6.
Toyota03	K. Toyota, I. Mayumi, M. Ehara, M. J. Frisch, and H. Nakatsuji, "Singularity-free analytical energy gradients for the SAC/SAC-CI method: Coupled perturbed minimum orbital-deformation (CPMOD) approach," *Chem. Phys. Lett.*, **367** (2003) 730-36.
Trucks88	G. W. Trucks, J. D. Watts, E. A. Salter, and R. J. Bartlett, "Analytical MBPT(4) Gradients," *Chem. Phys. Lett.*, **153** (1988) 490-95.

Trucks88a	G. W. Trucks, E. A. Salter, C. Sosa, and R. J. Bartlett, "Theory and Implementation of the MBPT Density Matrix: An Application to One-Electron Properties," *Chem. Phys. Lett.*, **147** (1988) 359-66.
Truhlar70	D. G. Truhlar, "Adiabatic theory of chemical reactions," *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2041.
Truhlar71	D. G. Truhlar and A. Kuppermann, "Exact tunneling calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1840.
Tubert-Brohman04	I. Tubert-Brohman, C. R. W. Guimaraes, M. P. Repasky, and W. L. Jorgensen, "Extension of the PDDG/PM3 and PDDG/MNDO Semiempirical Molecular Orbital Methods to the Halogens," *J. Comp. Chem.*, **25** (2004) 138-50.
Tubert-Brohman05	I. Tubert-Brohman, C. R. W. Guimaraes, and W. L. Jorgensen, "Extension of the PDDG/PM3 Semiempirical Molecular Orbit Method to Sulfur, Silicon, and Phosphorus," *J. Chem. Theory and Comput.*, **1** (2005) 817-23.
Uggerud92	E. Uggerud and T. Helgaker, "Dynamics of the Reaction CH2OH+ --> CHO+ + H2. Translational Energy-Release from ab initio Trajectory Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 4265-68.
VanCaillie00	C. Van Caillie and R. D. Amos, "Geometric derivatives of density functional theory excitation energies using gradient-corrected functionals," *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 159-64.
VanCaillie99	C. Van Caillie and R. D. Amos, "Geometric derivatives of excitation energies using SCF and DFT," *Chem. Phys. Lett.*, **308** (1999) 249-55.
VanVoorhis98	T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, "A never form for the exchange-correlation energy functional," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 400-10.
Visscher97	L. Visscher and K. G. Dyall, "Dirac-Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **67** (1997) 207-24.
vonNiessen84	W. von Niessen, J. Schirmer, and L. S. Cederbaum, "Computational methods for the one-particle Green's function," *Comp. Phys. Rep.*, **1** (1984) 57-125.
Vosko80	S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis," *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200-11.
Vreven00	T. Vreven and K. Morokuma, "On the application of the IMOMO (Integrated Molecular Orbital + Molecular Orbital) method," *J. Comp. Chem.*, **21** (2000) 1419-32.
Vreven01	T. Vreven, B. Mennucci, C. O. da Silva, K. Morokuma, and J. Tomasi, "The ONIOM-PCM method: Combining the hybrid molecular orbital method and the polarizable continuum model for solvation. Application to the geometry and properties of a merocyanine in solution," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 62-72.
Vreven03	T. Vreven, K. Morokuma, Ö. Farkas, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, "Geometry optimization with QM/MM, ONIOM and other combined methods. I. Microiterations and constraints," *J. Comp. Chem.*, **24** (2003) 760-69.
Vreven06	T. Vreven, K. S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J. A. Montgomery Jr., K. Morokuma, and M. J. Frisch, "Combining quantum mechanics methods with molecular mechanics methods in ONIOM," *J. Chem. Theory and Comput.*, **2** (2006) 815-26.
Vreven06a	T. Vreven, M. J. Frisch, K. N. Kudin, H. B. Schlegel, and K. Morokuma, "Geometry optimization with QM/MM Methods. II. Explicit Quadratic Coupling," *Mol. Phys.*, **104** (2006) 701-14.
Vreven06b	T. Vreven and K. Morokuma, in *Annual Reports in Computational Chemistry*, Ed. D. C. Spellmeyer, Vol. 2 (Elsevier, 2006) 35 - 51.
Vreven08	T. Vreven and K. Morokuma, in *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications*, Ed. B. Mennucci and R. Cammi (Wiley, 2008).
Vreven97	T. Vreven, F. Bernardi, M. Garavelli, M. Olivucci, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, "Ab initio photoisomerization dynamics of a simple retinal chromophore model," *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 12687-88.
Vydrov06	O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, "Assessment of a long range corrected hybrid functional," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 234109.
Vydrov06a	O. A. Vydrov, J. Heyd, A. Krukau, and G. E. Scuseria, "Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock

	exchange for the performance of hybrid density functionals," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 074106.
Vydrov07	O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, and J. P. Perdew, "Tests of functionals for systems with fractional electron number," *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 154109.
Wachters70	A. J. H. Wachters, "Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms," *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 1033.
Wadt85	W. R. Wadt and P. J. Hay, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements Na to Bi," *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 284-98.
Walker70	T. E. H. Walker, "Molecular spin-orbit coupling constants. Role of core polarization," *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 1311.
Watts93	J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, "Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993)
Weber03	J. Weber and G. Hohlneicher, "Franck-Condon factors for polyatomic molecules," *Mol. Phys.*, **101** (2003) 2125-44.
Wedig86	U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, in *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, Ed. A. Veillard, Reidel, and Dordrecht (1986) 79.
Weigend03	F. Weigend, F. Furche, and R. Ahlrichs, "Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr," *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 12753-62.
Weigend05	F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 3297-305.
Weigend06	F. Weigend, "Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 1057-65.
Weinhold88	F. Weinhold and J. E. Carpenter, in *The Structure of Small Molecules and Ions*, Ed. R. Naaman and Z. Vager (Plenum, 1988) 227-36.
Wiberg92	K. B. Wiberg, C. M. Hadad, T. J. LePage, C. M. Breneman, and M. J. Frisch, "An Analysis of the Effect of Electron Correlation on Charge Density Distributions," *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 671-79.
Wilson01a	P. J. Wilson, T. J. Bradley, and D. J. Tozer, "Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials," *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 9233-42.
Wilson05	S. M. Wilson, K. B. Wiberg, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, and P. H. Vaccaro, "Nonresonant optical activity of isolated organic molecules," *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 11752-64.
Wilson96	A. K. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr., "Gaussian Basis Sets for use in Correlated Molecular Calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **388** (1996) 339-49.
Wolinski80	K. Wolinski and A. Sadlej, "Self-consistent perturbation theory: Open-shell states in perturbation-dependent non-orthogonal basis sets," *Mol. Phys.*, **41** (1980) 1419-30.
Wolinski90	K. Wolinski, J. F. Hilton, and P. Pulay, "Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 8251-60.
Wong91	M. W. Wong, M. J. Frisch, and K. B. Wiberg, "Solvent Effects 1. The Mediation of Electrostatic Effects by Solvents," *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 4776-82.
Wong91a	M. W. Wong, K. B. Wiberg, and M. J. Frisch, "Hartree-Fock Second Derivatives and Electric Field Properties in a Solvent Reaction Field - Theory and Application," *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 8991-98.
Wong92	M. W. Wong, K. B. Wiberg, and M. J. Frisch, "Solvent Effects 2. Medium Effect on the Structure, Energy, Charge Density, and Vibrational Frequencies of Sulfamic Acid," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 523-29.
Wong92a	M. W. Wong, K. B. Wiberg, and M. J. Frisch, "Solvent Effects 3. Tautomeric Equilibria of Formamide and

	2-Pyridone in the Gas Phase and Solution: An ab initio SCRF Study," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 1645-52.
Wood06	G. P. F. Wood, L. Radom, G. A. Petersson, E. C. Barnes, M. J. Frisch, and J. A. Montgomery Jr. , "A restricted-open-shell complete-basis-set model chemistry," *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 094106: 1-16.
Woon93	D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., "Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. 3. The atoms aluminum through argon," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1358-71.
Xu04	X. Xu and W. A. Goddard III, "The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101** (2004) 2673-77.
Yamaguchi86	Y. Yamaguchi, M. J. Frisch, J. Gaw, H. F. Schaefer III, and J. S. Binkley, "Analytic computation and basis set dependence of Intensities of Infrared Spectra," *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 2262-78.
Yamamoto96	N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, and H. B. Schlegel, "A Direct Derivative MC-SCF Procedure," *Chem. Phys. Lett.*, **250** (1996) 373-78.
Yanai04	T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004) 51-57.
York99	D. M. York and M. Karplus, "Smooth solvation potential based on the conductor-like screening model," *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 11060-79.
Zakrzewski93	V. G. Zakrzewski and W. von Niessen, "Vectorizable algorithm for Green function and many-body perturbation methods," *J. Comp. Chem.*, **14** (1993) 13-18.
Zakrzewski94a	V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, "Semidirect algorithms in electron propagator calculations," *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.*, **S28** (1994) 23-27.
Zakrzewski95	V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, "Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations," *Int. J. Quantum Chem.*, **53** (1995) 583-90.
Zakrzewski96	V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. A. Nichols, D. Heryadi, D. L. Yeager, and J. T. Golab, "Comparison of perturbative and multiconfigurational electron propagator methods," *Int. J. Quant. Chem.*, **60** (1996) 29-36.
Zerner80	M. C. Zerner, G. H. Lowe, R. F. Kirchner, and U. T. Mueller-Westerhoff, "An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes. Ferrocene," *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 589-99.
Zerner82	M. C. Zerner, P. Correa de Mello, and M. Hehenberger, "Converging SCF Calculations on Excited States," *Int. J. Quantum Chem.*, **21** (1982) 251-59.
Zerner91	M. C. Zerner, in *Reviews of Computational Chemistry*, Ed. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Vol. 2 (VCH Publishing, New York, 1991) 313-66.
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," *J. Chem. Theory and Comput.*, **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.
Zhao06b	Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers," *J. Phys. Chem.*, **110** (2006) 5121-29.
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.
Zhao08	Y. Zhao and D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry,

	thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals," *Theor. Chem. Acc.*, **120** (2008) 215-41.
Zheng05	G. Zheng, S. Irle, and K. Morokuma, "Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C20-C86 fullerene isomers," *Chem. Phys. Lett.*, **412** (2005) 210-16.
Zheng07	G. Zheng, H. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D. G. Musaev, R. Prabhakar, K. Morokuma, M. Lundberg, M. Elstner, C. Kohler, and T. Frauenheim, "Parameter calibration of transition-metal elements for the spin-polarized self-consistent-charge density-functional tight-binding (DFTB) method: Sc, Ti, Fe, Co and Ni," *J. Chem. Theory and Comput.*, **3** (2007) 1349-67.
Zhixing89	C. Zhixing, "Rotation procedure in intrinsic reaction coordinate calculations," *Theor. Chim. Acta.*, **75** (1989) 481-84.