

浅谈为什么优化和振动分析不需要用大基组

文/Sobereva @北京科音

First release: 2017-Aug-26 Last update: 2023-Jul-31

量化计算中有两个常识，大部分人想必都知道

(1)优化和振动分析必须在相同级别下进行

(2)在高耗时的优化+振动分析时用中小基组，而只在随后的单点能计算时才用大基组，这样做比起所有过程都用大基组耗时大为降低而精度降低很少

其中(1)的原因很好解释，因为如果振动分析用的级别（包括各种影响势能面的因素，如积分格点精度、溶剂模型等）与几何优化时不同，相当于振动分析时并不是在势能面的极小点的位置进行的（即便使用的结构是之前优化得到的），此时振动分析结果显然没有意义。而(2)的原因，是因为优化和振动分析结果对基组的敏感性远低于能量计算。正好最近在 QQ 群里有人又提到此事，笔者遂通过一个简单的 HF 分子的计算数据来展现这一点。虽然不能光用一个分子就以偏概全，但很大程度上是能够以小见大的。计算使用 Gaussian16 完成，理论方法为 B3LYP。如果缺乏基组选用的基本知识，看此文前强烈建议仔细阅读《谈谈量子化学中基组的选择》（<http://sobereva.com/336>）。

来看不同基组下计算的 H-F 键能（即 $E(H)+E(F)-E(HF)$ ），优化的键长，以及谐振频率。计算分子能量时键长用的是相应基组下优化的。

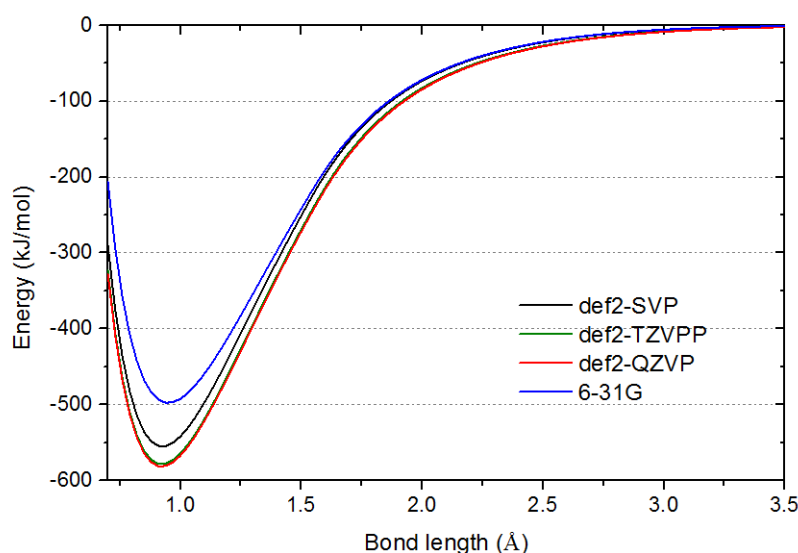
| | Bond energy (kJ/mol) | Bond length (Å) | Freq (cm ⁻¹) |
|------------|----------------------|-----------------|--------------------------|
| 6-31G | 497.8 | 0.949 | 3740.6 |
| def2-SV(P) | 520.1 | 0.936 | 3850.0 |
| def2-SVP | 555.3 | 0.925 | 4079.9 |
| def-TZVP | 571.5 | 0.925 | 4075.3 |
| def2-TZVP | 572.8 | 0.924 | 4076.4 |
| def2-TZVPP | 578.7 | 0.922 | 4085.8 |
| def2-QZVP | 581.7 | 0.922 | 4085.4 |

首先看 def2-SVP/TZVPP/QZVP 这个序列的数据。按照这个顺序，基组质量是系统性地提升的，其基组尺寸类似于 cc-pVDZ/TZ/QZ 序列。我们通常说，优化用 2-zeta 带极化这个档通常就够了，从上表确实可见相对于很大基组 def2-QZVP 的结果，def2-SVP 的键长误差才 0.3%，振动频率误差才 0.13%，如果要求不高的话这点误差完全可以接受，然而其键能的误差则达到 26.4kJ/mol，相当于 4.5%，完全不能忽略。再对比 def2-TZVPP 和 def2-QZVP 的结果，前者相对于后者的键长、振动频率的误差根本察觉不到（仅 0.0003 Å 和 0.4cm⁻¹），但能量上还是有 3kJ/mol 的误差，对于高精度热力学数据计算，这种程度误差是仍是不可忽略的，而且高精度计算通常是用后 HF，此时 def2-TZVPP 与 def2-QZVPP 在算能量相关问题上的差距会更大。上面的数据充分说明优化+振动分析结果对基组的敏感性远低于能量，因此前者用的基组建议比后者低一个档来节约时间。另外值得一提的是，由于做振动分析时通常还会考虑频率校正因子（详见 <http://sobereva.com/221>），因此用大基组在精度上实际上并不会带来任何好处。虽然原理上来说在大基组优化的结构下用大基组算能量，比起在中小基组优化的结构下用大基组算能量，对于能量相关问题的计算准确度要更高，但由于中小基组下优化的误差已经不大，再加上在极小点附近势能面非常平缓（即结构的稍微变化基本不会带来什么能量变化），因此不用担心优化+振动分析用中小基组来节约时间的做法会带来能量计算精度上的损失。如果你真是想要很高精度结构和能量数据，那么优化用到 def2-TZVPP 就已经绝对足够了，再提升完全是白费时间，而算能量时基组则完全有必要用到 def2-QZVP，特别是对于后 HF 计算而言。

我们再关注一下上面表中其它基组的结果。如《谈谈量子化学中基组的选择》提到的，对于一般问题没有必要给氢加极化，但是和氢有密切相关的问题则应当给氢加极化，当前就是此种情况。对于 HF 分子，def2-SV(P)等价于砍掉了 def2-SVP 上氢的 p 极化函数的版本，def2-TZVP 等价于砍掉了 def2-TZVPP 上氢的 d 极化函数的版本。由数据可见，砍掉氢的极化对结果影响确实不小，特别是连 p 极化都砍掉时，哪怕是键长、振动频率的误差的增加都已经到令人恼火的程度。由于给氢加 p 极化对耗时增加其实不算太多（相对于给重原子增加高角动量极化函数而言），

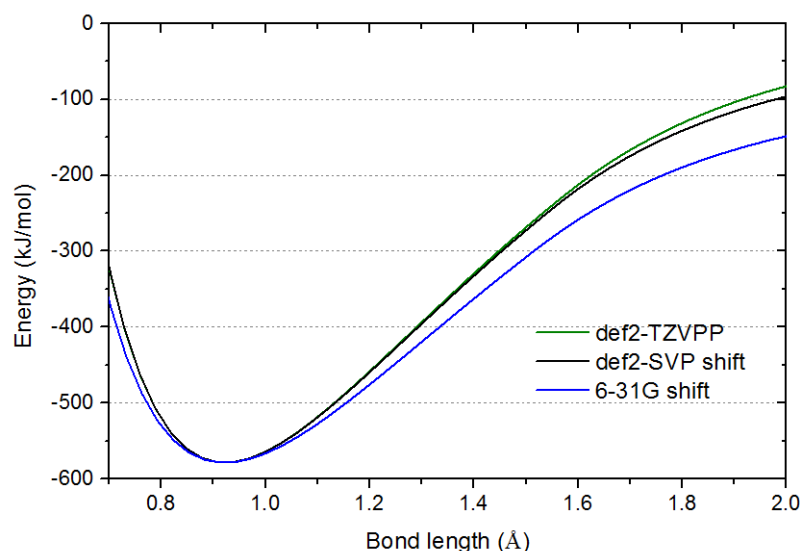
因此有必要给氢加 p 极化时不要吝啬，即起码用 def2-SVP 或 6-31G** 这个档。再看超恶心的连重原子的极化都没有的 6-31G，误差比 def2-SV(P) 又明显进一步增大，键能误差已经快 100 kJ/mol 了。对比 def-TZVP 和 def2-TZVP 的结果，虽然后者比前者昂贵很多（很大程度上是因为对 F 加了 f 极化所致），但是各方面精度都差不多，因此 def2-TZVP 无福消受时用 def-TZVP 是很好选择。

为了直观地展现为什么几何优化和振动分析对基组敏感度低（当然前提是起码已用到 def2-SVP 这个档），下面在不同基组下对 HF 的势能面进行了扫描，如下所示。图中的能量零点是相应基组下 H 与 F 原子无限分离的情况。



由图可见 def2-TZVPP 与 def2-QZVP 的曲线已经几乎精确重合，直接反映在优化结果和振动分析结果几乎相同上。def2-SVP 的曲线谷底明显与 def2-TZVPP 的有一段距离，所以能量误差明显，但谷底横坐标位置却几乎和 def2-TZVPP 的没区别，肉眼难以分辨，所以几何优化结果误差几乎可以忽略。而 6-31G，不仅势阱深度离谱，肉眼都可以看出谷底位置与 def2-TZVPP 的有一定偏离。

势能曲线谷底位置的曲率正比于振动频率。虽然 def2-SVP 的振动频率误差已很小，但由上图，肉眼看过去还是容易凭直觉觉得其极小点的曲率和 def2-TZVPP 的有明显差异。为了更容易地对比曲率，下图把 def2-SVP 和 6-31G 的曲线进行平移，使其极小点与 def2-TZVPP 的相重合。



由上图可见，极小点附近 def2-SVP 和 def2-TZVPP 的曲线极为吻合，因此曲率也几乎完全相同，只有到了距离平衡位置较远的区域二者才有可察觉的差异。因此也只有计算比如倍频时，由于涉及到势能面更广的范围，两种基组下的结果才可能有不可忽略的差异。而 6-31G 真是糟糕透顶，不仅能量计算超烂，连极小点曲率都和 def2-TZVPP 的大相径庭，明显低估了曲率，因此频率也严重低估。

本文的数据清楚地表明，对几何优化和振动分析不需要大基组，比如 def2-SVP 一般就够满足需要了，除非精度要求颇高，但是这绝对不意味着可以偷工减料到使用连重原子的极化都没有的 6-31G 之流。还要注意的，不同

体系对基组的敏感性是有差异的，比如优化过渡金属的配位键键长，def2-SVP 和 def2-TZVP 的结果差异往往挺明显，而文本的情况主要适合普通有机体系。

不光是能量，诸如偶极矩、(超)极化率、NMR 等诸多与电子结构直接相关的属性对基组的敏感度也是远高于几何优化和振动分析的，因此计算它们之前的优化过程也建议用中小基组。值得一提的是计算 Raman 和 ROA 计算实际上分为两个过程(1)优化和振动分析得到正则坐标 (2)计算极化率对正则坐标的导数。由于如前所述(1)对基组要求低，弥散函数更起不到什么作用，而弥散函数对(2)的结果改进明显(原因容易理解，没弥散函数时极化率算得超烂)，因此 Raman 或 ROA 在 Gaussian 中允许两步分开做，用户可以在(1)的时候用不带弥散的基组节约时间，而只在(2)的时候用带弥散的基组。

为节约时间，几何优化+振动分析不仅可以用比能量计算更小的基组，还可以用更便宜的理论方法，这种做法的合理性与上文讨论的类似。比如 CCSD(T)算能量而 DFT 做几何优化和振动分析，或者前者用双杂化泛函后者用普通泛函，这都是非常流行、划算的搭配。虽然小基组优化+大基组算能量对内行人属于常识，但为了让外行读者也能明白此做法的合理性，论文里可以引用相关文章，可以引用比如《使用 Shermo 结合量子化学程序方便地计算分子的各种热力学数据》(<http://sobereva.com/552>)里介绍的笔者的 Shermo 程序的原文 Comput. Theor. Chem., 1200, 113249 (2021) DOI: 10.1016/j.comptc.2021.113249，里面在计算高精度热力学量的时候就用了这种做法。

在 J. Chem. Theory Comput. (2023) DOI: 10.1021/acs.jctc.3c00388 还专门系统性测试了几何优化+振动分析用从小到大不同基组时对最终计算出的热力学量的影响，发现大多数情况对最终结果影响都小于 1 kcal/mol，同样证明本文的观点。同时此文还指出存在低频模式时，反应自由能对优化+振动分析用的基组会更敏感，但如果使用了准 RRHO 模型计算热力学校正量代替 Gaussian 等程序默认用的 RRHO，则敏感度会大幅降低。这充分体现出含有低频模式时，使用 Shermo 程序基于准 RRHO 模型计算自由能变的重要性。

另外，liyuanhe 写了一篇《自由能计算对优化与单点级别的敏感性测试》(<http://bbs.keinsci.com/forum.php?mod=viewthread&tid=6609>)，与本文的内容有一定相关性，建议阅读。