

谈谈量子化学研究中什么时候用 B3LYP 泛函优化几何结构是适当的

文/Sobereva@北京科音

First release: 2020-Jun-11 Last update: 2020-Nov-17

1 前言

量子化学研究中什么场合用什么 DFT 泛函合适，在《简谈量子化学计算中 DFT 泛函的选择》(<http://sobereva.com/272>) 中我已经说过了。量子化学研究中最常见的两类任务就是单点能的计算和几何优化。B3LYP 这个 1994 年提出的老泛函用于计算能量方面已经严重落伍了，不管是什么体系的单点能计算，在主流量子化学程序里总有结果更好甚至能吊打 B3LYP 的泛函可以用，对有机体系坚持用 B3LYP 算能量甚至可能导致文章被拒，见《坚持使用 B3LYP 算有机体系的人的下场》(<http://bbs.keinsci.com/thread-12773-1-1.html>)。

然而，对于几何优化来说，B3LYP 至今依然有其实用价值，绝不是说在精度方面没有比它更好的选择，而是因为用 B3LYP 仍然有一定实际好处：

1 在杂化泛函里，至少对于量子化学领域用得最多的 Gaussian 来说，B3LYP 的计算速度是最快之一，这得益于 B3LYP 泛函的形式较为简单。相对于形式复杂的 M06-2X，以及 wB97XD、CAM-B3LYP 等范围分离泛函，B3LYP 明显便宜很多。

2 B3LYP 对积分格点依赖性低，因此在不是很高质量的积分格点下势能面就已经是较为平滑的，因此可以用比较便宜的积分格点（因此对于 Gaussian 16 用户，我一般都建议使用 int=fine 关键词把昂贵的 ultrafine 积分格点降低到 fine 来明显节约时间）。相反，较现代的泛函大多是 meta 或 meta 杂化类型的泛函，对积分格点更为敏感，尤其是 M06-2X 等一些明尼苏达系列泛函对积分格点更是相当敏感，若积分格点质量不够高，容易优化不收敛、收敛了之后有小虚频。对于 M06-2X 优化某些弱相互作用体系，连 Gaussian 中 int=ultrafine 档次的格点都不够用。如果对积分格点方面的知识不懂的话，看《密度泛函计算中的格点积分方法》(<http://sobereva.com/69>)。

3 B3LYP 历史悠久，有海量量子化学研究的文章都用的是 B3LYP 优化结构，而且在优化大多数体系结构方面并没有其它泛函比它有特别显著优势，因此用 B3LYP 比较不容易被审稿人质疑。

在本文，就具体对于几种情况说一下 B3LYP 什么时候可以用、什么时候不适合用，以及为什么。

2 弱相互作用体系

简单来说，涉及弱相互作用的体系绝对不要用 B3LYP 优化，否则如今极容易被审稿人批评；然而只要给 B3LYP 加上诸如 DFT-D3 等主流形式的色散校正，就可以万事大吉，内行人一般都不会质疑。目前最常用的是就是 B3LYP 结合 DFT-D3(BJ)色散校正，称为 B3LYP-D3(BJ)，在几乎所有主流量子化学程序里都支持。如果不了解色散校正，看以下三篇

谈谈“计算时是否需要加 DFT-D3 色散校正？”

<http://sobereva.com/413>

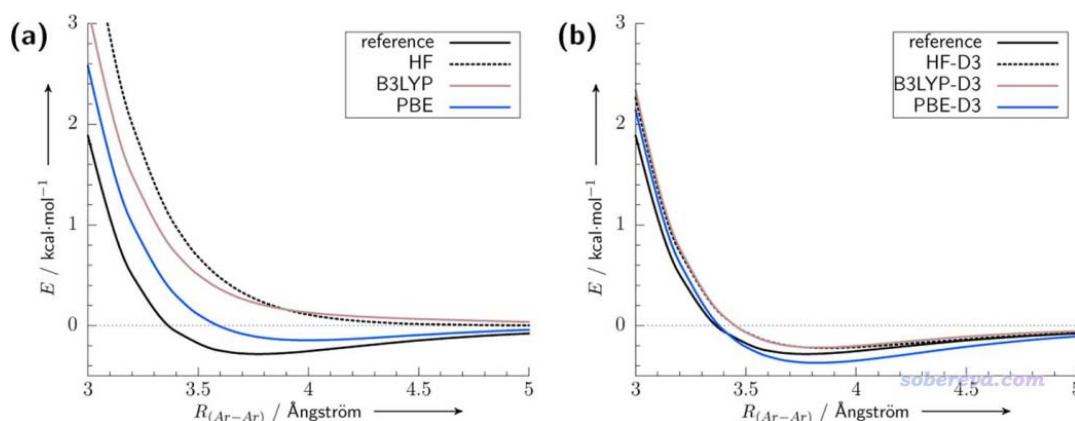
DFT-D 色散校正的使用

<http://sobereva.com/210>

乱谈 DFT-D

<http://sobereva.com/83>

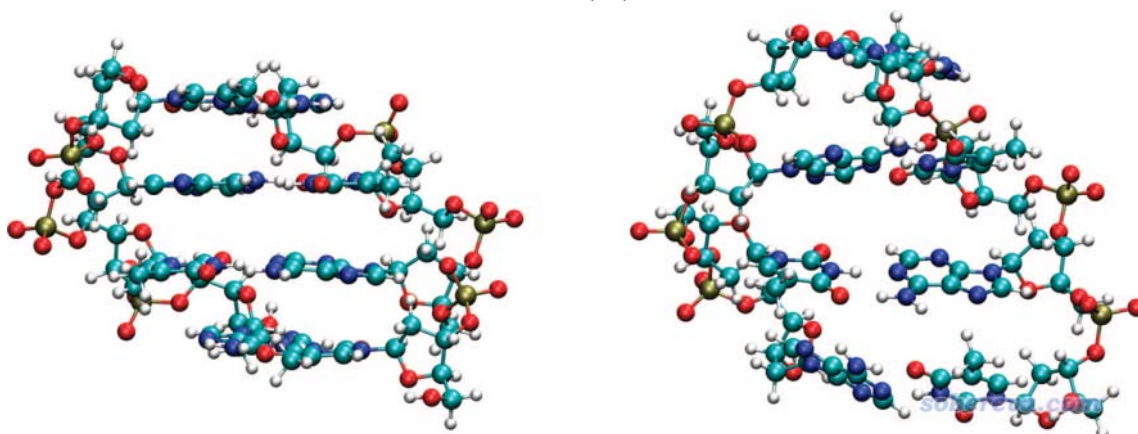
这里所谓的弱相互作用体系就是指弱相互作用可能明显影响体系构型/构象的体系。例如，DNA 双螺旋结构中，平行的碱基对之间有显著的氢键作用，每个碱基与它上、下方的碱基之间有显著的 π - π 堆积作用，都属于弱相互作用。更具体来说，B3LYP 描述弱相互作用失败是因为其描述弱相互作用当中的色散作用完全失败，下面这张出自 Chem. Rev., 116, 5105 (2016)的图对这点体现得很清楚：



可见对于完全靠色散作用结合的 Ar 二聚体，B3LYP 都给不出极小点结构，而加了 DFT-D3 色散校正后极小点位置就和精确位置很接近了。

其实 B3LYP 本身对于描述静电主导的弱相互作用定性正确，优化也可以给出靠谱的结构。氢键有强有弱，本质各有不同，见《透彻认识氢键本质、简单可靠地估计氢键强度：一篇 2019 年 JCC 上的重要研究文章介绍》(<http://sobereva.com/513>)。如文中所示，对于比如水二聚体中的氢键来说，静电作用占主要成分，所以 B3LYP 优化水二聚体的结构实际上是没有太大问题的。但由于 DFT-D3 是“免费”的校正，无需额外耗时，而且加了之后对各种类型弱相互作用体系的优化都能变得很理想，对于优化静电主导型的氢键作用体系还能有定量改进，所以不加 DFT-D3 完全说不通，也没有理由如今还直接用 B3LYP 来优化这种体系。

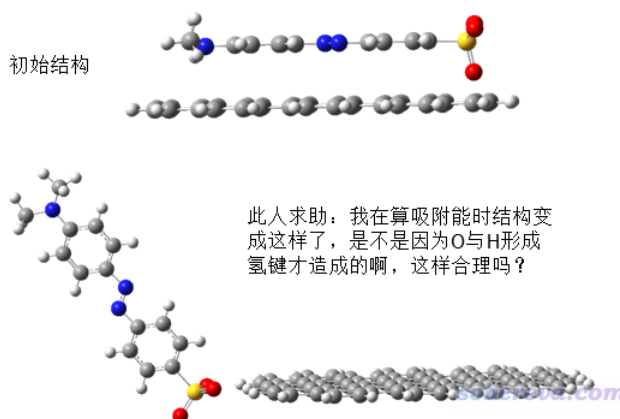
下面看 J. Am. Chem. Soc., 130, 16055 (2008) 里面的一个例子，对比了 TPSS（右图）和加了 DFT-D2 形式的色散校正后（左图）优化后的结果，这和 B3LYP 与 B3LYP-D3(BJ) 的情形类似



由图可见，考虑色散校正后优化后的 DNA 结构和实际很相符，而直接用和 B3LYP 一样对色散作用描述能力为零的 TPSS 优化的话，虽然氢键距离倒是没明显问题，但由于本质是色散作用的 pi-pi 堆积完全不能描述，使得碱基间的间距完全错乱。

前一阵子思想家公社 QQ 群里有人问了如下问题，被我当做反面教材放到了北京科音基础量化班 (http://www.keinsci.com/workshop/KBQC_content.html) 的 ppt 里了，读过前文的读者想必知道他遇到的问题是因为什么了。如今还直接用 B3LYP 优化这种体系完全是缺乏量子化学计算最基本常识的表现。

网上某人做的优化：# opt freq b3lyp/6-31g(d,p)



有些初学者由于缺乏理论化学直觉，不知道什么时候弱相互作用会明显影响体系结构，索性优化的时候就都加上 DFT-D3 色散校正就完了，有益无害，还不用担心审稿人会质疑。若真碰上外行审稿人质疑你，届时也总能解释得通。

判断什么时候弱相互作用可能影响构型/构象其实是很容易的事，比如《使用 Molclus 结合 xtb 做的动力学模拟对瑞德西韦(Remdesivir)做构象搜索》(<http://bbs.keinsci.com/thread-16255-1-1.html>)一文里对瑞德西韦做构象搜索，一看体系结构就知道有很多可旋转的键，故构象非常丰富，不同构象下原子间相互接触情况不同，显然色散作用表现与否可能显著影响构象的结构，更严重影响相对能量，因此此文里用了 B3LYP-D3(BJ)来优化。一般来说，只要是做构型搜索、构象搜索，我都建议用 B3LYP-D3(BJ)作为最终优化的级别，结果合理，相对来说又便宜又不容易出虚频。

对于阴阳离子作用的情况用 B3LYP 优化是否需要考虑色散校正看具体情况。比如乙酸钠，钠离子和乙酸根的吸引相互作用几乎完全是静电和极化作用，B3LYP 本身就能很好描述，因此色散校正可加可不加。而对于离子液体，虽然静电作用占阴阳离子之间作用的绝大部分，但毕竟这类离子并不算小，特别是有的还带有柔性的链，因此色散作用对结合能的影响不仅不可以忽略，还可能影响离子的构象，因此应当加上色散校正。

值得一提的是，有一篇 JCTC 上的文章对不同泛函优化弱相互作用体系做了横测，发现 B3LYP-D3(BJ)优化精度几乎是最高。B3LYP-D3(BJ)做优化不仅便宜，即便从精度角度来看，用 B3LYP-D3(BJ)优化也是极为理想的选择，详见《证明 B3LYP-D3(BJ)非常适合优化弱相互作用体系的一篇文章》(<http://bbs.keinsci.com/thread-19495-1-1.html>)。

3 主族元素构成的体系

这一节说的有机体系特指不含大共轭特征、不显著涉及弱相互作用的情况。

用 B3LYP 优化这类体系一般都是能得到合理的结果的，有大量文献可以提供支撑。比如 J. Chem. Theory Comput., 8, 2165 (2012)选了一批由两、三个原子构成的五花八门的体系，在普通泛函（即双杂化以外的泛函）里 B3LYP 做优化、振动分析结果几乎是最好的，比 M06-2X 明显更好。根据 J. Chem. Theory Comput., 12, 459 (2016)的测试，对于普通有机体系，在普通泛函中非常常用的 PBE0 表现得几乎最好，B3LYP 虽然不是拔尖的，但也在很合理的范围内，表现得不错。在 J. Phys. Chem. Lett., 11, 9957 (2020)里作者定义了 geometry energy offset (GEO)参数从结构误差对能量影响的角度考察了一批泛函优化小分子的精度，发现 B3LYP 的表现基本上是最好的。

正因为 B3LYP 做优化比较稳，在一些高精度热力学组合方法里都用 B3LYP 来优化。比如 G4、G3//B3LYP、CBS-QB3 都是基于 B3LYP 来优化的。在 J. Phys. Chem. A, 121, 4379 (2017)里提出的组合方法里是用 B3LYP-D3(BJ)做优化和振动分析，再结合 DLPNO-CCSD(T)算的高精度单点和一些经验的后校正来得到高精度热力学数据的。

总的来说，即便被优化的体系不显著涉及弱相互作用，我还是建议加上 DFT-D3 校正，毕竟这相当于增加了 B3LYP 的普适性。向外行人推荐优化级别的时候，或者给他们写输入文件模板的时候，建议也用 B3LYP-D3(BJ)而非 B3LYP。有人问我为什么《计算 RESP 原子电荷的超级懒人脚本(一行命令就算出结果)》(<http://sobereva.com/476>)这个文章的脚本里用的优化方法是 B3LYP-D3(BJ)而不是 B3LYP，其实就是出于这个考虑，谁知道用这个脚本的人会优化什么样的体系？都统一加上 DFT-D3 就省得解释了。

4 含过渡金属体系

B3LYP 在大量文章里被用于优化过渡金属配合物。这种做法可以接受，但如果对配位键键长很关注，B3LYP 绝对不是好的选择。在任何涉及到过渡金属配位键键长的横测中，B3LYP 没有一次表现特别优异过，基本都是表现中庸，见比如 J. Chem. Theory Comput., 2, 1282 (2006)、J. Chem. Theory Comput., 13, 5291 (2017)里的泛函横测。适合研究过渡金属配合物的泛函在《浅谈量子化学计算中 DFT 泛函的选择》里写了，比如 TPSSh 在优化过渡金属配位键键长的测试文章里经常表现得非常出众。

我每次讲完北京科音量子化学培训班的理论方法那部分、提到不太建议拿 B3LYP 算过渡金属配合物之后，老有学员在答疑时问我他都已经用 B3LYP 对他的这种体系做了计算了，现在该怎么办。我的意见是，既然都已经算了，这次就先这么算完，以后就别再用了。

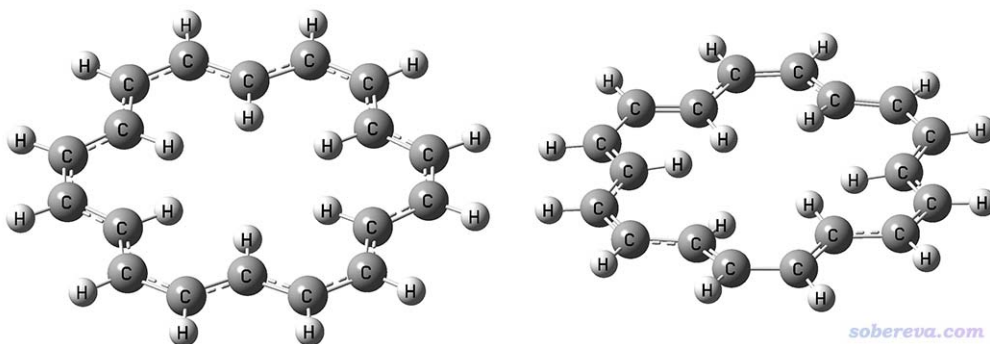
如果你对含有过渡金属体系的计算关注的重点只是配体部分，比如单纯是配体部分发生的反应等，那么用 B3LYP 优化完全没关系。

如果你算的体系牵扯到 d 族过渡金属之间直接成键, 此时静态相关很强, 一定要用纯泛函优化, 而不要用 B3LYP 以及任何其它的杂化泛函。比如 J. Chem. Theory Comput., 8, 908 (2012) 里研究了 $[V(C_5H_5)]_2$ 体系, 其中两个 V 之间直接成键, 实验 V-V 键长是 2.538 埃, 纯泛函 BP86 优化出来是 2.568 埃, 非常理想, TPSS、PBE 等纯泛函表现得也都不错, 而 B3LYP 优化出来为 2.994 埃, 明显和实验差得非常远。

5 大共轭体系

B3LYP 不适合优化大共轭体系, 这点很多人都不知道。

轮烯 (annulene) 是典型的大共轭体系, 18 个 pi 电子离域在整体。在 Angew. Chem. Int. Ed., 43, 4200 (2004) 中指出 [18]annulene 的 C-C 键键长应当是不均等的, 而且体系是非平面的, 而 B3LYP 算出来的则是 C-C 键键长都相等, 是平面构型 (D_{6h} 点群), 明显和实际不符。我用 B3LYP/def2-TZVP 优化出的无虚频结构如下图左侧所示。下方右图是我用 wB97XD/def2-TZVP 优化出的无虚频结果, 是 D_3 点群, 可见键长确实是不均等的, 而且由于 H-H 的位阻作用导致体系轻微偏离了平面结构, 比 B3LYP 明显与实际情况更相符。



18 轮烯体现的 B3LYP 优化大共轭体系不很合理的问题不是个例, 在 Chem. Mater., 29, 477 (2017) 中作者 Bredas 专门提到: B3LYP functional suffers from a significant electron self-interaction error... The consequence is a strong tendency for B3LYP to overdelocalize the wave functions; this is the opposite of Hartree-Fock methods, which overlocalize the wave functions. Thus, in extended π -conjugated systems, B3LYP favors fully coplanar conformations。即 B3LYP 对大共轭体系, 由于此泛函的自相互作用误差 (SIE) 问题, 倾向于把体系优化成平面的。它倾向于把键长描述得均衡化也同样是源于 SIE 问题所导致的。而 CAM-B3LYP、wB97XD 这样长程 HF 成份很高的泛函, 以及 M06-2X 这样全局高 HF 成份泛函, 都没有这种问题。关于不同泛函的 HF 成份可参看《不同 DFT 泛函的 HF 成份一览》(<http://sobereva.com/282>)。遇到有机大共轭体系, 在优化的时候笔者比较建议用 wB97XD, 而用 M06-2X 也完全可以, 不过它对积分格点比 wB97XD 更敏感, 用 ultrafine 积分格点精度的必要性明显更大。

最近, 在笔者对 18 碳环的研究中, B3LYP 也展现了同样的问题。18 碳环有 in-plane 和 out-plane 两套 pi 共轭作用, 每套 pi 共轭作用都是 18 个电子在整个体系上离域, 相关讨论见 Carbon, 165, 468 (2020) 和《谈谈 18 碳环的几何结构和电子结构》(<http://sobereva.com/515>)。对此体系不同泛函优化得到的 C-C 键键长如下所示

Table 1
Bond lengths (in Å) of two kinds of bonds in the cyclo[18]carbon optimized at different calculation levels.

functional	HFX ^a	basis set	R1	R2	diff ^b
TPSSH	10%	def2-TZVP	1.279	1.279	0.000
B3LYP	20%	def2-TZVP	1.277	1.277	0.000
HSE06	25-0%	def2-TZVP	1.276	1.276	0.000
PBE0	25%	def2-TZVP	1.276	1.276	0.000
MN15	44%	def2-TZVP	1.233	1.338	0.106
BHandHLYP	50%	def2-TZVP	1.214	1.337	0.123
M06-2X	54%	def2-TZVP	1.223	1.345	0.122
wB97XD	22.2-100%	def2-TZVP	1.221	1.344	0.123
UCCSD	/	def-TZVP	1.215	1.371	0.156

^a Hartree-Fock exchange (HFX) composition. For range-separated functionals, the values before and after the tilde are the HFX compositions in short and long ranges of interelectronic interaction, respectively.

^b Difference of bond length between two types of C-C bonds.

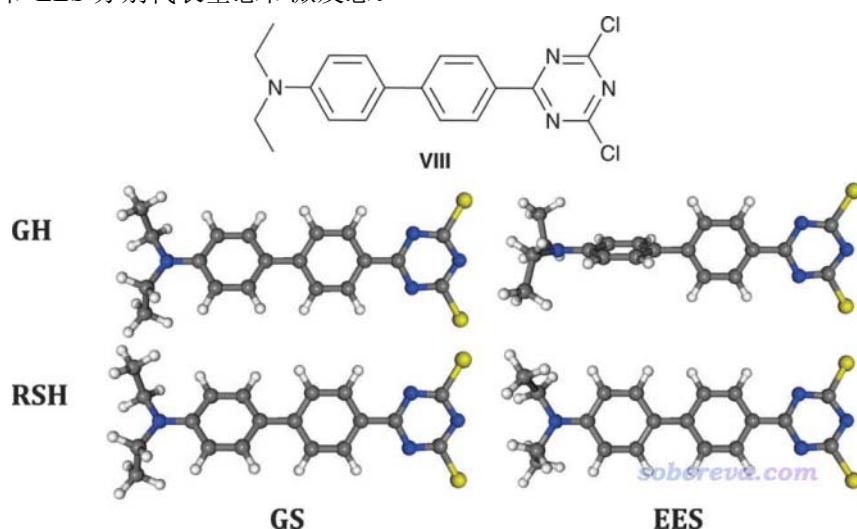
可见 HF 成份不是太高的泛函, 比如 B3LYP、PBE0、TPSSH, 优化出来都是所有 C-C 键键长相等。相反, wB97XD 以及其它一些 HF 成份较高的泛函优化出来的都是长-短键交替的情况, 这不仅与高精度的 CCSD 优化的结果相符, 而且也与 AFM 实验上观测到的一致。这体现出不仅是 B3LYP, 包括与它 HF 成份相近的泛函都因为 SIE 问题倾向

于把大共轭体系共轭路径上的键长描述得均衡化。

6 激发态优化

一个泛函对基态优化的好坏和它对激发态优化的好坏完全没有必然联系，激发态势能面的描述难度也远高于对基态的描述。B3LYP 优化激发态表现一般，至少不如它优化基态稳妥。比如 J. Chem. Theory Comput., 14, 3715 (2018) 里面测试了 48 个泛函对 41 个中、小分子激发态的优化精度，虽然 B3LYP 优化激发态的平均误差较小，但有个别体系定性不正确。而文中发现 PBE0 和 wB97XD 优化激发态至少对被测试的体系来说都是合理的，尽管平均绝对误差比 B3LYP 更大。

众所周知，B3LYP 这种 HF 成份不高的泛函是无法合理描述电荷转移激发态（CT 态）的激发能的，见《乱谈激发态的计算方法》（<http://sobereva.com/265>）。如果不知道什么叫 CT 态，看《图解电子激发的分类》（<http://sobereva.com/284>）和《使用 Multiwfn 做空穴-电子分析全面考察电子激发特征》（<http://sobereva.com/434>）。B3LYP 对 CT 态的势能面的描述也同样是不合理的，所以不能用于这种激发态的优化。在 Chem. Soc. Rev., 42, 845 (2013) 的 5.2 节给出了一个例子，下图中 GH（global hybrid）代表的是 B3LYP，RSH（range-separated hybrid）代表的是 CAM-B3LYP，GS 和 EES 分别代表基态和激发态。



由上图可见，B3LYP 和能够合理描述 CT 态的 CAM-B3LYP 对于优化基态结构看不出什么差异，但是对激发态的描述就有定性不同了，B3LYP 给出的两个苯环近乎垂直的结构是严重错误的。在这篇文章中，作者还特意强调了用长程 HF 成份很高的范围分离泛函优化 CT 态的重要性：for CT or Rydberg EES, it is mandatory to use range-separated hybrids (we recommend CAM-B3LYP or wB97X-D) to reach physically meaningful estimates. These latter functionals also circumvent the main problems when optimising the EES geometries having a strong CT character。如果你不知道什么叫范围分离泛函的话，看《在 Gaussian 中自定义范围分离泛函的方法》（<http://sobereva.com/550>）。

顺带一提，优化基态的泛函和优化激发态的泛函并不需要必须一致，比如你用 B3LYP 优化基态而用 wB97XD 优化激发态，在原理上完全没问题（只不过有些审稿人比较外行，这样做有可能会被吐槽。怕被吐槽的话基态用 wB97XD 优化也完全可以，虽然耗时会更高，但比起优化激发态的耗时来说可以忽略不计）。

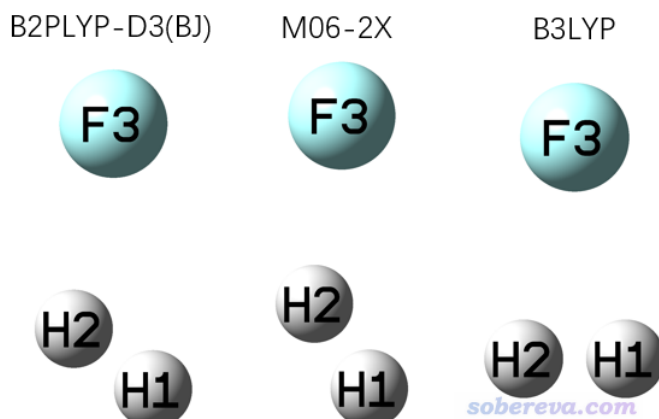
7 优化过渡态

B3LYP 优化有机反应的过渡态一般来说是能给出合理结果的，即便到现在依然使用非常广泛。对于过渡态的几何优化精度的 benchmark 文章很少。虽然在 Org. Biomol. Chem., 9, 689 (2011) 中比较了一堆泛函优化出的过渡态的结构，但这篇文章质量不高，测试方式很不科学，也没有给出多少有信服力、有价值的信息。作者在末尾给出的结论是 B3LYP, still have an important role to play in the search for transition state geometries for organic reactions, and can generate results that are almost as reliable as much more expensive computational methods，但这个结论并没通过文章中的数据来充分论证，不过如果有审稿人质疑你用 B3LYP 优化过渡态的合理性的话倒是可以把这篇文章搬出来用。

对有机体系的过渡态搜索，使用 M06-2X 通常更准确和可靠，但如果你想图便宜用 B3LYP，而且实际发现得到的结构完全满足你的期望，那也不用再尝试其它的了。对于非有机类型的反应，如果没有其它信息帮助你判断什么

泛函可能比 B3LYP 更适合优化其过渡态，也大可先用 B3LYP 试试。

值得一提的是，对于一个反应，并非 B3LYP 能找出来只有一个虚频的过渡态则这个过渡态就真的很合理。比如 $F+H_2 \rightarrow HF+H$ 这个自由基反应的例子，用不同的泛函结合 def-TZVP 优化出来的过渡态结构如下



双杂化泛函 B2PLYP-D3(BJ)优化出的键角是 116.3 度, F-H 距离是 1.600 埃、H-H 距离是 0.765 埃, 这和 J. Chem. Phys., 128, 034305 (2008)中在非常高级别 MRCI/jul-cc-pV5Z 下得到的 113.7 度、1.554 埃、0.771 埃相符得很好。上图中 M06-2X 的键角偏大, 但也定性正确, 而 B3LYP 给出的则可以算是定性不合理了。如果继续跑 IRC, 会发现 B3LYP 给的 TS 是错的, 它对应的 IRC 两头的结构都是 HF+H, 而 M06-2X 的 TS 对应的 IRC 则是正确的。

8 团簇

对于优化主族团簇, 如果是碳团簇, 用 B3LYP 优化毫无问题。对于优化其它类型的主族团簇, 特别是硼团簇, PBE0 或 TPSSh 有很大概率表现更好, 见比如 J. Phys. Chem. A, 123, 10454 (2019)。

B3LYP 优化金团簇的结构非常差, 见 J. Phys. Chem. A, 121, 2410 (2017)的测试, 在常见泛函里表现最好的是 TPSSh, 而 PBE0 虽然表现不突出但也明显比 B3LYP 强。在《使用量子化学程序基于簇模型计算金属表面吸附问题》(<http://sobereva.com/540>)里涉及到了银团簇来模拟银表面, 没有用 B3LYP-D3(BJ)优化也是有这方面的考虑。

如果你是优化 d 族过渡金属的团簇, 更是绝对不要用 B3LYP, 而应当优先考虑 BP86、TPSS、SCAN 等纯泛函, 这类似于前面提到过的 V-V 键的情况。

B3LYP 优化金属的晶格常数很垃圾, 见 J. Chem. Phys., 127, 024103 (2007)中的测试和分析讨论, 而改用 PBE0 或 HSE 明显好得多。