

如何用 Gaussian 計算及繪製電子密度?

(1) 直線分子

在 *ab initio* 方法中，如果計算過程中有求出波函數，或者使用 DFT 方法時，我們就可以將電子密度的分佈從計算結果中擷取出來。我們以下面這個氫分子的計算為例：

```
%chk=H2_CISD
#CISD/aug-cc-pVTZ Density=All

H2

0 1
H
H 1 R

R=0.74
```

計算結束後會產生一個 H2_CISD.chk 的檔案，我們稱為 *checkpoint file*，裏面已包含產生電子密度所需的資訊。

再進一步處理前，我們需將此檔案轉換成一個較容易理解的 *formatted checkpoint file* 格式，或稱為 *fchk* 檔，在 Unix 下使用下列指令：

```
formchk H2_CISD.chk
```

接下來我們可以使用 Gaussian 所附的工具程式 *cubegen* 來產生 CISD 理論所預測的電子密度檔案：

```
cubegen 0 density=CI H2_CISD.fchk H2_CISD.cube -1 h < H2_CISD.pt
```

此處的 H2_CISD.pt 是一個文字檔，用來告訴 *cubegen* 要產生哪些位置的 *density*，詳情請參閱 Gaussian 對 [cubegen 的使用說明](#)。比如說，我們想沿著分子的軸畫出電子密度，我們在 H2_CISD.pt 中可以寫成：

```
-1,0.0,0.0,-1.0
1,0.1,0.0,0.0
1,0.0,0.1,0.0
20,0.0,0.0,0.1
```

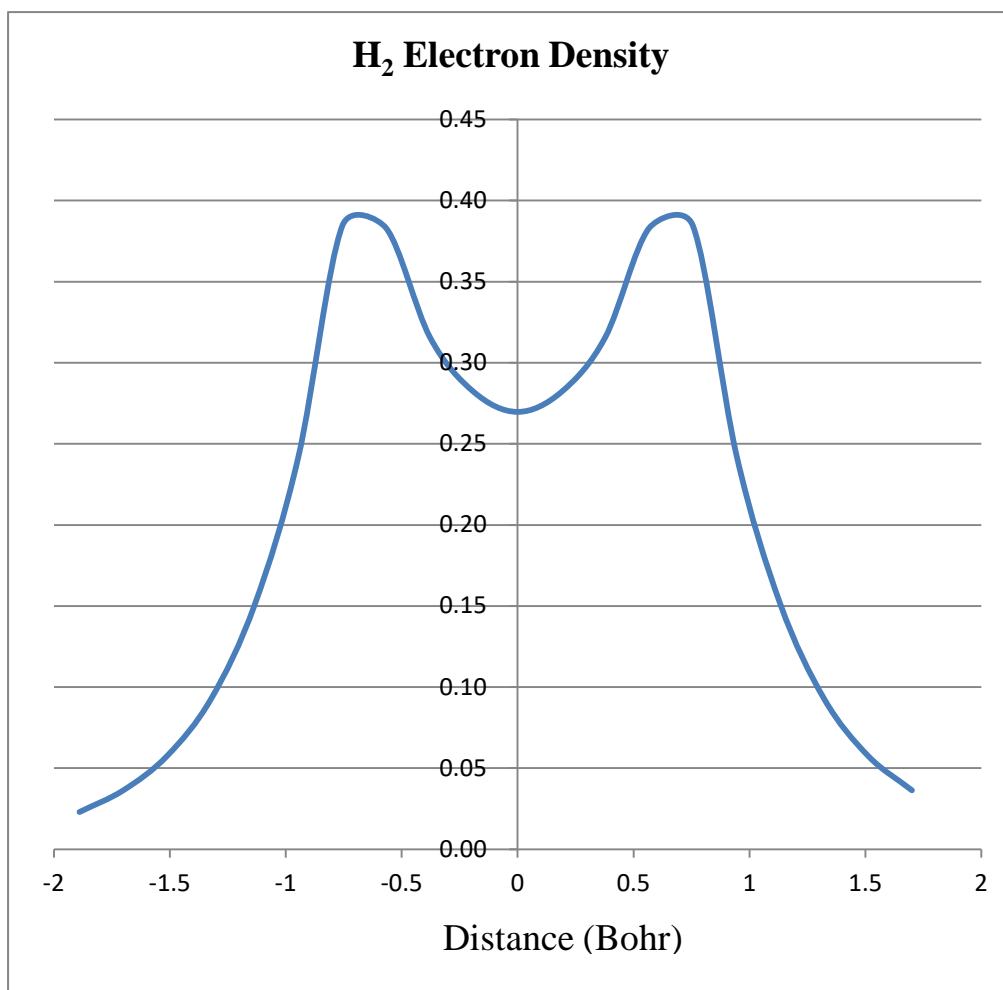
這代表沿著 z 軸由 $z = -1.0 \text{ \AA}$ 開始每間隔 0.1 \AA 計算出電子密度，共做 20 個點。
上述 `cubegen` 指令會產生一個 `H2_CISD.cube` 檔，包含了我們要的電子密度資訊。但為了將這些資訊轉換成我們看得懂且能方便導入試算表或繪圖程式中的格式，我們寫了一個小程式 `rcubes`，用法 (Unix 系統) 如下 (程式請洽胡維平老師)

```
rcubes < H2_CISD.cube > H2_CISD.out
```

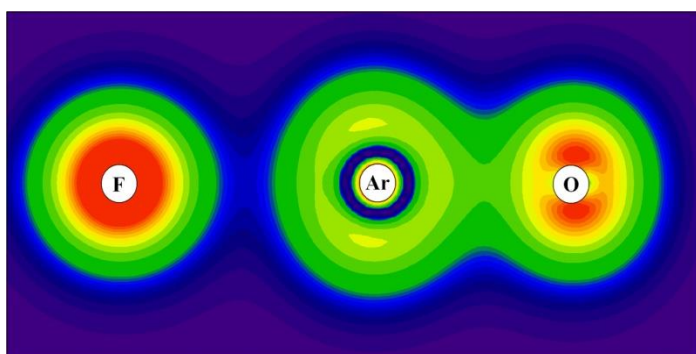
如此產生的 `H2_CISD.out` 的檔案內容如下:

```
H2 density=CI
Electron density from Total CI Density
      2  0.0000000000000000      0.0000000000000000
-1.8897260000000000
      1  0.1889730000000000      0.0000000000000000
0.0000000000000000
      1  0.0000000000000000      0.1889730000000000
0.0000000000000000
      20 0.0000000000000000      0.0000000000000000
0.1889730000000000
      1  1.000000  0.000000  0.000000  0.699199
      1  1.000000  0.000000  0.000000 -0.699199
0.00000  0.00000 -1.88973  0.22960E-01
0.00000  0.00000 -1.70075  0.36328E-01
0.00000  0.00000 -1.51178  0.57556E-01
0.00000  0.00000 -1.32281  0.92544E-01
0.00000  0.00000 -1.13383  0.15086E+00
0.00000  0.00000 -0.94486  0.24243E+00
0.00000  0.00000 -0.75589  0.38451E+00
0.00000  0.00000 -0.56692  0.38301E+00
0.00000  0.00000 -0.37794  0.31569E+00
0.00000  0.00000 -0.18897  0.28200E+00
0.00000  0.00000  0.00000  0.26971E+00
0.00000  0.00000  0.18898  0.28200E+00
0.00000  0.00000  0.37795  0.31569E+00
0.00000  0.00000  0.56692  0.38301E+00
0.00000  0.00000  0.75590  0.38451E+00
0.00000  0.00000  0.94487  0.24243E+00
0.00000  0.00000  1.13384  0.15086E+00
0.00000  0.00000  1.32281  0.92544E-01
0.00000  0.00000  1.51179  0.57556E-01
0.00000  0.00000  1.70076  0.36328E-01
```

最後的 20 行就是我們要的電子密度，每一行的前三個數字是空間座標，最後一個數字是電子密度，請注意此檔案中的單位都是 `atomic units`，距離為 `bohr`，電子密度為電子電荷除以 `bohr` 三次方。我們將此密度資料匯入至 `excel` 中並畫出圖形如下：



如果我們在 H2_CISD.pt 中選擇算出一整個平面上的電子密度，我們則可利用適當的繪圖軟體畫出電子密度的等高線圖。下圖為利用上述方法並以 SigamaPlot 畫出之 FArO⁻ 的電子密度的等高線圖。



(2) 平面分子

以 HCHO 分子為例：

```
%chk=HCHO
#MP2/6-31+G(d,p) OPT Density=All
```

```
HCHO
```

```
0 1
```

```
H
```

```
C 1 1.1
```

```
O 2 1.2 1 120.
```

```
H 2 1.1 3 120.1 180.
```

計算完成後執行：

```
formchk HCHO.chk
```

```
cubegen 0 density=MP2 HCHO.fchk HCHO.cube -1 h < HCHO.pt
```

HCHO.pt 內容如下：

```
-1 0.0 -2.0 -2.0
```

```
1, 0.05,0.0,0.0
```

```
80,0.0,0.05,0.0
```

```
80,0.0,0.0,0.05
```

Gaussian 將分子位於 yz 平面，我們在 y, z = -2 到 +2 範圍內訂出 80 X 80 的 Grid。

接下來我們使用 rcubes 程式將 cube 檔內的數值寫入 HCHO

```
rcube < HCHO.cube > HCHO.dat
```

繪製二維 contour plot 可使用 Sigmaplot, Origin 等軟體，我們以下示範使用免費但功能強大的 Gnuplot 程式。

我們先將 x 座標移除 (可用 Excel 或 unix 工具)，並將密度數值取自然對數，產生 HCHO_density_log.txt 文字檔

```
-3.77945 -3.77945 -2.99  
-3.77945 -3.68497 -2.93  
-3.77945 -3.59048 -2.88  
-3.77945 -3.49599 -2.83  
-3.77945 -3.40151 -2.78  
-3.77945 -3.30702 -2.74  
-3.77945 -3.21254 -2.69  
-3.77945 -3.11805 -2.65  
-3.77945 -3.02356 -2.61  
-3.77945 -2.92908 -2.58  
-3.77945 -2.83459 -2.54  
-3.77945 -2.74011 -2.51
```

...

...

接下來製作 Gnuplot 程式檔 HCHO.dem :

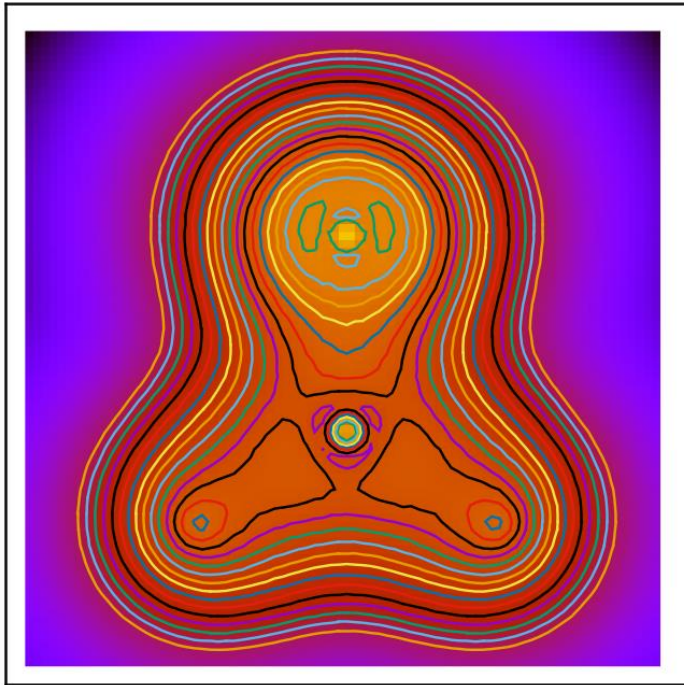
```
set dgrid3d 80,80  
set pm3d implicit at b  
unset surface  
set contour base  
set cntrparam levels incremental -1.8,0.1,0  
set xrange [-4:4]  
set yrange [-4:4]  
unset key  
set view equal xy  
set origin -0.2,-0.2  
set view 0,0,1,1  
set size square 1.4,1.4  
unset colorbox  
unset xtics  
unset ytics  
splot 'HCHO_density_log.txt' w l
```

請先安裝最新版本 Gnuplot (<http://www.gnuplot.info/>) Window, Mac, Unix 等系統均可

從 Gnuplot console 輸入以下指令：

load 'HCHO.dem

Gnuplot 將產生以下圖形：



© 2020

胡維平

國立中正大學化學暨生物化學系