

分子建模与模拟导论

王延颢

2012 年 10 月 15 日

3. 电子关联方法

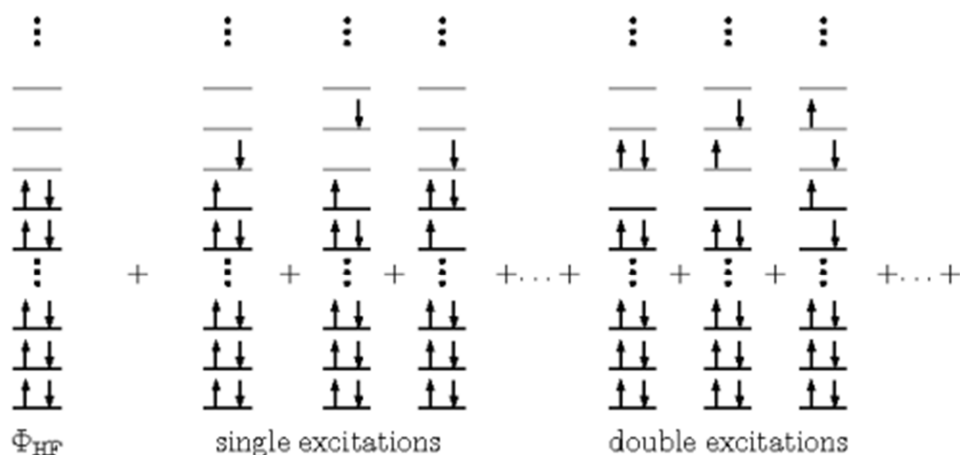
Hartree-Fock 方法忽略了电子间的关联,可以得到 99% 的总能量,但是剩下的 ~1% 对于化学体系至关重要,尤其考虑到化学反应等现象更多取决于不同状态的能量差值。

基于 HF 方法基础上加入电子关联的计算方法统称为电子关联方法 (Electronic Correlation Methods), 主要包括组态相互作用 (Configuration Interaction, CI), 多体微扰 (Many-body Perturbation, MP), 耦合簇 (Coupled Cluster, CC) 方法。

轨道关联是指由电子间的库仑排斥作用引起的在 Slater 行列式中未被反映的部分。**库仑关联**是指自旋相反的电子间轨道内和轨道间的关联,而**费米关联**是指自旋相同的电子间轨道间的关联 (因为自旋相同的电子不能在轨道内)。

注意区分两种能量最小化: 1) 利用变分原理进行非物理的迭代计算, 找到使能量表达式最小化的电子波函数的解; 2) 物理的势能面最小化 (求解优化构型)。

3.1. 组态作用方法 (Configuration Interaction, CI)



为了在 Hartree-Fock 基础上加入电子关联, 电子波函数改写为

$$\Psi = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i \quad (3.1)$$

基函数的尺寸限制了单电子波函数的精度,而行列式的个数限制了电子关联的精度。扩展的

行列式是相对于 RHF 的激发态（注意不是物理意义上真正的激发态），如上图所示。根据激发电子的个数分为 Singles(s), Doubles(D), Triples(T), Quadruples(Q)等等。**冻结芯(Frozen core)**近似：增加的行列式只对应于价电子的激发态。

组态作用 (Configuration Interaction, CI) 方法：类似于 HF，基于变分原理，用拉格朗日未定乘子法进行能量最小化。CI 方法对应的电子波函数为

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \cdots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i \quad (3.2)$$

拉格朗日量为

$$\begin{aligned} L &= \langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle - \lambda (\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1) \\ \langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle &= \sum_{i,j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 E_i + \sum_{i=0} \sum_{j \neq i} a_i a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \\ \langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle &= \sum_{i,j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

对拉格朗日量求变分

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial a_i} &= 2 \sum_j a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle - 2 \lambda a_i = 0 \\ \Rightarrow a_i (\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle &= 0 \\ \Rightarrow a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

而 λ 就是系统的最小能量 E ，所以公式 (3.4) 对应的矩阵为

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \cdots & H_{0N} \\ H_{10} & H_{11} - E & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N0} & H_{N1} & \cdots & H_{NN} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

简写为

$$(\vec{H} - E\vec{I})\vec{a} = 0 \quad (3.6)$$

其中矩阵 $\vec{H}$ 的矩阵元为 $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ 。

Brillouins 定理：将第 i 个轨道上的基态电子激发到轨道 a 上，则 HF 和单激发态的交叉项为 0。因为对于 HF 电子波函数有

$$\hat{F} | \Phi_a \rangle = \varepsilon_a | \Phi_a \rangle \Rightarrow \langle \Phi_i | \hat{F} | \Phi_a \rangle = \varepsilon_a \delta_{ia} \quad (3.7)$$

则

$$\begin{aligned}\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle &= \langle \Phi_i | \hat{h} | \Phi_a \rangle + \sum_j (\langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_a \Phi_j \rangle - \langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_j \Phi_a \rangle) \\ &= \langle \Phi_i | \hat{F} | \Phi_a \rangle = \varepsilon_a \delta_{ia}\end{aligned}\quad (3.8)$$

CI 方法必须要在一定的展开项处进行截断。考虑到计算复杂度和精度，最有效的方法是 CISD，即展开到双重态，计算复杂度为 $O(M^6)$ ，可以得到 80-90% 的关联能量。CISDT 的复杂度为 $O(M^8)$ ，而 CISDTQ 的复杂度为 $O(M^{10})$ 。

3.2. 多体微扰方法 (Many-body Perturbation, MP)

3.2.1. 量子力学的多体微扰法

给定一个已知解， $\hat{H}_0 |\phi\rangle = E_i |\phi\rangle, i = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ，微扰哈密顿量取为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ ，

则微扰薛定谔方程为 $\hat{H} |\psi\rangle = W |\psi\rangle$ 。如果 $\lambda = 0$ ，则 $\hat{H} = \hat{H}_0, \psi = \phi_0, W = E_0$ 。

不失一般性，规定

$$\langle \psi_0 | \phi_0 \rangle = 1, \langle \psi_{i \neq 0} | \phi_0 \rangle = 0 \quad (3.9)$$

仍然可以满足 $\langle \psi | \phi_0 \rangle = 1$ 。把 W 和 ψ 进行泰勒展开，

$$W = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i W_i, \quad \psi = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \psi_i \quad (3.10)$$

$\lambda = 0$ 时， $\psi_0 = \phi_0, W_0 = E_0$ 。

一般情形，把薛定谔方程写成

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\psi_i\rangle = \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i W_i \right) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\psi_i\rangle \quad (3.11)$$

针对 λ 的不同幂次有

$$\begin{aligned}
\lambda^0: & \quad \hat{H}_0|\psi_0\rangle = W_0|\psi_0\rangle \\
\lambda^1: & \quad \hat{H}_0|\psi_1\rangle + \hat{H}'|\psi_0\rangle = W_0|\psi_1\rangle + W_1|\psi_0\rangle \\
& \quad \vdots \\
\lambda^n: & \quad \hat{H}_0|\psi_n\rangle + \hat{H}'|\psi_{n-1}\rangle = \sum_{i=0}^n W_i|\psi_{n-i}\rangle \\
& \quad \vdots
\end{aligned} \tag{3.12}$$

对于 n 阶微扰公式作用 $\langle\phi_0|$:

$$\begin{aligned}
\langle\phi_0|\hat{H}_0|\psi_n\rangle + \langle\phi_0|\hat{H}'|\psi_{n-1}\rangle &= \sum_{i=0}^{n-1} W_i \langle\phi_0|\psi_{n-i}\rangle + W_n \langle\phi_0|\psi_0\rangle \\
\Rightarrow E_0 \langle\phi_0|\psi_n\rangle + \langle\phi_0|\hat{H}'|\psi_{n-1}\rangle &= W_n \langle\phi_0|\psi_0\rangle \\
\Rightarrow W_n &= \langle\phi_0|\hat{H}'|\psi_{n-1}\rangle
\end{aligned} \tag{3.13}$$

其中第二步到第三步使用了公式 (3.9) 中的正交归一化约束条件。

对公式 (3.13) 进行多重迭代后可以得到

$$W_{2n+1} = \langle\psi_n|\hat{H}'|\psi_n\rangle - \sum_{k,l=1}^n W_{2n+1-k-l} \langle\psi_k|\psi_l\rangle \tag{3.14}$$

上式显示从 n 阶波函数可以解得 $2n+1$ 阶能量。

3.2.2. Rayleigh-Schrödinger 微扰理论

对于一阶微扰公式 $\hat{H}_0|\psi_1\rangle + \hat{H}'|\psi_0\rangle = W_0|\psi_1\rangle + W_1|\psi_0\rangle$, 把 ψ_1 相对于精确解展开 $\psi_1 = \sum_i c_i \phi_i$, 有

$$(\hat{H}_0 - W_0) \left(\sum_i c_i |\phi_i\rangle \right) + (\hat{H}' - W_1) |\psi_0\rangle = 0 \tag{3.15}$$

作用 $\langle\phi_0|$, 得

$$\begin{aligned}
\sum_i c_i \langle\phi_0|\hat{H}_0|\phi_i\rangle - W_0 \sum_i c_i \langle\phi_0|\phi_i\rangle + \langle\phi_0|\hat{H}'|\psi_0\rangle - W_1 \langle\phi_0|\psi_0\rangle &= 0 \\
\Rightarrow \sum_i c_i E_i \langle\phi_0|\phi_i\rangle - c_0 W_0 + \langle\phi_0|\hat{H}'|\psi_0\rangle - W_1 &= 0 \\
\Rightarrow c_0 E_0 - c_0 W_0 + \langle\phi_0|\hat{H}'|\psi_0\rangle - W_1 &= 0
\end{aligned} \tag{3.16}$$

设定 $\psi_0 = \phi_0$, $W_0 = E_0$, 则得到一阶能量修正

$$W_1 = \langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_0 \rangle \quad (3.17)$$

求一阶波函数修正，公式 (3.15) 左乘 $\langle \phi_j |, j \neq 0$ ，得到

$$\begin{aligned} & \sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle - W_0 \sum_i c_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | \hat{H}' | \psi_0 \rangle - W_1 \langle \phi_j | \psi_0 \rangle = 0 \\ \Rightarrow & \sum_i c_i E_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle - c_j W_0 + \langle \phi_j | \hat{H}' | \psi_0 \rangle - W_1 \langle \phi_j | \psi_0 \rangle = 0 \\ \Rightarrow & c_j E_j - c_j E_0 + \langle \phi_j | \hat{H}' | \phi_0 \rangle = 0 \\ \Rightarrow & c_j = \frac{\langle \phi_j | \hat{H}' | \phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \end{aligned} \quad (3.18)$$

同理可以计算二阶修正 $\psi_2 = \sum_i d_i \phi_i$ ，得到

$$\begin{aligned} W_2 &= \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \\ d_j &= \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \phi_j | \hat{H}' | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_i)} - \frac{\langle \phi_j | \hat{H}' | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2} \end{aligned} \quad (3.19)$$

3.2.3. Møller-Plesset Perturbation Theory (MPn)

电子相互作用势能

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i}^N \hat{g}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (3.20)$$

把 Fock 算符的叠加作为基值，运用微扰论。HF 的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \hat{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + 2 \langle V_{ee} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle g_{ij} \rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

微扰项

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{V}_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) = \hat{V}_{ee} - 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle \end{aligned} \quad (3.22)$$

HF 是一阶微扰近似的哈密顿量。零阶波函数是 Slater 行列式，零阶能量是分子轨道能。一

阶能量

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \hat{V}_{ee} \rangle - 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle = - \langle \hat{V}_{ee} \rangle \quad (3.23)$$

$$\text{MP0} = E(\text{MP0}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.24)$$

$$\text{MP1} = \text{MP0} + W_1 = \text{MP0} + E(\text{MP1}) = E(\text{HF})$$

一阶修正的能量就是 HF 的解。

二阶 Møller-Plesset 能量修正

$$E(\text{MP2}) = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{(\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.25)$$

其中 i, j 为两个占满轨道， a, b 为两个激发态轨道。

方法	关联能量	计算复杂度
MP2	~80-90%	$O(M^5)$
MP3	~90-95%	$O(M^6)$
MP4	~95-98%	$O(M^7)$

其中 M 为基函数的个数。MP4 的计算量与 CISD 相当。因为实际体系往往不完全满足“微扰”的要求，计算得到的物理量一般不单调收敛。严格来说，使用前需要针对实际体系检验收敛性。实际应用时，一般选择 MP2 或 MP4 而避免 MP3。

3.3. 耦合簇方法 (Coupled Cluster, CC)

微扰论加入了有限项修正 (S, D, T, Q, ...), 而 CC 的原理是对某项修正利用指数算符修正无穷多项:

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (3.26)$$

泰勒展开:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k \quad (3.27)$$

其中

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.28)$$

每个 $\hat{T}_m$ 作用到 HF 波函数上产生所有第 m 个激发态的 Slater 行列式

$$\hat{T}_1|\Phi_0\rangle = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a |\Phi_i^a\rangle, \quad \hat{T}_2|\Phi_0\rangle = \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (3.29)$$

所以修正算符

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots \quad (3.30)$$

其中第一项为 HF，第二项为双重态，第三项为三重态，...。薛定谔方程写为

$$\hat{H} |e^{\hat{T}} \Phi_0\rangle = E |e^{\hat{T}} \Phi_0\rangle \quad (3.31)$$

左乘 $\langle \Phi_0 |$ 进行基态修正：

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{\text{CC}} \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \\ \Rightarrow \langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{\text{CC}} \langle \Phi_0 | (\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \Phi_0 \rangle = E_{\text{CC}} \end{aligned} \quad (3.32)$$

因为 $\hat{H}$ 中只有单电子算符和双电子算符，

$$\begin{aligned} E_{\text{CC}} &= \langle \Phi_0 | \hat{H} \left[(\hat{1} + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) \Phi_0 \right] \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1^2 \Phi_0 \rangle \\ &= E_0 + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

根据 Brillouins Theorem，上式第二项为零，因而有

$$E_{\text{CC}} = E_0 + \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_a \Phi_b \rangle - \langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_b \Phi_a \rangle) \quad (3.34)$$

更高阶项的修正：左乘 $\langle \Phi_m^e |, \langle \Phi_{mn}^{ef} |, \dots$ ，并保留 $\hat{T}$ 至 $\hat{T}_2$ (CCD), $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$ (CCSD), $\dots$

3.4. 计算量与计算精度的比较

计算精度大致为 $\text{HF} \ll \text{MP2} < \text{CISD} < \text{MP4}(\text{SDQ}) \sim \text{CCSD} < \text{MP4} < \text{CCSD}(\text{T})$ 。

其中 MP4(SDQ) 指不考虑三重态的 MP4 以减少计算复杂度，CCSD(T) 指三重态的贡献用微扰论计算。

计算量	CI 方法	MP 方法	CC 方法
M^5		MP2	
M^6	CISD	MP3, MP4(SDQ)	CCSD
M^7		MP4	CCSD(T)
M^8	CISDT	MP5	CCSDT
M^9		MP6	
M^{10}	CISDTQ	MP7	CCSDTQ

电子关联方法的优点在于随着方法复杂度增加,精确度单调提高。缺点在于运算量太大,而且计算复杂度随精度的提高指数增长。