



计 算 物 理

2016年春季，星期三 8:30 – 11:20

中国科学院大学怀柔园区教1-115教室

课程主页: <http://ruanwuzhi.itp.ac.cn> (“课程”菜单)

主讲: 王延颢, 中国科学院理论物理研究所
wangyt@itp.ac.cn (量化计算)

周昕, 中国科学院大学
xzhou@ucas.ac.cn (分子模拟)

郭璐, 中国科学院大学
lugu@ucas.ac.cn (有限元、粒子物理)



课程大纲

考勤：20%

作业：40%

期末考试：40%

预修课程：

1) 四大力学；2) Linux/Unix 操作系统环境及命令；3) C/C++ 或FORTRAN 编程语言；4) 数值计算基本知识。

课本：Tao Pang, “An Introduction to Computational Physics”

主要参考书目：

W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, “Numerical Recipes in C”

马文淦，《计算物理学》

参考书目：

J. M. Thijssen, “Computational Physics”

顾昌鑫主编，《计算物理学》

刘金远、段萍、鄂鹏编著，《计算物理学》

郭立新、李江挺、韩旭彪编著，《计算物理学》



- 1-2 学时：课程及基础知识简介（包括Linux环境、C语言、并行计算、量子力学、统计物理等）
- 3-4 学时：本征问题的求解
- 5-6 学时：电子结构方法（*）
- 7-8 学时：电子关联方法（*）
- 9-10 学时：密度泛函方法（*）
- 11-12 学时：插值和外推
- 13-14 学时：数值积分方法（包括MC）
- 15-16 学时：方程求根
- 17-18 学时：优化算法
- 19-20 学时：常微分方程的积分
- 21-22 学时：分子模拟中的MC方法（*）
- 23-25 学时：分子模拟中的MD方法（*）
- 26-27 学时：快速傅立叶变换（*）
- 28-29 学时：偏微分方程
- 30-31 学时：数据的统计分析（*）
- 32-33 学时：数据建模
- 34-36 学时：有限元方法（包括Lattice Boltzmann）（*）
- 37-38 学时：粒子物理中的数值方法（*）
- 39-40 学时：期末考试



Linux 操作及编程



Linux 基本命令

- **man** - 命令帮助信息。
- **ls** - 看目录里文件的信息。
- **cd** - 换目录
- **mkdir** - 创建目录
- **rmdir** - 删除目录
- **rm** - 删除文件
- **mv** - 移动或重命名
- **cp** - 拷贝文件
- **cat**、**more**、**less**、**head**、**tail** - 查看文件内容
- **wc** - 统计文件字符数、行数等
- **grep** - 在文件中查找特定字符
- **cut**、**paste**、**sed**、**awk** - 文本操作



- **chmod** - 改权限
- **;** - 多个命令顺序执行
- **&** - 命令放到后台操作，等效于 **^Z**，然后 **bg**。
- **|** - 管道操作，把前一个命令的输出作为后一个命令的输入。
- **<** - 后面文件的内容作为前面命令的输入
- **>** - 前面命令的输出存入后面文件



➤ 脚本: Linux shell 可以执行的批处理文件。例子:

```
#!/bin/bash
#
# Linux Shell Scripting Tutorial 1.05r3, Summer-2002
#
# Written by Vivek G. Gite <vivek@nixcraft.com>
#
# Latest version can be found at http://www.nixcraft.com/
#
echo "Stars"

for (( i=1; i<=5; i++ ))
do
    for (( j=1; j<=i; j++ ))
    do
        echo -n " *"
    done
    echo ""
done
```



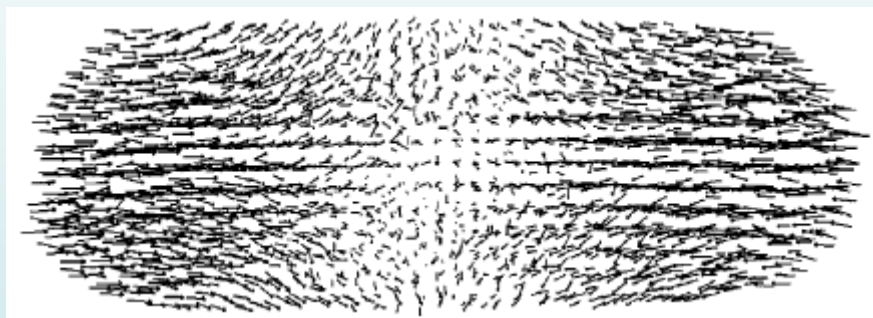
文本编辑器 - vi 和 emacs

- **vi** - 缺省是命令模式，按“i”或者insert键进入插入模式，按Esc回到命令模式。命令模式按“r”替换字符，“x”删除字符，“dd”删除行，“:w”存盘，“:q”退出。
- **emacs** - 有菜单的编辑界面，会根据文件扩展名自动识别文件类型并给出格式模板。有很多快捷键组合， $\text{^X} + \text{^S}$ 存盘， $\text{^X} + \text{^C}$ 退出。



分子构型绘图软件 - xmakemol 和 VMD

- **xmakemol** - 非常简单，能方便地画矢量。只能用 XYZ 输入文件格式。



- **VMD** - UIUC 的 Klaus Schulten 组开发，与 NAMD 配套。功能强大，有自己的脚本语言，能完成一些简单的 MD 模拟辅助功能。尤其适合于针对生物体系作图。



C/C++ 编译

- `gcc -o test test.c -lm`
- `g++ -o test test.C`
- 更复杂的编译连接可以写 Makefile 完成。



并行作业管理命令

➤ 脚本文件 test.bsub

```
#BSUB -W 168:00
```

```
#BSUB -n 80
```

```
#BSUB -R "span[ptile=20]"
```

```
#BSUB -q "c_wangyt"
```

```
#BSUB -o %J.out
```

```
#BSUB -e %J.err
```

```
mpijob.openmpi /soft/apps/Chem/LAMMPS/lammps-30Oct14/lmp_openmpi  
< lj.in > log
```

➤ bsub < test.bsub

➤ bjobs 查看作业, bkill 删除作业。

➤ bstop 挂起作业, bresume 释放。



本征问题的求解

基本概念

➤ 右本征矢量和本征值 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x}$ $\det|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}| = 0$

➤ 左本征矢量和本征值 $\mathbf{x} \cdot \mathbf{A} = \lambda \mathbf{x}$ $\mathbf{X}_L = \mathbf{X}_R^{-1}$

➤ 对称矩阵 $\mathbf{A} = \mathbf{A}^T$ $a_{ij} = a_{ji}$

➤ 厄密矩阵 $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$ $a_{ij} = a_{ji}^*$

➤ 正交矩阵 $\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T = \mathbf{I}$

➤ 单位矩阵 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^\dagger \cdot \mathbf{A} = \mathbf{I}$

➤ 正态矩阵 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^\dagger \cdot \mathbf{A}$



- 相似变换 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{Z}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Z}$ 不改变矩阵的本征值

任意具有完备本征矢量的矩阵都可以用相似变换进行对角化！

- 实对称矩阵的相似变换退化成正交变换 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Z}$

- 所有本征方程求解的方法都是基于一系列相似变换进行对角化

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{P}_1^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}_1 \rightarrow \mathbf{P}_2^{-1} \cdot \mathbf{P}_1^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 \rightarrow \mathbf{P}_3^{-1} \cdot \mathbf{P}_2^{-1} \cdot \mathbf{P}_1^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_3 \rightarrow \dots$$

总变换矩阵的每一列是一个右本征矢量 $\mathbf{X}_R = \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_3 \dots$

- 如果不需要知道本征矢量，只需求解本征值，则只要将原始矩阵变换成为三角矩阵（即对角元的上面或者下面的元素全部为0）就可以了，此时对角元素就是该矩阵的本征值。



对称矩阵的Jacobi变换

每一步是一个转动操作：

$$P_{pq} = \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & \cdots & & & \\ & & c & \cdots & s \\ & & \vdots & 1 & \vdots \\ & & -s & \cdots & c \\ & & & & \cdots \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \quad A' = P_{pq}^T \cdot A \cdot P_{pq} = \begin{pmatrix} & \cdots & a'_{1p} & \cdots & a'_{1q} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ a'_{p1} & \cdots & a'_{pp} & \cdots & a'_{pq} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ a'_{q1} & \cdots & a'_{qp} & \cdots & a'_{qq} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ & \cdots & a'_{np} & \cdots & a'_{nq} & \cdots \end{pmatrix}$$

使得 $a'_{pq} = 0$ 只要操作的步数足够多，总可以使得所有非对角元趋近于 $\mathbf{0}$ 。

最终的对角矩阵 $\mathbf{D} = \mathbf{V}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{V}$

$\mathbf{V}_f = \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_3 \cdots$ 的每一列是一个本征矢量



对称矩阵转化为三对角形式

➤ Givens 方法: Jacobi 方法中, 并不把 a'_{pq} 设为0, 而是把 $a'_{p-1,q}$ 设为0。

速度慢, 不常用。

➤ Householder 方法: $\mathbf{P} = \mathbf{I} - \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^T}{H}$ 每步把一整列和对应的一整行变为0。

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= \mathbf{P}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \\ \text{第一步} \quad &= \begin{pmatrix} a_{11} & k_1 & 0 & \cdots & 0 \\ k_1 & & & & \\ 0 & & & & \\ \vdots & & & & \\ 0 & & & & \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\text{第二步} \quad \mathbf{A}'' = \begin{pmatrix} a_{11} & k_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ k_1 & a_{22} & k_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & k_2 & & & & \\ 0 & 0 & & & & \\ \vdots & \vdots & & & & \\ 0 & 0 & & & & \end{pmatrix}$$

操作 $N-2$ 次后就可以得到三对角矩阵。



三对角矩阵的本征值和本征矢量

- 直接求根：只需要知道少数几个本征值和本征矢量。
- QR/QL 算法：任意一个实矩阵可以分解成一个正交矩阵和一个三角矩阵的乘积：

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{L}$$

- 对于三对角矩阵迭代以下步骤，最终可以得到对角矩阵

$$\mathbf{A}_s = \mathbf{Q}_s \cdot \mathbf{L}_s \quad \text{对于三对角矩阵算法复杂度 } O(N)$$

$$\mathbf{A}_{s+1} = \mathbf{L}_s \cdot \mathbf{Q}_s (= \mathbf{Q}_s^T \cdot \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{Q}_s)$$



厄密矩阵的求解

- 可以把针对实对称阵的算法扩展到对复数的求解。
- 或者按以下方法直接利用针对实对称阵的算法：

$$(\mathbf{A} + i\mathbf{B}) \cdot (\mathbf{u} + i\mathbf{v}) = \lambda (\mathbf{u} + i\mathbf{v})$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & -\mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix}$$

本征值为 $\lambda_1, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_2, \dots, \lambda_N, \lambda_N$

本征矢量为 $\mathbf{u} + i\mathbf{v}$ 和 $i(\mathbf{u} + i\mathbf{v})$



量子力学简要回顾

- (1) 德布罗意波
- (2) 测不准关系
- (3) 力学量算符
- (4) 不含时薛定谔方程
- (5) 本征能量与本征波函数
- (6) 波函数的叠加、几率
- (7) 力学量平均值
- (8) 左矢与右矢
- (9) 算符的对易性
- (10) 态叠加原理
- (11) 有自旋粒子：玻色子与费米子



平衡态统计物理简要回顾

- (1) 系综
- (2) 等几率与各态历经假设
- (3) 坐标空间与动量空间
- (4) 玻尔兹曼分布
- (5) 配分函数
- (6) 热力学量
- (7) 熵与自由能
- (8) 热容
- (9) 理想气体
- (10) 状态方程

量子力学与统计物理中随机性在数学上的不同：

量子力学中的波函数是干涉叠加，统计物理中的概率密度是统计叠加。



- 势能面 (**potential energy surface**)：由不同构型形成的势能的集合。
- 系综 (**ensemble**)：系统在给定宏观条件下所有状态的集合。
微正则系综 NVE ，正则系综 NVT ，巨正则系综 μVT 。
- 等几率原理 (**principle of equal weights**)：一个热力学体系有相同的几率访问每一个微观态（注意：不是能量的等几率！一个能量一般会对应很多微观态）。由等几率原理推导得出 Boltzmann 分布：

$$P_i = \exp(-\beta E_i) / Z$$

其中配分函数 (partition function) $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ $\beta = 1 / k_B T$

- 各态历经 (**ergodicity**)：只要系统演化无穷长时间，总有几率历经势能面上的所有点。即在极限情况下，系综平均和时间平均是等价的。

- 系综平均：
$$\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp(-\beta E_i) / Z$$

- 时间平均：
$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i)$$

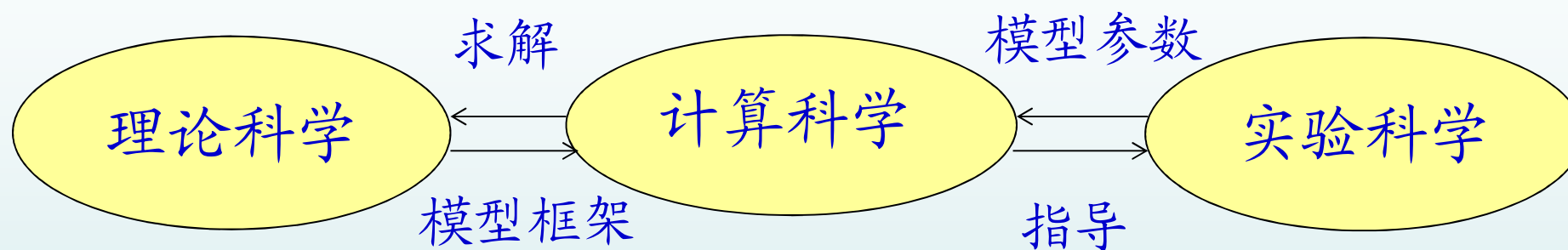


常用热力学量

- 动能 $E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$
- 温度 $T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$ 其中 d 是空间维数
- 势能 $E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N E_{pi} \right\rangle$
- 压强 $p = \frac{k_B TN}{V} - \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$
- 焓 $H = E + pV$ 可以理解为 NPT 下的有效总内能
- 熵 $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$ 其中 Ω 是系统的总微观状态数
- Helmholtz 自由能 $F = E - TS = -k_B T \ln Z$ NVT 下的自由能
- Gibbs 自由能 $G = F + pV = E - TS + pV$ NPT 下的自由能
- 化学势 $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}$



计算科学 — 理论与实验科学的桥梁



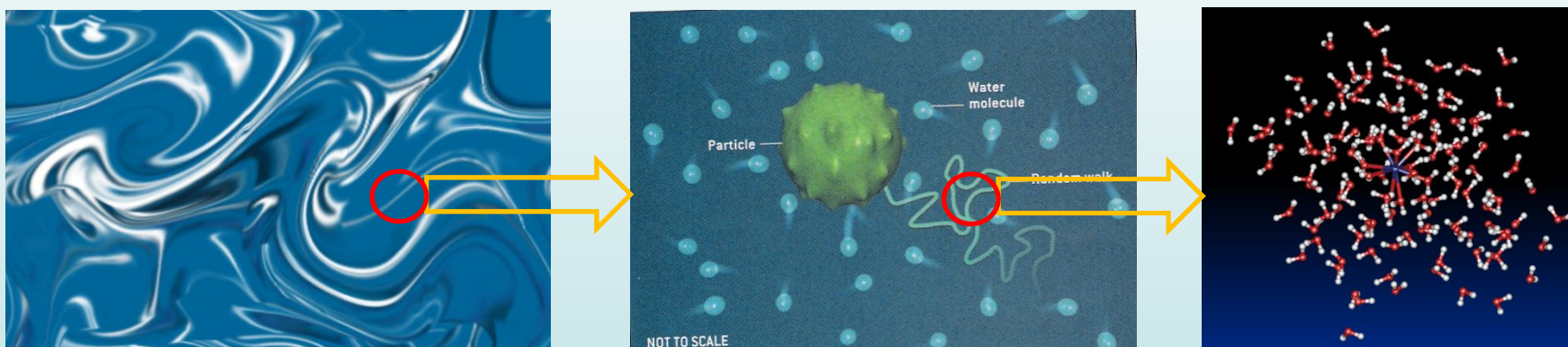
计算物理的作用

- 求解解析理论无法求解的问题
- 模拟多体问题，得到更贴近实际体系的结果
- 模拟实验做起来困难或不可能做的条件
- 计算用到大量近似和模拟理想化实验条件，所以还是更贴近理论



分子模拟 — 研究原子分子层面的物性

- 计算物理包括数值求解和计算机模拟两大类
- 对物质的模拟大致分为宏观、介观、微观三个层次

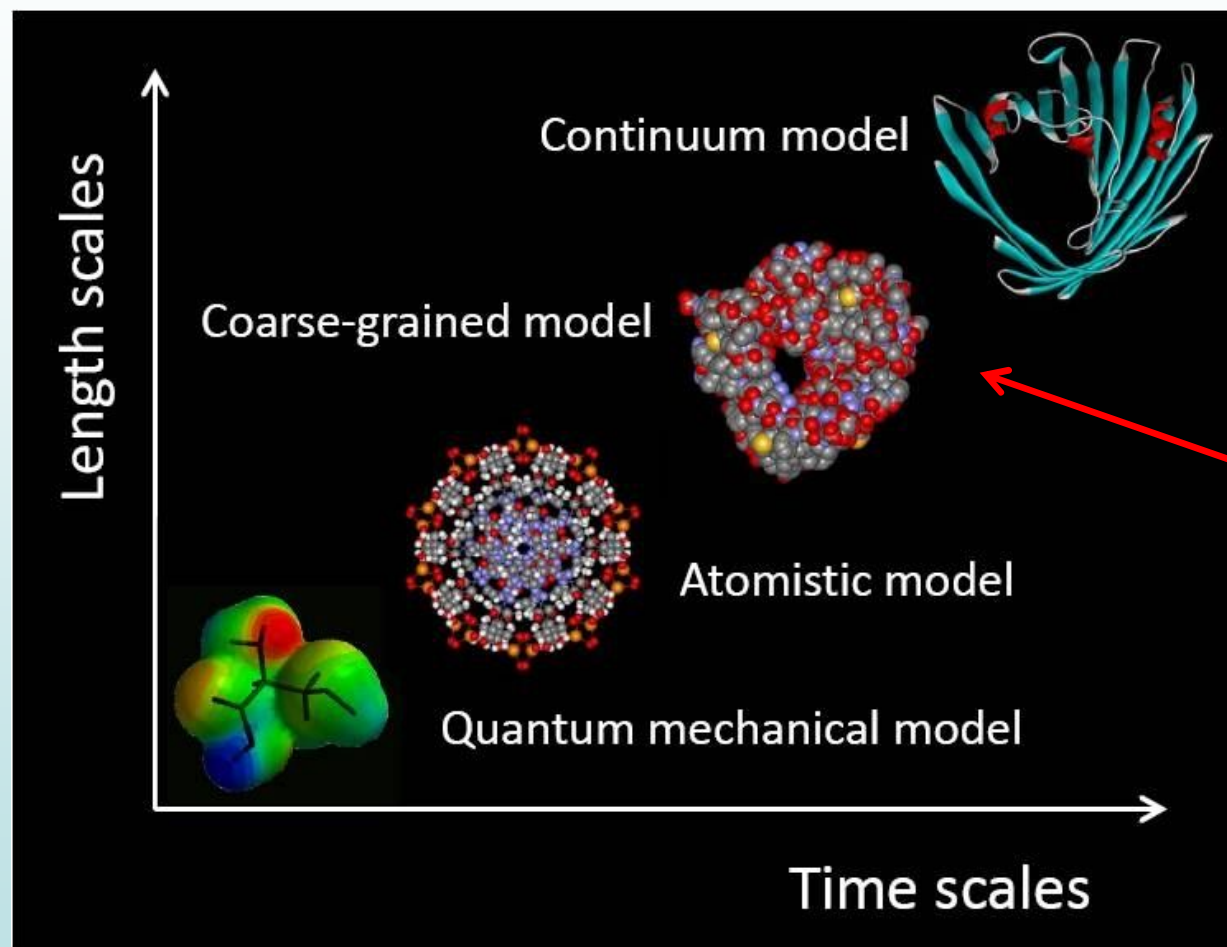


分子模拟

- 分子模拟方法分为 Monte Carlo (MC) 和 Molecular Dynamics (MD) 两大类
- 对 Boltzmann 分布的重要性采样：统计物理是理论基础.



化学物质的多尺度

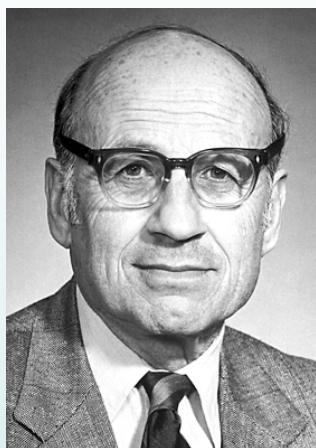


软物质, 包
括生物分子
体系

From Prof. A. Heyden's
website



1998 年 诺 贝 尔 化 学 奖

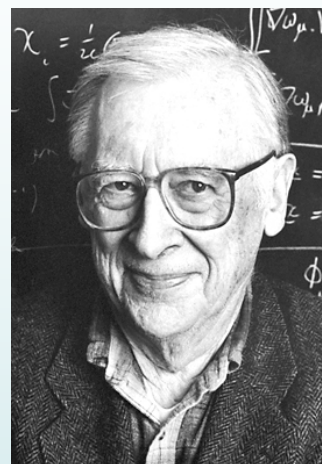


Walter Kohn

Born: 9 March 1923,
Vienna, Austria

Affiliation: University of
California, Santa Barbara,
CA, USA

Prize motivation: "for his
development of the density-
functional theory"



John A. Pople

Born: 31 October 1925, Burnham-
on-Sea, United Kingdom

Died: 15 March 2004, Chicago, IL,
USA

Affiliation: Northwestern University,
Evanston, IL, USA

Prize motivation: "for his
development of computational
methods in quantum chemistry"



2013 年 诺 贝 尔 化 学 奖



Martin Karplus

Born: 15 March 1930,
Vienna, Austria

Affiliation: Université de
Strasbourg, Strasbourg,
France, Harvard
University, USA

Prize motivation: "for the development of multiscale models for complex chemical systems"



Michael Levitt

Born: 9 May 1947,
Pretoria, South
Africa

Affiliation:
Stanford University
School of Medicine,
USA



Arieh Warshel

Born: 20 November
1940, Kibbutz Sde-
Nahum, Israel

Affiliation:
University of
Southern California,
Los Angeles, CA,
USA



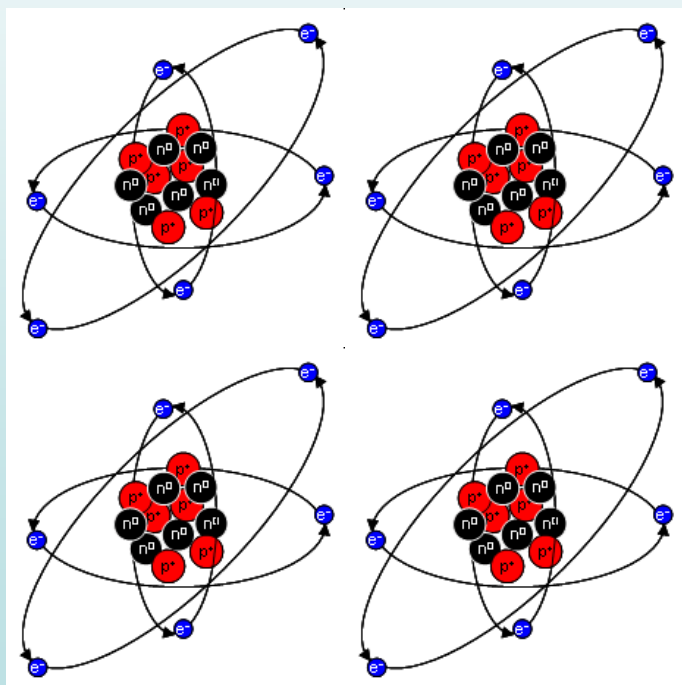
第一性原理计算



第一性原理计算 — 电子结构方法

解多体薛定谔方程： $\mathbf{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}\})$

方程中包含所有原子核和电子的哈密顿量和波函数



- 原子间相互作用主要由电子决定
- 计算系统最低能量构型，原子光谱等
- 计算化学反应势垒，速率等
- Gaussian 软件包



体系的哈密顿量 $\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}$

体系的不含时非相对论多体薛定谔方程为

$$\hat{H}_{\text{tot}} \left| \Psi_{\text{tot}} \left(\{ \vec{r}_{\text{n}}, \vec{r}_{\text{e}} \} \right) \right\rangle = E_{\text{tot}} \left| \Psi_{\text{tot}} \left(\{ \vec{r}_{\text{n}}, \vec{r}_{\text{e}} \} \right) \right\rangle$$

Born-Oppenheimer 近似

因为核子的运动比电子慢得多，所以可以进行分离变量，把对公式的求解分成两个步骤：

1. 固定核子的位置，求解电子波函数；
2. 固定已经求得的电子波函数，更新核子的位置。

这其中求解电子波函数成为关键步骤。



$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{H}_{\text{e}}, \quad \hat{H}_{\text{e}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}} \quad \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}_{\text{n}}, \vec{r}_{\text{e}}\}) \approx \Psi_{\text{n}}(\{\vec{r}_{\text{n}}\}) \Psi_{\text{e}}(\{\vec{r}_{\text{e}}\})$$

$$\hat{T}_{\text{e}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \quad \hat{V}_{\text{ne}} = -\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \quad \hat{V}_{\text{ee}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \hat{V}_{\text{nn}} = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b>a}^{N_a} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

只要求得

$$E = \langle \Psi_{\text{e}} | \hat{H}_{\text{e}} | \Psi_{\text{e}} \rangle$$

很容易得到 $(\hat{T}_{\text{n}} + E) |\Psi_{\text{n}}\rangle = E_{\text{tot}} |\Psi_{\text{n}}\rangle$

$$\hat{H}_{\text{e}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} + \hat{V}_{\text{nn}}$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}, \quad \hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Slater行列式

忽略电子间的关联，只考虑电子作为费米子的反对称性和不可区分性

$$|\Psi_{\text{e}}\{\vec{r}_{\text{e}}\}\rangle \approx |\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$



Hartree-Fock 方法

简化为

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

其中

$$\hat{J}_j |\phi_i(i)\rangle = \langle \phi_j(j) | \hat{g}_{ij} | \phi_j(j) \rangle |\phi_i(i)\rangle$$
$$\hat{K}_j |\phi_i(i)\rangle = \langle \phi_j(j) | \hat{g}_{ij} | \phi_i(j) \rangle |\phi_j(j)\rangle$$

由拉格朗日未定乘子法和变分法得到准本征方程

$$\boxed{\hat{F}_i |\phi'_i\rangle = \varepsilon_i |\phi'_i\rangle} \quad \text{其中} \quad \hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

SCF 技术

用正交归一化基组对待求波函数展开

$$|\phi'_i\rangle = \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle$$

得到Roothaan-Hall公式 $\boxed{\mathbf{FC} = \mathbf{C}\varepsilon}$

因为 $\mathbf{F}$ 和 $\mathbf{C}$ 相关，所以需要迭代求解。



电子关联方法

在HF方法结果的基础上系统地加入电子关联的修正。

➤ 组态作用（**Configuration Interaction, CI**）方法：

电子波函数扩展为 $\Psi = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i$ 由拉格朗日未定乘子法和变分法求解。

CISD：展开到二重态 $O(M^6)$ CISDT：展开到三重态， $O(M^8)$

➤ 多体微扰（**Many-body Perturbation, MP**）方法：

基于量子微扰的Møller-Plesset方法。

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%	$O(M^7)$



➤ 耦合簇（**Coupled Cluster, CC**）方法：

指数修正 $|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$ $e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k$

计算量	CI方法	MP方法	CC方法
M⁵		MP2	
M⁶	CISD	MP3, MP4(SDQ)	CCSD
M⁷		MP4	CCSD(T)
M⁸	CISDT	MP5	CCSDT
M⁹		MP6	
M¹⁰	CISDTQ	MP7	CCSDTQ

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。



基组 (Basis Sets)

$$|\phi'_i\rangle = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle$$

➤ 基组的选取对精度的影响：一是泛函形式是否接近实际波函数，二是基函数集合的大小。

➤ 两类基函数的泛函形式：

Slater Type Orbitals (STO): $\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$

Gaussian Type Orbitals (GTO): $\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} = Nx^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}$

➤ **GTO** 对于核子附近和远距离的描述都不如 **STO**，一般需要三倍大的集合用以描述同一波函数。但是 **GTO** 积分计算简单快速，所以总体效率更高。

➤ 一般 **GTO** 的中心点选在核子上，但偶尔也会放在化学键中点等处。



➤ 基组的大小

Minimum basis set 刚好能容纳所有电子自由度的大小。

Double Zeta (DZ): Minimum basis set 的大小的两倍。

Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ), Quintuple Zeta (5Z), 6Z, ...

➤ 扩散函数 (Diffuse Functions)

能量最小化求解波函数时，内部电子 (core electrons) 对总能量的贡献很大，而对化学性质影响很大的价电子 (valence electrons) 在总能量中贡献很小，所以求解出来的波函数“尾部”（远离核子部分）不一定精确。在基函数中显式加入扩散函数项（小指数项）可以改进。

➤ 缩减的基组 (Contracted Basis Sets)

因为内部电子对总能量的贡献很大，但是对体系的化学性质等贡献很小，所以可以固定它们的自由度以减少计算量。可以固定描述内部电子的基函数前面的系数，在变分求解中不作为变量。这样，基函数的全集 primitive GTO (PGTO) 就可以通过线性组合缩减成更小的基组 contracted GTO (CGTO)。

$$|\chi(\text{CGTO})\rangle = \sum_i^k a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle$$



➤ 基组的缩减方式分为两类

1) Segmented Contraction。例如：

$$|\chi_1(\text{CGTO})\rangle = \sum_{i=1}^6 a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle$$

$$|\chi_2(\text{CGTO})\rangle = \sum_{i=7}^9 a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle$$

$$|\chi_3(\text{CGTO})\rangle = |\chi_{10}(\text{PGTO})\rangle$$

2) General Contraction。例如：

$$|\chi_1(\text{CGTO})\rangle = \sum_{i=1}^{10} a_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle$$

$$|\chi_2(\text{CGTO})\rangle = \sum_{i=1}^{10} b_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle$$

$$|\chi_3(\text{CGTO})\rangle = \sum_{i=1}^{10} c_i |\chi_i(\text{PGTO})\rangle$$



Segmented Contraction

➤ Pople Style Basis Sets

1) STO- n G: 包括 n 个PGTO的 STO 的 minimum basis set。PGTO 中的指数由拟合STO函数得到。最常用的是STO-3G，精度和计算量都适中。

2) k - nlm G: 价电子波函数分为两或三部分。

k : PGTO 的数目用以描述内层电子波函数。

nl : 价电子波函数分为两部分，分别用 n 和 l 个PGTO表示。

nlm : 价电子波函数分为三部分，分别用 n , l , 和 m 个PGTO表示。

3-21G, 6-31G, 6-311G。

还可以在 **G** 的前面加一个 + 表示对非氢原子加扩散函数，再加一个 + 表示对氢原子也加扩散函数。**G** 后面的括号内表示对非氢原子和氢原子加极化函数。最大的基组为 6-311++G (3df, 3pd)。

6-31G* = 6-31G (d), 6-31G** = 6-31G(d,p)。

例外: 3-21G* 因为基组太小，只对第二行元素加上 d 轨道元素。



➤ Dunning-Huzinaga (DH) Basis Sets

与Pople Style的区别只在于 s 和 p 轨道函数的指数项系数是不同的变量，所以自由度更大，但是计算更费时。

Pople 和 DH 类型基组的好处在于有大量的计算测试结果，所以对基组的性能和精确度有较好的把握。

➤ MINI, MIDI, 和 MAXI 基组

1) MINI- i ($i = 1-4$): 3 个 PGTO 构成的 2s CGTO 和 i 个 PGTO 构成的 1s 和 2p CGTO 的 minimum basis sets. 一般比 STO-3G 性能好一些。

2) MIDI- i : 与 MINI- i 的区别在于外层价电子波函数的集合没有缩减。

3) MAXI- i : 4 个 PGTO 构成的 2s CGTO 和 5-7 个 PGTO 构成的 1s 和 2p CGTO

。



General Contraction

➤ Atomic Natural Orbitals (ANO) Type Basis Sets

用 CISD 计算得到的 natural orbitals 把大量的 PGTO 约化成少数 CGTO。好处在于这一约化过程能自动产生大小平衡的基组，缺点在于需要大量的 PGTO 以获得收敛的轨道函数解。

➤ correlation consistent (cc) Basis Sets

注意不要和 Coupled Cluster (CC) 方法的简写混淆。缺点：计算量增长太快。

对于电子关联有相似贡献的轨道函数放在一起考虑，而不是一类（如 d-）函数采用同一种泛函。所以极化函数的归类为：1d, 2d1f, 3d2f1g。按最终缩减后的函数个数编号：cc-pVDZ (correlation consistent polarized Valence Double Zeta), cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z。

还可以加上扩散函数（小指数项），标识前加上前缀 aug-，如 aug-cc-pVDZ 多出 1s-, 1p-, 1d- 扩散函数。

还可以加上紧致函数 (tight functions)（大指数项），着重于精确计算内部-内部和内部-价电子之间的关联，标识为 cc-pCVXZ (X=D,T,Q,5)。cc-pCVDZ 有 1s- 和 1p-tight functions, cc-pCVTZ 有 2s2p1d, cc-pCVQZ 有 3s3p2d1f, cc-pCV5Z 有 4s4p3d2f1g。



► Effective Core Potential (ECP) or Pseudopotential 赝势

内部电子自由度用经典势函数代替，只有价电子用量子方法计算。

用以解决两个问题：

- 1) 对能量贡献很大的内部电子对于化学问题一般不重要，但是占用大量计算时间。
- 2) 可以把相对论相应包括进去。

产生 ECP 的步骤：

- 1) 用相对论的电子结构方法（Dirac 方程）计算出高质量的电子波函数。
- 2) 用对内外电子一致的 pseudo-orbitals 代替价电子轨道。
- 3) 把内部电子的轨道函数离散化成列表数值。
- 4) 用一个高斯函数去拟合离散化的轨道函数。一般取 2-7 个高斯函数。

$$U_{ECP}(r) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-d_i r^2}$$



Gaussian 软件

主要用于计算少量分子的稳定构型及相关性质。

<http://www.gaussian.com>

基本文件格式

- % 运行控制行（可以多行）
- # 方法/基组 [控制选项]
- 空行
- 标题
- 空行
- 净电量 总自旋数
- {分子构型}

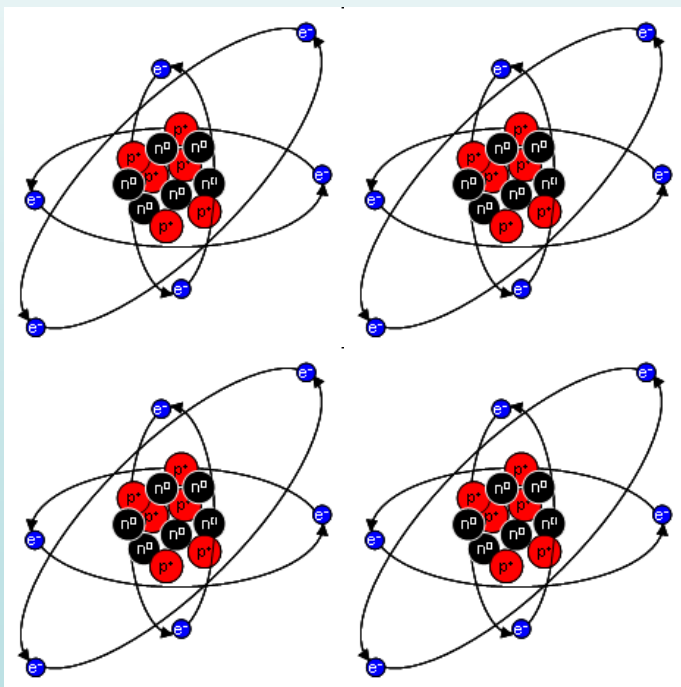
- --Link1--



第一性原理计算 — 密度泛函理论

解多体薛定谔方程: $\mathbf{H}\Psi(\rho(\{\mathbf{r}\})) = E \Psi(\rho(\{\mathbf{r}\}))$

用电子密度代替电子坐标, 从而大大减少计算自由度



- 适于进行较大体系的计算
- VASP 软件包
- 仍然难以做有限温度的模拟



➤ Hohenberg-Kohn 定理

1) 基态系统的所有物理性质都由电子密度唯一决定，能量与电子密度为一一映射。

2) 对应于电子密度的变分原理：任意近似电子密度所对应的能量值都大于等于基态对应的真正密度所决定的能量值。

➤ 密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)

虽然证明了电子密度和基态能量的一一对应关系是存在的，但是两者之间的泛函形式未知。各种 DFT 的目的就是从不同的简化物理图象出发，给出近似的泛函形式。

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + K[\rho]$$

$E_{\text{ne}}[\rho]$ (核子-电子势能) 和 $J[\rho]$ (库仑积分) 已知， $T[\rho]$ (动能) 和 $K[\rho]$ (交换积分) 未知。

➤ Kohn-Sham 理论

DFT 的 HF 理论。给定了未知泛函的形式后，类似 HF 方法，得到准本征态方程 Kohn-Sham 方程。HF 的计算量，但是自动包括了电子关联的贡献。



➤ Local Density Methods

假设局域电子密度可以被认为是均匀电子气，或等效地说，电子密度是随空间缓慢变化的函数。

交换项

Local Density Approximation (**LDA**)

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho^{1/3}$$

Local Spin Density Approximation (**LSDA**)

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}] d\mathbf{r} \quad \varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}]$$

关联项

Vosko, Wilk, and Nusair (**VWN**)

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

$$\varepsilon_{c/a}(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\}$$



$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad x = \sqrt{r_s} \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad Q = \sqrt{4c - b^2}$$

GGA (见下) 中的 PW91 修改了 VWN 的泛函形式

:

$$\varepsilon_{c/a}^{PW91}(x) = -2a\rho(1 + \alpha x^2) \ln \left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right)$$

► Gradient Corrected Methods

Gradient Corrected or Generalized Gradient Approximation (GGA): 泛函不仅决定于电子密度, 还决定于电子密度的梯度。

交换项

Perdew and Wang (**PW86**): 修正 LSDA 的泛函形式: 加入高阶项。

$$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{LDA} \left(1 + ax^2 + bx^4 + cx^6 \right)^{1/15} \quad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$

Becke (**B** or **B88**): 正确的能量密度渐进行为。

$$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta \varepsilon_x^{B88} \quad \Delta \varepsilon_x^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}$$



Becke and Roussel (**BR**): 加入轨道波函数的导数项

$$\varepsilon_x^{BR} = -\frac{2 - 2e^{-ab} - abe^{-ab}}{4b} \quad a^3 e^{-ab} = 8\pi\rho$$

$$a(ab - 2) = b \frac{\nabla^2 \rho - 2D}{\rho} \quad D = \sum_i^N |\nabla \phi_i|^2 - \frac{(\nabla \rho)^2}{4\rho}$$

Perdew and Wang (**PW91**)

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA} \left(\frac{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4 e^{-bx^2})x^2}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + a_5 x^2} \right) \quad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$

关联项

Lee, Yang, and Parr (**LYP**)

$$\varepsilon_c^{LYP} = -a \frac{\gamma}{(1 + d\rho^{-1/3})} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{-1/3}}}{9(1 + d\rho^{-1/3})\rho^{8/3}} \left[18(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 18\rho t_w + \rho_\alpha(2t_w^\alpha + \nabla^2 \rho_\alpha) + \rho_\beta(2t_w^\beta + \nabla^2 \rho_\beta) \right]$$

$$\gamma = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right] \quad t_w^\sigma = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2 \rho_\sigma \right)$$



Perdew (**P86**) : 修正 LSDA 的梯度项。

$$\varepsilon_c^{P86} = \varepsilon_c^{LDA} + \Delta\varepsilon_c^{P86} \quad \Delta\varepsilon_c^{P86} = \frac{e^\Phi C(\rho) |\nabla\rho|^2}{f(\zeta) \rho^{7/3}} \quad \Phi = a \frac{C(\infty) |\nabla\rho|}{C(\rho) \rho^{7/6}}$$

$$f(\zeta) = 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{5/3}} \quad C(\rho) = b_1 + \frac{b_2 + b_3 r_s + b_4 r_s^2}{1 + b_5 r_s + b_6 r_s^2 + b_7 r_s^3}$$

Perdew and Wang (**PW91** or **P91**) : 改进 P86

$$\Delta\varepsilon_c^{PW91} = \rho (H_0(t, r_s, \zeta) + H_1(t, r_s, \zeta))$$

$$H_0(t, r_s, \zeta) = b^{-1} f(\zeta)^3 \ln \left[1 + a \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right]$$

$$H_1(t, r_s, \zeta) = \left(\frac{16}{\pi} \right) (3\pi^2)^{1/3} [C(\rho) - c] f(\zeta)^3 t^2 e^{-dx^2 / f(\zeta)^2}$$

$$t = \left(\frac{192}{\pi^2} \right)^{1/6} \frac{|\nabla\rho|}{2 f(\zeta) \rho^{7/6}} \quad A = a \left[\exp \left(-b \varepsilon_c(r_s, \zeta) / f(\zeta)^3 \right) - 1 \right]^{-1}$$

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} \left((1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right) \quad \text{其中 } \varepsilon_c(r_s, \zeta) \text{ 在 LSDA 部分已经给出。}$$



Becke (**B95**) : 更好地满足一些基本的物理约束。

$$\varepsilon_c^{B95} = \varepsilon_c^{\alpha\beta} + \varepsilon_c^{\alpha\alpha} + \varepsilon_c^{\beta\beta}$$

$$\varepsilon_c^{\alpha\beta} = \left[1 + a \left(x_\alpha^2 + x_\beta^2 \right) \right]^{-1} \varepsilon_c^{PW91,\alpha\beta}$$

$$\varepsilon_c^{\sigma\sigma} = \left[1 + b x_\sigma^2 \right]^{-2} \frac{D_\sigma}{D_\sigma^{LDA}} \varepsilon_c^{PW91,\sigma\sigma}$$

$$D_\sigma^{LDA} = 2^{5/3} C_F \rho_\sigma^{5/3}$$

➤ 混合方法

混合 HF 和 DFT 给出的能量项。

Becke 3 parameter functional (**B3**)

$$E_{xc}^{B3} = (1-a) E_x^{LSDA} + a E_x^{HF} + b \Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c \Delta E_c^{GGA}$$



➤ 交换和关联项的组合应用

$$\text{SVWN} = \text{LSDA} + \text{VWN}$$

$$\text{BLYP} = \text{B88} + \text{LYP} \quad \text{BP86} = \text{B88} + \text{P86} \quad \text{BPW91} = \text{B88} + \text{PW91}$$

$$\text{B3LYP} = \text{B3} + \text{LYP} \quad \text{B3P86} = \text{B3} + \text{P86} \quad \text{B3PW91} = \text{B3} + \text{PW91}$$

➤ 一般而言，GGA 比 LSDA 效果要好得多。GGA 的计算量与 HF 相仿，但构型和振动频率的精确度一般要好于 MP2，与 CC 可比拟。DFT 方法总的来说对静电作用描述得更好一些，而对于范德华作用描述得差一些。

➤ DFT 算法的实现与 HF 相似。基本的 DFT 算法复杂度为 M^4 ，最新计算技术使 DFT 的计算量线性化。

➤ DFT 的最大问题在于没有统一的理论方法系统地提高计算精度，即更复杂的泛函形式不一定计算精度越高，而是与被研究体系密切相关。

➤ 运用 DFT 计算的软件包之一：VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

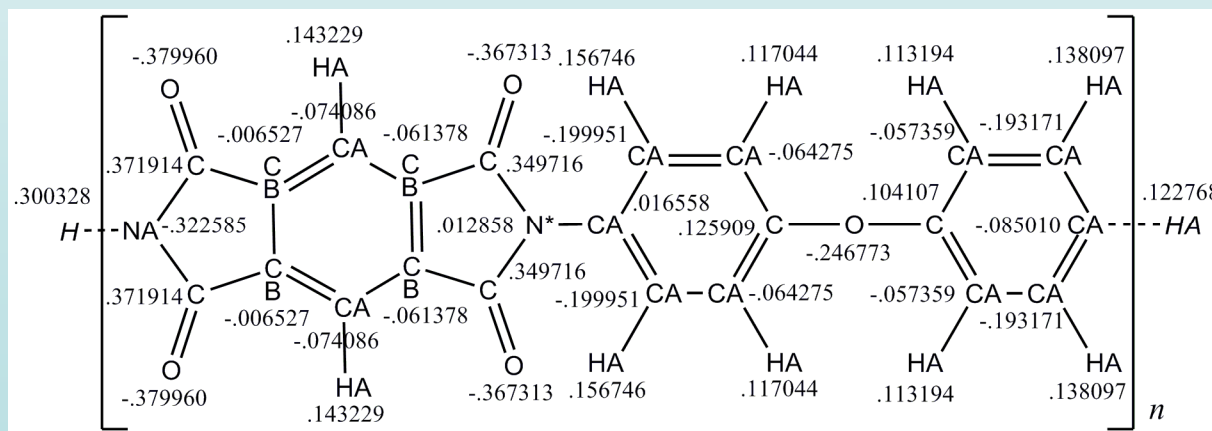
应用周期性边界条件以计算较大的体系。



第一性计算应用举例

数量分析 (Population Analysis)

- 确定每个原子上有效的电子数目（一般不是整数）。一个重要的应用是给定每个原子上的部分电荷（**partial charge**），作为全原子模拟时经验力场的一部分。
- 基于原子轨道（基矢）的分析：
Mulliken Population Analysis: 正交不归一的基矢。
Löwdin Population Analysis: 正交归一的基矢。
- 基于静电势（**Electrostatic Potential, ESP**）的分析：
把分子周围由范德华半径至两到三倍的距离的三维空间范围离散化成格点，由第一性计算得出格点上的静电势，用最小平方法决定每个原子上的部分电荷。



Partial charges of Kapton unit



化学反应过渡态 (Transition State, TS) 计算

➤ 过渡态理论 (Transition State Theory, TST): 假设沿反应坐标的所有点都处在热力学平衡态, 因而系统处在某一状态的几率服从玻尔兹曼分布。

➤ 反应势能面 (Potential Energy Surface, PES): 除反应坐标之外的其它自由度上系统都处在最低能量态。

➤ 鞍点 (Saddle Point): 即 TS, 沿反应坐标的极大值点。

➤ Arrhenius Law: 宏观化学反应速率, $\Delta G^\ddagger$ 是 TS 和反应物之间的吉布斯自由能差值

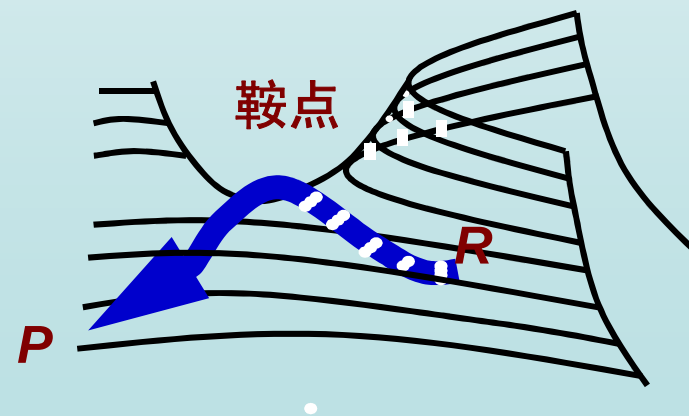
$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

h 是 Planck 常数; k_B 是 Boltzmann 常数。
 R 是气体常数, T 是温度。

➤ 化学反应平衡常数:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

ΔG_0 是反应物和生成物之间的吉布斯自由能差值。





分子建模

- 目的：把整个原子作为一个质点进行模拟（全原子模拟，Atomistic Simulation 或 All-atom Simulation，也叫做 Force Field Method 或 Molecular Mechanics），以减少计算自由度，加大可计算的体系的空间和时间尺度，简化数据处理和分析。
- 方法：一般的做法是根据原子间相互作用的物理特性，预先设定一个有待定参数的二体或多体的相互作用的经验势的函数形式，然后根据第一性计算的数据或实验结果拟合经验势的参数。
- 误差：因为描述体系的自由度被大大减少，全原子模型不可能重建系统的所有性质。拟合参数时，往往选择一组最关心的物理性质进行拟合，以求误差尽量小，而放松对其它性质的要求。所以要根据待研究的物理问题适当选取全原子模型。

