21世纪科学版化学专著系列

理论化学原理与应用

帅志刚　邵久书 等　编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

理论化学建立于量子物理和统计力学的基础上，它既是现代化学的基础又是学科的前沿，具有重要挑战性. 任何一门自然科学都离不开深入的理论研究，否则就难以形成完整的学科体系. 本书汇集了国内多个研究机构近 20 个理论化学研究小组近年来所取得的科研积累，详细介绍了他们在理论化学研究中所取得的突出研究成果，并阐述了该领域的前沿发展趋势. 内容包括电子结构理论、动力学理论和分子光谱、非平衡统计理论、功能材料理论设计、催化理论以及生物酶催化等.

本书可供从事理论与计算化学、分子模拟、功能材料科学等领域的科研人员及研究生阅读、参考.

图书在版编目(CIP)数据

理论化学原理与应用/帅志刚，邵久书等编著. —北京：科学出版社，2008
(21 世纪科学版化学专著系列)
ISBN 978-7-03-021870-4
I. 理… II. ①帅… ②邵… III. 物理化学 IV. O64
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 063659 号

责任编辑：杨 震 / 责任校对：陈玉凤
责任印制：钱玉芬 / 封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2008 年 8 月第 一 版 开本：B5(720×1000)
2008 年 8 月第一次印刷 印张：56 1/4
印数：1—2 500 字数：1 102 000

定价：128.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈科印〉)

序　一

化学是一门基础学科, 具有坚实的理论体系. 化学已经发展成为实验与理论并重的科学, 理论化学可以更深刻地揭示实验结果的本质并阐述规律, 在许多情况下, 还可以对结构与性能进行预测从而促进学科的发展. 国家自然科学基金委员会在 “十五” 期间, 设立了专项基金资助理论化学的发展, 就是因为考虑到理论化学的重要性.

理论化学在我国有很好的基础, 在唐敖庆院士和徐光宪院士的努力和带领下, 从 20 世纪 50 年代开始, 长期开展基础理论研究, 取得了许多重要成果, 培养了一大批学术骨干. 近年来, 随着国家加大了对基础研究的支持力度, 化学在整体上进入了快速发展阶段, 在国际上的地位迅速提升. 一批优秀的青年学者从海外学成归来, 理论化学的发展也进入了一个新阶段, 无论是在基础理论方法发展还是在计算化学的应用方面都产生了一批在国际上很有影响力的研究成果.

2005 年 10 月, 黎乐民先生邀请我参加了在桂林召开的第九届全国量子化学大会. 看到国内一批青年学者在近年来快速成长, 我深有感触. 因此, 会议期间我与帅志刚和邵久书交谈, 询问起组织出版一本理论化学研究进展专著的可能性. 将近三年过去了, 两位学者花费了大量心血, 组织撰写的《理论化学原理与应用》终于由科学出版社出版了. 这是很值得庆贺的. 参加编写的十几位科学家大都得到理论化学专项基金的资助, 活跃在国际前沿研究领域. 该书集中介绍了他们近年来所从事该研究领域的进展. 从内容来看, 该书包括了量子化学的方法发展, 化学动力学和统计力学的新进展, 以及理论化学在功能材料、生命体系和催化过程的应用. 我相信该书的出版对国内理论化学研究可以起到促进作用, 因为该书不仅仅是优秀研究工作的总结, 更重要的是可以让年轻的理论化学工作者特别是研究生、博士后和青年科研人员, 通过阅读该书, 更有效、迅速地进入研究前沿, 既可以从中学习到已有的理论工具, 又对前沿方向有一定的把握.

我本人一直鼓励理论与实验要相互结合，该书的出版也可以使许多实验科学家，根据书中的内容找到潜在的合作伙伴. 我想这种结合不仅仅能在化学研究的深度和广度上起到延伸作用，更重要的是能互相促进，通过交流，产生更原创性的想法.

因此，我在此向所有化学研究工作者推荐该书.

朱道本

PDG

序　二

随着分子电子结构、动力学理论研究的不断深入以及计算机的广泛应用, 理论与计算化学已发展成为化学及相关学科领域中不可或缺的重要方向. 目前, 已有多种成熟的计算化学程序和商业软件可以方便地用于定量研究分子的各种物理和化学性质. 实际上, 理论计算与模拟不仅是分子科学研究的基本手段, 而且也是药物、功能材料研发以及环境科学的重要实用工具.

考虑到理论化学的重要性和我国发展这一学科的迫切性, 在多位科学家的建议下, 国家自然科学基金委员会于 2003 年开始, 每年用 300 万元专门资助理论化学的面上和重点项目. 这种支持一直持续到 2007 年. 该书的绝大多数作者都获得过上述基金项目的支持, 其内容在很大程度上也可以看成是这些项目的研究进展和成果总结.

理论与计算化学的发展正朝着准确地模拟真实、复杂分子体系的目标迈进. 然而, 达到最终的科学目标还面临许多困难和挑战. 令人欣喜的是, 我国年轻一代理论与计算化学科学工作者在前辈科学家的鼓励与带领下, 通过他们自身的不断努力, 在一些重要前沿方向取得重要进展, 也因此赢得国际同行的认可和好评. 《理论化学原理与应用》一书涵盖了理论与计算化学从基础到应用研究的诸多重要方面, 是从事理论与计算化学和相关方向教学和研究的研究生、博士后以及高校教师和科研工作者的重要参考资料.

国家自然科学基金委员会化学科学部

杨俊林

主编者的话

帅志刚　邵久书

2005 年秋天, 在桂林召开了第九届全国量子化学大会, 参会人数超过了 500 人, 远远超过预计人数, 给接待方广西师范大学带来一些困难. 时任国家自然科学基金委员会副主任的朱道本院士到会祝贺. 中国化学界在唐敖庆教授和徐光宪教授的带领下, 在实验条件差、研究经费紧张的状况下, 大力加强了理论化学研究, 凝聚了一大批优秀人才, 取得了举世瞩目的成就, 成为中国化学界的一大亮点. 当然, 化学就像任何其他自然科学, 归根到底是实验科学. 理论可以预测一些实验结果, 可以综合实验现象形成学科体系, 但不会取代实验. 因此, 当我国整体科研投入加大时, 实验化学取得了迅猛发展, 不但在化学本学科发展中取得重要成绩, 而且在与纳米科学、生命科学、材料、能源、环境、信息、农业等一大批交叉学科中发展迅速, 使得中国化学在国际上整体崛起. 相比之下, 这个阶段的理论化学发展却显得不那么突出, 一大批优秀人才流失国外, 还有一些改了行. 值得高兴的是, 在近十年来, 一批理论化学人才或者从国外归来, 或者在国内茁壮成长, 整体发展形势一片大好, 成为中国化学走向世界的重要力量. 因此, 在这次桂林的大会期间, 朱道本主任询问起我们, 能否组织一些科学家联合写一部理论化学研究进展的书: 虽然理论不能代替实验, 但任何一门自然科学都离不开理论!

经过两年多时间的准备, 多方周折, 这部书总算即将面世了. 总体来讲, 我们自己感到还是挺满意的: 我们的倡议能得到那么多优秀科学家的积极支持, 使我们感到做了一件很有意义的事情. 当然, 这只是一部书, 不可能将所有优秀的工作都收进来, 选编内容既受限于我们两位的知识结构与工作环境, 更受撰稿人时间安排以及其他出版计划的冲突限制. 因此, 在此我们慎重地声明: 本书所收集的材料一定遗漏了国内许多重要理论化学成果. 我们最大的遗憾是比原计划少收录了吴玮教授的价键理论. 吴玮教授担任厦门大学理论与计算化学中心主任的工作, 同时还担任世界科学出版社 (新加坡) 的《理论计算化学杂志》主编, 以及其他兼职工作, 非常忙碌. 我相信, 读者可以从许多其他途径了解他这项创新成果.

在此, 谨向本书所有的作者致以崇高的敬礼和真诚的谢意! 并希望本书能为国内的理论化学发展起到一定的推动作用. 在此, 我们衷心感谢朱道本院士、江元生院士、黎乐民院士等前辈的支持与鼓励, 感谢科学出版社杨震老师的帮助, 感谢彭

谦同学细致的审核统稿工作并与牛英利、孟令一、王林军、杨笑迪、朱凌云、南广军、马忠云、尚远、陈丽平等同学一道将所有稿子格式特别是参考文献、公式、图、表的格式统一按标准调整, 并核对了所有的文字. 没有他们辛苦的劳动, 本书不会这么顺利地出版.

各章 (节) 编写人员

第 0 章　理论化学概论

帅志刚　中国科学院化学研究所, 清华大学

邵久书　北京师范大学

第一篇　电子结构理论

第 1 章　密度泛函理论及其数值方法

李震宇　梁万珍　杨金龙　中国科学技术大学

第 2 章　相对论量子化学基本原理及相对论密度泛函理论

刘文剑　北京大学

第 3 章　概念密度泛函理论与浮动电荷分子力场

杨忠志　辽宁师范大学

第 4 章　耦合簇方法的研究进展

第 2~4 节　黎书华　南京大学

第 5 节　帅志刚　中国科学院化学研究所, 清华大学

第 1、6 节合写

第 5 章　多参考态组态相互作用

文振翼　重庆邮电大学, 西北大学

王育彬　西北大学

第 6 章　密度矩阵重整化群与半经验价键理论

第 3~5 节　刘春根　南京大学

第 2 节　武　剑　山东大学

第 1、6、7 节　帅志刚　中国科学院化学研究所, 清华大学

第二篇　化学动力学和光谱及统计力学

第 7 章　多原子分子振转光谱的精确量子力学研究

周燕子　冉　翊　谢代前　南京大学

第 8 章　分子反应动力学的含时波包与非绝热过程理论

韩克利　楚天舒　张　岩　中国科学院大连化学物理研究所
第 9 章　实时和虚时量子演化半经典近似
邵久书　北京师范大学
第 10 章　化学反应速率常数的量子瞬子理论
赵　仪　厦门大学
王文已　中国科学技术大学
第 11 章　量子耗散体系随机描述方法
邵久书　北京师范大学
周　匀　中国科学院化学研究所
第 12 章　量子耗散动力学理论介绍
徐瑞雪　中国科学技术大学
严以京　香港科学技术大学
第 13 章　非平衡非线性化学动力学
侯中怀　辛厚文　中国科学技术大学

第三篇　理论与计算化学应用

第 14 章　有机电子学材料的理论化学研究
帅志刚　中国科学院化学研究所, 清华大学
彭　谦　陈丽平　王林军　杨笑迪　中国科学院化学研究所
第 15 章　有机分子非线性光吸收理论
帅志刚　中国科学院化学研究所, 清华大学
朱凌云　易院平　中国科学院化学研究所
第 16 章　酶的结构及催化反应机理
吕文彩　李泽生　吉林大学
第 17 章　多相催化理论模拟: 现代簇模型方法
傅　钢　徐　昕　厦门大学
第 18 章　高分子材料的理论研究: 从单分子链到分子聚集体
马　晶　南京大学

目　录

序一
序二
主编者的话
各章 (节) 编写人员
第 0 章　理论化学概论 ····· 帅志刚　邵久书　1
0.1　引言 ····· 1
0.2　量子化学 ····· 3
0.3　化学动力学和统计力学 ····· 6
0.4　理论与计算化学应用 ····· 8
0.5　展望 ····· 9
参考文献 ····· 10

第一篇　电子结构理论

第 1 章　密度泛函理论及其数值方法 ····· 李震宇　梁万珍　杨金龙　13
1.1　密度泛函理论基本概念 ····· 13
1.1.1　从波函数到电子密度 ····· 13
1.1.2　Hohenberg-Kohn 定理: 多体理论 ····· 15
1.1.3　Kohn-Sham 方程: 有效单体理论 ····· 17
1.2　交换关联能量泛函 ····· 18
1.2.1　交换关联穴 ····· 19
1.2.2　LDA 和 GGA ····· 21
1.2.3　轨道泛函与非局域泛函 ····· 23
1.2.4　自相互作用修正 ····· 24
1.2.5　GW 近似 ····· 25
1.3　含时密度泛函理论 ····· 26
1.3.1　含时密度泛函理论基本概念 ····· 26
1.3.2　线性响应 ····· 28
1.3.3　激发态能量和振子强度 ····· 30
1.4　密度泛函理论的扩展形式 ····· 31
1.4.1　强关联密度泛函理论 ····· 31
1.4.2　流密度泛函理论 ····· 33

1.4.3　相对论性密度泛函理论 ····· 33
1.4.4　密度泛函微扰理论 ····· 34
1.4.5　极化和介电常数 ····· 35
1.5　离散方法 ····· 35
1.5.1　基组: 从量子化学到固体能带理论 ····· 36
1.5.2　格点: 有限差分和有限元 ····· 38
1.5.3　小波方法 ····· 39
1.6　线性标度计算方法 ····· 41
1.6.1　实现线性标度的目的和根据的基本原理 ····· 41
1.6.2　自洽场中的线性标度方法 ····· 42
1.6.3　描述分子物理特性的线性标度方法 ····· 51
1.7　密度泛函理论的应用 ····· 54
1.7.1　效率与精度 ····· 54
1.7.2　材料物性 ····· 56
1.7.3　弱作用体系 ····· 57
1.7.4　生物大分子 ····· 58
1.7.5　分子电子学 ····· 58
1.7.6　分子光谱 ····· 59
1.7.7　分子动力学 ····· 60
参考文献 ····· 62
第 2 章　相对论量子化学基本原理及相对论密度泛函理论 ····· 刘文剑　68
2.1　引言 ····· 68
2.1.1　相对论效应 ····· 68
2.1.2　Dirac 方程与负能态问题 ····· 70
2.2　相对论量子化学方法与变分原理 ····· 75
2.2.1　哈密顿 ····· 75
2.2.2　Dirac-Hartree-Fock(DHF) 方法: 极小极大变分原理 ····· 76
2.2.3　量子电动力学 (QED) 简介 ····· 81
2.3　矩阵表示 ····· 83
2.3.1　中心场本征函数 ····· 83
2.3.2　基函数: 动能平衡条件 ····· 84
2.3.3　原子四旋量线性组合: “用原子合成分子” ····· 89
2.4　相对论密度泛函理论 ····· 91
2.4.1　Dirac-Kohn-Sham(DKS) 方程 ····· 92
2.4.2　准四分量方法 ····· 93
2.4.3　新一代准相对论方法 XQR ····· 94
2.4.4　交换相关作用: 开壳层体系 ····· 99

2.4.5 计算效率比较……103
2.4.6 相对论密度泛函应用举例……104
2.5 结论与展望……105
参考文献……105
第 3 章 概念密度泛函理论与浮动电荷分子力场 ……杨忠志 110
3.1 概念密度泛函理论……110
3.1.1 化学势及其相关的概念……110
3.1.2 电负性与电负性均衡原理……113
3.1.3 电负性均衡方法 (EEM)……116
3.1.4 原子–键电负性均衡方法……118
3.1.5 ABEEM$_{\sigma-\pi}$ 模型中敏感度系数的计算方法……123
3.2 分子力学……126
3.2.1 分子力学概述……127
3.2.2 分子力场作用项的一般形式……128
3.2.3 分子力场的参数化……142
3.2.4 常见的力场……144
3.2.5 极化力场和浮动电荷力场……145
3.2.6 原子–键电负性均衡方法与分子力场的结合……155
3.3 分子动力学模拟简述……155
3.3.1 基本原理……155
3.3.2 Newton 运动方程式的数值解法……156
3.3.3 周期性边界条件……158
3.3.4 截断半径与最近镜像……159
3.3.5 积分步长的选取……161
3.3.6 分子动力学计算流程……163
3.3.7 分子动力学模拟的初始设定和平衡态……165
3.3.8 等温计算方法……166
3.4 ABEEM/MM 浮动电荷蛋白质力场模型……167
3.4.1 ABEEM/MM 浮动电荷力场模型……168
3.4.2 ABEEM/MM 模型参数的确定……172
3.5 ABEEM/MM 蛋白质力场模拟分子构象……184
3.5.1 烷烃分子的构象……184
3.5.2 多肽分子的构象……191
3.6 实际蛋白质分子 Crambin 结构模拟……205
参考文献……206
第 4 章 耦合簇方法的研究进展 ……黎书华　帅志刚 209
4.1 引言……209

4.2 单参考耦合簇方法的基本原理 ····· 210
4.3 单参考耦合簇方法的线性标度算法 ····· 212
4.3.1 基于局域轨道的 CIM 算法 ····· 212
4.3.2 基于分子片的线性标度算法 ····· 218
4.3.3 两种线性标度方法的数值计算比较 ····· 222
4.3.4 线性标度算法小结 ····· 225
4.4 一种新的多参考耦合簇理论 —— 块相关耦合簇方法 ····· 225
4.4.1 多参考耦合簇理论的现状 ····· 225
4.4.2 块相关耦合簇理论和计算细节 ····· 226
4.4.3 数值计算结果 ····· 232
4.4.4 小结 ····· 235
4.5 运动方程耦合簇方法 ····· 235
4.5.1 EOM-CCSD 激发态理论 ····· 236
4.5.2 EOM-CCSD 带电态 ····· 238
4.6 总结与展望 ····· 244
参考文献 ····· 245
第 5 章 多参考态组态相互作用 ····· 文振翼　王育彬　248
5.1 引言 ····· 248
5.2 组态函数和组态相互作用方法 ····· 249
5.3 CI 的酉群算法 ····· 252
5.3.1 酉群的生成元 ····· 252
5.3.2 多电子体系的哈密顿算符 ····· 254
5.3.3 U(n) 的 Gelfand 基作为 CSF ····· 255
5.3.4 不同行表 DRT ····· 257
5.3.5 哈密顿矩阵元 ····· 260
5.3.6 计算策略 ····· 261
5.3.7 积分变换和分类 ····· 268
5.3.8 矩阵对角化 ····· 270
5.3.9 大小一致性修正 ····· 271
5.4 近似 MRCI 方法 ····· 272
5.4.1 组态选择 ····· 273
5.4.2 内收缩 MRCI ····· 274
5.4.3 外收缩 CI(ECCI) 及其改进 ····· 275
5.4.4 双收缩 CI ····· 276
5.4.5 基于组态的二级微扰 (MRPT2) ····· 276
5.4.6 定域化 MRCI 及其他近似方法 ····· 279
5.5 Xi'an-CI 程序 ····· 280

5.6 基于 S_α
5.6.1 α 链和
5.6.2 近似 FCI 方法
5.7 单参考态与多参考态方法
5.7.1 与 FCI 计算比较
5.7.2 与实验值比较
5.8 MRCI 方法展望
5.8.1 MRCI 程序的并行化……288
5.8.2 MRCI 与 DFT 的结合……289
5.8.3 半经验 MRCI 方法……289
5.8.4 非绝热跃迁……290
5.8.5 自旋-轨道耦合……290
附录……291
附录 A 空穴空间的完整 loop……291
附录 B 空穴空间的部分 loop……295
参考文献……301
第 6 章 密度矩阵重整化群与半经验价键理论 …刘春根 武 剑 帅志刚 309
6.1 引言……309
6.2 价键理论在半经验模型中的应用……311
6.2.1 半经验价键理论方法简介……311
6.2.2 Slater 行列式基组下的价键计算……312
6.2.3 半经验价键计算的应用……321
6.3 密度矩阵重整化群方法……324
6.3.1 DMRG 方法的构思背景……324
6.3.2 DMRG 的算法……325
6.3.3 超级块的构建……327
6.3.4 物理量的计算……328
6.3.5 DMRG 的精度……329
6.3.6 计算方案的进一步优化……330
6.4 DMRG 在共轭体系的价键理论计算中的应用……333
6.4.1 苯型烃共轭分子的研究近况……333
6.4.2 多省和多菲的无限系统算法计算……334
6.4.3 准二维苯型体系的无限系统 DMRG 计算……340
6.4.4 共轭体系中自由基耦合的有限系统算法……344
6.5 DMRG 在共轭体系的 PPP 模型计算中的应用……350
6.5.1 分子几何构型优化……351
6.5.2 激发能的计算……353

……354
……355
……355
E_b ……356
应与 ^mA_g 态 ……359
……363
……364

第二篇 化学动力学和光谱及统计力学

第 7 章 多原子分子振转光谱的精确量子力学研究 ……
……周燕子 冉 翊 谢代前 371
7.1 多原子分子核运动动能算符的量子力学表达式 ……371
7.1.1 Born-Oppenheimer 近似 ……371
7.1.2 原子核运动的分离 ……373
7.1.3 三原子分子的 Radau 和 Jacobi 坐标 ……375
7.1.4 多原子分子体系的 Jacobi 坐标 ……376
7.2 有限基组表象与离散变量表象 ……377
7.2.1 有限基组表象 ……377
7.2.2 离散变量表象方法 ……379
7.2.3 FBR/DVR 混合表象方法 ……382
7.3 求解大型稀疏矩阵本征问题的 Lanczos 递推算法 ……383
7.4 光谱强度的计算 ……387
7.5 振动共振态的计算 ……389
7.5.1 共振态的概念和分类 ……389
7.5.2 共振态的计算方法 ……390
7.6 应用 ……391
7.6.1 He-N_2O 体系 ……391
7.6.2 Ar-HCCCN 体系 ……396
7.6.3 H_2-N_2O 体系 ……398
7.6.4 Mg-H_2 体系 ……402
参考文献 ……406
第 8 章 分子反应动力学的含时波包与非绝热过程理论 ……
……韩克利 楚天舒 张 岩 410
8.1 绝热含时波包理论 ……411
8.2 化学反应的绝热及非绝热效应 ……414
8.2.1 Born-Oppenheimer 方程 ……414

8.2.2 Born-Oppenheimer-Huang 方程 ····· 415
8.2.3 电子非绝热 Schrödinger 方程 ····· 415
8.3 非绝热含时波包理论 ····· 417
8.4 非绝热量子含时波包理论在化学反应中的应用 ····· 421
8.4.1 $F+H_2$ 反应的非绝热效应的研究 ····· 421
8.4.2 $O(^3P_{2,1,0}, ^1D_2)+H_2$ 系间窜越过程的非绝热动力学研究 ····· 427
参考文献 ····· 432
第 9 章 实时和虚时量子演化半经典近似 ····· 邵久书 434
9.1 概论 ····· 434
9.2 半经典传播子 ····· 438
9.3 无指前因子的 FBSD 方法 ····· 442
9.3.1 基于 HK 传播子的 FBSD ····· 442
9.3.2 基于其他半经典 IVR 公式的 FBSD ····· 448
9.3.3 基于相互作用表象的量子 -FBSD 方法 ····· 450
9.4 热平衡算符的时间演化高斯近似 TEGA ····· 451
9.5 结论和展望 ····· 455
参考文献 ····· 457
第 10 章 化学反应速率常数的量子瞬子理论 ····· 赵　仪　王文己 460
10.1 引言 ····· 460
10.2 瞬子理论 ····· 462
10.2.1 量子散射理论的速率常数表达式 ····· 462
10.2.2 瞬子理论 ····· 467
10.2.3 关于周期轨道的进一步讨论 ····· 471
10.2.4 关于 $P(E)$ ····· 472
10.3 QI 理论 ····· 473
10.3.1 双分子反应的量子速率常数 ····· 473
10.3.2 一维体系的 QI 近似 ····· 476
10.3.3 对称势垒 ····· 478
10.3.4 最简单的 QI 理论 ····· 481
10.3.5 多维体系的 QI 近似 ····· 482
10.4 QI 理论的应用 ····· 488
10.4.1 路径积分表示 ····· 488
10.4.2 计算 $C_{dd}(0)/Q_r$ 的伞形取样 ····· 491
10.4.3 反应坐标的选取 ····· 494
10.4.4 反应 $H_2 + D$ ····· 495
10.4.5 极性溶剂中的质子转移 ····· 495
10.4.6 气相反应 $H + CH_4 \longrightarrow H_2 + CH_3$ ····· 497

10.5 总结 ····· 497
附录 ····· 498
附录 A 散射波函数 ····· 498
附录 B 稳态近似 ····· 499
附录 C 空间投影算符和动量投影算符的一致性 ····· 499
附录 D $\delta(E-H)$ 与 $\exp(-\beta H)$ 的最陡下降近似计算 ····· 500
附录 E 另一种路径积分表达 ····· 503
附录 F 关于气相反应中的 $C_{dd}(0)/Q_r$ 的值 ····· 506
参考文献 ····· 508
第 11 章 量子耗散体系随机描述方法 ····· 邵久书 周 匀 511
11.1 概论 ····· 511
11.2 量子耗散体系的随机描述 ····· 514
11.2.1 随机去耦合方法 ····· 514
11.2.2 随机去耦合的迹守恒的形式 ····· 518
11.2.3 随机去耦合的厄米形式 ····· 520
11.2.4 随机去耦合的线性演化方程 ····· 521
11.2.5 Caldeira-Leggett 模型 ····· 523
11.2.6 随机形式的密度算符拆分 ····· 525
11.3 级联方程组方法、混合随机–确定性方法和可变随机–确定性方法 ··· 526
11.3.1 级联方程组方法 ····· 527
11.3.2 混合随机–确定性方法 ····· 532
11.3.3 可变随机–确定性方法 ····· 534
11.4 自旋–玻色模型在零温度下的耗散动力学 ····· 536
11.5 总结和展望 ····· 544
附录 随机过程、随机微积分的一些基本概念 ····· 545
参考文献 ····· 548
第 12 章 量子耗散动力学理论介绍 ····· 徐瑞雪 严以京 551
12.1 引言 ····· 551
12.2 线性响应理论与相关函数 ····· 552
12.2.1 相关函数与响应函数 ····· 552
12.2.2 谱函数与色散函数 ····· 553
12.2.3 涨落耗散定理 ····· 554
12.2.4 热库相关函数与响应函数 ····· 555
12.3 影响泛函路径积分 ····· 555
12.3.1 Hilbert 空间路径积分表达式 ····· 555
12.3.2 约化 Liouville 空间耗散动力学的影响泛函路径积分 ····· 556
12.4 Brown 振子体系 ····· 559

12.4.1 哈密顿量 ····· 559
12.4.2 Langevin 方程 ····· 560
12.4.3 极值路径 ····· 561
12.4.4 量子主方程 ····· 562
12.5 通过路径积分求导建立微分量子耗散方程 ····· 564
12.5.1 方法概述 ····· 565
12.5.2 耦合微分运动方程组的建立 ····· 567
12.5.3 递归 Green 函数 ····· 570
12.6 小结 ····· 570
附录 ····· 571
附录 A Brown 振子体系的路径积分 ····· 571
附录 B 方程 (12.66) 的推导 ····· 572
参考文献 ····· 575
第 13 章 非平衡非线性化学动力学 ····· 侯中怀 辛厚文 578
13.1 非线性化学动力学简介 ····· 578
13.1.1 非线性化学现象 ····· 579
13.1.2 非线性化学现象的热力学基础 ····· 582
13.1.3 非线性化学的确定性动力学方法 ····· 588
13.1.4 非线性化学的随机动力学方法 ····· 595
13.2 噪声和无序的积极作用 ····· 601
13.2.1 表面催化体系中的随机共振 ····· 602
13.2.2 噪声诱导的斑图转变 ····· 612
13.2.3 拓扑无序导致有序 ····· 618
13.3 介观化学振荡体系中的内涨落效应 ····· 624
13.3.1 最佳尺度效应 ····· 625
13.3.2 尺度选择效应 ····· 629
13.3.3 双重尺度效应 ····· 631
13.3.4 最佳尺度效应的理论解释 ····· 635
13.4 总结和展望 ····· 641
参考文献 ····· 642

第三篇 理论与计算化学应用

第 14 章 有机电子学材料的理论化学研究 ····· 帅志刚 彭 谦 陈丽平 王林军 杨笑迪 651
14.1 引言 ····· 651
14.2 光吸收与光发射谱的基本特征 ····· 652

14.3 高分子电致发光内量子效率可以超过 25%的自旋统计极限 ····· 657
14.4 预测分子发光效率的理论方法 ····· 664
14.4.1 理论模型和方法 ····· 664
14.4.2 算例及应用 ····· 674
14.5 有机电子输运的小极化子模型与第一性计算 ····· 681
14.5.1 有机晶体电荷传输理论 ····· 683
14.5.2 Holstein-Peierls 模型下的迁移率公式 ····· 683
14.5.3 蒽分子晶体迁移率的第一性研究 ····· 687
14.5.4 小结 ····· 692
14.6 局域电子传输理论 ——Marcus 电荷转移与扩散 ····· 693
14.6.1 理论方法 ····· 694
14.6.2 迁移率数值模拟方法 ····· 695
14.6.3 量子化学计算 ····· 697
14.6.4 三苯胺二聚体: 线状还是环状分子有利于电荷迁移 ····· 699
14.6.5 金属酞菁: 迁移率有多高 ····· 703
14.7 总结与展望 ····· 704
参考文献 ····· 705
第 15 章 有机分子非线性光吸收理论 ····· 帅志刚 朱凌云 易院平 709
15.1 引言 ····· 709
15.2 张量方法研究卟啉类化合物的多光子吸收性质 ····· 712
15.2.1 态求和公式 (SOS) ····· 712
15.2.2 Tensor 方法介绍 ····· 713
15.2.3 Tensor 方法在卟啉类化合物多光子吸收性质研究中的应用 ····· 715
15.3 修正矢量方法及其在共轭分子的多光子吸收的应用 ····· 734
15.3.1 CV 方法介绍 ····· 734
15.3.2 CV 方法在有机共轭分子多光子吸收性质研究中的应用 ····· 739
15.4 总结与展望 ····· 746
参考文献 ····· 746
第 16 章 酶的结构及催化反应机理 ····· 吕文彩 李泽生 751
16.1 引言 ····· 751
16.2 酶的结构与功能 ····· 752
16.2.1 酶的化学结构及活性部位 ····· 752
16.2.2 酶的特性和催化功能 ····· 753
16.3 蛋白质三维结构预测 ····· 754
16.3.1 蛋白质结构 ····· 754
16.3.2 蛋白质结构预测的必要性 ····· 755
16.3.3 蛋白质结构预测的发展 ····· 756

16.3.4 蛋白质结构的同源模建理论预测方法……757
16.3.5 Threading 方法……761
16.4 蛋白质活性位点的预测及酶催化反应的反应机理……762
16.4.1 分子对接方法……762
16.4.2 分子力学方法……764
16.4.3 细胞周期依赖性激酶 10 的三维结构及其与小分子的对接……766
16.4.4 QM/MM 方法……769
16.4.5 自由能计算……770
16.4.6 酶催化反应理论研究实例……771
16.5 展望……783
参考文献……783
第 17 章 多相催化理论模拟：现代簇模型方法 ……傅 钢 徐 昕 785
17.1 引言……785
17.2 表面理论研究……786
17.3 金属簇模型方法……789
17.3.1 簇–表面类比法……789
17.3.2 键准备态原则……790
17.3.3 填隙式电子结构模型……793
17.3.4 金属态簇模型……799
17.3.5 浸入吸附簇模型……802
17.3.6 CO 在过渡金属表面的吸附 —— 不同模型方法的对比……806
17.4 金属氧化物簇模型方法……810
17.4.1 选簇的三个基本原则……810
17.4.2 SPC 嵌入模型……815
17.4.3 SPC 模型的应用举例……817
17.4.4 H 封闭方法以及氧化物小簇类比表面……824
17.4.5 以高价过渡金属氧化物为媒介的催化反应机理……826
17.4.6 QM/MM 方法……836
17.4.7 QM/MM 方法在催化应用的实例……838
17.5 结语和展望……841
参考文献……842
第 18 章 高分子材料的理论研究：从单分子链到分子聚集体 ……马 晶 847
18.1 引言……847
18.2 窄能隙共轭高分子材料的理论设计……848
18.2.1 如何调控共轭聚合物的能隙……848
18.2.2 化学修饰作用：气相单链体系的量子化学研究……851
18.2.3 电荷掺杂对电子结构的影响……860

18.3　分子间相互作用：分子模拟在凝聚相体系中的应用 ····· 861
18.3.1　链间堆积结构与电子激发能 ····· 862
18.3.2　溶剂化效应的理论研究 ····· 863
18.4　基于有机高聚物的 pn 结 ····· 865
18.5　其他固体表面体系 ····· 867
18.6　挑战与展望 ····· 869
参考文献 ····· 870

第0章　理论化学概论

帅志刚　邵久书

0.1　引　　言

自然科学在西方也称为精确科学. 所谓精确科学, 粗略地讲就是可以进行定量研究的学问. 人们通常通过实验或推理计算进入各自的研究领域. 众所周知, 物理学和化学是自然科学的两个基本的领域, 它们的分支学科物理化学和化学物理的内涵和目标均有差异, 但却担当紧密连接两门主学科的桥梁. 物理学探求不同事物和现象的内在统一规律, 而化学则揭示原子分子世界缤纷多彩的相异性根源; 两门主学科的立足点不同, 思想方法也不同. 换而言之, 物理学和化学都追求精确性但聚焦于不同的层次上. 物理学家宣称量子电动力学理论预测的电子的磁矩和实验测量值的偏差为 10^{-10}, 理论的成功可谓令人叹为观止. 那么化学研究又如何呢? 化学家首先关心的是准确地合成出具有指定结构的任何分子. 一个著名的例子是化学家 Yoshito Kishi 于 1993 年完成的海葵毒素 $C_{129}H_{223}N_3O_{54}$(palytoxin) 的全合成. 它由 72 个独立的分子片段组成, 由于每个分子片段可取 2 个不同构型, 因此共有 2^{72} 或 5×10^{21} 种可能的立体异构体, 而海葵毒素只是其中的一种, 存在概率为 10^{-21}. Yoshito Kishi 教授设计的合成路线竟能百分之百地得到该天然化合物[1,2], 说明化学研究的精湛已达到美妙绝伦的境界. 其背景之一应归功于量子力学的建立, 派生出理论与计算化学的知识框架, 促使化学家立足于原子、分子乃至电子结构层次, 去理解并掌握分子的结构、性能和反应动力学的规律, 指导新物质的合成和设计. 本书的主题就是讨论理论与计算化学的最新进展. 它涉及的内容包括三个方面: 分子和凝聚 (组装) 体系结构、化学分子动力学和物质性能.

揭示自然的奥秘和利用自然规律以发展生产、改善生活是科学发展的动力. 相对于其他基础科学分支, 化学更贴近人们的生活, 它直接或间接地由人类物质需求所推动. 现今, 化学已成为一门核心、实用、创造性的基础科学领域, 它为人类认识世界和社会文明与进步做出了巨大的贡献[3]. 在化学分支学科中, 理论与计算化学的发展历史相对较短, 尚不足百年, 但其影响显著, 且与日俱增. 如美国犹他大学教授 Voth 在 2001 年 *Chemical & Engineering News* 特刊 *New Voices in Chemistry* 指出的那样, 受到实验同行的广泛重视, 研究队伍不断壮大. 例如, 现时的美国大多数大学都有三位以上的教授从事理论化学研究工作. 现在, 理论化学研究还有许多重

要问题等待解决 [参看 1999 年出版的专业杂志 *Theoretical Chemistry Accounts*(第 103 卷) 新世纪特刊, 编辑了一批理论化学经典文献的点评及文献 [4]].

从 20 世纪 60 年代至今, 美国国家科学院、工程院和医学学会所属的国家研究委员会 (National Research Council) 组织编写, 由美国科学院出版社出版了四部有关化学科学现状的报告. 前三个报告的编委会主席、出版时间和标题分别为 Westheimer, 1965 年,《化学: 机会与需求》(或称 Westheimer 报告); Pimental, 1985 年,《化学中的机会》(又称 Pimental 报告) 和 Amundson, 1988 年,《化学工程的前沿: 研究需求与机遇》(或 Amundson 报告). 最近的报告出版于 2003 年, 其编委会主席为 Breslow 和 Tirrell, 标题为《跨越分子前沿: 化学和化工中的挑战》(简称 BT 报告). 该报告共分为三个部分, 即概述、十二章主要内容以及三个附录, 其中第六章以 "化学理论和计算机模拟: 从计算化学到过程系统工程" 为标题, 主要为理论与计算化学. 该报告首先在概述中向化学和化工学家提出十四大挑战性问题或期望. 与理论化学最为相关的第十三个问题: 在所有时间和分子大小尺度范围理解和控制分子如何反应. 第六章提出的挑战性课题包括: 发展能够准确预测未知化合物性质的计算机方法; 发展将分子动力学和量子统计力学的有效计算机方法用以计算基态和激发态的反应途径; 发展可用于包括含有金属元素的复杂体系的分子力学计算的有效力场; 开发从氨基酸序列预测蛋白质三维折叠结构以及折叠过程的计算机方法, 从而将人类基因组信息翻译成蛋白质结构; 设计建立新的理论方法可靠性的实验; 开发新的计算机工具和方法从而大大减少新药物商品化的时间; 开发新算法用以在全世界范围优化化工过程的原材料与能源的使用以及对环境的影响; 发展适用于从原子、分子到化学过程和企业水平的新的有效多尺度优化计算方法.

实际上, 科学研究的基础和应用两个方面没有严格的分界线, 它们并不完全独立, 而是相互依存, 相互补充. 这在化学中表现得最为明显. BT 报告的第二章即强调化学 (基础) 和化工 (应用) 的整体性而以 "学科的结构和文化: 共同的化学键" 为标题. 自然, 作为当代化学学科的重要一部分, 理论与计算化学研究的意义也不外从基础与应用或性质与功能两个方面体现. 本书的特点之一就是从研究的统一性考虑, 强调基础与应用并重, 展示理论与计算化学的丰富内容与成果.

值得指出的是, 国际上通常将化学分为分析、生物、无机、有机、物理和理论六个学科. 我国的有关专家也曾指出理论化学应该成为独立于物理化学的学科. 著名理论化学家徐光宪先生于 1999 年在第七届全国量子化学大会上谈到 "理论化学与 21 世纪化学学科重组", 从研究内容和方法将化学划分为合成化学、分离化学、分析化学、物理化学、理论化学等五类, 其中理论化学包括量子化学、化学统计力学、分子力学、计算化学、虚拟化学、化学模型、非线性化学、化学信息学等. 国际上, 也正在朝着该重组方向发展. 但按照目前的学科划分, 理论化学还只是由量子化学即电子结构理论、分子动力学以及统计力学三个方向组成. 本书仅仅包含这三

个方面的内容. 由于后两个方向紧密相关, 本书将两者合二为一, 不再加以区分. 这里将分别介绍这两大方向的历史和重要研究进展, 特别是, 根据我们的理解 (也许是片面的), 提出一些可能影响将来发展的挑战性重要问题. 最后部分将简单讨论理论与计算化学的应用, 主要是自下而上的材料理性设计思想和面临的问题等.

0.2 量子化学

由 Heisenberg 和 Schrödinger 在 20 世纪 20 年代建立的量子力学彻底改变了人们对微观世界的认识, 对整个自然科学乃至人类思想的发展产生了深刻的影响. 作为化学的理论基础, 毫无疑问量子化学是量子力学在揭示物质世界性质和规律的巨大成功. 然而, 自从量子力学诞生至今, 对于它与化学的关系一直存在两种不同的观点 (有关量子化学的历史和方法论方面的讨论见 *Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.* 2000 年第 31 卷第 4 期理论化学特刊). 一种观点为量子化学无非是量子力学对具体化学体系的计算, 即所谓还原论. 最早持此观点的科学家为量子力学的开拓者之一 Dirac. 他在 1929 年曾指出, 量子理论给出了大部分物理学和全部化学的基本物理规律的数学描述, 问题是准确应用这些规律导出的方程太复杂, 以至于难以求解. 目前, 量子化学中处理实际分子结构问题最为流行的方法 Hund-Mulliken 分子轨道理论方法基本上采取了还原论思想. 与之对应, 另一种观点强调量子力学对化学概念和规律的深层次阐释作用, 其里程碑工作是 1927 年 Heitler 和 London 发表的价键理论的论文, 它成功地解释了 Lewis 于 1916 年提出的化学键的电子配对理论. 由 van Vleck 等建立的晶体 (配位) 场理论可以看成介于中间.

远在量子力学诞生前, 分子的经典结构理论或结构化学于 19 世纪下半叶就已经形成. 化学结构是指原子的空间几何定位, 不直接涉及电子的运动. 在量子力学框架内将分子中电子和原子核的振动与转动分开, 从而 "出现" 化学结构是 Born 和 Oppenheimer 于 1927 年提出的绝热近似的自然结果. 化学键在结构化学中是一个核心概念. 正是因为成功地揭示了化学键的微观本质才使得价键理论在量子化学早期得到快速发展. 这一期间最著名的工作有: Slater 提出了构建多电子波函数的方法, 即 Slater 行列式, 它自动考虑了 Pauli 不相容原理; Pauling 利用量子力学的态叠加原理, 提出键轨道的杂化概念和共振论, 从而解释了困惑有机化学家很久的许多分子结构问题. Pauling 将自己的成果总结在其名著《化学键的本质》(1939 年第一版, 以后又再版) 中, 影响了一代又一代的化学家. 价键理论认为电子定域在化学键中, 而分子轨道 (MO) 理论则认为电子是在整个分子空间离域的. 虽然美国科学家 Mulliken 和德国科学家 Hund 在 20 世纪 20 年代末到 30 年代初的工作提出并建立分子轨道理论, 后来被广为用于处理共轭有机分子的 Hückel 方法 (属于分子轨道理论方法) 也产生在德国, 但理论的发展、壮大和广泛应用主要归功于英国

科学家在数学方法方面的长期贡献. 英国的量子化学萌芽于有着深厚数学物理传统的剑桥大学物理系, 其倡导者为 Fowler(他培养出了包括 Dirac 在内的许多杰出科学家. 我国著名理论物理学家王竹溪的博士论文也是在其指导下完成的). 他的学生, 英国量子化学的奠基人、首位理论化学讲座教授 Lennard-Jones(John Edward 爵士) 于 1929 年提出分子轨道理论的原子轨道线性组合 (LCAO) 计算方法. Fowler 的另一位学生 Hartree 于 1928 年提出量子力学的自洽场方法, 目的是计算多电子原子 Schrödinger 方程的近似解. 此方法将电子之间的 Coulomb 相互作用等价为一需要自洽处理得到的有效势, 从而把无法求解的多体问题转化为易于数值迭代方法处理的单体问题. 一年后, 美国科学家 John Slater 利用变分原理推导出满足 Pauli 不相容原理的自洽场方程. 1930 年, Fock 进一步考虑了电子不可区分性而得到 Hartree-Fock(HF) 近似. Lennard-Jones 的第一个学生 Coulson 将自洽场方法应用于分子的电子结构研究, 并于 1935 年完成了第一个三原子分子 (H_3^+) 的从头算计算. 1952 年, Coulson 出版的专著《化学键》对以后的分子轨道理论方法的发展产生了巨大影响. Boys 和 Hall 也是 Lennard-Jones 的学生. 前者于 1950 年最早提出以高斯函数为基函数的分子轨道计算方法, 而后者几乎与 Roothaan 同时推导出 LCAO-MO 的 HF 方程. 1998 年诺贝尔化学奖得主 John Pople 也是 Lennard-Jones 的学生. 他早期致力于半经验方法研究, 于 1953 年独立于 Pariser 和 Parr 提出处理 π 电子芳香体系的著名 Pariser-Parr-Pople (PPP) 模型, 后来研究核磁共振理论. 值得一提的是, Pople 与 Walmsley 于 20 世纪 60 年代初提出了共轭多烯分子中键交错的拓扑缺陷, 即中性分子单双键交错失配, 在成键轨道和反键轨道中间形成一个非键轨道, 出现净自旋, 激发能量低. 他们的理论解释了绝缘状态下共轭分子体系出现电子顺磁共振现象以及热激发电导增强时自旋信号不变的奇异现象. 该工作长期以来并没有得到关注. 直到 1979 年, 物理学家苏武沛、Schrieffer、Heeger (SSH) 发展出了聚乙炔的孤子理论的电荷–自旋反常关系, 才引起了重要关注. 当今理论凝聚态物理所发展的低维量子体系电荷分数化概念也可以追溯到 Pople-Walmsley 缺陷. Pople 于 20 世纪 60 年代开始转入从头算计算方法, 并于 60 年代末、70 年代初开发了量子化学从头算程序 Gaussian 70. 之后, 经过许多其他科学家的努力, Gaussian 程序一直不断更新、完善, 功能越来越强大, 商业化后程序界面对用户更加友好. 尽管目前已经出现了许许多多的计算化学程序, 在单项或若干项指标性能也许超过 Gaussian, 但综合各种应用来看, 它的性能还是最好的. 目前, Gaussian 程序已经成为分子科学工作者的必备工具, 同时也得到许多物理学家和材料学家的应用, 影响遍及从基础科学到工业研发的许多方面. 可以说, Gaussian 是量子化学成功的一个标志, 或者一个文化符号. PPP 模型提出者的另一位 Parr 教授, 与 Pople 一样, 影响了半个多世纪的理论化学. 他很早就关注密度泛函理论, 对在量子化学中发展化学精度的 DFT 起到关键作用, 他与合作者提出的 B3LYP 方法成为目前

最普及的计算化学工具. 改革开放初期, 徐光宪先生将北京大学学生杨伟涛推荐给 Parr 教授做研究生. 当时, 密度泛函理论还只是固体物理理论的计算工具, 并且大家几乎只用局域密度近似 (LDA), Parr 和杨伟涛做了大量的前期工作, 共同出版的书籍 *Density Functional Theory for Atoms and Molecules* 成了许多量子化学家的入门手册, 对普及密度泛函理论作用巨大. 杨伟涛在 20 世纪 90 年代初提出了计算大体系的密度矩阵 "分而治之" 的学术观点, 引起了学术界广泛的 "线性标度" 理论研究, 至今仍是理论化学研究的重要方向.

分子轨道理论发展的里程碑工作还包括 1952 年 Fukui Kenichi 提出前线分子轨道理论; 1964~1965 Kohn 和 Hohenberg, 沈吕九建立密度泛函理论与计算方法; 1965 年 Woodward 和 Hoffmann 建立轨道对称守恒原理并成功地解释所有周环反应.

目前, 量子化学的挑战性课题是如何准确地计算大分子体系的电子结构. 过去的从头算方法建立在 HF 近似上, 它忽略了电子关联效应, 其计算精度远低于化学家千卡每摩 [尔] 量级的要求. 密度泛函理论 (DFT) 以体系的三维电子密度为基本变量, 体系的能量由电子密度完全确定. 因此, DFT 把多维的电子波函数问题转化成一个三维问题. 然而, 由于人们并不知道体系的准确能量泛函表达, 所以无法直接利用变分原理求解体系的基态能量和电子密度. 目前, 实用密度泛函理论是利用 Kohn- 沈吕九方法, 即准确处理没有相互作用电子的动能和库仑相互作用, 通过引入交换–相关势, 将电子的基态本征值问题放置在多维电子波函数 Hartree-Fock 自洽场的框架下处理. 按照定义, 电子的交换–相关势是电子交换–相关能对电子密度的泛函导数, 但它的准确表达并不被人所知, 因此在实际应用时只能采取近似. 对于一般的有机分子, 密度泛函计算现在可以达到化学精度. DFT 所需的计算量与体系的电子数 N 的标度关系为 $N^3 \sim N^4$. 包括多参考态自洽场 (MCSCF) 和以其为基础的微扰技术、组态相互作用 (CI)、耦合簇 (CC) 等后 HF 理论方法与 N 的计算量标度关系更不利于大体系研究. 因此, 对于多原子分子体系, 必须采取进一步的理论方案才能完成准确的电子结构计算. 本质上, 多电子体系量子化学计算困难的根源在于电子在实空间运动的非局域性. 然而, 分子的许多特征如化学键、官能团等都是局域性质的表现. 因此, 如何充分利用分子中电子某些性质的局域性来改进量子化学算法, 从而使计算用时与分子尺度呈有利的关系 (最佳为线性标度) 是非常迫切的重要课题.

本书的第一篇 (第 1~6 章) 总结了量子化学方法的最新进展, 特别是各章作者分别在 DFT 线性标度算法、相对论量子化学、后 HF 方法及概念 DFT 应用于分子力学方面等各具特色的研究成果. 其中第 2 章和第 6 章分别讨论了理论化学中尚待普及但十分重要的相对论量子化学和密度矩阵重整化群方法 (DMRG) 在化学中的应用. 国内关于价键理论的研究工作在国际上有重要影响, 原来计划在本书中

予以详细介绍. 但由于相关的著者未能抽出时间, 本书最终没有包含价键理论一章, 实在是一大憾事.

0.3　化学动力学和统计力学

化学的目的不仅在于阐明分子的静态结构, 而且在于揭示分子的包括参与化学反应的动态运动特征. 按照还原论观点, 分子的运动性质完全由体系的包含原子核和电子的含时 Schrödinger 方程确定. 在一般化学家感兴趣的情况下, 电子运动远远快于核运动, 因而可以引入绝热近似. 这样, 研究分子的动力学过程则只需要原子之间的相互作用或势能面信息, 而这一信息在理论上恰恰由量子化学提供. 对于小分子体系, 准确的势能面可以用严格的量子化学方法计算得到. 对于复杂分子体系, 目前还无法进行准确的量子化学计算, 而其近似的势能面或力场一般借助于结构、谱学或其他实验数据等建立. 给定势能面或原子之间的相互作用和初始状态, 原则上通过求解分子的含时 Schrödinger 方程就能得到它的所有动态信息. 目前, 经典分子动力学方法可用于模拟上万个原子的分子体系, 但它无法考虑化学键的生成和断裂等量子效应, 而已有的量子动力学方法还只能准确处理不多于四原子的分子体系.

从动力学角度看, 反应的速率常数是化学家最为关心的问题. 速率理论研究始于 1889 年 Arrhenius 的工作. 1927 年, Farkas 从微观物理模型出发, 认为均相成核速率是穿过隔离底物和产物的分界区的流量. 他实际上给出了任意动态过程速率的严格定义. Farkas 的工作是速率理论的基石. 1932 年, 由 Wigner 在 Farkas 工作基础上发展的、而后由 Eyring 等大力普及的过渡态理论是该领域的里程碑. 1940 年, Kramers 从 Einstein–Brown 运动理论出发建立了适用于低阻尼和高阻尼两种极限情况下的速率公式. 将两者统一的工作分别由 Melnikov 和 Pollak 等在 1986 年、1989 年完成 (有关速率理论各方面的的详细讨论见文献 [5]、[6]). 20 世纪 50 年代初, Rudolf Marcus 采用过渡态理论处理 20~30 年代发展起来的单分子反应的 Rice-Ramsperger-Kassel 模型而形成著名的 RRKM 理论. 而且, 他于 1956 年发表了关于电子转移反应的第一篇重要论文, 预言了溶液中电子转移反应存在反转区, 即反应活化自由能或速率随着标准反应自由能降低先正常地增快而后 “反常” 地减慢. Marcus 的理论预测在 1984 年得到实验验证, 他也于 1992 年荣获诺贝尔化学奖. 20 世纪 50~60 年代各种谱学的兴起、交叉分子束实验以及计算机技术的迅速发展使人们能够从微观水平研究分子运动及反应, 从而也吸引了许多理论化学家投身于动力学的相关研究. 70 年代以来, 超快激光技术和计算机的日益更新和普及使人们对分子动态特性的研究无论从广度和深度都上了一个新的台阶. 例如, 人们可以从量子态水平阐明一些基本化学动力学过程, 而诸如蛋白质、光合作用反应中心

等复杂分子体系也已经成为广泛的研究对象. 此外, 对分子运动的主动量子控制业已实现. 在此期间发展出含时波包量子演化计算方法、半经典积分初值表示、化学反应相干控制等重要理论方法[7,8]. 近年来, 阿秒激光技术的发展使人们观测电子的运动成为可能. 相应地, 同时考虑电子和原子核耦合运动的非绝热过程理论研究已成为一个重要的课题.

虽然简单、孤立的原子和分子体系研究是化学动力学的基础, 但原子和分子一般不以孤立的粒子形式存在. 因此, 为了揭示复杂原子分子体系的性质, 必须采用统计力学原理和方法. 被李政道先生称为是一个优美的科学体系的平衡统计力学是 Gibbs 在 19 世纪末奠定的. 统计力学的另一位巨人 Boltzmann 则从可逆的系统基本动力学出发导出不可逆的输运方程即 H 定理, 从而 "证明" 孤立系统的熵增加. 其后的工作包括 20 世纪初 Einstein 等研究布朗运动理论, 发现连接微观运动和宏观现象的涨落–耗散关系的最早形式. 有趣的是, 在此后的发展中, 物理学家更关心平衡统计, 特别是相变问题. 例如, 玻色和费米两类基本粒子的统计力学在量子力学建立前后分别提出, 1935 年 Landau 建立相变的平均场理论, 1956 年 Bardeen 和 Cooper 以及 Schrieffer 建立超导的 BCS 理论, 1971 年 Wilson 建立包含深刻思想重整化群理论研究相变的标度律, 被称为是理论的理论. 非平衡统计理论的发展主要归功于诸多理论化学家的杰出工作: 1931 年 Onsager 在 "博士前" 工作中建立了不可逆热力学的 Onsager 倒易关系, 为其赢得 1968 年诺贝尔化学奖; 40 年代以来以 Prigogine 为代表的比利时布鲁塞尔热力学学派对远离平衡现象的研究等. 当然, Callen 和 Welton 在 50 年代证明涨落–耗散定理和久保建立响应理论等也是非平衡统计力学研究中具有深远影响的工作[9]. 最近非平衡统计力学的重要进展是十年前建立的联系平衡态自由能差与非平衡过程所做功的 Jarzynski 等式和由 Crooks 发现的微观非平衡演化的熵产生概率分布的涨落定理.

统计力学的发展离不开许多数学家如 Poincaré、Wiener、Levy、Khinchine 等的巨大贡献. 反过来统计力学的进步也促进了数学本身的发展. 例如, 遍历性理论就是希望严格证明统计力学中的各态历经假设, 而由 Kolmogorov 和 Dob 奠定理论基础的现代重要数学分支随机过程源于布朗运动的研究. 统计力学的发展除了严格的理论研究外, 计算模拟起到越来越重要的作用. 目前, 经典分子力学和 Monte Carlo 计算机模拟业已成为凝聚相体系和生物大分子体系研究的重要方法. 两种方法都产生于 20 世纪 50 年代, 且随着计算能力的日益提高正被广泛应用. 由于没有包含量子效应, 经典力学无法处理反应的动态过程等重要化学问题. 复杂体系的量子动力学模拟仍然是一个挑战性问题.

本书的第二篇 (第 7~13 章) 总结了量子动力学、非平衡统计力学和光谱方面的最新进展. 作者将总结他们在量子非绝热含时波包演化、多原子分子振转光谱的准确计算、半经典理论方法、量子耗散动力学以及非平衡非线性动力学等方面的

工作.

第 11 和第 12 章的内容都是量子耗散体系动力学. 耗散或开放体系是指与环境或热库之间存在相互作用的有限体系, 而环境一般包含无穷多自由度. 人们感兴趣的体系和不直接感兴趣的环境组成一个封闭系统. 避免求解包含所有自由度在内的封闭系统的动力学而能准确地描述体系的运动是量子耗散体系动力学研究的主题. 第 11 章介绍的理论方法是将环境对体系运动的影响严格地等价为复随机场, 与经典的 Langevin 方程类似. 在此基础上建立的确定性数值计算方法与第 12 章介绍的从路径积分推导出的运动方程完全一致, 所谓殊途同归. 研究量子耗散动力学有助于认识凝聚相电子转移、振动弛豫、量子退相干等重要过程.

0.4　理论与计算化学应用

理论和计算研究不仅仅从微观层次提供描述分子的结构和变化规律的知识, 而且还能够揭示分子结构与性质的关系, 指导功能分子的合理设计. 传统上, 化学是实验性极强的自然科学, 在其发展中积累了丰富的经验. 有了量子力学这一坚实的理论基础, 化学经验知识和直觉概念等就可以被严格地论证, 从而使化学学科实现从经验到理论, 从定性到定量质的飞跃. 虽然在物理理论框架内探究诸如化学结构等基本概念极为重要, 但这些研究涉及化学哲学、认识论等方面的内容, 没有包括在本书中 (有兴趣的读者可参见文献 [10]、[11]). 理论与计算化学在阐明反应, 特别是有机反应机理方面曾发挥过巨大的作用. 例如, 前面提及的前线轨道理论和分子轨道对称守恒原理已经成为理论有机化学的重要内容. 在实用性方面, 理论与计算化学在药物和材料设计中正扮演着不可替代的角色.

量子化学计算领域的开拓者之一、IBM 计算化学实验室创始人 Enrico Clementi 在 1972 年曾发出豪言壮语: “我们能计算一切.” 虽然此话有些夸张, 但却对计算化学的发展以及相应的计算硬件发展起到了重要的推动作用, 使得计算化学的的确确在朝着这一方向迅速提升. 由于计算条件和方法的限制, 1960 年以前, 对分子体系的量子化学计算主要采用基于 HF 的半经验方法, 即利用已知的实验数据构造近似的、带参数的微观模型, 以便用相对简单、快速的数学手段进行处理. 虽然半经验量子化学方法在有机化学应用中获得巨大成功, 但它带有天生的缺陷, 即从 “半经验” 出发而不是以完全第一性原理为基础. 1964 年, Hansch 和藤田发表了研究化学结构与生物活性之间关系的论文, 标志着定量构效关系理论方法 (QSAR) 正式诞生. 随后, 这一方法在药物研制中得到广泛应用. 早期 QSAR 中的结构信息来自实验, 而目前有些可以通过量子化学计算得到. 实际上, 建立分子所有性质 —— 物理的、化学的、生物的 QSAR 是理论与计算化学最重要的目的. 目前, 量子化学计算的实际应用从仅包括小分子体系的燃烧反应到生物大分子酶促过程, 从分子光、

电特性预测到工业表面催化机理分析等无处不在. 由于目前准确计算大分子体系的结构的量子化学方法尚待开发, 对实际问题建立各种近似方法或者多尺度解决方案也许更有意义. 这样, 可以用准确度高的量子化学方法解决某些部分而用其他较粗糙的方法解决其他部分. 或者, 在小尺度用量子化学方法计算并用得到的结果构造可以求解的大尺度粗粒化模型.

本书第三篇包括第 14~18 章. 作者总结了在有机分子材料光电性质, 酶的结构与催化机理, 表明催化、功能高分子设计方面的理论与计算研究成果. 他们采用的理论方法大部分是自己针对具体的科学问题提出或发展的, 从而也说明应用研究促进理论方法的进步.

0.5 展　望

无论是量子化学方法还是动力学与统计力学模拟, 制约理论与计算化学发展的瓶颈仍然是研究复杂分子体系的空间和时间尺度限制. 密度泛函理论的最初动机是克服空间瓶颈, 将多维电子波函数问题转化为三维电子密度问题. Hohenberg-Kohn 定理意味着, 对于给定外势, 电子的基态能量由其空间密度唯一地确定. 然而, 由于并不知道能量密度泛函的具体形式, 实际应用 DFT 只好又走回波函数描述的老路. 显然, 构建出实用的、无相互作用电子的能量密度泛函将给 DFT 带来新的突破.

量子力学和经典力学结合或 QM/MM 方法是目前处理大分子体系流行的方法. 此方法用快速的量子方法处理体系中量子效应占主导的部分, 而用经典方法处理其余部分. 在经典力学中, 粒子的位置和动量可以同时确定, 而 Heisenberg 测不准关系使得量子力学中无法同时确定粒子的位置和动量. 因此, 如何构建量子和经典区域的边界不是一个平庸的问题. 而且, 相关的粗粒化多尺度方法也值得系统地研究. 与之类似, 分子动力学中量子与经典结合的方法存在同样的问题.

在动力学研究中, 线性系统的动力学无论用经典还是用量子力学都可以解析求得. 非线性或非谐性是导致理论上处理高维系统长时间量子演化的困难所在. 因此, 发展非微扰方法解决较强非谐性体系的动力学是一个重要但困难的问题.

非常值得强调的是, 理论计算化学要朝着物质性能预测努力. 一般来讲, 只靠电子结构或者化学动力学是不够的, 必须将两者紧密结合才能做到. 这将是理论化学家在今后相当长的时间内努力奋斗的目标.

我国的理论化学研究虽然起步较晚, 但在唐敖庆、徐光宪为代表的老一辈理论化学家的带领下, 早期在配位场理论、分子轨道图论、分子结构与化学键等领域的研究中取得了突出成果, 在国际上产生了重要影响. 在改革开放之后, 特别是近十几年来, 一支活跃在理论化学前沿方向的青年科学家队伍逐渐成长、壮大. 他们在相对论量子化学、价键理论、线性标度理论、密度泛函理论、气相分子动力学过程、

光化学反应理论、量子耗散动力学、功能材料理论等领域做出了有影响、有特色的创新性工作. 我们邀请了部分科学家, 就他们所从事的领域, 特别是他们自己所取得的进展做了较细致的总结, 目的是从化学的本质即物质结构、化学反应到物质性能, 从理论上做系统的阐述. 本书可以帮助刚刚入门的研究生、博士后和青年教师迅速进入理论化学研究领域, 省去许多查找、阅读文献的时间. 而对于在第一线工作的科研人员, 本书也可以提供一个学科领域交叉合作的基础.

参 考 文 献

[1] Kishi Y. Pure & Appl. Chem., 1993, 65: 771
[2] Herschbach D. Phys. Today, 1997, 50: 11
[3] Breslow R. Chemistry Today and Tomorrow. American Chemical Society, 1996
[4] Dykstra C E, Frenking G, Kim K S, Scuseria G E. Theory and Applications of Computational Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2005
[5] Hanggi P, Talkner P, and Talkner P. Rev. Mod. Phys., 1990, 62: 251
[6] Pollak E, Talkner P. Chaos, 2005, 15: 026 116
[7] 梁文平等. 新世纪的物理化学. 北京: 科学出版社, 2004
[8] 白春礼等. 分子科学前沿. 北京: 科学出版社, 2007
[9] 郝柏林, 于渌等. 统计物理学进展. 北京: 科学出版社, 1981
[10] Primas H. Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism. 2nd ed. Berlin: Springer, 1983
[11] Boeyens J C A. New Theories for Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2005

第一篇　电子结构理论

第 1 章　密度泛函理论及其数值方法
第 2 章　相对论量子化学基本原理及相对论密度泛函理论
第 3 章　概念密度泛函理论与浮动电荷分子力场
第 4 章　耦合簇方法的研究进展
第 5 章　多参考态组态相互作用
第 6 章　密度矩阵重整化群与半经验价键理论

第 1 章　密度泛函理论及其数值方法

李震宇　梁万珍　杨金龙

量子力学[1]从 20 世纪初被发现起, 就得到广泛的应用, 并最终成为现代理化科学的基础. 量子力学最流行的表述形式是 Schrödinger 的波动力学形式, 它的核心是波函数及其运动方程 ——Schrödinger 方程. 对一个给定的微观体系, 我们可能得到的所有信息都包含在系统的波函数中. 以一个外势场 $v(\boldsymbol{r})$ 中的 N 电子体系为例, 量子力学的波动力学范式可以表示成

$$v(\boldsymbol{r}) \Longrightarrow \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \Longrightarrow \text{可观测量} \tag{1.1}$$

也就是对给定的外势, 通过求解 Schrödinger 方程可以得到电子波函数. 波函数是每个电子的空间坐标的函数 (为简单起见, 在不引起混淆的情况下, 我们尽量省略电子的自旋自由度). 通过波函数计算力学量算符的期望值可以进一步得到所有可观测物理量的值, 电子密度便是其中之一

$$n(\boldsymbol{r}) = N \int \mathrm{d}^3 r_2 \int \mathrm{d}^3 r_3 \cdots \int \mathrm{d}^3 r_N \, \Psi^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \, \Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \tag{1.2}$$

解 Schrödinger 方程得到多体波函数是一项艰巨的任务, 常用的方法包括物理中基于 Feynman 图和 Green 函数的微扰方法以及化学中的组态相互作用方法.

1.1　密度泛函理论基本概念

1.1.1　从波函数到电子密度

当用量子力学处理真实的物理化学体系时, 传统的波动力学方法往往不能满足人们的需要. 比如, 从来没有人用组态相互作用的方法来计算含有上百个原子的分子的化学性质, 也没有人只用 Green 函数来计算真实半导体体系的电子结构. 如前所述, 波函数包含了系统所有的信息. 然而, 在大多数情况下, 我们只关心一些特定实验技术所涉及的信息, 如能量、电荷密度等. 所以, 我们希望使用一些比波函数更简单的物理量来构造我们的理论. 单粒子 Green 函数 $G(\boldsymbol{r}, t; \boldsymbol{r}', t')$ 就是这样一个物理量. 它远比波函数简单, 但是我们可以通过它求得所有单体算符和某些两体算符 (如包含 Coulomb 相互作用的哈密顿量) 的期望值. 对单粒子 Green 函数的求解

仍然比较复杂, 需要通过 Dyson 方程求解. 从单粒子 Green 函数中我们可以得到较为简单的单粒子密度矩阵

$$n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=-i\lim_{t'\to t}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';t-t') \tag{1.3}$$

或者等价的

$$n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=N\int \mathrm{d}^3r_2\int \mathrm{d}^3r_3\cdots\int \mathrm{d}^3r_N\,\Psi^*(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\,\Psi(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N) \tag{1.4}$$

通过密度矩阵, 可以求得所有单体算符的期望值. 由于从 Green 函数到密度矩阵的过程中丢失了一些信息, 我们不能直接从密度矩阵求得哈密顿量的期望值. 将这个过程继续下去就可以得到实验上可直接观测的粒子密度

$$n(\boldsymbol{r})=n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})=n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')|_{\boldsymbol{r}'\to\boldsymbol{r}} \tag{1.5}$$

从密度矩阵到密度的过程中, 我们又进一步丢失了密度矩阵中的一些信息.

基于上面的分析我们看到, 从波函数到电子密度的过程中我们丢失了大量信息, 因此按道理我们将不能从电子密度中“恢复”波函数. 但令人吃惊的是, 密度泛函理论 (DFT)[2~9] 给出完全相反的结论：至少对于只考虑基态的情形, 从波函数、Green 函数、密度矩阵到密度, 我们没有丢失任何信息. 电子密度不仅仅是众多可观测量中的一个, 而是可以用来计算其他所有可观测量的体系基本物理量. 粒子密度只是空间坐标的函数, 这意味着密度泛函理论已经将 $3N$ 维波函数问题简化为 3 维粒子密度问题, 所以十分简单、直观. 我们可以将量子力学的密度泛函理论范式表示成

$$n(\boldsymbol{r})\Longrightarrow \text{可观测量} \tag{1.6}$$

由式 (1.1), 我们只需有电荷密度唯一决定外势这一条件, 即可得到式 (1.6), 而这正是后面要讨论的密度泛函理论中的两个基本定理之一. 密度泛函理论是一种完全基于量子力学的从头算 (*ab-initio*) 理论, 但是为了与其他的量子化学从头算方法区分, 人们通常把密度泛函理论计算又叫做第一性原理 (first principles) 计算.

事实上, 密度泛函的历史可以追溯到量子力学建立初期研究均匀电子气时提出的 Thomas-Fermi(TF) 理论[10,11]和 Dirac 局域交换近似[12]. 那时, 人们就已经开始将费米子多体系统的动能和交换能写成粒子密度的泛函：

$$T_{\mathrm{TF}}=\frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3}\int \mathrm{d}^3r n(\boldsymbol{r})^{5/3} \tag{1.7}$$

$$E_x=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int \mathrm{d}^3r n(\boldsymbol{r})^{4/3} \tag{1.8}$$

由于过于简单, Thomas-Fermi-Dirac 模型并没有得到广泛应用, 但密度泛函理论的基本思想已经包含在其中了. 现在, 经过几十年的发展, 密度泛函理论体系本身及其数值计算方法都已经比较成熟, 这使得密度泛函理论被广泛地应用在化学、物理、材料和生物等学科中. Kohn 也因为他对密度泛函理论的贡献获得了 1998 年的诺贝尔化学奖[13]. 在本章后面的部分我们将对密度泛函理论的基本原理、最新进展和它越来越广泛的应用作一个简单的回顾.

1.1.2 Hohenberg-Kohn 定理: 多体理论

现代密度泛函理论的基础建立在 1964 年 Hohenberg 和 Kohn(HK) 提出的两个著名的定理之上[2]. 其中定理一指出, 不计自旋的全同费米子系统非简并基态的粒子密度函数 n 唯一地决定外势 v 到相差任意常数. 由式 (1.1), 定理一表明该系统的所有性质都是基态密度的唯一泛函. 该定理保证了粒子密度作为体系基本物理量的合法性, 同时也是密度泛函理论名称的由来. 定理二给出了密度泛函理论的变分法: 对给定的外势 v, 存在泛函 $F[n]$ 定义在所有的非简并基态密度 n 上, 使得能量泛函

$$E_v[n] = \int \mathrm{d}^3 r v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) + F[n] \tag{1.9}$$

当 n 等于真实基态密度 n^0 时取得唯一的最小值. 式 (1.9) 右边第一项为电子在外势场中的能量 $V[n]$, 而 $F[n]$ 则应当包含电子动能和相互作用能

$$F[n] = \langle \Psi_n | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_n \rangle = T[n] + U[n] \tag{1.10}$$

式中: $\hat{T}$ 和 $\hat{U}$ 分别为动能算符和 Coulomb 排斥算符.

定理一可以方便地通过反证法来证明. 假设我们可以找到两个不同的外势 v_a 和 v_b, 它们对应于同一个非简并的基态密度 n^0. 假设外势 v_a 和 v_b 对应的哈密顿算符分别为 $\hat{H}_a$ 和 $\hat{H}_b$, 由哈密顿算符可以得到相应的基态能量 $E^0_{a,b}$ 和波函数 $|\Psi^0_{a,b}\rangle$. 根据分子轨道理论的变分法, 我们有

$$E^0_a < \langle \Psi^0_b | \hat{H}_a | \Psi^0_b \rangle \tag{1.11}$$

即

$$\begin{aligned} E^0_a &< \langle \Psi^0_b | \hat{H}_a - \hat{H}_b + \hat{H}_b | \Psi^0_b \rangle \\ &< \langle \Psi^0_b | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \Psi^0_b \rangle + \langle \Psi^0_b | \hat{H}_b | \Psi^0_b \rangle \\ &< \langle \Psi^0_b | v_a - v_b | \Psi^0_b \rangle + E^0_b \end{aligned} \tag{1.12}$$

既然 v_a 和 v_b 是单电子算符, 式 (1.12) 中的积分可以用基态密度表示

$$E^0_a < \int \mathrm{d}^3 r [v_a(\boldsymbol{r}) - v_b(\boldsymbol{r})] n^0(\boldsymbol{r}) + E^0_b \tag{1.13}$$

同样, 我们有

$$E_b^0 < \int \mathrm{d}^3 r[v_b(\boldsymbol{r}) - v_a(\boldsymbol{r})]n^0(\boldsymbol{r}) + E_a^0 \tag{1.14}$$

将上面两式相加可以得到如下矛盾的结果

$$\begin{aligned} E_a^0 + E_b^0 &< \int \mathrm{d}^3 r[v_b(\boldsymbol{r}) - v_a(\boldsymbol{r}) + v_a(\boldsymbol{r}) - v_b(\boldsymbol{r})]n^0(\boldsymbol{r}) + E_a^0 + E_b^0 \\ &< E_a^0 + E_b^0 \end{aligned} \tag{1.15}$$

至此, 我们就完成了定理一的证明.

定理二可以通过 Levi 的带限制查找法[14]来证明. 由波函数的变分法

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \tag{1.16}$$

式 (1.16) 中寻找最小值的过程可以分成两步走. 首先, 我们考虑所有给出密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的波函数 Ψ, 并在其中寻找给出能量极小值的波函数

$$\min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int \mathrm{d}^3 r v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \tag{1.17}$$

式 (1.17) 中我们用到定理一保证的产生相同密度的波函数也产生相同外势的事实. 如果定义如下泛函

$$F[n] = \min_{\Psi \to n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = \langle \Psi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_n^{\min} \rangle \tag{1.18}$$

我们有

$$E = \min_n \{F[n] + \int \mathrm{d}^3 r v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r})\} \tag{1.19}$$

由此得到的密度即为基态密度, 定理二证毕.

在电子密度的变分法中, 总电子数限制问题可以通过引入 Lagrange 乘子 μ 解决

$$\delta \left\{ F[n] + \int \mathrm{d}^3 r v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) - \mu \int \mathrm{d}^3 r n(\boldsymbol{r}) \right\} = 0 \tag{1.20}$$

对应的 Euler 方程为

$$\frac{\delta F}{\delta n(\boldsymbol{r})} + v(\boldsymbol{r}) = \mu \tag{1.21}$$

μ 的物理意义为体系的化学势.

在实际使用时, 密度泛函理论经常以推广的自旋极化形式[15~17]出现, 这时的基本变量是每个自旋的电荷密度 $n^{\uparrow}$ 和 $n^{\downarrow}$, 或者等价的总电荷密度 n 和自旋极化密度 m. 更多的密度泛函理论推广形式如表 1-1 所示.

表 1-1 HK 定理的常见扩展[5]

体系	$n(\boldsymbol{r}) \to v(\boldsymbol{r})$	
多分量体系	$n_1(\boldsymbol{r}), n_2(\boldsymbol{r}) \to v_1(\boldsymbol{r}), v_2(\boldsymbol{r})$	例如半导体中的电子和空穴
自旋顺磁体系	$n(\boldsymbol{r}), m(\boldsymbol{r}) \to v(\boldsymbol{r}), B_z(\boldsymbol{r})$	$m(\boldsymbol{r}) = n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) - n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})$
轨道磁性	$n(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) \to v(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$	顺磁流密度 $\boldsymbol{j}$ 与规范有关
超导	$n(\boldsymbol{r}), \tilde{n}(\boldsymbol{r}) \to v(\boldsymbol{r}), D(\boldsymbol{r})$	$D(\boldsymbol{r})$ 为对势, 对密度 $\tilde{n}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\sigma} \langle \psi_{\sigma}(\boldsymbol{r}) \psi_{-\sigma}(\boldsymbol{r}) \rangle$
热系综	$n(\boldsymbol{r}) \to (v(\boldsymbol{r}) - \mu)$	式 (1.9) 中能量变成巨势后, F 与温度有关, $n(\boldsymbol{r})$ 也与零温时不同
含时体系	$n(\boldsymbol{r}, t) \to v(\boldsymbol{r}, t)$	将在后续章节中详细叙述

需要注意的是, 虽然密度泛函理论包括其推广形式都已获得广泛应用, 但其中还有一些基本理论问题有待进一步研究. 在 HK 第一定理给定的条件下, 基态密度不仅决定了波函数, 还唯一地决定了外势 $v(\boldsymbol{r})$. 然而, 最近的研究表明, 这对包含自旋密度或者流密度的密度泛函理论并不成立[18]. 这时, 基态密度仍然决定了波函数, 但是并不能唯一地决定外势. 这就是通常所说的非唯一性问题. 另外一个概念是所谓的表示问题: ① 对一个任意给定的非负密度是否一定可以写成式 (1.2) 所表示的形式? ② 对任意如式 (1.2) 所示的密度是否一定是某个外势对应的基态密度? 这两个问题中前者被称为 N-表示问题, 后者被称为 v-表示问题. 人们已经对 N-表示问题给出了肯定的回答, 但是对 v-表示问题现在并没有一般的结论. 最近, Yang(杨伟涛) 等[19]提出了一种与密度泛函理论对应的势泛函理论, 原则上可以解决 v-表示问题.

1.1.3 Kohn-Sham 方程: 有效单体理论

有了 HK 第一和第二定理, 为了将密度泛函理论实用化, 剩下的问题就是寻找能量泛函的具体表述形式, 因为在式 (1.10) 中 $T[n]$ 和 $U[n]$ 的具体形式是未知的. Kohn 和沈吕九在 1965 年提出了一个可能的方案[3]. 他们引进了一个与相互作用多电子体系有相同电子密度的假想非相互作用多电子体系. 因为电子密度一般可以表示成轨道形式 (N- 表示问题), 这个假想的非相互作用体系的动能算符的期望值可以非常简单地写成各电子动能之和

$$T_{\mathrm{S}}[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i}^{N} \int \mathrm{d}^3 r \phi_i^*(\boldsymbol{r}) \nabla^2 \phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.22}$$

式中: $\phi_i(\boldsymbol{r})$ 为密度函数对应的 Kohn-Sham(KS) 轨道. 仿照 TF 模型的处理方法, 可以将 U 的主要部分写成 Hartree 项

$$U[n] \approx U_{\mathrm{H}}[n] = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}^3 r \int \mathrm{d}^3 r' \frac{n(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{1.23}$$

至此, 我们得到一个很自然的关于能量泛函中未知项 (交换关联泛函) 的定义:

$$E_{\mathrm{xc}} = E_{\mathrm{tot}} - T_{\mathrm{S}} - V - U_{\mathrm{H}} = (T - T_{\mathrm{S}}) + (U - U_{\mathrm{H}}) \tag{1.24}$$

将能量泛函对 KS 轨道进行变分可以得到著名的 KS 方程

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}) + v_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r}) + v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})\right)\phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{1.25}$$

式中: $v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})$、$v_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r})$、$v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})$ 分别为外势、Hartree 势和交换关联势. 在 KS 方程中, 有效势 $v_{\mathrm{eff}} = v_{\mathrm{ext}} + v_{\mathrm{H}} + v_{\mathrm{xc}}$ 由电子密度决定, 而电子密度又由方程的本征函数 ——KS 轨道求得, 所以我们需要自洽求解 KS 方程. 这种自洽求解过程通常被称为自洽场 (SCF) 方法. 当我们得到一个自洽收敛的电荷密度 n_0 后, 就可以得到系统的总能

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3 r \int \mathrm{d}^3 r' \frac{n_0(\boldsymbol{r}) n_0(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} - \int \mathrm{d}^3 r v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) n_0(\boldsymbol{r}) + E_{\mathrm{xc}}[n_0] \tag{1.26}$$

式中: ϵ_i 为 KS 方程的本征值.

需要指出的是, 从我们得到 KS 方程的过程可以明显看出, KS 本征值和 KS 轨道都只是一个辅助量, 本身没有直接的物理意义. KS 本征值其实是变分过程中用来确保 KS 轨道归一的 Lagrange 乘子. 唯一的例外是最高占据 KS 轨道的本征值. 如果我们用 $\epsilon_N(M)$ 表示 N 电子体系的第 M 个 KS 本征值, 那么我们可以严格证明 $\epsilon_N(N) = -I$ 和 $\epsilon_{N+1}(N+1) = -A$, 其中 I 和 A 分别是 N 电子体系的电离能和电子亲和能. 但是, 从实用角度来说, KS 本征值和 KS 轨道却已经是体系真实单粒子能级和波函数的很好近似[20,21]. 在合适的交换相关近似 (如杂化密度泛函) 下, 基于 KS 本征值的带结构能隙可以和实验符合得很好[22]. 另外, 尽管密度泛函理论本身是一个变分理论, 但这一结论对特定的交换相关近似可能并不成立. 比如, BPW91 泛函给出的氢原子能量将略低于其精确值.

1.2　交换关联能量泛函

前面我们已经看到, 在构造能量泛函时, 所有未知项都被归并到交换关联能量泛函 E_{xc} 中. 通常, 交换关联能量可以分解成 E_{x} 和 E_{c} 两项, 其中 E_{x} 是由 Pauli 原理引起的交换能量

$$E_{\mathrm{x}}[n] = \langle \Phi_n^{\min} | \hat{U} | \Phi_n^{\min} \rangle - U_{\mathrm{H}}[n] \tag{1.27}$$

$\Phi_n^{\min}$ 是 KS 轨道组成的 Slater 行列式, 满足

$$\langle \Phi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_n^{\min} \rangle = T_{\mathrm{S}}[n] + U_{\mathrm{H}}[n] + E_{\mathrm{x}}[n] \tag{1.28}$$

而关联能 E_{c} 可以写成

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{c}}[n] &= F[n] - (T_{\mathrm{S}}[n] + U_{\mathrm{H}}[n] + E_{\mathrm{x}}[n]) \\ &= \langle \Psi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_n^{\min} \rangle - \langle \Phi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_n^{\min} \rangle \end{aligned} \tag{1.29}$$

因为 $\Psi_n^{\min}$ 是产生密度 n 并且最小化 $\langle \hat{T} + \hat{U} \rangle$ 的波函数, 所以式 (1.29) 表明

$$E_{\mathrm{c}}[n] \leqslant 0 \tag{1.30}$$

即关联能量是多体体系基态能量和从 Slater 行列式出发得到的基态能量之差. 另外, $\Phi_n^{\min}$ 是产生密度 n 并且最小化 $\langle \hat{T} \rangle$ 的波函数, 所以 $E_{\mathrm{c}}[n]$ 由正的动能和负的势能两个部分构成. 对于单电子的极限情况, $E_{\mathrm{x}}[n] = -U_{\mathrm{H}}[n]$, $E_{\mathrm{c}}[n] = 0$, 这时交换关联能的作用就是抵消非物理的自相互作用 $U_{\mathrm{H}}[n]$. 通常交换关联项比能量泛函中其他已知项小很多, 所以可以期望通过对交换关联项做一些简单的近似得到关于能量泛函的一些有用的结果. 在介绍常见的交换关联近似之前, 我们先引进交换关联穴的概念.

1.2.1 交换关联穴

如果不考虑动能, 交换关联能量泛函可以通过密度矩阵写成

$$E_{\mathrm{xc}} = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' \frac{n(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') - n(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{1.31}$$

但是, 前面我们已经知道在 KS 方程中, 交换关联部分还包括动能的贡献. 这时, 我们需要使用耦合常数积分.

定义 $\Psi_n^{\min,\lambda}$ 为产生密度 $n(\boldsymbol{r})$ 的反对称归一化波函数, 并且最小化 $\hat{T} + \lambda \hat{U}$ 的期望值, 其中 λ 为非负耦合常数. 当 $\lambda = 1$ 时, $\Psi_n^{\min,\lambda}$ 即为 $\Psi_n^{\min}$, 是密度 n 对应的相互作用基态波函数. 当 $\lambda = 0$ 时, $\Psi_n^{\min,\lambda}$ 即为 $\Phi_n^{\min}$, 是密度 n 对应的非相互作用 KS 基态波函数. 固定 n 改变 λ 对应于改变外势 $v_\lambda(\boldsymbol{r})$: $\lambda = 1$ 时, $v_\lambda(\boldsymbol{r})$ 为真实的外势, 而 $\lambda = 0$ 时, $v_\lambda(\boldsymbol{r})$ 为 KS 有效势 $v_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r})$. 通常我们假设当 λ 从 1 变到 0 时, 相互作用和非相互作用基态之间存在平滑的“绝热连接”.

通过引入耦合常数 λ, 交换关联能可以写成

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{xc}}[n] &= \langle \Psi_n^{\min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U} | \Psi_n^{\min,\lambda} \rangle|_{\lambda=1} - \langle \Psi_n^{\min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U} | \Psi_n^{\min,\lambda} \rangle|_{\lambda=0} - U_{\mathrm{H}}[n] \\ &= \int_0^1 \mathrm{d}\lambda \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} \langle \Psi_n^{\min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U} | \Psi_n^{\min,\lambda} \rangle - U_{\mathrm{H}}[n] \end{aligned} \tag{1.32}$$

由 Hellmann-Feynman 定理, 式 (1.32) 简化为

$$E_{\mathrm{xc}}[n] = \int_0^1 \mathrm{d}\lambda \langle \Psi_n^{\min,\lambda} | \hat{U} | \Psi_n^{\min,\lambda} \rangle - U_{\mathrm{H}}[n] \tag{1.33}$$

这样, 动能部分贡献被包含到耦合常数积分中, 于是交换关联能可以精确地写成

$$E_{\mathrm{xc}}=\frac{1}{2}\int_0^1 \mathrm{d}\lambda \int \mathrm{d}^3r \int \mathrm{d}^3r' \frac{n^\lambda(\boldsymbol{r},r')-n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{1.34}$$

式中: $n^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 为对应于 Coulomb 势 $\lambda/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ 的密度矩阵, 经常被写成

$$n^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=n(\boldsymbol{r})(n(\boldsymbol{r}')+n_{\mathrm{xc}}^\lambda(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')) \tag{1.35}$$

式中: $n_{\mathrm{xc}}^\lambda(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')$ 为交换关联穴密度, 对应于在 $\boldsymbol{r}'$ 的电子引起的 $\boldsymbol{r}$ 处的电子密度“穴”. 于是交换关联能可以写成

$$E_{\mathrm{xc}}=\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3r \int \mathrm{d}^3r' \frac{n(\boldsymbol{r}')\tilde{n}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{1.36}$$

式中: $\tilde{n}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')$ 为耦合强度平均的穴

$$\tilde{n}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')=\int_0^1 \mathrm{d}\lambda n_{\mathrm{xc}}^\lambda(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}') \tag{1.37}$$

式 (1.34) 或者式 (1.36) 通常被称为绝热连接公式 (adiabatic connection formula). 交换关联穴可以分成交换和关联两个部分来讨论.

$$n_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')=n_{\mathrm{xc}}^{\lambda=0}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}') \tag{1.38}$$

交换穴密度满足 $n_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')<0$, 所以精确的交换能

$$E_{\mathrm{x}}[n]=\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3r \int \mathrm{d}^3r' \frac{n(\boldsymbol{r})n_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{1.39}$$

也为负. 另外, 容易证明

$$\int \mathrm{d}^3r' n_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')=-1 \tag{1.40}$$

知道了交换穴, 关联穴可以通过式 (1.41) 定义

$$\tilde{n}_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')=n_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')+\tilde{n}_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}') \tag{1.41}$$

关联穴满足

$$\int \mathrm{d}^3r' \tilde{n}_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')=0 \tag{1.42}$$

即 Coulomb 排斥改变穴的形状, 但是不改变其积分.

1.2.2 LDA 和 GGA

对交换关联能量泛函最早的一个简单近似是局域密度近似 (LDA), 即用具有相同密度的均匀电子气的交换关联泛函作为对应的非均匀系统的近似值. 在局域自旋密度近似 (LSDA) 下, 交换相关能量可以写为

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LSDA}}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int \mathrm{d}^3 r n(\boldsymbol{r}) \epsilon_{\mathrm{xc}}(n^{\uparrow}(\boldsymbol{r}), n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})) \tag{1.43}$$

式中: $n^{\uparrow}(\boldsymbol{r})$ 和 $n^{\downarrow}(\boldsymbol{r})$ 分别为自旋向上和自旋向下的电子密度; ϵ_{xc} 是均匀自旋密度电子气中单位粒子交换关联能量密度. 出人意料的是, 这样一个简单的近似往往能给出很好的结果. 这直接导致了后来密度泛函理论的广泛应用. 这种意外的成功被归因于局域密度近似下的交换关联穴满足真实交换关联穴的大多数重要的渐进关系和标度关系. 另外, Coulomb 排斥往往使得交换关联穴更深更局域. 可以证明

$$\tilde{n}_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}) \leqslant 0 \tag{1.44}$$

也就是说交换关联能比交换能和关联能都局域, 交换和关联两部分的误差在局域密度近似中被一定程度地相互抵消.

对均匀电子气, 我们知道其交换能的解析形式, 那就是式 (1.8) 给出的 Dirac 交换. 另外, Slater 在研究 Hartree-Fock 交换能的近似形式时提出了类似的表达式[23]. 一般地, 我们有

$$E_{\mathrm{x}} = -\frac{9\alpha}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \mathrm{d}^3 r n^{4/3}(\boldsymbol{r}) \tag{1.45}$$

对严格的均匀电子气, α 应取值 2/3. Slater 建议 α 取值为 1, 而在 Xα 方法中 α 经常取为 3/4. 对关联能而言, 并没有已知的精确解析表达式. 幸运的是, Ceperly 和 Alder[24] 对均匀电子气做了高精度的量子 Monte Carlo 模拟. 于是, 人们依据他们的模拟结果通过不同的插值方法给出了不同的局域密度近似下关联能的解析表达形式. 一个被广泛应用的是 VWN 关联泛函[25], 而较新的一个是 PW 泛函[26]. 另外还有后面讲自相互作用修正时要提到的 PZ 泛函[27].

尽管 LDA 已经是一个很好的近似, 但是其精度对于化学而言还显得不够. 这也是为什么在 LDA 是唯一的交换关联近似的许多年内, 密度泛函理论只在固体物理中获得了广泛应用却很少见于计算化学. 这种情况的改变得益于后来对 LDA 的扩展, 最早的一个自然的尝试是梯度展开近似 (GEA) , 即把交换关联能量写成密度梯度的多项式展开. 以交换能为例, 我们有

$$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GEA}}[n] = A_{\mathrm{x}} \int \mathrm{d}^3 r n^{4/3} \left(1 + \mu s^2 + \cdots\right) \tag{1.46}$$

式中：A_x 和 μ 均为待定系数; s 为约化密度梯度,

$$s = \frac{|\nabla n|}{n^{4/3}} = 2(3\pi^2)^{1/3}\frac{|\nabla n|}{2k_F n} \tag{1.47}$$

但测试表明 GEA 虽然可以提高动能泛函的精度, 但往往给出完全错误的关联能, 使得总的交换关联能远比 LSDA 差. 于是人们提出了广义梯度近似 (GGA), 即把密度和梯度同等看待, 构造基于密度及其梯度的泛函. 在 GGA 近似的情况下, 交换相关能是电子 (极化) 密度及其梯度的泛函.

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int \mathrm{d}^3 r f(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, \nabla n^{\uparrow}, \nabla n^{\downarrow}) \tag{1.48}$$

构造 GGA 交换相关泛函的方法分为两个流派：一个是以 Becke 为首的一派, 认为“一切都是合法的”, 所以人们可以以任何原因选择任何可能的泛函形式, 而这种形式的好坏由实际计算来决定. 通常, 在这样的泛函中的参数由拟合大量的计算数据得到. 另一个流派是以 Perdew 为首的一派. 他们认为, 发展交换相关泛函必须以一定的物理规律为基础, 这些规律包括标度关系、渐进行为等.

GGA 交换关联能量泛函也可以写成交换和关联两个部分, 交换部分通常写为

$$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}} = E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}} + \sum_{\sigma}\int \mathrm{d}^3 r F(s_\sigma) n_\sigma^{4/3}(\boldsymbol{r}) \tag{1.49}$$

式中：σ 为自旋分量下标; s_σ 为对应的约化密度梯度. 比较著名的 GGA 交换有 1988 年 Becke[28]提出的 B 交换和 1986 年 Perdew 等[29]提出的 P 交换. B 交换中的 F 函数写成

$$F^{\mathrm{B}} = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \tag{1.50}$$

式中：β 为经验参数, 通过拟合稀有气体原子得到其值为 0.0042. 而 P 交换将 F 写成约化密度梯度的有理函数, 且不包含经验参数

$$F^{\mathrm{P}} = \left\{1 + 1.296\left[\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}\right]^2 + 14\left[\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}\right]^4 + 0.2\left[\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}\right]^6\right\}^{1/15} \tag{1.51}$$

相对于交换部分, GGA 关联更加复杂, 在这里将不给出其具体表述形式. 与 P 交换同时提出的 P86 关联中包含一个拟合参数, 这个参数在后来优化的 PW91 关联[30]中被去掉了. 五年以后, PW91 被进一步简化为 PBE 泛函[31]. PBE 泛函的推导和表述形式都比 PW91 简单, 但通常认为二者给出差不多的计算结果. 另外一个著名的 GGA 关联泛函是 LYP 关联泛函[32]. 与其他关联能量泛函不同的是, LYP

不是基于均匀电子气的, 而是从氦原子的波函数量子理论出发构造的. LYP 泛函中包含一个经验参数. 需要指出的是, 不同 LDA 泛函给出的结果可能大同小异, 但不同的 GGA 泛函却可能给出完全不同的结果. Filippi 等[33]通过考察一个简谐外势中两个相互作用的电子对早期的一些 LDA 和 GGA 泛函作了一个详细的比较.

1.2.3 轨道泛函与非局域泛函

尽管基于 L(S)DA 或者 GGA 近似的密度泛函理论计算构成了当今最流行的电子结构计算方案, 但是人们寻求更好的交换相关近似的步伐并没有停止. 这其中的一种尝试便是在交换相关能量泛函中包括精确交换. 在式 (1.38) 中, 对 $\lambda = 0$ 的无相互作用极限, $n_{\mathrm{xc}}^{\lambda}(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}')$ 给出精确的交换穴. 此时, KS 轨道给出精确的单粒子轨道, 交换相关能可以由 KS 轨道的 HF 交换计算. 通常, 从包含有相关作用的轨道, 如 KS 轨道, 计算得来的 HF 交换作用被称为精确的交换而不是 Hartree-Fock 交换. 把部分精确交换和 GGA 交换关联混合的泛函称为杂化密度泛函[34,35].

最简单的杂化密度泛函可以写成

$$E_{\mathrm{xc}} = aE_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + (1-a)E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}} + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{GGA}} \tag{1.52}$$

其中常数 a 可以通过经验拟合或者理论估计得到, 对分子体系其取值通常在 1/4 左右. a 的取值不等于或者接近 1 的原因是, 精确交换与 GGA 关联不匹配. 精确交换穴一般十分非局域, 且与同样非局域的精确关联穴有一定程度的抵消. 而 GGA 交换和关联穴都比较局域. 换一个角度, 我们也可以将简单的杂化密度泛函写成

$$E_{\mathrm{xc}} = E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + (1-a)(E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}} - E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}) + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{GGA}} \tag{1.53}$$

这样, 我们可以认为关联能由两个部分构成, 包括式 (1.53) 中右边第二项静态关联和第三项动态关联[36].

一个实用的杂化密度泛函是 B3LYP[37], 其表达式为

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{B3LYP}} = a_0 E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + (1-a_0)E_x^{\mathrm{Slater}} + a_{\mathrm{x}}E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{B}} + a_{\mathrm{c}}E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{VWN}} + (1-a_{\mathrm{c}})E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LYP}} \tag{1.54}$$

B3LYP 是如此成功, 以至于迅速成为现在计算化学中应用最广泛的泛函, 对大多数化学体系给出十分精确的结果. 另外, Xu(徐昕) 等[38]最近发展的 X3LYP 泛函还可以被应用到传统上认为密度泛函理论很难处理的氢键弱作用体系.

杂化密度泛函很少应用到固体物理中, 这主要是因为固态计算物理中流行的平面波方法实现精确交换的效率太低. 然而, 最近 Chawla 等[39]的一项工作也许可以改变这一局面. 在这项工作中, 他们给出了线性标度的平面波精确交换算法和平面波超软赝势框架下的交换势计算方法. 另外, 在固体计算中常用的还有屏蔽交换的 LDA(sX-LDA) 方法[40]. 它在非局域框架内描述交换相关穴, 通过包含一个屏蔽

交换项来提高交换相关近似的质量. 扩展系统中的电子屏蔽可以用一个 Thomas-Fermi 指数衰减因子来考虑. Engel[41]通过研究均匀电子气的线性响应函数考察了这种方法的理论基础. 对一些半导体的自洽计算[42]表明 sX-LDA 可以相对 LDA 显著提高计算结果, 给出更接近实验值的能隙和光学性质.

另外一种发展迅速的交换相关泛函形式是 meta-GGA, 它比 GGA 包含更多的半局域信息. 这些信息可以是密度的更高阶梯度、KS 轨道梯度或者其他一些系统特征变量. 比如, PKZB 泛函[43]就在 PBE 泛函的基础上包括了占据轨道的动能密度

$$\tau(\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i |\bigtriangledown \phi_i(\boldsymbol{r})|^2$$

的信息. 而最近的 TPSS 泛函[44]在 PKZB 泛函的基础上, 首次提出了完全不依赖经验参数拟合的 meta-GGA 泛函, 从而爬到 Jacob 楼梯[45]的第三阶.

因为以上几种泛函形式都与轨道有关, 我们无法直接计算泛函微分 $v_{\rm xc} = \delta E_{\rm xc}/\delta n$, 这就需要一种非直接的方法来求得能量泛函的最小值, 进而得到 $v_{\rm xc}$. 事实上, KS 方程本身就是为了处理非相互作用体系动能泛函 $T_s[\{\phi_i[n]\}]$ 而提出的一种非直接方法. 对现在讨论的交换相关轨道泛函, 我们有最优势方法 (OPM)[46,47]. 一般说来, 它需要求解一个积分方程. 在杂化密度泛函理论中, 通常使用 KLI 近似[48]来避免求解积分方程. 而对 meta-GGA, 人们往往采用所谓后 GGA 方法, 即先用通常的 GGA 计算得到 KS 轨道, 然后再进行 meta-GGA 的修正. 这种方法的缺点是在几何优化或者动力学模拟中计算力不是很方便.

前面几种轨道泛函是隐式的非局域泛函, 还有一种显式的非局域泛函, 它通过包括其他点的密度信息来改进计算结果. 一种最简单的方案是平均密度近似 (ADA)

$$E_{\rm xc}^{\rm ADA}[n] = \int {\rm d}^3 r \epsilon_{\rm xc}(\bar{n}(\boldsymbol{r})) \tag{1.55}$$

式中: $\bar{n}(\boldsymbol{r})$ 为该点的平均密度. 在 LDA 中, $\bar{n}(\boldsymbol{r}) \equiv n(\boldsymbol{r})$, 而 GGA 也只包括半局域的密度信息. 与 ADA 对应的实用非局域泛函有常用的加权密度近似 (WDA)[49].

1.2.4　自相互作用修正

现在让我们来考虑只有一个电子的体系. 这时, 没有电子 - 电子相互作用, 我们应该有 $E_{\rm c}[n] \equiv 0$ 和 $E_{\rm x}[n] \equiv -E_{\rm H}[n]$. 但是, 并不是所有的交换关联泛函都满足上述条件. 于是, 我们需要引入自相互作用修正 (SIC) 来消除不真实的电子与自身的相互作用. 自相互作用修正的思想最早由 Stoll 等[50]提出. 现在, 已经有好几种基于现代密度泛函理论的消除自相互作用的方案, 一个典型的代表是 Perdew 和 Zunger[27]提出的泛函形式

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{SIC}}[n^{\uparrow},n^{\downarrow}]=E_{\mathrm{xc}}[n^{\uparrow},n^{\downarrow}]-\sum_{i}^{N_{\uparrow}}\left(E_{\mathrm{H}}[n_i^{\uparrow}]+E_{\mathrm{xc}}[n_i^{\uparrow},0]\right)$$
$$-\sum_{j}^{N_{\downarrow}}\left(E_{\mathrm{H}}[n_j^{\downarrow}]+E_{\mathrm{xc}}[0,n_j^{\downarrow}]\right) \tag{1.56}$$

式中：E_{xc} 为需要修正的交换相关泛函; E_{H} 为 Hartree 能; ρ_i^{α} 和 ρ_j^{β} 分别为单电子轨道密度. 通过自相互作用修正可以显著地改善计算结果[51~53], 尤其是对一些局域电子态, 如过渡金属氧化物的 d 轨道.

施加自相互作用修正后, 我们得不到通常的 KS 方程形式, 所以需要发展特殊的算法来解决自相互作用的修正问题. 一些算法已经被发展并应用到固态物理中[51,52], 而对有限体系则可以通过最优势方法来求解.

常见的交换相关泛函见表 1-2.

表 1-2 常用的交换相关泛函[54]

名称	描述
B	1988 年 Beck 的 GGA 交换泛函, 包含一个经验参数, 给出正确的渐进行为[28]
B3LYP	最成功的杂化交换关联泛函之一[37]
B86	1986 年 Beck 的 GGA 交换泛函[55]
B88	1988 年 Beck 的 GGA 关联泛函[56]
LYP	Lee、Yang 和 Parr 的 GGA 关联泛函[32]
mPBE	Adamo 和 Barone 修正的 PBE 交换关联泛函[57]
P	1986 年 Perdew 的 GGA 交换泛函[29]
P86	1986 年 Perdew 的 GGA 关联泛函[29]
PBE	Perdew、Burke 和 Enzerhof 的 GGA 交换关联泛函[31,58]
PW	Perdew 和 Wang 的 GGA 交换泛函[59]
PW91	1991 年 Perdew 和 Wang 的 GGA 关联泛函[60]
TPSS	Tao、Perdew、Staroverov 和 Scuseria 的 meta-GGA 泛函[44]
VWN	Vosko、Wilk 和 Nusair 的局域关联泛函, 通过均匀电子气拟合[25]
X3LYP	Xu 和 Goddard 的杂化密度泛函[38]

1.2.5 GW 近似

严格来说, GW 近似并不是一种交换相关能量泛函形式. 把它放到这里介绍只是因为 KS 方程 (1.25) 和下面将要介绍的准粒子方程 (1.58) 在形式上具有相似性. 后面我们将看到 GW 近似可以广泛应用于处理激发态、强关联以及弱相互作用等体系. 另外, 关于前面提到的 KS 方程的本征值和本征函数可以作为单粒子能量和轨道的很好近似, 也可以从这种形式上的相似性中找到线索.

早在 1965 年, Hedin[61]就提出了从多体系统 Green 函数出发计算各种复杂的多体效应对准粒子能级贡献的自能方法. 后来, 人们利用他的理论, 在具体的能带计算中以自能代替密度泛函局域近似中的交换相关能, 这就是 GW 近似. 它通常可以显著提高密度泛函计算的精度.

GW 近似经常和固体能隙宽度的讨论联系在一起. 我们知道 KS 轨道并不是真正的单粒子轨道, 所以除了最高占据轨道具有确定的物理意义以外, 体系的能带结构与 KS 本征值并没有简单的一一对应关系. 准确的能隙定义为

$$\begin{aligned} E_g &= [E(N+1) - E(N)] - [E(N) - E(N-1)] \\ &= \mu(N+1) - \mu(N) \\ &= \epsilon_{N+1}(N+1) - \epsilon_N(N) \end{aligned} \tag{1.57}$$

其中括号内的数值表示系统粒子数, ϵ 的下标表示单粒子能级. 在通常的密度泛函计算中, 我们将能隙通过 KS 本征值表示为 $E_g^{KS} = \epsilon_{N+1}(N) - \epsilon_N(N)$. 由于交换相关势的非连续性, $\epsilon_{N+1}(N+1) \neq \epsilon_{N+1}(N)$, 所以一般说来, 通常的 LDA/GGA 密度泛函计算得到的能隙是不准确的.

在多体理论中, 如果我们能得到具有较长寿命的准粒子的本征态, 就可以直接得到准确的带结构, 从而得到能隙. 可以通过方程 (1.58) 求解准粒子本征态

$$\left[-\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2 + v_{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) + v_H(\boldsymbol{r})\right] \Psi_i(r) + \int \Sigma(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; E_i)\, \Psi_i(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}^3 r' = E_i\, \Psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.58}$$

式中: Σ 为多体系统自能, 可以近似写成格林函数 G 和动力学屏蔽库仑相互作用 W 的积, 即 $\Sigma = iGW$, 这就是 GW 近似名称的由来. 实际的 GW 计算, 通常是在 KS 单粒子轨道上做一阶微扰来求得准粒子能级, 相应的自能也不自洽求解, 写成 iG_0W 的形式, 其中 G_0 是 Green 函数的零级近似, 而 W 通常通过 plasmon-pole 模型求得. 最近, Holm[62]仔细考察了 GW 近似中的自洽计算和总能问题. 他提出的一种部分自洽的方法可以在得到较好精度的同时保持较少的计算量, 这可能使得基于 GW 的方法在计算激发态之类的问题上更有竞争力.

1.3　含时密度泛函理论

除了寻找更好的交换相关近似以外, 密度泛函理论还可以有许多扩展, 其中最重要的就是含时密度泛函理论 (TDDFT)[63~66], 为此我们专列一节进行介绍.

1.3.1　含时密度泛函理论基本概念

为了建立 TDDFT 理论体系, 我们首先需要对应于含时体系的 HK 定理, 这就是 Runge-Gross 定理[67]. 该定理可以表述为: 如果两个势函数相差不止一个纯的

时间函数, 那么在这两个势的作用下, 从相同初始态开始演化的两个密度不同. 所以, 在含时理论中我们也可以在势和密度之间建立一一对应的关系. 除了一个含时的常数, 密度唯一决定势函数, 进而决定了波函数 (除了一个含时的位相, 而这个位相在求算符平均值时将会被抵消). 在含时理论中不能对能量进行变分, 因为总能不再是一个守恒量. 这时, 一个类似的物理量是作用量

$$A=\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t\left\langle \Psi(t)\left|i\frac{\partial}{\partial t}-\hat{H}(t)\right|\Psi(t)\right\rangle \tag{1.59}$$

显然, 对作用量进行泛函微分可以得到含时 Schrödinger 方程, 真实的含时密度将对应于作用量泛函的一个稳定点. 但是, 在 TDDFT 中直接应用上述作用量存在因果律问题, 这可以通过引入 Keldysh 赝时间来解决[68]. Runge-Gross 定理也可以应用到一个和物理系统有相同密度的假想无相互作用系统中, 进而确立一个唯一的 KS 势. 含时的 KS 方程可以写为

$$i\frac{\partial\psi_j(x)}{\partial t}=\left(-\frac{\boldsymbol{\nabla}^2}{2}+v_{\mathrm{KS}}[n](x)\right)\psi_j(x) \tag{1.60}$$

其中

$$x=\{\boldsymbol{r},t\}$$

$$v_{\mathrm{KS}}[n](x)=v(x)+\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\frac{n(x)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}+v_{\mathrm{xc}}(x) \tag{1.61}$$

含时交换关联势可以写成

$$v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\delta A_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r},t)} \tag{1.62}$$

尽管 $A_{\mathrm{xc}}[n]$ 的具体形式未知, 但是在外势随时间变化很慢的极限下我们有

$$A_{\mathrm{xc}}=\int_{t_0}^{t_1}E_{\mathrm{xc}}[n_t]\mathrm{d}t \tag{1.63}$$

那么含时交换关联势可以写成

$$v_{\mathrm{xc}}[n](\boldsymbol{r},t)=\frac{\delta A_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\boldsymbol{r},t)}=\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n_t(\boldsymbol{r})}=v_{\mathrm{xc}}[n_t](\boldsymbol{r}) \tag{1.64}$$

式中: n_t 为含时密度 n 在 t 时刻的值. 式 (1.64) 就是通常所说的绝热近似, 它是一个时间上的局域近似. 绝热近似的时间局域性在式 (1.65) 中清楚地体现出来

$$\frac{\delta v_{\mathrm{xc}}[n](\boldsymbol{r},t)}{\delta n(\boldsymbol{r}',t')}=\delta(t-t')\frac{\delta v_{\mathrm{xc}}[n_t](\boldsymbol{r})}{\delta n_t(\boldsymbol{r}')} \tag{1.65}$$

如果我们再对 $E_{\mathrm{xc}}[n]$ 采用 LDA 近似, 这时我们对时间和空间都采用了局域近似, 即绝热局域密度近似 (ALDA). 像 LDA 一样, 简单的 ALDA 在很多情况下可以给出较好的结果. 当然, 发展绝热近似以外的含时交换关联近似也十分重要. Hessler 等[69]已经推导出几条在发展近似泛函时必须满足的定理.

1.3.2　线性响应

在实际应用中经常用到的是含时密度泛函理论的线性响应行为. 考虑外场

$$v_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t)=v_{\mathrm{appl}}(\boldsymbol{r})+\delta v_{\mathrm{appl}}(\boldsymbol{r},t)\Theta(t-t_0) \tag{1.66}$$

式中：$\Theta(t)$ 为阶梯函数. 我们假设 $t\leqslant t_0$ 时, 系统处于 $v_{\mathrm{appl}}(\boldsymbol{r})$ 对应的基态. 这样, 含时密度只是外势场的泛函 $n[v_{\mathrm{ext}}](x)$. 由于 KS 哈密顿量的自洽特性, 有效的微扰可以写成

$$\delta v_{\mathrm{KS}}[n](\boldsymbol{r},t)=\delta v_{\mathrm{appl}}(\boldsymbol{r},t)+\delta v_{\mathrm{SCF}}[n](\boldsymbol{r},t) \tag{1.67}$$

而对无相互作用的 KS 粒子, 线性响应系数可以用静态非微扰 KS 轨道来表示：

$$\chi_{ij\sigma,kl\tau}(\omega)=\delta_{i,k}\delta_{j,l}\delta_{\sigma,\tau}\frac{f_{l\tau}-f_{k\tau}}{\omega-(\epsilon_{l\tau}-\epsilon_{k\tau})+i\eta} \tag{1.68}$$

于是, 密度矩阵的线性响应为

$$\begin{aligned}\delta P_{ij\sigma}(\omega)&=\sum_{kl\tau}\chi_{ij\sigma,kl\tau}(\omega)\delta v_{\mathrm{KS}}(\omega)\\&=\frac{f_{j\sigma}-f_{i\sigma}}{\omega-\omega_{ji\sigma}}[v_{ij\sigma}^{appl}(\omega)+\delta v_{ij\sigma}^{\mathrm{SCF}}(\omega)]\end{aligned} \tag{1.69}$$

问题的复杂性在于 $\delta v_{\mathrm{SCF}}(\omega)$ 本身又与密度矩阵线性响应有关

$$\delta v_{ij\sigma}^{\mathrm{SCF}}(\omega)=\sum_{kl\tau}K_{ij\sigma,kl\tau}\delta P_{kl\tau}(\omega) \tag{1.70}$$

耦合矩阵 $\boldsymbol{K}$ 可以通过对式 (1.61) 应用泛函链式规则得到, 在绝热近似下与频率无关

$$K_{ij\sigma,kl\tau}=\int\int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r'\psi_{i\sigma}^*(\boldsymbol{r})\psi_{j\sigma}(\boldsymbol{r})\left[\frac{1}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'}+\frac{\delta^2E_{\mathrm{xc}}}{\delta n_\sigma(\boldsymbol{r})\delta n_\tau(\boldsymbol{r}')}\right]\psi_{k\tau}(\boldsymbol{r}')\psi_{l\tau}^*(\boldsymbol{r}') \tag{1.71}$$

其中中括号内第二项被称为交换关联核, 经常被简写为 $f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}\sigma,\boldsymbol{r}'\tau)$. 如果令 $f_{\mathrm{xc}}=0$, 那么我们就回到响应函数的随机位相近似. 另外, 如果激发可以很好地通过单粒子占据态 - 空态跃迁来描述, 我们可以忽略 $K_{ij\sigma,kl\tau}$ 的非对角元, 这叫做单极近似. 将式 (1.70) 代入式 (1.69), 有

$$\sum_{kl\tau}\left[\delta_{i,k}\delta_{j,l}\delta_{\sigma,\tau}\frac{\omega-\omega_{lk\tau}}{f_{l\tau}-f_{k\tau}}-K_{ij\sigma,kl\tau}\right]\delta P_{kl\tau}(\omega)=\delta v_{ij\sigma}^{\mathrm{appel}}(\omega) \tag{1.72}$$

式 (1.72) 可以分开写成电子–空穴和空穴–电子两个部分的贡献, 更换相应下标为 p 和 h, 有

$$\frac{\omega-\omega_{ph\sigma}}{f_{p\sigma}-f_{h\sigma}}\delta P_{ph\sigma}-\sum_{p'h'\tau}[K_{ph\sigma,p'h'\tau}\delta P_{p'h'\sigma}+K_{ph\sigma,h'p'\tau}\delta P_{h'p'\sigma}]=\delta v_{ph\sigma}^{\mathrm{appel}} \tag{1.73}$$

和

$$\frac{\omega-\omega_{hp\sigma}}{f_{h\sigma}-f_{p\sigma}}\delta P_{hp\sigma}-\sum_{p'h'\tau}[K_{hp\sigma,p'h'\tau}\delta P_{p'h'\sigma}+K_{hp\sigma,h'p'\tau}\delta P_{h'p'\sigma}]=\delta v_{hp\sigma}^{\text{appel}} \tag{1.74}$$

为了考虑实微扰, 有必要将上面两个方程的实部和虚部分开, 这需要用到耦合矩阵的对称性. 如果分子轨道是实的, 耦合矩阵有如下对称性

$$K_{ij\sigma,kl\tau}(\omega)=K_{ij\sigma,lk\tau}(\omega)=K_{ji\sigma,lk\tau}(\omega)=K_{ji\sigma,kl\tau}(\omega) \tag{1.75}$$

由此可以得到如下矩阵方程

$$\left[\begin{pmatrix}\boldsymbol{A}(\omega) & \boldsymbol{B}(\omega)\\ \boldsymbol{B}(\omega) & \boldsymbol{A}(\omega)\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}\boldsymbol{C} & 0\\ 0 & -\boldsymbol{C}\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\delta\boldsymbol{P}(\omega)\\ \delta\boldsymbol{P}^{*}(\omega)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\delta\boldsymbol{v}_{\text{appl}}(\omega)\\ \delta\boldsymbol{v}_{\text{appl}}^{*}(\omega)\end{pmatrix} \tag{1.76}$$

其中

$$A_{ph\sigma,p'h'\tau}(\omega)=\delta_{\sigma,\tau}\delta_{p,p'}\delta_{h,h'}\frac{\omega_{p'h'\tau}}{f_{p'\tau}-f_{h'\tau}}-K_{ph\sigma,p'h'\tau}(\omega) \tag{1.77}$$

$$B_{ph\sigma,p'h'\tau}(\omega)=-K_{ph\sigma,h'p'\tau}(\omega) \tag{1.78}$$

$$C_{ph\sigma,p'h'\tau}(\omega)=\frac{\delta_{\sigma,\tau}\delta_{p,p'}\delta_{h,h'}}{f_{p'\tau}-f_{h'\tau}} \tag{1.79}$$

将式 (1.76) 进行一个幺正变换有

$$\left[\begin{pmatrix}\boldsymbol{A}(\omega)+\boldsymbol{B}(\omega) & 0\\ 0 & \boldsymbol{A}(\omega)-\boldsymbol{B}(\omega)\end{pmatrix}-\omega\begin{pmatrix}0 & -\boldsymbol{C}\\ -\boldsymbol{C} & 0\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\Re\delta\boldsymbol{P}(\omega)\\ -i\Im\delta\boldsymbol{P}(\omega)\end{pmatrix}$$
$$=\begin{pmatrix}\Re\delta\boldsymbol{v}_{\text{appl}}(\omega)\\ -i\Im\delta\boldsymbol{v}_{\text{appl}}(\omega)\end{pmatrix} \tag{1.80}$$

因为 $\boldsymbol{A}(\omega)-\boldsymbol{B}(\omega)$ 是对角且与 ω 无关的矩阵, 对实微扰, 我们有

$$\frac{\omega^2-\omega_{ph\sigma}^2}{(f_{p\sigma}-f_{h\sigma})\omega_{ph\sigma}}(\Re\delta P_{ph\sigma})(\omega)-\sum_{p'h'\tau}2K_{ph\sigma,p'h'\tau}(\omega)(\Re\delta P_{p'h'\sigma})(\omega)=\delta v_{ph\sigma}^{\text{appl}}(\omega) \tag{1.81}$$

或者写成矩阵形式

$$(\Re\delta\boldsymbol{P})(\omega)=\boldsymbol{S}^{-1/2}[\omega^2\boldsymbol{I}-\Omega(\omega)]^{-1}\boldsymbol{S}^{-1/2}\delta\boldsymbol{v}_{\text{appl}}(\omega) \tag{1.82}$$

其中

$$\boldsymbol{S}(\omega)=-\boldsymbol{C}(\boldsymbol{A}-\boldsymbol{B})^{-1}\boldsymbol{C} \tag{1.83}$$

$$\Omega(\omega)=-\boldsymbol{S}^{-1/2}(\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B})\boldsymbol{S}^{-1/2} \tag{1.84}$$

1.3.3　激发态能量和振子强度

含时密度泛函理论最广泛的应用是计算激发态的光谱能量和强度. 光和分子的作用可以通过一个含时的电场来表示

$$\delta v_{\mathrm{appl}}(t) = \hat{z}\mathcal{E}_z(t) \tag{1.85}$$

以 x 分量为例, 偶极矩可以通过电场展开

$$\mu_x(t) = \mu_x + \int \alpha_{xz}(t-t')\mathcal{E}_z(t')\mathrm{d}t' + \cdots \tag{1.86}$$

由卷积定理,

$$\alpha_{xz}(\omega) = \frac{\delta\mu_x(\omega)}{\mathcal{E}_z(\omega)} \tag{1.87}$$

因为

$$\delta\mu_x(\omega) = -\sum_{ij\sigma} x_{ji\sigma}\delta P_{ij\sigma} = -2\sum_{ph\sigma} x_{hp\sigma}(\Re\delta P_{ph\sigma})(\omega) \tag{1.88}$$

我们有

$$\begin{aligned}\alpha_{xz}(\omega) &= -2\sum_{ph\sigma} x_{ph\sigma}(\Re\delta P_{ph\sigma})(\omega)/\mathcal{E}_z(\omega)\\ &= 2\boldsymbol{x}^{\dagger}\boldsymbol{S}^{-1/2}[\Omega(\omega)-\omega^2\boldsymbol{I}]^{-1}\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{z}\end{aligned} \tag{1.89}$$

因为在 Sum-Over-States 表示中, 动力学极化率 α 在激发态能量处有极点, 所以通常通过求解如下的本征值问题来求激发态能量

$$\Omega(\omega)\boldsymbol{F}_I = \omega_I^2\boldsymbol{F}_I \tag{1.90}$$

而振动强度对应于动力学极化率 α 的留数, 可以写成

$$f_I = \frac{2}{3}\left(|\boldsymbol{x}^{\dagger}\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{F}_I|^2 + |\boldsymbol{y}^{\dagger}\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{F}_I|^2 + |\boldsymbol{z}^{\dagger}\boldsymbol{S}^{-1/2}\boldsymbol{F}_I|^2\right) \tag{1.91}$$

最后, 如果基态波函数是 KS 轨道的单行列式, 并且坐标矩阵元线性无关, 则激发态波函数可以写成

$$\Psi_I = \sum_{ph\sigma}\sqrt{\frac{\omega_{h\sigma}-\omega_{p\sigma}}{\omega_I}}F^I_{ph\sigma}\hat{a}^{\dagger}_{h\sigma}\hat{a}_{p\sigma}\Phi + \cdots \tag{1.92}$$

另外, 在自旋限制计算中, 可以通过用 $\{\boldsymbol{F}_+, \boldsymbol{F}_-\}$ 基组表示式 (1.90) 来分开单重态和三重态激发, 其中

$$F_{ij}^{\{+,-\}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(F_{ij\uparrow} \pm F_{ij\downarrow}) \tag{1.93}$$

1.4 密度泛函理论的扩展形式

我们在本节简单介绍密度泛函理论的其他扩展形式.

1.4.1 强关联密度泛函理论

含时密度泛函理论是对密度泛函理论的一般性推广. 有时我们还需要针对某些具体体系对它进行一些特殊的扩展. 例如对强关联体系, 常规的密度泛函理论经常低估 d 电子的局域性. 这时, 我们往往在密度泛函理论中加入一个 Hubbard 模型中的在位 Coulomb 排斥项, 这就是我们通常所说的 DFT+U 方法.

对一些 3d 族过渡金属氧化物, 密度泛函理论计算给出金属能带结构, 但实验观察表明为绝缘体, 这种体系往往被称为 Mott 绝缘体. 我们知道电子从一个原子位跳跃到另一个原子位时, 如果目标原子位已经有一个电子, 那么这种跳跃需要克服一个 Coulomb 相互作用. 如果这个能量比能带宽度大的话, 尽管能带没有全满, 电子也不能自由输运, 系统表现出绝缘性质. 强关联 Mott 绝缘体体系可以由 Hubbard 紧束缚模型很好地描述, 在 Hubbard 模型中通过一个 Hubbard 参数 U 来描述这种 Coulomb 排斥.

1991 年, Anisimov 等[70]发现, 在传统的 LDA 中, 只包含了由 Hund 规则对应的交换参数 J, 而在 Mott 绝缘体中起决定作用的应该是 Hubbard 参数 U, U 通常比 J 大一个数量级. 这就导致了 LDA 在处理 Mott 绝缘体体系时的失败. 他们通过在原来的 LDA 能量泛函中加入 Hubbard 参数 U 对应的一项, 建立了 DFT+U 方法 (或者称为 LDA+U 方法). 这种方法可以成功地描述 Mott 绝缘体, 但是他们最初的模型不是基组无关的, 这就大大限制了它的应用.

1995 年, Liechtenstein 等 [71]改进了他们的方法, 提出了基组旋转不变的 DFT+U 能量泛函形式. 首先, 他们定义了如下的局域密度矩阵

$$n_{\gamma\gamma'} = -\frac{1}{\pi}\int^{E_{\mathrm{F}}} \mathrm{Im}G^{\sigma\sigma'}_{ilm,ilm'}(E)\mathrm{d}E \tag{1.94}$$

式中: $G^{\sigma\sigma'}_{ilm,ilm'}(E)$ 为局域基组下的 Green 函数矩阵元. 然后, 他们在能量泛函中加入轨道极化项 $E^U[\{n\}]$ 和重复计数修正项 $E_{dc}[\{n\}]$, 其中重复计数修正项可以保证在没有轨道极化时能量泛函回到 LDA 的情形

$$E^{\mathrm{DFT}+U}[n^\sigma(\boldsymbol{r}),\{n\}] = E^{\mathrm{LSDA}}[n^\sigma(\boldsymbol{r})] + E^U[\{n\}] + E_{dc}[\{n\}] \tag{1.95}$$

式 (1.95) 中轨道极化项可以写成

$$E^U[\{n\}] = \frac{1}{2}\sum_{\{\gamma\}}(U_{\gamma_1\gamma_3\gamma_2\gamma_4} - U_{\gamma_1\gamma_3\gamma_4\gamma_2})n_{\gamma_1\gamma_2}n_{\gamma_3\gamma_4} \tag{1.96}$$

其中

$$U_{\gamma_1\gamma_3\gamma_2\gamma_4} = \left\langle m_1 m_3 \left| \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \right| m_2 m_4 \right\rangle \delta_{\sigma_1\sigma_2}\delta_{\sigma_3\sigma_4} \tag{1.97}$$

非屏蔽电子–电子相互作用 $U_{\gamma_1\gamma_3\gamma_2\gamma_4}$ 可以用 Slater 积分 F^k 表示. 但是, 由于在固体中 Coulomb 作用往往是屏蔽的, 使用从原子波函数求得的 Slater 积分会高估电子–电子相互作用. 在实际计算时, 往往通过给定参数 U 和 J, 将 Slater 积分用 U 和 J 来表示, 如 $F^0 = U$. Liechtenstein 等的方案也可理解为用一个屏蔽的类 Hartree-Fock 强原子内轨道相互作用对密度泛函理论局域电子部分作一个替代.

另外一种常用的 DFT+U 能量泛函形式是 Dudarev 等[72]提出的一种简化模型, 其能量泛函写为

$$E^{\mathrm{DFT}+U} = E^{\mathrm{LSDA}} + \frac{(U-J)}{2}\sum_{\sigma}\left(\sum_{m_1} n^{\sigma}_{m_1,m_1} - \sum_{m_1,m_2} n^{\sigma}_{m_1,m_2} n^{\sigma}_{m_2,m_1}\right) \tag{1.98}$$

式 (1.98) 可以简单地理解为在 DFT 能量泛函上加一个惩罚泛函使密度矩阵趋于幂等.

像 GW 近似一样, DFT+U 是一种 Hartree-Fock 平均场方法. 事实上, 至少对于局域态, 如过渡金属或稀土金属离子的 d 轨道和 f 轨道, DFT+U 方法可以看成 GW 近似方法的一种近似[73]. 另外, DFT+U 方法还可以推广到其他需要人为调节轨道占据数的体系, 如处理某些特殊表面分子吸附体系的分子 DFT+U 方法[74]. 在分子 DFT+U 方法中, U 被用来增加分子的能隙, 减少局域或半局域密度泛函理论中低估分子能隙所带来的计算误差.

DFT+U 处理方法仍然是一种完全的平均场近似, 为了考虑粒子自能对频率的依赖, 我们需要引进动力学平均场理论 (DMFT)[75]. 动力学平均场理论是经典统计力学中 Weiss 平均场理论的一个自然推广, 但是需要指出的是, 动力学平均场理论里的平均场并不是冻结所有的涨落效应 (那样将回到 Hartree-Fock 近似). 它冻结空间涨落, 但把局域量子涨落 (即一个给定点阵位置上可能量子态之间的时间涨落) 完全考虑进来, 这也是所谓动力学平均场名字的由来. 和经典统计力学平均场一样, 对无穷维体系 (或者大点阵配位数极限) 动力学平均场理论是精确的.

密度泛函理论和动力学平均场理论联用的基本思路是把密度泛函能带结构作为零阶近似, 做紧束缚投影后加入电子–电子相互作用项, 构造模型哈密顿量, 然后进行动力学平均场处理[75~77]. 以 Chioncel 等[78]的方案为例, 为了和动力学平均场理论衔接, 在密度泛函部分他们采用局域基组, 扩展 muffin-tin 轨道 (EMTO). 通过散射理论可以由 KS 方程 (更严格地说应该使用像前面 GW 近似中介绍过的一样使用准粒子方程. 最近, 已经有人提出了 GW 近似和动力学平均场理论联用的方案[79,80]) 得到单电子 Green 函数. 动力学平均场 Green 函数通过 Dyson 方程

可以由单电子 Green 函数和局域自能来表示. 而自能与所谓的有效介质 (或热库) Green 函数有关, 有效介质 Green 函数反过来又与 k 点积分的动力学平均场 Green 函数有关, 所以我们需要自洽求解. 这可通过所谓的自旋极化的 $\boldsymbol{T}$ 矩阵加涨落交换 (SPTF) 方法实现. 自洽解得自能和动力学平均场 Green 函数后, 用动力学平均场 Green 函数和密度泛函重叠矩阵求出新的电荷密度, 进而得到新的有效密度泛函哈密顿量, 使我们的密度泛函自洽循环得以继续. 这样就在密度泛函理论中加入了动力学平均场理论处理.

1.4.2 流密度泛函理论

流密度泛函理论 (CDFT)[81] 是一种用来处理任意强度磁场下相互作用电子体系的方法. 在流密度泛函理论中, 传统的 KS 方程被一套规范不变且满足连续性方程的自洽方程所代替, 交换相关能量不仅依赖于电荷密度还依赖于顺磁流密度, 从而可以考虑磁场对交换相关势的影响. 流密度泛函理论可以被用来计算原子分子对磁场的响应. 最近, 它还被用来研究自发磁化. 磁场中的二维量子点是流密度泛函理论的一个典型应用体系, 因为这种体系中磁场诱导的效应非常重要. 这种二维体系蕴藏着丰富的结构, 在不同的场强和填充因子下探索其中的物理规律的工作还在继续. 而且这种研究反过来对自旋密度和流密度理论的关系提供线索. 最近, 自旋密度和流密度泛函理论的联系被用来构造新的交换关联能量近似泛函[82]. 另外, 如果需要处理含时磁场, 可以将含时密度泛函理论推广到含时流密度泛函理论[83].

1.4.3 相对论性密度泛函理论

对某些重元素的计算需要我们在密度泛函理论中考虑相对论效应. 对应于量子电动力学的单粒子方程是 Dirac 方程, Dirac 哈密顿量可以写为

$$h_{\mathrm{D}} = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + (\boldsymbol{\beta}-1)c^2 + v(\boldsymbol{r}) \tag{1.99}$$

式中: c 为光速; $v(\boldsymbol{r})$ 为外势; $\boldsymbol{p}$ 为动量算符; $\boldsymbol{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{\beta}$ 为 4×4 的 Dirac 矩阵, 可由 2×2 的 Pauli 矩阵定义. Dirac 哈密顿量的本征谱包括两个部分: 正态和负态, 分别对应着电子和正电子. 单体 Dirac 哈密顿量可以推广为 Dirac-Coulomb(DC) 或者 Dirac-Coulomb-Breit(DCB) 多体哈密顿量.

$$H = \sum_i h_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r}_i) + \sum_{i>j} g_{ij} \tag{1.100}$$

其中

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(DC 多体哈密顿量)} \tag{1.101}$$

或者

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2}\left[\frac{(\alpha_i \cdot \alpha_j)}{r_{ij}} + \frac{(\alpha_i \cdot r_{ij})(\alpha_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^3}\right] \qquad \text{(DCB 多体哈密顿量)} \quad (1.102)$$

基于 DC 或者 DCB 哈密顿量, 可以得到 Dirac-Hartree-Fock(DHF) 方程. 或者由相对论性的密度泛函理论[84] 得到四分量 Dirac-Kohn-Sham(DKS) 方程[85,86]. 解 DKS 方程可以使用数值旋量基组, 或者通过考虑 Dirac 旋量中大、小分量的动能平衡, 构造缩并 Gaussian 型旋量基组[87]. 为了减少计算量, 人们也提出了一些两分量准相对论方法. 例如, 对经过 Foldy-Wouthuysen(FW) 变换[88]的 Dirac 哈密顿量进行 Taylor 展开截断, 可以得到 Breit-Pauli(BP) 近似[89]或者 ZORA 近似[90,91]. ZORA 已经成为一种常用的相对论效应处理方法, 但是现在也有很多针对它的不同弱点的改进方案[92~94]. 最简单的相对论处理方法是所谓的有效核势 (ECP) 方法, 即通过在常规的密度泛函计算中使用相对论性的赝势来处理相对论效应. 关于相对论性密度泛函理论的更详细介绍见本书第 3 章.

1.4.4　密度泛函微扰理论

晶格振动理论是现代固体物理的一个重要组成部分. 固体中许多物理性质都与它的晶格点阵动力学有关, 如红外、Raman 和中子衍射谱, 热容、热胀和热导, 电阻、超导等与电声相互作用有关的性质. 早期的晶格振动理论着眼于动力学矩阵的一般性质, 但是对决定这些性质的电子结构与动力学矩阵的联系很少涉及. 事实上, 电子结构与动力学矩阵的联系不仅仅在理论上重要, 而且也只有搞清楚了这种联系才能计算任意特定体系的点阵动力学. 直到 20 世纪 70 年代, 在密度泛函微扰理论 (DFPT)[95]中运用线性响应技术才使得对点阵动力学的从头算成为可能. 经过理论和算法的不断发展, 现在我们已经可以在 Brillouin 区的一个精细的波矢网格上准确地计算声子色散了. 计算结果可以直接和中子衍射实验对比. 并且, 基于算得的声子谱, 可以进一步得到体系的许多物理性质.

第一性原理计算点阵动力学的基本近似是绝热近似, 在绝热近似下求平衡几何构型和振动性质归结为求 Born-Oppenheimer 势能面的一阶和二阶导数. 而其二阶导数, 即 Hessian 矩阵 $\partial^2 E(R)/\partial R_I \partial R_J$ 的计算需要知道基态电子密度及其对核几何位置的线性响应 $\partial n_R(\boldsymbol{r})/\partial R_I$. 更一般地, 我们有所谓的 $2n+1$ 定理, 即知道了波函数的 n 阶导数, 就可以计算能量的直到 $2n+1$ 阶导数. 对线性响应运用微扰理论, 很容易得到一组自洽方程

$$\begin{cases} \delta n(\boldsymbol{r}) = 4\,\mathrm{Re}\sum\limits_{n=1}^{N/2} \phi_n^*(\boldsymbol{r})\delta\phi_n(\boldsymbol{r}) \\ (H_{\mathrm{SCF}} - \epsilon_n)\delta\phi_n = -(\delta v_{\mathrm{SCF}} - \delta\epsilon_n)\phi_n \end{cases} \quad (1.103)$$

通过施加不同的微扰, 可以很方便地求得不同的性质. 或者, 我们也可以直接对二阶能量微扰变分求解[96]. 二阶电子能量可以写为

$$\begin{aligned} E_{el}^{(2)} = & \sum_{k,n} [\langle \phi_{k,n}^{(1)} | H^{(0)} - \epsilon_{k,n}^{(0)} | \phi_{k,n}^{(1)} \rangle \\ & + \langle \phi_{k,n}^{(1)} | v^{(1)} | \phi_{k,n}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{k,n}^{(0)} | v^{(1)} | \phi_{k,n}^{(1)} \rangle] \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{\mathrm{xc}}}{\delta \mathrm{n}(\boldsymbol{r}) \delta \mathrm{n}(\boldsymbol{r}')} n^{(1)}(\boldsymbol{r}) n^{(1)}(\boldsymbol{r}') + \sum_{k,n} \langle \phi_{k,n}^{(0)} | v^{(2)} | \phi_{k,n}^{(0)} \rangle \end{aligned} \tag{1.104}$$

式中: 上标代表微扰的阶数. 另外, Putrino 等[97]对变分密度泛函微扰理论进行了推广, 以应用到非哈密顿微扰的情形.

基于密度泛函理论, 还有一些另外的方法可以求解系统的点阵动力学, 如冻声方法和分子动力学谱分析方法. 密度泛函微扰理论相对其他非微扰方法的一个最大的优点就是对不同波长的微扰产生的响应相互之间不耦合, 这给点阵动力学计算带来很大的方便. 关于不同方法之间的详细比较可以参考 Baroni 等[95]的综述文章. 另外, 在量子化学界, 密度泛函理论的静态线性响应方程组也常常被称为耦合 KS 方程.

1.4.5 极化和介电常数

关于电介质极化的几何 Berry 位相量子理论[98]是一个很优雅的理论. 晶体的宏观极化通常通过一个小单胞中的偶极矩来定义. 事实上, 这种偶极矩既不是可观测量又不是模型无关量: 对一个周期电荷分布, 它并没有被很好地定义. 仔细地考察表明, 通常测量的物理量应该是极化变化, 它对应于一个宏观的流. 在量子力学图像中, 电荷密度负载着波函数模的信息, 而流对应的是波函数的位相信息. 电介质极化的几何 Berry 位相量子理论表明: 零电场情况下, 任意两个晶体态之间的极化变化对应着一个几何量子位相. 这种理论已经被成功地用来计算晶格振动、铁电和压电效应引起的宏观极化变化和用来研究自发极化现象. 最近, 该理论被扩展到用来计算静态介电张量 ϵ_0[99]和电子介电常数 ϵ_{00}[100]. 计算结果表明, DFT 级别的介电常数的从头算可以达到误差为 $5\% \sim 10\%$ 的实验精度. 基于几何位相和极化理论的方法不如传统的微扰理论方法普适, 但是它实现起来更简单, 计算量也比较小.

1.5 离 散 方 法

为了用密度泛函理论来解决实际问题, 我们需要通过计算机进行数值计算. 而从计算机高级编程语言 (如 Fortran 90/95) 的层次来看, 计算机中存储的都是一些一维或高维数组, 对应于物理上离散的矢量或矩阵. 所以, 如果要通过计算机进行

数值计算, 首先要将电荷密度之类的连续物理量进行离散. 离散的方法有基组展开和格点表示两类.

1.5.1　基组: 从量子化学到固体能带理论

所谓基组方法是指把一个物理量用一些基函数来展开, 也就是将一个连续量离散成一组系数. 原则上讲, 需要的基函数的个数是无限的. 而在实际的数值计算中, 我们只能使用有限个基函数. 所以, 我们通常需要仔细选择一组合适的基组, 使得由个数有限 (截断效应) 引起的误差尽量小.

对化学家而言, 最常用的基组是原子轨道线性组合 (LCAO) 基组, 它又可以分为解析和数值两类. 解析 LCAO 基组包括在量子化学计算中广泛运用的 Gauss 型基组 (著名的量子化学计算软件包 Gaussian 即由此得名) 和 Slater 型基组[101]. Slater 型基组在远离原子核的区域指数衰减, 而 Gauss 型基组则给出一个 Gauss 线型. 应该说 Slater 型基组更好地给出了原子中电子波函数的真实行为, 但 Gauss 型基组在数值上更容易处理. 为了综合二者的优点, 现在广泛采用的是缩并基组, 即用几个 Gauss 型基组的线性组合来逼近一个 Slater 型基组.

在固体能带理论中, 基函数的选取也有两条路线[102]: 一条路线是选取固定的与能量无关的基函数; 另一条路线则是构造能量相关的基函数. 最常用的固定基组就是平面波基组, 它是自由电子气的本征函数, 是最简单的正交、完备的函数集. 平面波基组的一个优点是可以通过增加截断能量, 系统地改善基函数集的性质. 由于系统波函数在原子核附近有很强的定域性, 动量较大, 平面波展开收敛很慢, 使得直接用平面波基组不具有实用意义. 所以, 通常平面波基组都是和其他方法配套使用. 比较早的一个方法是正交化平面波 (OPW) 方法, 即在平面波中扣去其在内层电子态上的投影, 使基函数 $|\chi_{k+G}\rangle$ 与芯态波函数 $|\phi_c\rangle$ 正交.

$$|\chi_{k+G}\rangle = |k+G\rangle - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|k+G\rangle \tag{1.105}$$

OPW 的局限性在于所取的芯态波函数并不是体系哈密顿量的本征态, 由此会引起相应的能量误差. 现在平面波基组常常和赝势方法联系在一起. 赝势是一个用来模拟离子实对价电子作用的有效势. 其物理本质在于价态芯态正交条件对价态的贡献等效于一个排斥势, 它与芯区的势对价电子的强烈吸引相互抵消, 使得构造一个相对平缓的有效赝势成为可能. 赝势方法的发展经历了从经验赝势、模守恒赝势到超软赝势 (USPP)[103]的几个阶段. 模守恒赝势要求赝波函数和真实波函数在芯区给出相同的电荷密度, 这一限制条件使得模守恒赝势对第一周期元素、3d 元素和稀土元素不能有效地减少平面波基组的数量. 而 USPP 去掉了模守恒这一限制条件, 通过引入多参考能量、补偿电荷等概念, 使得它对所有的元素都有很高的效率. 现在, 赝势平面波方法[104]已经成为固体能带计算中最成熟、应用最广泛的方法

之一.

固体能带理论中常用的另外一类基组是与能量有关的基组. 为了构造这类基函数, 通常先对势场做一定的近似. 一个常用的近似是 muffin-tin 近似, 即在以原子为中心的球形区域取球对称势, 球外取常数势. 基于 muffin-tin 势, 可以建立一套缀加平面波 (APW). 在球内为球谐函数的线性叠加, 在球外为平面波, 在球面上满足波函数连续的边界条件. 另外一种基于 muffin-tin 势场近似的方法是 Green 函数方法, 又称为 KKR 方法. 它不是将晶体波函数按某种选定的基函数展开作为出发点, 而是将 KS 方程先演变为一个积分方程, 用散射理论来求解晶体的电子态能量. 因为使用上述两种基组时, 哈密顿量的矩阵元是能量的函数, 所以要求解的是一个超越方程. 这通常需要用逐步逼近法求解, 计算量很大.

为了减少计算量, 可以将上述两种方法线性化[105]. 对应于 APW 的线性化方法是 LAPW, 它将 muffin-tin 球内的基函数写成 Schrödinger 方程径向解及其对能量导数的线性组合, 从而将能量参数化. 另外, 增加了导数项后, 待定系数增加了, 使得我们可以保证球面上基函数的导数也连续. 同时, 在 LAPW 方法的基础上还可以方便地引入非 muffin-tin 效应, 如全势 LAPW 方法 (FP-LAPW). 线性 muffin-tin 轨道 (LMTO) 方法是通过构造一套复杂的与能量无关的 muffin-tin 轨道来使矩阵元中不含能量 E 的. 在这种方法中引入非 muffin-tin 效应的方法包括最近发展的所谓扩展 muffin-tin 轨道方法[106], 通过使用大的相互重叠的球并精确地处理这种重叠效应, 来表示 LDA 单电子势.

引进线性化方法以后, 构造基组的两种途径之间的差别就不明显了. 事实上, 我们现在已经有像投影缀加波 (PAW)[107]之类的方法来试图对平面波赝势方法和 LAPW 方法做一个统一的推广. PAW 方法的目标是在真实的 KS 波函数空间与一个赝 (PS)Hilbert 空间之间建立一个变换. 这样, 对赝 Hilbert 空间进行变分后就可以方便地重新变换到真实的 KS 空间. 首先, 它对每个全电子分波 $|\phi_i\rangle$ 构造一个对应的平缓的赝分波 $|\tilde{\phi}_i>$, 对每个赝分波又可定义一个投影函数 $|\tilde{p}_i\rangle$, 使得任意赝波函数对赝分波的展开系数即为该赝函数与对应投影函数的内积. 这样, 全电子波函数空间与赝波函数空间的线性变换可以写为

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i| \tag{1.106}$$

由于赝波函数比较平缓, 可以用平面波基组展开. 当然, 原则上也可以用平面波以外的任何其他基组. 尽管 PAW 方法形式优雅, 线性变换构造简单, 但是由于 PAW 方法提出的时间比超软赝势晚, 所以 PAW 的应用并不广泛, 直到 Kresse 等[108]建立起超软赝势与 PAW 的直接联系. 他们发现超软赝势的总能泛函可以简单地通过对 PAW 全能泛函中两项线性化以后得到, 同时他们还提出了在流行的超软赝势平面波程序中支持 PAW 的简单易行的方法.

1.5.2　格点：有限差分和有限元

利用实空间网格来离散 KS 方程是一种简单而直观的方法[109,110]. 在最简单的情况下, 一个连续的物理量可以由它在一个均匀离散网格的每个格点上的值来表示. 实空间方法有一些非常吸引人的优点：可以方便地处理一些离域基组 (如平面波) 难以处理的体系, 如带电体系和隧道结体系[111]等; 允许通过增加网格密度系统的控制计算收敛精度, 间距 $d=\pi/\sqrt{2E_{\rm cut}}$ 的网格就对应着截断能量为 $E_{\rm cut}$ 的平面波基组; 通过对电子轨道或密度矩阵施加局域性限制, 可以很容易地实现线性标度的算法; 另外, 大多实空间方法可以方便地通过实空间域分解实现并行计算, 而对平面波算法而言, 在大规模并行计算机上实现快速 Fourier 变换 (FFT) 是十分困难的.

传统的实空间方法有有限差分和有限元两种. 有限差分方法简单、直观, 而且容易实现, 是电子结构计算中应用最多的实空间方法[112~114]. 它的思想是在实空间网格上将微分运算离散成差分形式, 即近邻格点值的线性组合

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=\sum_{n=-N}^{N}C_n\Psi(x_i+nh,y_j,z_k)+O(h^{2N+2}) \tag{1.107}$$

式中：N 为差分格式的阶数; C_n 为系数, 见表 1-3.

表 1-3　高阶有限差分系数表

	C_i	$C_{i\pm1}$	$C_{i\pm2}$	$C_{i\pm3}$	$C_{i\pm4}$	$C_{i\pm5}$	$C_{i\pm6}$
N=1	-2	1					
N=2	$-\frac{5}{2}$	$\frac{4}{3}$	$-\frac{1}{12}$				
N=3	$-\frac{49}{18}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{20}$	$\frac{1}{90}$			
N=4	$-\frac{205}{72}$	$\frac{8}{5}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{8}{315}$	$-\frac{1}{560}$		
N=5	$-\frac{5269}{1800}$	$\frac{5}{3}$	$-\frac{5}{21}$	$\frac{5}{126}$	$-\frac{5}{1008}$	$\frac{1}{3150}$	
N=6	$-\frac{5369}{1800}$	$\frac{12}{7}$	$-\frac{15}{56}$	$\frac{10}{189}$	$-\frac{1}{112}$	$\frac{2}{1925}$	$-\frac{1}{16632}$

有限元方法在工程中被广泛应用, 但它在电子结构计算中的应用才刚刚开始[115,116]. 有限元方法的实现比有限差分复杂, 但它被认为兼有格点和基组方法的优点. 它的基本思想是把一个连续体近似地用有限个在格点处相连接的单元组成的组合体来代替, 从而把对连续体的分析转化为单元分析加上对这些单元组合的分析的问题. 因此, 有限元方法可以采用不规则的划分单元, 从而对处理复杂的边界条件具有突出的优势. 但是, 有限元方法离散得到的矩阵稀疏程度及带状结构往往不如有限差分好.

有限元方法不像有限差分一样直接解场方程, 而是先将其转化为一个变分问题. 如果对方程两边同时乘以一个验证函数, 然后在整个空间域上积分, 我们得到

$$a(\psi,\eta)=\int \eta(\boldsymbol{r})\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=\epsilon\int \psi(\boldsymbol{r})\eta(\boldsymbol{r})\mathrm{d}^3r=\epsilon(\psi,\eta) \tag{1.108}$$

对式 (1.108) 的离散可通过选取两个有限维空间 V_h 和 T_h 来实现. 设 $\{\psi_i\}$ 和 $\{\eta_i\}$ 分别是其中的两组基, 那么我们得到如下的广义本征值问题

$$H_{ij}c_j=a(\psi_h,\eta_i)=\epsilon_h(\psi_h,\eta_i)=\epsilon_h S_{ij}c_j \tag{1.109}$$

式中: $\psi_h=\sum_j c_j\psi_j$. 对有限元 V_h 和 T_h 取成同一个空间, 而在后面要提到的小波方法中, V_h 和 T_h 一般不同. 最简单的有限元基组是对应于线性元的线性基组, 即在结点处为一, 然后在线性元中朝边界处线性衰减为零.

尽管网格方法有很多优点, 但是因为效率较低而一直没有被广泛应用于电子结构计算. 然而最近十多年来, 人们在实践中发展了许多方法来克服这种网格方法相对于 LCAO 方法在计算效率上的严重不足. 这包括: ① 选择更有效的差分格式或者有限元基组, 如有限差分中的 Mehrstellen 格式[117]. ② 结合赝势方法. 赝势可以大大减少不重要的芯电子所带来的计算量. 即使对平面波方法, 在实空间来实现非局域赝势也是比较好的选择. ③ 对网格进行优化. 通常的优化方法有两种: 曲线网格 (适应网格) 和局部网格优化 (复合网格). 适应网格比较灵活但难以实现. 而复合网格比较简单, 如 Ono 提出的双重网格方法[118], 不用计算 Pulay 力, 但是可以方便地对赝势进行滤波. 与平面波基组不同, 在实空间方法中, 高频分量会自己折叠到网格上来. 所以, 为了得到精确的计算结果, 我们需要对赝势进行滤波[117,119]. 在双重网格方法[118]中, 原子芯区增加了一个细网格 (nE_{cut}) 来表示赝势. 波函数与赝势的内积 $\langle\chi|\psi\rangle$ 通过将粗网格 (E_{cut}) 上的波函数插值到细网格上计算. 这种求内积的方法等价于对具有 nE_{cut} 高频分量的赝势投影算子 $|\chi\rangle\langle\chi|$ 中的左矢 $\langle\chi|$ 进行滤波 (restriction) 去掉高于 E_{cut} 的分量. 也就是说, $\langle\chi|$ 在粗网格点上的值由该粗网格点周围的一些细网格点上的值加权平均得到. ④ 通过一些有效的多尺度 (multiscale) 或预处理 (preconditioning) 方法来快速求解结构化的或高度带状的矩阵问题. 例如, 多网格 (multigrid) 方法可以有效克服临界减速 (critical slowing down, CSD) 问题, 被认为是最快的迭代算法之一[120].

1.5.3 小波方法

小波方法[121]本身就是一种新兴的数值方法. 就像它在其他领域一样, 在电子结构计算中小波方法也迅速引起了人们的注意[122]. 最近它被认为是一种理想的可以实现化学精度 (millihartree) 的密度泛函数值方法[123]. 小波, 或者又叫多分辨分析, 是 20 世纪 80 年代末发展起来的一种理论. 我们注意到前面介绍的各种方法中

都无法回避的一个问题是电子结构计算中的多尺度问题, 即电子波函数在原子核附近变化快而在远离原子核的地方比较平缓. 前面提到的处理手段包括 muffin-tin 势场近似和赝势等方法. 但是这些处理方法并不是一种系统的多尺度方法, 而且构造原子球或者赝势也需要额外的经验, 由此带来计算精度上的不确定性. 有限元方法通过使用局域的基组可以提供一个对电子波函数比较有效的描述, 但是有限元方法在离子移动的时候需要重新构造有限元划分. 而素有“数学显微镜”美誉的小波理论可以提供一种系统的用较少的基函数代替成千上万的格点的方法. 小波基组在一个多分辨网格上使用不同分辨率的基函数. 与有限元基组展开系数直接反应函数在格点上的值不一样, 小波基展开系数将不同尺度的信息分开, 这将带来很多数值上的便利. 另外, 小波基基于一组规则的多分辨网格, 这使得小波方法不需要针对原子移动做特别的处理.

图 1-1 示意了在电子结构计算中的多分辨方法[122]. 我们假定图 1-1 中大圆圈代表第 M 级分辨对应的格点 C_M, 其上的基函数 (标度函数) 张成的空间为 V_M. 为了增加分辨率, 我们加入更精细的网格 (图 1-1 中的小圈). 原来的基函数和新增加的更精细的函数张成空间 V_{M+1}. 其中新增加的函数被称为细节函数或小波. 如果把向 M 级分辨中加入 $M+1$ 级分辨的细节函数张成的空间写成 W_{M+1} 的话, 我们有 $V_{M+1} = V_M \oplus W_{M+1}$, 更一般地有

$$V_N = V_M \oplus W_{M+1} \oplus \cdots \oplus W_N \tag{1.110}$$

我们注意到在式 (1.110) 中不同分辨率的信息被分开, 而电子结构计算中高分辨率的信息集中在原子核附近, 这使得我们可以方便地对多分辨网格加以基组限制 (restriction), 即对不同的分辨率级别, 围绕每个原子核 (图 1-1 中的菱形) 我们定义不同的半径, 只选取小于该半径的点对应的基函数作为最后的基组, 如图 1-1 中的实心圆圈所示.

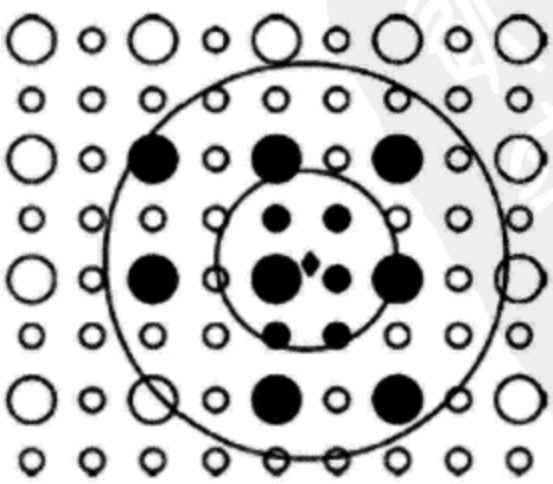


图 1-1　小波方法示意图[122]

在上面多分辨框架下, 基组的选择仍有很大的自由度. 传统的小波算法使用正交基组, 如 Daubechies 小波. 但是, 在电子结构计算中正交性条件并不像在信号处理等工程领域一样关键, 所以人们尝试在电子结构计算中使用非正交的小波基. 灵感来自于有限元方法, 在有限元中一个关键的概念是所谓的取样性 (cardinality), 即每个基函数除了在自己所对应的格点上, 在所有其他的有限元格点上的值为零. 在多分辨分析中, 不可能完全实现取样性, 因为粗网格上的基函数不能包含在所有细网格格点上为零所需的振荡频率. 于是, Teter 提出半取样 (semicardinal) 基组的概念, 即只在更稀疏级别的网格上保持取样性. 这种半取样基组使得展开系数可以从几个有限格点上获得, 非常适合处理非线性耦合. 同时, 也是这种半取样性保证了我们前面提到的基组限制算法的实施.

1.6 线性标度计算方法

1.6.1 实现线性标度的目的和根据的基本原理

量子化学或计算材料科学的主要任务是利用计算工具提供分子结构、生成热、反应活化能、激发能、振动频率、NMR 谱及其他很多相关的物理量. 在原子层面上理解和预测物质特性, 电子结构理论是一个理想的工具, 它们是根据第一性原理的量子力学原理, 理论上允许我们去估算任何可观测的物理量. 然而, 传统的从头算电子结构方法只能用于中小分子, 障碍在于计算时间随分子尺度成高阶幂地急剧增加 ($T \propto N^X$, N 为系统所包含的基轨道, X 为指数因子, $X \geqslant 2$). 比如, 用密度泛函理论 (DFT) 计算分子的基态能量, 计算时间与分子尺度标度为 $O(N^3)$. 也就是说, 当分子增加 2 倍时, 计算时间将增长 8 倍. 当考虑电子相关效应时, 计算时间随着分子尺度增加得更快; 用我们熟悉的理论模式, 如 HF/DFT、MP2、CCSD、CCSD(T) 去估计由元素周期表中第一、二行原子所结成的分子, 计算时间与分子尺度分别标度为 $O(N^3)$、$O(N^4)$、$O(N^{5-6})$、$O(N^7)$. 因此, 在对于大分子的实际计算中, 不得不采用各种近似方法. 但要精确地描述复杂体系的物理特性, 各种近似方法往往难以达成目的. 比如研究反应过程时, 涉及分子的断键和成键问题, 要正确描述这些过程, 人们不得不利用精确的量子力学方法去处理. 因此必须发展新的理论及数值方法, 尤其是发展其计算量与体系的大小成线性增长的线性标度 (O(N)) 的电子结构理论.

线性标度算法涉及许多数学和计算机科学的概念, 但是其基本物理思想则是量子力学中的局域性, 即一个空间区域的性质受相隔很远的空间区域的影响较小, 以至于在一定的条件下可以忽略 (也称作近视原理[124]). 定量地描述一般使用局域化的物理量如 Wannier 函数、密度矩阵或局域的分子轨道. 对绝缘体, Wannier 函数

或者密度矩阵元都有指数衰减的特性, 能隙越大衰减越快. 而对金属, 零温下按幂衰减, 在有限温度下可出现指数衰减. 人们为了实现线性标度的运算, 往往利用这三类空间局域的物理量去重新构造理论模型, 在根据这些重构方程计算时定义一些局域区域, 忽略指数衰减的尾巴, 只计算局域区域内的物理量. 局域区域的大小和局域参量的衰减快慢和计算要求的精度有关, 同时也与要计算的性质有关. 一般说来, 体系的总能量及其与物质的静态物理特性相关的物理量, 如平衡几何构型, 对局域区域大小不太敏感. 而像极化率之类的物理量则相对比较敏感, 因为 Wannier 函数的尾巴在积分的时候被 r 加权. 只有当体系尺寸大于局域区域大小时, 线性标度算法才能真正带来可观的计算效率. 尽管线性标度的算法在处理问题时有所忽略, 不像传统的计算方法计算整个体系的物理量, 以致引入一些非必要的计算量. 但在实现线性标度时其根本的关键还是要保证计算精度, 在没有破坏计算精度的情况下, 对大分子的运算实现计算时间与分子尺度成线性增加的关系.

当前这一领域正在蓬勃发展, 已取得了极大的成功. 从 20 世纪 90 年代开始, 国际上许多研究小组各自发展了计算电子能量或分子物理特性的线性标度方法. 由于这一领域的迅速发展, 在十几年的时间内已发表了许多篇综述性的文章[125~131]. 下面我们对这一领域中比较主要的工作进行介绍.

1.6.2　自洽场中的线性标度方法

理论化学模型包含两个主要的近似: 一是使用有限的原子轨道基组; 二是部分忽略了电子相关效应. 自洽场模型是现代电子结构理论的一块基石, 它以波函数为基础, 用平均场 Hartree-Fock 理论来描述. 由于这种化学模型具有广泛的用途和优点, 分子轨道因而也成为人们描述电子相互作用的起点. 而对于 Kohn-Sham 密度泛函理论, 怎样解出 Kohn-Sham 轨道和构造 Kohn-Sham 哈密顿同样也是一个自洽场问题. 自洽场过程 (图 1-2) 主要包括两步: 形成有效的哈密顿和不断地更新占有轨道子空间. 这种更新是一个相互作用的过程, 最后占有轨道和它所联系的哈密顿量达到自洽. 第一步是假定分子轨道的占有情况来构造哈密顿量 (标度 $\mathrm{O(N^2 \sim }N^4\mathrm{)}$), 对于这一问题, 精确的线性标度 (O(N)) 方法已经存在. 这就使得第一步的计算花费随分子体系的变大呈线性增长. 这些方法的成功说明, 对于大分子来说, Fock 矩阵的构建在自洽场中已不再是一个决定性步骤, 对此我们将在下面进行介绍. 第二步是更新占有的子空间, 传统的办法是通过对角化 Fock 矩阵来实现, 也即是解 Roothaan-Hall 矩阵方程,

$$FC = \epsilon SC \tag{1.111}$$

式中: C 为分子轨道系数; F 为 Fock 矩阵; S 为重叠积分; ϵ 为由分子轨道能量组成的对角矩阵. 通过对 α 和 β 自旋引入分离的空间轨道, 方程 (1.111) 将推广到非

限制形式的 Pople-Nesbet 方程,

$$F^{\alpha}C^{\alpha} = \epsilon^{\alpha}S^{\alpha}C^{\alpha}$$
$$F^{\beta}C^{\beta} = \epsilon^{\beta}S^{\beta}C^{\beta} \tag{1.112}$$

对角化步骤标度为 O(N^3). 因此对于较大体系的自洽场计算, 第二步的计算变成最关键的问题, 特别是当计算中包含几千个基组时, 这种情况变得尤为明显. 为解决后一高标度问题, 现代的电子结构理论或线性标度方法是尽量避免对角化, 我们也将在后面进行详细介绍.

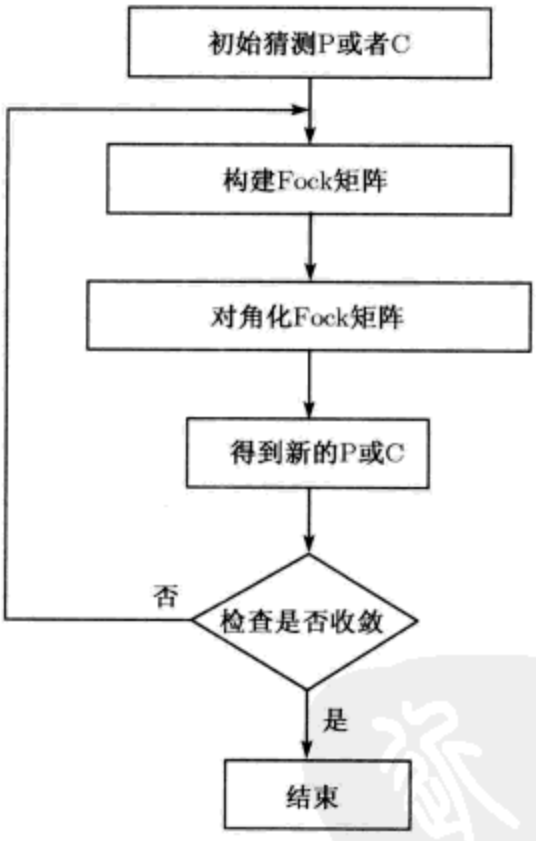


图 1-2 自洽场迭代过程

1. 线性标度方法计算两电子积分

在原子轨道基组下, 单电子的有效哈密顿也就是 Fock 矩阵包含以下几项

$$F = H + J + V_{\mathrm{xc}} - cK \tag{1.113}$$

式中: H, J,V 和 K 分别为单电子相互作用项、两电子 Coulomb 相互作用项、交

换相关项和精确的 Hartree-Fock 交换项, 其矩阵元可以分别表示成:

$$H_{ab} = \int \mathrm{d}r\phi_a^*(r)\left(-\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r-A|}\right)\phi_b(r) \tag{1.114}$$

$$J_{ab} = \sum_{cd}(ab|cd)\boldsymbol{P}_{cd} \tag{1.115}$$

$$K_{ab} = \sum_{cd}(ac|bd)\boldsymbol{P}_{cd} \tag{1.116}$$

$$V_{xcab} = \int \mathrm{d}r\phi_a^*(r)[c_1\tilde{v}_x(\rho(r) + c_2\tilde{v}_c(\rho(r))]\phi_b(r) \tag{1.117}$$

其中

$$(ab|cd) = \int \mathrm{d}r\phi_a^*(r_1)\phi_b(r_1)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\phi_c^*(r_2)\phi_d(r_2) \tag{1.118}$$

$\boldsymbol{P}$ 则为单电子密度矩阵:

$$P_{cd} = \sigma\sum_{\mu}^{Occ} C_{d\mu}^{\sigma}C_{c\mu}^{\sigma} \tag{1.119}$$

因此, 为了实现线性标度, 我们需要在 Coulomb 积分、HF 交换积分、电子交换相关积分的运算上都实现 O(N). 在密度泛函理论中, 近似的局域交换相关泛函的形式是非常复杂的, 纯粹的交换相关积分 (不包含 HF 交换项) 基本上无法解析积出, 因此在计算交换相关矩阵元时采用三维空间的数值积分方法, 这种办法很容易实现线性标度[132~134].

为实现 Coulomb 相互作用积分运算的线性标度化, 目前人们主要采用的方法是 Greengard 的快速多极方法[135]. 其特点就是在计算积分时根据体系的空间结构, 粒子间距离的远近将其分为近场和远场相互作用. 据此原理, Coulomb 相互作用被分为两个部分: 一部分为非重叠基函数的远场相互作用; 另一部分则为有重叠的基函数之间的近场作用. 近场相互作用可以通过直接积分的方法及其他的一些改进方法如 J-matrix engine 方法[136]得到, 以保证计算的精确性. 而这一部分所能提高的运算速度也是有限的, 其标度能达到 $\mathrm{O(N^2)}$. 非重叠的远场相互作用的计算是实现线性标度的关键, 也是分层多极方法主要处理的部分. 这种方法是建立在对 r^{-1} 多极展开的基础上的, 多极展开在远场的范围内很快就会收敛.

$$\frac{1}{|r-a|} = \sum_{l=0}^{\infty} P_i(\cos\gamma)\frac{a^l}{r^{l+1}} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{m=l}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\frac{a^l}{r^{l+1}}P_{lm}(\cos\theta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m(\beta-\theta)} \tag{1.120}$$

分层多极方法包括树形程序法 (tree-codes)[137]和快速多极法 (FMM)[138~142]等. 其中后者因为能够完全地实现线性标度而被广泛应用. 在 FMM 方法中用多极矩

来描述电荷分布, 非重叠的远场相互作用可以表达为

$$\int \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 \frac{\rho_A(\boldsymbol{r}_1)\rho_B(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} = \boldsymbol{q}_A \boldsymbol{T}(\boldsymbol{r}_A - \boldsymbol{r}_B)\boldsymbol{q}_B \tag{1.121}$$

式中: ρ_A 和 ρ_B 均为电荷分布; $\boldsymbol{q}_A$ 和 $\boldsymbol{q}_B$ 均为多极矩矢量; $\boldsymbol{T}$ 为相互作用矩阵, 取决于 $\boldsymbol{q}_A$ 和 $\boldsymbol{q}_B$ 之间的位移矢量. 对式 (1.121) 进行一系列的 Taylor 展开就可以得到最终的 Coulomb 矩阵. Taylor 展开的系数可以由多极表象中各个多极矩展开的各级系数分别叠加得到. FMM 方法的计算量是与体系层数的划分成正比的, 因而可以实现线性标度. 在 FMM 的基础上, 目前又延伸出一些其他的方法, 其中连续快速多极法 (CFMM)[143,144]是最先的一种能够对 DFT 计算实现线性标度的方法, 它对 FMM 的改进主要体现在用连续的方程来描述各个电荷分布之间的 Coulomb 相互作用.

在利用 HF 理论和杂化的交换泛函计算时, 我们需要处理 HF 交换积分, 由于其不具备谐波性, 所以多极方法并不适用. 从式 (1.116) 可以看出: 两电子积分中的刀 (bar) 和矢 (ket) 由密度矩阵耦合在一起, 而 $\rho(r, r')$ 的性质与体系以及 r 和 r' 的值有关, 对于一维绝缘体 $\rho(r, r')$ 随 $|r - r'|$ 呈指数衰减. 密度矩阵的这种性质使得交换矩阵也具有很强的局域性. 很多方法正是利用了密度矩阵的这一性质, 当距离达到一定时便直接忽略剩下的密度及交换矩阵, 从而提高运算的速度. 但是这些方法由于严格限定了密度及交换矩阵的长程行为, 因而精确度不高, 更不适合那些局域性不是很明显的体系计算. ONX[145]是出现的第一种既能达到线性标度, 又不用强制假设密度矩阵局域性的方法. 它通过密度加权的积分估计来减少计算量. 利用一定的标准对用于积分的各壳层进行筛选,

$$P_{cd}(\rho_{ac}|\rho_{ac})^{1/2}(\rho_{bd}|\rho_{bc})^{1/2} \geqslant \text{threshold} \tag{1.122}$$

其中 a, b, c, d 是指壳层而不是轨道, 因为在这里使用壳层结构可以简化积分的计算[146]. 这种方法对于 HOMO-LUMO 的间隙较大的体系可以实现线性标度, 而对于间隙较小的情况则回归到 O(N^2). LinK 方法对 ONX 方法做了一些改进[147,148], 主要是在对壳层进行筛选的同时充分运用了积分时的交换对称性. 首先进行预筛选, 然后从预筛选的结果中选出在积分计算中所需要的壳层对, 最后进行积分, 得到交换矩阵. LinK 是对 ONX 方法的发展, 对于 HOMO-LUMO 间隙较小体系的计算, 更具有竞争力. 同时, 对具有较大间隙的体系, LinK 不但能实现对精确交换能计算的线性标度, 而且适用于计算它的一阶导数, 并同样能达到线性标度.

2. 根据局域密度矩阵的线性标度方法

一旦在两电子积分的计算过程中实现了线性标度, 整个 Fock 矩阵的构建也就达到了线性标度, 接下来是怎样避免进行对角化的问题. 在下面的几个小节中我

们将分类介绍.这里介绍的第一类方法是根据局域密度矩阵来实现线性标度的方法. 获得局域密度矩阵的方法比较多, 最直接的就是 Fermi 算符展开 (FOE)[149~153] 方法. 这种方法的基本思想就是利用这样一个事实：在有限温度下, 密度矩阵可以写成有效哈密顿矩阵 $\boldsymbol{H}$ 的 Fermi-Dirac 函数形式[150~152]. 这种形式可以利用 Chebyshev 多项式来展开[153]：

$$\rho = f(H) = \frac{c_0}{2} I + \sum_{j=1} n_{pl} c_j T_j(\boldsymbol{H}) \tag{1.123}$$

其中 Chebyshev 矩阵多项式 $T_j(H)$ 满足迭代关系：

$$\begin{aligned} T_0(\boldsymbol{H}) &= I, \\ T_1(\boldsymbol{H}) &= H, \\ T_{j+1}(\boldsymbol{H}) &= 2HT_j(\boldsymbol{H}) - T_{j-1}(\boldsymbol{H}). \end{aligned} \tag{1.124}$$

由于 Chebyshev 多项式的值落在 $[-1, 1]$ 之间, 使用 Chebyshev 多项式展开的时候需要对原始哈密顿量进行一个伸缩平移. 为此, 我们需要知道原始的哈密顿量的本征值区间, 即 $\epsilon_{\min}$ 和 $\epsilon_{\max}$. 另外, 我们还需要 Fermi 分布中的化学势 μ. 这可以通过构造一些辅助的矩阵函数来得到. 因为递归的构造 Chebyshev 矩阵是 FOE 方法中最费时的步骤, 而这些辅助函数也可以像密度矩阵一样展开成 Chebyshev 多项式矩阵, 所以由此带来的附加计算量可以忽略不计. 当需要比较高阶展开的时候, 另一种有理展开更有效：

$$F = \sum_{\mu} \frac{w_\nu}{H - z_\nu} \tag{1.125}$$

Head-Gordon 组[150~152]则通过引入一种快速矩阵多项式求和的算法和仔细挑选 Fermi 算符表示函数提高了 FOE 方法的计算效率. 为了实现线性标度的 FOE 方法, 我们需要对矩阵展开引入局域区域, 对矩阵的每一列忽略局域区域以外的数值. 因此, 引入局域区域将带来一些公式处理细节上的变化. 例如, 严格来说求迹运算不再适用, 因为密度矩阵不同的列使用了不同的近似局域哈密顿量.

在 FOE 方法中, 整个密度矩阵被计算出来, 而这往往是不必要的. 比如, 对绝缘体而言, 密度矩阵可由各 Wannier 函数来构造. 对大基组方法, 基组数目远大于电子数目. 如果我们能有一个零温密度算符的数值表象, 使得它是一个湮灭所有 Fermi 能级以上本征值对应分量的投影算子, 那我们就可以把它作用到一组尝试 Wannier 函数上以产生一组张成 Wannier 函数空间的轨道. 这就是 Fermi 算符投影 (FOP) 方法[153]的基本思想. 而前面提到的有理展开正提供了这样一种数值表象.

密度矩阵纯化方法是另一种使用比较多的方法. 在正交基组下, 如果给定一个单粒子的哈密顿矩阵 $\boldsymbol{H}$, 对应于这个哈密顿 $\boldsymbol{H}$ 的密度矩阵 $\boldsymbol{\rho}$ 应该满足几个条件：

$$\begin{aligned} \boldsymbol{H\rho}&=\boldsymbol{\rho H}\\ \mathrm{Tr}(\boldsymbol{\rho})&=\frac{N_e}{2}\\ \boldsymbol{\rho}^2&=\boldsymbol{\rho} \end{aligned} \tag{1.126}$$

为了简化, 我们只考虑闭壳层体系, 其中 N_e 为体系总电子数, 上述三个条件为对易、电子守恒以及等幂条件.

在密度矩阵纯化方法中, 我们保证对易条件, 而电子守恒和等幂条件通过迭代得到

$$\begin{aligned} X_0&=P_0(H)\\ X_n&=P_n(H,X_{n-1}),\quad n=1,2,\cdots\\ \rho&=\lim_{n\to\infty}X_n \end{aligned} \tag{1.127}$$

其中 P_0 和 P_n 是 H 和 X_{n-1} 的矩阵多项式, 从而 X_n 总与 H 对易, 通过选择适当的 P_0 和 P_n, 当 $n\to\infty$ 时, X_n 可以满足电子守恒和等幂条件. 从一定程度上说, FOE 方法也可以看成是一种密度矩阵纯化方法. 只是在这里, 我们不再需要化学势, 而且效率比 FOE 要高. 在这类方法中, 最早是 Palser 等于 1998 年提出的 PM[154]正则密度矩阵纯化方法. 但当占据轨道与总基函数的比例接近于 0 或 1 时该方法效率比较差, 为此, 之后 Niklasson 提出了迹修正方法 (TC2)[155], 杨金龙小组已将此方法推广到非限制的自洽场中[156].

Kohalmi 等[157]则提出了一种保持等幂的计算密度矩阵的迭代算法. 与密度矩阵纯化方法不同的是, ICTS 方法保证等幂性和电子数守恒条件, 对易条件通过迭代来得到. 从对易条件和等幂条件, 可以看出对于正确的密度矩阵 $\boldsymbol{P}$, 满足:

$$\boldsymbol{QHP}=0 \tag{1.128}$$

其中我们定义空穴密度矩阵 $\boldsymbol{Q}=1-\boldsymbol{P}$, 给定一个满足等幂和电荷守恒条件的密度矩阵 $\boldsymbol{P}$, 考虑这样一个迭代:

$$P'=\boldsymbol{P}+\eta(\boldsymbol{QHP}) \tag{1.129}$$

式中: η 为一个任意参数. 容易证明, P' 满足等幂和电荷守恒条件. 但即使 P 是厄米的, P' 也不再是厄米的. 所以, Kohalmi 等选择了一个这样的双迭代过程:

$$\begin{aligned} P'&=P+\eta(QHP)\\ P''&=P'+\eta(Q'HP')\\ P''&=P+\eta(QHP)+\eta(P+\eta QHP)H(Q-\eta QHP) \end{aligned} \tag{1.130}$$

这样迭代收敛时, 就会满足密度矩阵对易的条件, 厄米性会自动满足. 这个方法的优点是它适用于金属体系, 而且可以利用前一步 SCF 的密度矩阵作为初始的密度矩阵. 但其也有一个主要的缺点就是参数 η 不好选取.

另外一种值得一提的线性标度方法是最早由杨伟涛提出的 DAC(divide-and-conquer) 方法[127], 目前在生物大分子计算领域中应用得比较多. 中文称分而治之的方法, 顾名思义, 所谓分治就是把体系分成不同的区域, 然后分别在每个区域都进行常规的电子结构计算, 最后把所有的结果加权整合在一起. 分治的关键在于如何把所有的子密度矩阵整合成一个完整的密度矩阵, 在具体的操作中, 局域区域的密度矩阵的四角被扔掉, 形成一个十字叉形的子密度矩阵, 这样的子密度矩阵叠加的时候, 对角块不重叠. 不过分治方法的线性标度系数相对比较大, 在需要大局域区域时显得不足, 而且, 在该框架下[158,159], 总能的最小值与 Hellmann-Feynman 力的零点不重合. 随后, 分治的方法被扩展到基于原子轨道的系统划分, 其缺点是分子轨道空间局域化与基组有关, 而好处是可以方便地推广到包含 Hartree-Fock 或者半经验哈密顿量的方法中.

3. 根据局域分子轨道的线性标度方法

化学家对化学键的传统描述是局域的, 即使是多中心键也只涉及少数几个原子. 为了更好地利用分子轨道计算结果来解释化学现象和规律, 根据 Fock 所发现的占据分子轨道空间对酉变换具有不变性, 人们提出了局域分子轨道 (LMO) 的概念. 传统的分子轨道遍及整个体系, 而局域分子轨道具有高度局域化的特性. 这样, 在涉及局域分子轨道的计算时, 仅仅计算 LMO 所涉及的某些区域而不必遍及整个体系, 从而节省了许多计算量. 为了生成自洽场, LMO 必须进行足够的扩展, 因此局域分子轨道方法求解自洽场方程用于处理小分子体系并不体现什么优势, 但当处理大分子体系时, 密度矩阵的计算仅随体系的增大成线性增加, 从而显示出该方法的优势. 而其中非正交定域轨道 (NOLMO) 没有正交化尾巴, 比正交定域轨道 (OLMO) 更局域化、更紧缩、更具可移植性, 从而更适合用于化学问题的理论研究.

Mauri 等[160~162]最早提出了建立一个能量泛函, 然后在一组局域轨道 (LO) 下求能量的最小值, 可以看作下面将要提到的轨道最小化方法的先驱.

$$E[\boldsymbol{A},\{\phi\}]=2\left(\sum_{ij}^{N/2}A_{ij}\langle\phi_i|-\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2|\phi_j\rangle+F[\tilde{\rho}]\right)+\eta\left(N-\int \mathrm{d}r\tilde{\rho}(r)\right) \tag{1.131}$$

式中: $\{\phi\}$ 为有限基组下的 $N/2$ 个轨道; $\boldsymbol{A}$ 为 $N/2\times N/2$ 矩阵; $\tilde{\rho}(r)=\tilde{\rho}[A,\{\phi\}](r)$, 可以写成 $2\sum_{ij}^{N/2}A_{ij}\phi_j(r)\phi_i(r)$; $F[\tilde{\rho}]$ 为 Fock 能量函数; η 为常数, 取值与化学势有关[32]. 取 $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{S}^{-1}$, $S_{ij}=\langle\phi_i|\phi_j\rangle$, 可以证明如果取合适的 η, 我们有 $\min_{\{\phi\}}E[\boldsymbol{S}^{-1},\{\phi\}]\geqslant E_0$, E_0 为 KS 基态能量, 等号当且仅当 $S_{ij}=\delta_{ij}$ 时成立.

若取 $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{Q}$, 其中

$$\boldsymbol{Q}=\sum_{n=0}^{M}(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{S})^n \tag{1.132}$$

式中：M 为奇数. 此时有 $E[\boldsymbol{Q},\{\phi\}]\geqslant E[\boldsymbol{S}^{-1},\{\phi\}]$.

当轨道为局域的时候, S_{ij} 以及 $\langle\phi_i^L|H_{\mathrm{KS}}|\phi_j^L\rangle$ 均为稀疏矩阵, 对于 i 和 j 只有当在局域区域内才有非零值.

Ordejon 等[163]也有相应的工作, 但他们采取了不同的能量表达式.

4. 能量泛函最小化方法

最小化方法分为密度矩阵最小化 (DMM)、轨道最小化 (OM) 以及两者结合在一起的最优基组密度矩阵最小化 (OBDMM) 三种. 它们的共同点是通过构造一个泛函, 求泛函极小值来连接电子结构问题. DMM 方法[164]中构造的是密度矩阵泛函, 一种常见的形式为

$$\Omega=\mathrm{Tr}[(3\rho^2-2\rho^3)(H-\mu I)] \tag{1.133}$$

式中：$3\rho^2-2\rho^3$ 为密度矩阵 ρ 的一个幂等纯化函数, 即该函数的迭代作用可使 ρ 趋于等幂. 除了纯化函数的办法, 还可以使用惩罚函数构造泛函. 求上述泛函的极值, 可以通过共轭梯度之类的迭代算法. 需要注意的是, 这样得到的密度矩阵并不保证正确的电子数, 通常需要加一个寻找正确化学势的外层迭代. 同样, 通过加局域化条件, 可使整个算法达到线性标度.

OM 算法并不直接求密度矩阵, 而是求相应的类 Wannier 函数 ψ. 一种常用的 OM 泛函是 MGC [160]泛函

$$\begin{aligned}\Omega&=2\mathrm{Tr}[(2I-S)(H-\mu S)]\\ S_{ij}&=\langle\psi_i|\psi_j\rangle\\ H_{ij}&=\langle\psi_i|H|\psi_j\rangle\end{aligned} \tag{1.134}$$

其中 $Q=2I-S$ 由重叠矩阵 $\boldsymbol{S}$ 的逆对 $(I-\boldsymbol{S})$ 作 Taylor 展开的一阶近似得来. 这里求迹运算是对 N_{occ} 个占据轨道求和, 变分自由度即为这 N_{occ} 个轨道. 可以证明, 当参数足够大时, 上述函数的最小值给出 N_{occ} 个待求的 Wannier 函数. 值得一提的是, 不像 DMM 方法, 当对 OM 方法施加局域性限制的时候, OM 泛函的一些优良性质将被破坏, 比如出现多个极小的问题.

Kim 等[162]对 MGC 泛函的推广可以部分地解决这个问题. 与最初的 MGC 泛函相比, KMG 泛函的变分空间包含了一些非占据态的自由度：

$$\Omega=2\sum_{i,j}^{M}(2\delta_{ji}-S_{ji})(H_{ij}-\mu S_{ij}) \tag{1.135}$$

这里非正交局域轨道函数 M 大于占据轨道总数 N_{occ}, μ 是预先给定的电子的化学势. 密度矩阵可以从非正交局域轨道 ψ 得到

$$\rho = 2\sum_{i,j}^{M}(2\delta_{ji} - S_{ji})|\psi_i\rangle\langle\psi_j| \tag{1.136}$$

在 OM 方法中, 选择初始的猜想函数时, 需要额外小心, 以便恰当地包含系统的成键性. 如果选择不合适, 最小化 MGC 或 KMG 能量泛函将会很难, 或找不到全局极小值点.

尽管 DMM 方法在施加局域性条件后仍然保持几乎所有的优良特性, 但是在使用大基组时计算效率非常低. OBDMM[165,166]的思想是先把原来的大基组函数简化为很少的几个基函数, 在新的基函数的基础上重新构造哈密顿矩阵和重叠矩阵. 在实际应用的时候, 分两重循环来达到收敛. 内层循环用 DMM 方法在简约基组上求密度矩阵, 外层循环优化简约基组函数. 通常, 外层循环有病态条件数的问题, 即需要非常多的迭代步骤才能达到收敛. 病态条件数会在最小值点附近沿不同方向曲率相差非常大时出现, 具体到 OBDMM 方法中可能有尺度、叠加和冗余三个方面的因素.

5. 赝对角化方法

1982 年, Stewart 等[167]首先提出了赝对角化方法, 与常规的 Jacobi 方法有些类似, 但不同的是, 该方法只消除占据轨道与非占据轨道的耦合项, 即求解自洽场步骤中的对角化被湮灭 (annihilation) 步骤所取代. 但是该方法中整个的计算量仍然是 $O(N^3)$, 虽然有一个较小的前置因子. 为此, Stewart 又提出用局域分子轨道 (LMO) 来求解自洽场方程[168]. 前面提到过为了生成自洽场, LMO 必须进行足够的扩展, 因此定域分子轨道方法求解自洽场方程用于处理小分子体系并不体现什么优势, 但当处理大分子体系时, 密度矩阵的计算仅随体系的增大成线性增加, 从而显示出该方法的优势.

Liang 等[169,170]则提出了另外一种赝对角化方法, 就是寻找一种幺正转换矩阵, 让它作用在 Fock 矩阵的占有空间–非占有空间上, 使其变成零. 他们将这种方法与一个双基组的方法结合来解决大基组的计算问题. 双基方法是利用两组不同大小的原子基组去分别描述占有和非占有的空间, 然后利用微扰理论去修正能量及密度矩阵[170]. 结果证明在保证计算精度的情况下, 对大分子的计算能够大大地节省计算时间.

然而, 目前线性标度方法在大分子中的应用仍局限于半经验方法或在自洽场层面上描述问题, 对于不太大的体系线性标度的从头算电子结构方法并不是太有效, 所以仍需大量工作. 当前人们主要集中精力于如何有效地减少前置因子 (prefactor),

这一任务颇具挑战性. 同时寻求一个能解决大基组, 处理小 HOMO-LUMO 能隙分子的办法, 使线性标度方法在分子不太大的情况下较之传统的电子结构方法仍然有效, 同时将线性标度的电子结构方法进行拓展, 去处理分子激发态, 研究激发动力学, 复杂分子的静态和动态物理特性. 因此, 下面我们将介绍一些用来计算分子物理特性的线性标度方法.

1.6.3 描述分子物理特性的线性标度方法

分子能量无疑是最基本的物理量, 但化学家或材料科学家往往更关心分子的其他特征, 如偶极矩, 分子结构, 电、磁极化率, 红外强度, 振动频率等. 因此要求现代电子结构理论能精确快速地求解这些物理量. 从理论上讲, 这些量都取决于分子对外微扰参数 (如核坐标、外电磁场) 的响应情况 (表 1-4). 例如, 用分子能量对核坐标参数求一级或二级导数, 我们可以分别获得核运动所需的力和力常数. 这两个物理量广泛用于结构优化、计算谐振频率、确定稳定点、计算反应速率等方面; 而分子能量对外电场磁场及核自旋等参量求导数可以用于确定其他一系列物理量, 如电极化率、红外强度、自旋–自旋耦合、Raman 强度等. 因此, 能量对这些参数求导可以给出我们熟悉的物理量. 然而, 如何在数值上有效地获得这些物理量是人们关注的焦点. 如果我们用有限差分法去计算这些物理量, 计算量无疑将是非常大的, 即使我们可以用现代的线性标度方法求得能量, 但对大分子的计算仍然是无法实现的. 解析地求导, 并且利用线性标度方法去有效地估计相关的参数无疑将大大地缩短计算时间. 然而即使如此, 求这些量较之于求分子能量要求更多的计算时间. 计算时间与分子尺度标度往往比计算能量高一或两个数量级, 这无疑对线性标度方法提出了更大的挑战.

表 1-4 与分子性质相关的物理量

能量对以下各物理量求偏导数					定义
核位移					核受力
电场强度					电偶极矩
电场梯度					电四极矩
核位移	&	核位移			力常数
电场强度	&	电场强度			电极化率
核位移	&	电场强度			红外强度
磁场强度	&	磁场强度			磁化率
磁场强度	&	核自旋			化学屏蔽
核自旋	&	核自旋			自旋耦合
核位移	&	核位移	&	核位移	非谐耦合
核位移	&	电场强度	&	电场强度	Raman 强度
电场强度	&	电场强度	&	电场强度	第一超极化率

1. 描述分子静态物理特性的线性标度方法

核磁共振谱 (NMR) 对于现代化学与生物化学的重要性不言而喻, 尽管 NMR 的实验技术已取得了巨大的进步, 但是对核磁谱的深入理解依然存在很多困难. 因此, 运用量子化学方法对溶液和固体的 NMR 进行理论层面的研究显示出很大的优势. 通常最基本的量子化学方法, 如 HF 和 DFT, 计算 NMR 化学位移的花费是 $O(N^3)$, 至多能计算具有 100 多个原子的无对称性的分子体系. Ochsenfeld 等重新推导了基于密度矩阵的耦合微扰自洽场 (CPSCF) 方程, 利用了密度矩阵随距离的指数衰减的行为[171]. 他们使用包括规范的原子轨道 (gauge-including atomic orbitals, GIAO), 计算了含有 1003 个原子、8593 个基函数 (GIAO-HF/6-31G*) 这样的大分子体系的 NMR 谱, 并且取得了相当的准确度和可靠性[172].

在当今的材料科学领域中, 人们发明了各种新颖的光学器件. 为了预测大分子系统的光学性质, 人们需要预测它们的重要光学参数, 如极化率、超极化率等. 最近, Niklasson 和 Challacombe 提出了线性标度的计算系统响应性质的密度矩阵微扰理论[173,174]. 他们的理论基于迹修正 (TC2) 密度矩阵纯化方法[155]. 在密度矩阵纯化方法中, 密度矩阵通过方程 (1.136) 得到. 计算材料的响应性质时, 需要某个微扰的微分密度矩阵. 假设包含微扰的总哈密顿 $H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}$, λ 趋于 0. 相应的密度矩阵为

$$\boldsymbol{\rho} = \rho^{(0)} + \lambda\rho^{(1)} + \lambda\rho^{(2)} + \cdots \tag{1.137}$$

这个方法已经被成功地用来计算大分子的极化率[174]和高阶极化率[175].

梁万珍等同样基于 CPSCF 方法, 得到了 CPSCF 方程在原子轨道表象下的一种简单形式, 求解该方程能得到单粒子密度矩阵对微扰的响应, 并由此得到能量二阶解析导数的表达式. 该方法的优点是仅由宽松的迭代限制条件得到的微扰密度矩阵便可用于计算二阶导数性质 (力常数、NMR 化学位移等), 减少了计算量[176].

2. 描述分子动态物理特性的线性标度方法

TDDFT 作为密度泛函理论的扩展, 在许多方面都有重要的应用. 如计算体系的线性光谱, 分子间电子转移, 强场下分子的离解、解离、高阶谐波产生等动态行为. 如何实现 TDDFT 的线性标度成为许多人感兴趣的课题.

如 1.6.1 节和 1.6.2 节所述, 线性标度的 DFT 已经取得了很大的进展, 这同时也为实现 O(N) 的 TDDFT 奠定了基础, 剩下的障碍便是解 TDDFT 方程[177]. 事实上, TDDFT 方程与 TDHF 方程的形式非常接近. 局域密度矩阵 (LDM) 方法已被用来求解 TDHF 方程, 它的计算时间随着体系尺寸的增加呈线性变化. LDM 方法关注分子系统的密度 ρ 随时间的演化从而估计电子激发态的性质. 通过直接在时间域求解密度 $\rho(t)$,

$$i\hbar\dot{\rho}(t) = [F(t) + f(t, \rho(t))] \tag{1.138}$$

式中：$F(t)$ 和 $f(t)$ 分别为 Fock 矩阵、电子与场的相互作用项, 并结合前面描述的计算两电子积分的线性标度方法可以实现线性标度地描述材料对光电的反应.

Furche 和 Hutter 等[178,179]已将 TDDFT 理论通过解析梯度方法得到激发态的各种性质, 其线性标度的实现尚在发展.

3. 线性标度方法研究分子动力学过程

CPMD 已成为目前主流的分子动力学方法, 在最初的 CPMD 方法中, 人们用 KS 分子轨道作为电子部分的动力学变量. Schlegel 等[180~182]基于此类扩展 Lagrange 分子动力学 (ELMD) 方法, 通过传播密度矩阵而不是最初的 KS 轨道描述体系的动力学演化. Car-Parrinello 计算通常采用平面波基组, 这种形式的正交基不依赖原子的位置. 尽管大部分积分可通过快速 Fourier 变换得到, 但为了实现理想的精度往往要采用非常大的基组. 因为平面波基组不容易描述原子核附近的高电子密度的行为, 往往要使用赝势. 与平面波相比, 少数的 Gaussian 基组便可实现相当的精度. 此外, Gaussian 是原子中心基组, 当核发生运动时仍然能描述核附近的电子行为.

基于 Gaussian 基组和密度矩阵已实现了许多 O(N) 的策略, 因此以它们为基础能够有效地使 *ab initio* 动力学方法具有线性标度的优势. 该方法的 Lagrange 量可写为

$$L = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(V^{\mathrm{T}}MV) + \frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}\cdot\mathrm{Tr}(\boldsymbol{WW}) - E(R,\boldsymbol{P}) - \mathrm{Tr}[\Lambda(\boldsymbol{PP}-\boldsymbol{P})] \tag{1.139}$$

式中：M,R,V 分别为核质量、位置和速度; $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{W}$,$\boldsymbol{\mu}$ 分别为密度矩阵、密度矩阵速度和虚质量; Λ 为 Lagrange 乘子. 由作用量原理得到密度矩阵传播的 Euler-Lagrange 方程：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu}\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{P}}{\mathrm{d}t^2} &= -\left[\left.\frac{\partial E(R,\boldsymbol{P})}{\partial P}\right|_R + \Lambda\boldsymbol{P} - \boldsymbol{P}\Lambda - \Lambda\right]\\ M\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}t^2} &= -\left.\frac{\partial E(R,\boldsymbol{P})}{\partial R}\right|_{\boldsymbol{P}}\end{aligned} \tag{1.140}$$

此部分程序在商业软件包 Gaussian03 中可以实现.

可以看出, 为了保持密度矩阵的等幂性, Lagrange 量加入了一定的限制, 即引入 Lagrange 乘子, 每一步时间演化都要进行密度矩阵的纯化, 这无疑增加了计算量. Herbert 和 Head-Gordon 将其发展的一套 Curvy-Step 方法[183,184]引入 ELMD, 其密度矩阵形式为：$P(\lambda) = \mathrm{e}^{\lambda\Delta}P(0)\mathrm{e}^{-\lambda\Delta}$, 因此自动保证了密度矩阵的等幂性, 是一种非限制的从头算分子动力学方法[185].

尽管自洽场理论中已发展的线性标度方法可以用于线性标度地描述分子动态和静态物理特性, 但分子特性的描述计算远比只计算分子能量复杂, 比如在计算能

量对外参量的二阶导数时, 我们首先需要计算多重积分, 它的计算时间比仅在自洽场理论中计算单个积分的运算高一到两个数量级, 同时需要解一组耦合微扰方程. 因此, 这后一部分的工作仍需大量的时间及人力去突破其计算瓶颈.

1.7　密度泛函理论的应用

随着密度泛函理论的发展, 它的应用领域越来越广泛[102,186~188]. 在物理、化学和生物等多门学科中, 密度泛函理论都成为强有力的研究工具. 密度泛函理论研究涉及的体系包括从零维 (如小分子、团簇、量子点[189])、一维 (如纳米管)、二维 (如固体表面[190]) 到三维 (如高温超导[191]) 的多种系统. 对密度泛函理论的应用做一个详细全面的介绍是不可能的. 这里, 我们先总结一下当前密度泛函理论的效率和通常所能达到的精度, 然后选择几个有代表性的方向展示密度泛函理论的应用.

1.7.1　效率与精度

一般说来, 密度泛函理论是达到相应精度的计算量最少的方法. 在表 1-5 和表 1-6 中我们给出一些具体的数字来说明密度泛函理论的精度. 另外, 对不同的物理性质, 密度泛函理论的精度也有所不同. 下面我们以能量、几何结构和电荷分布为例详细说明.

表 1-5　对 20 个分子计算得到的原子化能平均绝对误差[31]

方法	误差/eV
UHF	3.1(低估)
LSDA	1.3(高估)
GGA	0.3(大部分高估)
化学精度	0.05

表 1-6　自洽 KS 计算的典型误差量级[9]　　(单位：%)

性质	LSDA	GGA
E_{x}	5(偏高)	0.5
E_{c}	100(偏低)	5
键长	1(偏短)	1(偏长)
化学反应能垒	100(偏低)	30(偏低)

注：注意到交换和相关能量的误差常常会有相互抵消的效应.

(1) 能量. 通常 GGA 给出比 LSDA 更高的精度, 而杂化密度泛函和 meta-GGA 则给出比 GGA 更高的精度. 表 1-5 中以 20 个分子为基准给出了原子化能误差的大概量级. 而 Boese 等[192]给出的精度排序为：BPW91 < BLYP < BP86 < PWPW91 < PBE.

(2) 几何结构. GGA 并不是总能给出更好的几何结构, 与 HF 相反, GGA 趋向于高估体系的键长. 所以, 杂化密度泛函给出很高精度的键长. DFT 键角的精度通常在 1°, 与 HF 和 MP2 相当. 以上结论仅针对周期表中前两排的主族元素, 当包含第三排主族元素时, 精度稍差. 此时, LYP 较差, 而 PW91 比较稳定. 对过渡金属, DFT 通常比 HF 和 MP2 的精度更高. 对氢键等弱作用体系, DFT 精度较低. 另外, DFT 高估电子非局域性的问题有时也表现在几何结构上. 比如, DFT 通常预言更高对称性的结构, 因为其前线轨道的非局域性往往更强.

(3) 电荷分布. 偶极矩 DFT 通常与 MP2 有相当的精度, 而 HF 给出 10%~15% 的高估. 而对分子极化, DFT 的精度往往不如 MP2.

除了以较小的计算量获得较高的精度这个总的结论, 我们还可以从其他角度详细地比较密度泛函理论相对其他基于波函数的量子化学方法的优势与局限性. 在实际密度泛函应用中, 我们通常使用所谓的 KS 波函数. KS 波函数的形状通常与 HF 分子轨道很相像, 而且相对于 HF 波函数有如下优点: 所有的 KS 波函数, 无论占据还是非占据, 感受的是同一个外势. 而在 HF 理论中, 不同的轨道感受的是不同的外势. 特别地, 非占据轨道感受到的是在体系中增加一个电子时该电子感受到的外势, 这就导致 HF 非占据轨道能量过高形状过于弥散. 另外, 对开壳层体系, KS 行列式的自旋污染通常远小于 HF 行列式. 并且, DFT 对单行列式方法对应的非动力学关联问题没有 HF 方法敏感. 经验表明, 当单态的两个主要组态的权重相差悬殊, DFT 往往可以给出较好的单态–三态分裂. 另外, 在 DFT 中原则上不必使用缩并 GTO. GTO 的好处是可以解析求解四中心双电子积分, 如果 DFT 中密度不用 KS 轨道基组表示, 而是用一组辅助基组或者网格直接表示, 那么我们完全可以用 STO 作为 KS 轨道基组. 著名的 ADF 程序就采用这种策略. 即使使用缩并 GTO, 经验表明 DFT 通常有更好的基组收敛性, 尤其相对于那些包含相关的分子轨道量子化学方法. 然而, DFT 中的 SCF 收敛通常比 HF 困难, 考虑到 KS 轨道和 HF 轨道的相似性, 我们可以用 HF 轨道作为 KS 轨道的初始猜测.

当然, 密度泛函理论也有其局限性. 第一个局限性来自于密度泛函理论以密度为基本物理量. 所以, 原则上想通过密度泛函理论研究体系的某个性质, 我们首先要知道这个性质怎么依赖于电子密度. 但事实上, 我们只对很少的物理量知道其密度表达形式. 而在波函数表象中, 我们只需知道对应的力学量算符. 这意味着波函数表象有更广的应用领域. 一个简单的例子是电子排斥能. 即使我们知道精确的电子密度, 由于不知道精确的交换关联泛函形式, 也无法求出精确的能量. 但是如果我们知道精确的波函数, 则可以简单地写出如下表达式

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \middle| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \middle| \Psi \right\rangle \tag{1.141}$$

密度泛函理论的另一个局限是, 在分子轨道量子化学方法中, 我们知道怎么通过包含所有可能的组态和使用无限大的基组一步步得到精确的系统波函数. 但是在 DFT 中, 我们很难系统地提高交换关联泛函的精度. 很多重要的应用, 如表面性质和分子结合能, 都可能涉及负能量 (或者“禁止”) 的电子, 即 $(\epsilon_i - v_{\text{eff}}(r)) < 0$. 在这个区间, 电子性质定性地不同于均匀电子气, 怎么考虑其中的多体效应是一个挑战.

1.7.2　材料物性

研究各种化学物理材料的不同性质是密度泛函理论的主要应用. 第一性原理材料物性研究涉及的体系种类繁多, 研究的性质也包括各个方面, 我们无法一一列举. 这里仅以最近关于无机电子阴离子化合物的理论研究为例给予简单说明[193~196].

电子阴离子化合物是一种新奇的化学材料. 在这种材料中, 阴离子是限制在复杂的空腔或者通道阵列中的电子, 而提供电荷平衡的阳离子通常为碱金属离子阵列. 由于具有如此独特的结构, 电子阴离子化合物不但给理论研究提供了一个很大的空间而且在化学催化、合成、纳米器件和功能材料等很多方面具有广阔的应用前景. 传统的电子阴离子化合物通过有机配体来分隔碱金属阳离子和电子, 但是它们一般只在低温下稳定. 这就严重地阻碍了对这种材料的研究和应用.

最近, 材料科学家提出了两种合成室温下稳定的无机电子阴离子化合物的途径.

第一种途径是通过在沸石 ITQ-4 中掺杂铯来实现的. 虽然在这种材料被合成后, 有很多实验数据可以与其电子阴离子模型关联, 但是人们更希望看到直接的理论证据. 于是, 我们通过第一性原理计算得到这种化合物的几何参数和电子结构[194]. 为了判别铯在沸石通道中是否以离子形式存在, 我们计算了铯的 Mulliken 电荷布居, 比较了假想铯离子链能带结构与掺杂能带的差异, 并画出了掺杂能带电荷密度空间分布. 所有的证据都表明铯以离子形式存在, 而电子离域在整个通道中. 这就从理论上直接证实了对该化合物电子阴离子模型的有效性. 其强还原性也可以用高 Fermi 能级和离域电子等电子结构特性解释. 另外, 计算表明不同的碱金属原子掺杂会形成电子性质完全不同的材料, 从绝缘体到半金属到金属[195]. 这就提供了一种通过施加几何限制来对金属纳米线电子结构进行调控的可能性. 这种调控将在纳米电子学中找到巨大的应用前景.

第二种无机电子阴离子化合物的合成途径是钙铝石脱氧. 钙铝石晶体呈笼状结构, 每个单胞中有 12 个笼子. 这 12 个笼子形成的晶体框架带四个正电荷, 通过两个多余的氧随机分布在这些笼子中来达到整个体系的电荷平衡. 一个十分有趣的问题是, 如果去掉这两个多余的氧留下四个电子维持体系电荷平衡, 这时整个体系的电子结构将会如何. 在实验中实现了上述脱氧过程以后, 理论研究的重点是判

断这种材料是否是一种电子阴离子化合物, 即带正电的晶体笼子框架作为阳离子, 电子分布在笼子中成为电子阴离子. 令人遗憾的是, 不同的研究小组基于不同的理论模型给出了完全相反的结论. 为了澄清这种理论上的混乱, 我们采用高精度的赝势平面波方法对该材料进行了电子结构计算[196]. 事实上, 仅从电荷密度分布来看不能很直接地决定该材料是否为无机电子阴离子化合物. 一个决定性的因素是晶体笼子框架与四个电子是否成离子键. 电子局域化函数是一个可以用来判断成键类型的十分有用的物理量. 通过引入基于电子局域化函数拓扑的成键类型判断方法, 我们证实了该材料确实是电子阴离子化合物.

1.7.3 弱作用体系

van der Waals(vdW) 力或者说长程色散力对松散堆积的软物质、惰性气体、生物分子和聚合物, 对物理吸附过程等都非常关键. 对 Cl+HD 反应的研究[197]表明, 在一个没有包含 van der Waals 力的势能面上量子力学反应散射计算预言 HCl 和 DCl 的产生概率基本相同, 而在一个新的包含 van der Waals 力的从头算势能面上的同样的反应散射计算则显示出对 DCl 强的选择性. 这种选择性在分子束实验中被证实, 这说明像 van der Waals 力之类的弱作用在计算化学反应势能面时也是不可随意忽略的. 因为传统的密度泛函理论中对长程密度涨落效应考虑的不足, 基于 LDA/GGA 的密度泛函理论被发现不能很好地处理这类体系 (PBE 泛函也许是一个例外[198]), 以前这种弱作用体系都是通过半经验的参数拟合分子力场的方法处理.

发展密度泛函的 van der Waals 理论的目标是得到一个既能产生 van der Waals 相互作用系数又能产生总关联能的非局域泛函. Kohn 等[199]和 Lein 等[200]分别提出了一种对不同系统间距都适用的计算方案. 这种方法既可以计算 van der Waals 系数, 又可以准确地计算总关联能, 被称为无缝的 (seamless) 方法. Dobson 和 Wang[201] 成功地将其用于计算任意间隔的两个 jellium 平板之间的作用力, 在他们的计算中只需要输入基态密度. 对于包含任意原子分子碎片的体系, 还需要进一步的工作来寻找一个合理的关联近似, 使得碎片之间的距离从电子云重叠到完全分离都成立. 最近, 已经有一些这方面的尝试[202]. 另外, 人们还发现 GW 近似可以很好地应用于 van der Waals 力体系[203].

同时, 我们也注意到密度泛函理论在 van der Waals 体系中应用的另外一个发展方向. 为了处理大的复杂的体系, 需要通过较小的计算量得到比较精确的结果, 所以人们希望对 DFT 加以简单的修正来计算 van der Waals 体系. 基于这种考虑, Wu 等[204]提出了密度泛函加衰减色散 (DFdD) 方案. 他们发现尽管 DFdD 方法描述那些最弱的键, 如惰性气体二聚体, 不太成功, 但是 DFdD 方案对 H_2O_2 和 $(C_6H_6)_2$ 等体系的成功说明了它用于诸如水、表面物理吸附和涉及氢键的化学反应的可能性. 另外, 这类方法还包括前面提到的 Xu(徐昕) 等[38]发展的 X3LYP 泛函.

1.7.4　生物大分子

密度泛函理论在生物体系中的应用主要有两个方面的障碍[205]：一方面是尺寸问题, 比如一个典型的蛋白质可能包含几百个氨基酸, 几千个原子. 而且, 生物过程往往发生在溶液环境中, 模拟生物体系不得不考虑环境的复杂性. 另一方面, 生物环境不仅潮湿而且温暖, 这使得动力学效应也不得不考虑. 许多生物过程的时间尺度是毫秒甚至到秒, 现在的第一性原理分子动力学可以模拟的时间尺度却只有皮秒量级. 尽管生物体是一个复杂体系, 但是我们知道有时候改变一个单个的原子就可以影响整个有机体, 甚至引起死亡. 所以, 要完全理解生物体系又不得不在原子尺度考察其中的化学物理过程.

为了克服生物体系的尺寸限制, 一个最简单的办法就是把与要研究的过程关系最密切的部分拿出来进行第一性原理的研究. 周围结构的长程作用可以近似成静电场, 而溶液环境可以通过自洽反应场 (SCRF) 近似成介电连续媒质. 这种处理方法当然很粗糙, 更好的近似是所谓的 QM/MM 方法, 即在一个用经典的分子力学描述的大系统中嵌入量子力学描述的核心片段. 量子和经典区域的长程相互作用可以用静电场来描述. 而描述区域界面打断的共价键有两种方法：一种是饱和原子法, 即在断键外围加上氢原子来饱和悬键; 另一种是所谓的冻结轨道法, 在每个界面原子中包括一个局域的杂化冻结轨道[206]. QM/MM 方法可以处理包括溶剂水分子在内的整个蛋白质体系.

另外, 在生物体系模拟中, 时间尺度上的局限性也很严重. 通常可以通过一些简单势能面方法 (如 LST 和 QST) 来研究反应能量和寻找过渡态. 如果要进行完全的分子动力学研究, 则可以采用最近发展起来的一系列基于过渡态理论的方法[207]来扩展模拟的时间尺度. 这些方法包括并行复制 (parallel replica) 动力学、对势能面进行修正的超动力学 (hyperdynamics)、赝动力学 (metadynamics)[208]和温度加速的 (temperature-accelerated) 动力学.

事实上, 类似的限制也广泛存在于其他学科中. 比如在材料力学中, 基于密度泛函理论的电子结构、分子动力学 (MD) 和运动学 Monte Carlo(KMC) 模拟只能运用于较小的体系. 对更大的体系常常使用粗粒化的点阵气体和元胞自动机方法, 或者直接使用连续方程的有限差分、有限元求解. 而 Laio 等[209]通过第一性原理和经典动力学联合的多尺度方法模拟了地核环境下铁的物理性质. 他们计算了铁在地球内核压力下的熔点、熔点附近的剪切弹性模量等性质. 计算结果与实验数据自洽.

1.7.5　分子电子学

随着电子学器件越变越小, 其尺寸将很快逼近原子分子尺度. 早期对介观输运性质研究使用简单的有效质量理论和 Boltzmann 方程, 没有考虑器件的电子结构.

但是, 分子电子学器件中的输运过程由于分子本身电子结构以及分子与电极界面结构两个方面的影响与半导体介观器件有很大的不同. 所以, 在分子尺度理解其电子输运过程就显得尤为重要[210]. 在对分子器件的最初的理论研究中使用的也是半经验方法[211~213], 通常基于介观输运的 Landauer 公式. 这些方法没有充分考虑电子结构, 也不能处理电子和分子振动模之间的耦合.

随着密度泛函理论与输运理论的发展与结合, 人们开始可以对分子体系输运性质进行第一性原理研究. 分子器件中存在电流和电压, 是一个非平衡态体系. 目前典型的处理方法有两种: 散射态方法和非平衡 Green 函数方法. 散射态方法通过求解散射态得到透射系数[214], 而散射态通常又可以由转移矩阵法[215]或求解 Lippmann-Schwinger 方程[216,217]得到. 由于散射态本身特殊的边界条件, 散射态方法通常只能用 jellium 模型来描述电极. 而 jellium 模型不能很好地描述分子与电极界面处的态密度和电荷分布[190]. 现在的主流方法是 Keldysh 非平衡 Green 函数方法[218~220]. 它通过自洽求解非平衡 Green 函数的运动方程来计算电流. 原则上, 在非平衡 Green 函数输运计算中可以通过加大扩展分子范围精确地处理电极分子相互作用.

最近, Kosov[221]通过利用流限制的 Lagrange 乘子变分法得到在某个确定的电流强度下的 Schrödinger 方程和 KS 方程, 将一个开放体系的模拟变成一个等效的封闭体系. 由于采用简单的 Lagrange 表述形式, 这种方法有可能被用来进行载流体系的分子动力学模拟, 从而处理电流与分子振动耦合等复杂的问题. 另外, 通过考虑耗散过程, Car 等发展了用主方程描述的输运理论[222,223].

1.7.6 分子光谱

电子激发往往是各种谱测量的基础, 如光电子谱、电子能损谱和吸收光谱等. 然而, 传统的密度泛函理论只是一个基态理论, 要进行激发态的第一性原理计算我们需要付出更多的努力. 原则上, 我们可以把 KS 能量看成准粒子能级, 激发态能量可以简单地表示为 KS 能级之差, 但是由于交换相关泛函的未知性, 这种方法与实验定性的不相符. 例如, 小金属团簇 Na_4 的 KS 轨道第一激发能为 1.1eV, 而实验数据为 1.8eV. 即使在通常的 GW 框架下 (随机位相近似, GW-RPA), 激发能也不能和实验比较, 只是将 KS 方法中的红移变成了蓝移, Na_4 团簇的第一吸收峰变成 3.3eV. 这实际上是由于 GW-RPA 方法中忽略了电子空穴相互作用, 而在有限尺寸的 Na_4 团簇中这种相互作用很强所致. 现在基于 DFT 激发态问题的处理方法有许多种, 包括系综密度泛函理论[224,225], 或者化学中用得较多的考虑系统对称性[226,227], 用求和方法计算多重态激发能的方法. 而更主流的包括下面两种方法[228].

第一种方法是多体微扰理论, 基于一系列 Green 函数方程, 从单电子传播子开始考虑电子空穴 Green 函数响应. 其中的核心物理量是电子自能和电子空穴相互

作用. 电子自能可以用密度泛函的计算结果作为零阶近似, 通过 GW 计算得到. 第一性原理 GW 近似计算的广泛应用始于 20 世纪 80 年代, 是一种比较成熟的技术. 而电子空穴相互作用通过自能的泛函微分, 可以很方便地用 Bethe-Salpeter 方程来描述. Onida 等[228]第一次将这种技术应用到真实的体系 —— Na_4 团簇. 他们得到的第一吸收峰从 GW-RPA 的计算值移回 1.5eV,,与实验符合得很好.

第二种方法就是前面介绍的含时密度泛函理论, 它正逐渐被广泛应用到激发态的计算中. 因为它以电荷密度为基础, 而不是多变量的 Green 函数, 这使得它比多体微扰理论的计算量要小得多. Vasiliev 等[229]用简单的 ALDA 交换相关核对 Na_4 团簇进行了 TDDFT 计算, 也得到了与实验符合得很好的光谱数据, 峰位和强度的误差都在 10% 以内. 另外, 人们开始考虑用含时密度泛函理论计算激发态时的非绝热效应[230].

Ismail-Beigi 和 Louie[231]在 GW 近似 Bethe-Salpeter 方程的框架下发展了求激发态力的方法. 这使得人们对激发态进行结构弛豫, 研究激发态分子动力学、光致发光等成为可能. 虽然最近在量子化学领域中, 组态相互作用方法解析的力表达式已经得到, 但是量子化学方法在计算标度上明显劣于 GW 近似 Bethe-Salpeter 方法. 把这种方法应用到二氧化碳和氨分子体系, 他们得到了光诱导的结构形变的精确描述.

1.7.7　分子动力学

分子动力学可以研究体系在原子尺度的动力学过程, 具有十分广泛的应用. 在密度泛函理论出现以前, 分子动力学通常采用经典的预先定义好的势函数. 这样虽然计算量很小, 但是对于化学复杂的体系通常难以找到合适的势函数. 由于其适度的计算量, 密度泛函理论的出现, 使我们有了进行不依赖经验参数的第一性原理分子动力学模拟的可能.

常用的分子动力学有三种：第一种是 Ehrenfest 分子动力学. 从严格的包含核和电子的含时 Schrödinger 方程到 Ehrenfest 分子动力学需要两步近似. 首先是平均场或者叫含时自洽场近似, 即假设电子和核分别在通过对对方自由度做量子平均得到的平均场中运动. 然后是对核自由度做经典近似. Ehrenfest 分子动力学运动方程如下：

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \tag{1.142}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_e \Psi \tag{1.143}$$

式中：M_I 和 R_I 分别为第 I 个原子核的质量和位置; Ψ 为电子波函数; $\hat{H}_e$ 为电子哈密顿量, 包括电子动能、电子电子相互作用和电子核相互作用. 第二种分子动力

学是 Born-Oppenheimer(BO) 分子动力学

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0}\{\langle \Psi_0|\hat{H}_e|\Psi_0\rangle\} \tag{1.144}$$

$$E_0\,\Psi_0 = \hat{H}_e\,\Psi_0 \tag{1.145}$$

在 BO 分子动力学中, 对每个分子动力学步都使 $\langle \hat{H}_e\rangle$ 达到极小值, 这可以通过解一个不含时的 Schrödinger 方程或 KS 方程得到, 从而避免了 Ehrenfest 分子动力学中波函数的时间演化.

在 Ehrenfest 动力学中核和电子同时演化, 所以时间步长由较快的电子动力学决定. 由于电子时间步长较短, 这就严格限制了 Ehrenfest 动力学可以模拟的时间尺度. 而在 BO 分子动力学中不存在电子的动力学演化, 时间步长由核的运动决定, 通常可以取得比较长 (如 1.0 fs). 但是, 在 BO 动力学中, 在每个 MD 步都必须自洽求解电子基态, 这就大大增加了计算量. 通过结合这两种动力学的长处, 我们有 Car-Parrinello 分子动力学 (CPMD).

在 CPMD 中, 电子自由度通过一个经典的赝动力学来描述. 电子多体波函数 $|\Psi_0\rangle$ 被描述为单粒子轨道 $|\psi_i\rangle$ 的组合, 而单电子轨道被看成经典场, 赋予一个经典的质量. 这样, 体系的 Lagrange 量可以写成

$$L_{\mathrm{CP}} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\boldsymbol{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2}\mu_i \langle \dot{\psi}_i|\dot{\psi}_i\rangle - \langle \Psi_0|H_e|\Psi_0\rangle + \text{constraints} \tag{1.146}$$

式中: μ_i 为单电子轨道的经典质量参数. constraints 通常包括单电子轨道的正交归一条件. 对应的运动方程可以由 Euler-Lagrange 方程得到

$$M_I \ddot{\boldsymbol{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_I}\langle \Psi_0|\hat{H}_e|\Psi_0\rangle + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_I}\{\text{constraints}\} \tag{1.147}$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*}\langle \Psi_0|\hat{H}_e|\Psi_0\rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*}\{\text{constraints}\} \tag{1.148}$$

由 CP 运动方程, 我们有核运动对应的物理温度约 $\sum_I M_I \dot{\boldsymbol{R}}_I^2$, 和假想的电子轨道温度 $\sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i|\dot{\psi}_i\rangle$. 如果电子轨道温度足够低, 我们期望初始的基态波函数随时间演化仍然保持足够靠近 BO 势能面. 这意味着在动力学模拟的过程中“热核”和“冷电子”间基本没有能量传递. 当核和电子对应的功率谱在频域没有重叠时, 这种绝热性是可以实现的. 作为一个粗略的估计, 电子轨道自由度对应的最小频率 $\omega_e^{\min} \propto (E_{\mathrm{gap}}/\mu)^{1/2}$. 为了保持绝热性, 我们需要 $\omega_e^{\min}$ 远大于核运动对应的最高声子频率 $\omega_n^{\max}$, 这就要求 μ 尽量小. 另外, 减小电子轨道质量将增加电子轨道自由度对应的最高频率 $\omega_e^{\max} \propto (E_{\mathrm{cut}}/\mu)^{1/2}$, 从而限制我们可以取得 CPMD 模拟时间步

长. 所以, 为了发挥 CPMD 的优势, 我们需要选取合适的参数 μ. 另外, 从上述分析可知, CPMD 对非金属性体系更具有优势. 典型的分子动力学时间步长的取值对 Ehrenfest、Car-Parrinello 和 Born-Oppenheimer 分别为 0.02fs、0.2fs 和 0.8 fs.

基于密度泛函的分子动力学应用非常广泛, 从分子、团簇、固体、液体到表面、界面; 从吸附、催化、化学反应到生物过程; 从常温常压到极端条件都有所涉及. 分子动力学可以提供的信息可以分为两类: 一类是通过系综平均, 从微观模拟得到宏观物理性质; 另一类是通过微观模拟, 直接了解体系在原子尺度的动力学演化过程.

致谢　作者感谢郭震宇、孙进和李辉参与 1.6 节撰写.

参　考　文　献

[1] Dirac P A M. The principles of quantum mechanics. Oxford: Clarendon Press, 1958
[2] Hohenberg P, Kohn W. Phys. Rev., 1964, 136:B864
[3] Kohn W, Sham L J. Phys. Rev., 1965, 140:A1133
[4] Parr R G, Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989
[5] Gross E K U, Dreizler R M. Density Functional Theory. New York: Plenum Press, 1995
[6] Dobson J F, Vignale G, Das M P. Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions. New York: Plenum Press, 1998
[7] Koch W, Holthausen M C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2001
[8] http: //arxiv.org/pdf/cond-mat/0211443v5, 2002
[9] Fiolhais C, Marques M A L, Nogueira F. A Primer in Density Functional Theory. Berlin: Springer, 2003
[10] Thomas L H. Proc. Camb. Phil. Soc., 1927, 23:542
[11] Fermi E. Z. Phys., 1928, 48:73
[12] Dirac P A M. Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, 26:376
[13] Kohn W. Rev. Mod. Phys., 1999, 71:1253
[14] Levy M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1979, 76:6062
[15] von Barth U, Hedin L. J. Phys. C., 1972, 5:1629
[16] Pant M M, Rajagopal A K. Solid State Commun., 1972, 5:1157
[17] Gunnarson O, Lundqvist B I. Phys. Rev. B, 1976, 13:4274
[18] Capelle K, Vignale G. Phys. Rev. Lett., 2001, 86:5546
[19] Yang W, Ayers P W, Wu Q. Phys. Rev. Lett., 2004, 92:146404
[20] Luders M, Ernst A, Temmerman W M et al. J. Phys. Cond. Mat., 2001, 13:8587
[21] Stowasser R, Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121:3414
[22] Muskat J, Wander A, Harrison N M. Chem. Phys. Lett., 2001, 342:397
[23] Slater J C. Phys. Rev., 1951, 81:385
[24] Ceperley D M, Alder B J. Phys. Rev. Lett., 1980, 45:566
[25] Vosoko S H, Wilk L, Sussair M. Can. J. Phys., 1980, 58:1200
[26] Perdew J P, Wang Y. Phys. Rev. B, 1992, 45:13244
[27] Perdew J P, Zunger A. Phys. Rev. B, 1981, 23:5048

[28] Becke A D. Phys. Rev. A, 1988, 38:3098
[29] Perdew J P. Phys. Rev. B, 1986, 33:8822
[30] Perdew J P, Wang Y. Electroic Structure of Solids. Berlin: Akademie Verlag, 1991. 11
[31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1996, 77:3865
[32] Lee C, Yang W, Parr R G. Phys. Rev. B, 1988, 37:785
[33] Filippi C, Umrigar C J, Taut M. J. Chem. Phys., 1994, 100:1290
[34] Becke A D. J. Chem. Phys., 1993, 98:1372
[35] Becke A D. J. Chem. Phys., 1993, 98:5648
[36] Handy N C, Cohen A J. Mol. Phys., 2001, 99:403
[37] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F et al. J. Phys. Chem., 1994, 98:11623
[38] Xu X, Goddard-III W A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2004, 101:2673
[39] Chawla S, Voth G A. J. Chem. Phys., 1998, 108:4697
[40] Seidl A, Gorling A, Vogl P et al. Phys. Rev. B, 1996, 53:3764
[41] Engel G E. Phys. Rev. Lett., 1997, 78:3515
[42] Asahi R, Mannstadt W, Freeman A J. Phys. Rev. B, 1999, 59:7486
[43] Perdew J P, Kurth S, Zupan A et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:2544
[44] Tao J, Perdew J P, Staroverov V N et al. Phys. Rev. Lett., 2003, 91:146401
[45] Mattsson A E. Science, 2002, 298:759
[46] Talman J D, Shadwick W F. Phys. Rev. A, 1976, 14:36
[47] Neumann R, Nobes R H, Handy N C. Mol. Phys., 1996, 87:1
[48] Krieger J B, Li Y, Iafrate G J. Phys. Rev. A, 1992, 46:5453
[49] Gunnarson O, Jonson M, Lundqvist B I. Phys. Rev. B, 1979, 20:3136
[50] Stoll H, Pavlidou C M E, Preuss H. Theor. Chim. Acta, 1978, 49:143
[51] Svane P, Gunnarsson O. Phys. Rev. Lett., 1990, 65:1148
[52] Strange P, Svane A, Temmerman W M et al. Nature, 1999, 399:756
[53] Petit L, Svane A, Szotek Z et al. Science, 2003, 301:498
[54] Cramer C J. Essentials of Computational Chemistry. 2nd ed. West Sussex, England: Wiley, 2004
[55] Becke A D. J .Chem. Phys., 1986, 84:4524
[56] Becke A D. J .Chem. Phys., 1988, 88:1053
[57] Adamo C, Barone V. J. Chem. Phys., 2002, 116:5933
[58] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1997, 78:1396
[59] Perdew J P, Wang Y. Phys. Rev. B, 1986, 33:8800
[60] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H et al. Phys. Rev. B, 1992, 46:6671
[61] Hedin L. Phys. Rev., 1965, A139:796
[62] Holm B. Phys. Rev. Lett., 1999, 83:788
[63] Casida M E. Recent Developments and Applications of Modern Density Functional theory. Amsterdam: Elsevier, 1996. 391
[64] Burke K, Gross E K U. In: Joubert D ed. Density Functionals: Theory and applications. Berlin: Springer, 1998. 116~146
[65] Vasiliev I, Ogut S, Chelikowsky J R. Phys. Rev. B, 2002, 65:115416
[66] Marques M A L, Gross E K U. Annu. Rev. Phys. Chem., 2004, 55:427
[67] Runge E, Gross E K U. Phys. Rev. Lett., 1984, 52:997

[68] van Leeuwen R. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:3863
[69] Hessler P, Park J, Burke K. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:378
[70] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K. Phys. Rev. B, 1991, 44:943
[71] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J. Phys. Rev. B, 1995, 52:R5467
[72] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y et al. Phys. Rev. B, 1998, 57:1505
[73] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I. J. Phys. Condens. Matter, 1997, 9:767
[74] Kresse G, Gil A, Sautet P. Phys. Rev. B, 2003, 68:73401
[75] Georges A, Kotliar G, Krauth W et al. Rev. Mod. Phys., 1996, 68:13
[76] Anisimov V I, Poteryaevy A I, Korotiny M A et al. J. Phys. Condens. Matter, 1997, 9:7359
[77] Liechtenstein A I, Katsnelson M I. Phys. Rev. B, 1998, 57:6884
[78] Chioncel L, Vitos L, Abrikosov et al. Phys. Rev. B, 2003, 67:235106
[79] Biermann S, Aryasetiawan F, Georges A. Phys. Rev. Lett., 2003, 90:8640
[80] Sun P, Kotliar G. Phys. Rev. Lett., 2004, 92:196402
[81] Vignale I, Rasolt M. Phys. Rev. Lett., 1987, 59:2360
[82] Capelle K, Gross E K U. Phys. Rev. Lett., 1997, 78:19872
[83] Ghosh S K, Dhara A K. Phys. Rev. A, 1988, 38:1149
[84] Rajagopa A K, Callaway J. Phys. Rev. B, 1973, 7:1912
[85] Rajagopa A K. J. Phys. C, 1978, 11:L943
[86] MacDonald A H, Vosko S H. J. Phys. C, 1979, 12:2977
[87] Yanai T, Nakajima T, Ishikawa Y et al. J. Chem. Phys., 2002, 116:10122
[88] Foldy L L, Wouthuysen S A. Phys. Rev., 1950, 78:29
[89] Bethe H A, Salpeter E E. Quatum Mechanics of One- and Two-Electron atoms. Berlin: Springer, 1957
[90] Chang C, Durand M P P. Phys. Src., 1986, 34:394
[91] von Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. J. Chem. Phys., 1993, 99:4597
[92] Nakajima T, Hirao K. Chem. Phys. Lett., 1999, 302:383
[93] Nakajima T, Hirao K. J. Chem. Phys., 2000, 113:7786
[94] Wang F, Li L. Theor. Chem. Acc., 2002, 108:53
[95] Baroni S, de Gironcoli S, Corso A D et al. Rev. Mod. Phys., 2001, 73:515
[96] Gonze X. Phys. Rev. B, 1997, 55:10337
[97] Putrino A, Sebastiani D, PArrinello M. J. Chem. Phys., 2000, 113:7102
[98] Resta R. Rev. Mod. Phys., 1994, 66:899
[99] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D. Phys. Rev. Lett., 1997, 79:3958
[100] Bernardini F, Fiorentini V. Phys. Rev. B, 1998, 58:15292
[101] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学（中册）. 北京: 科学出版社, 1985
[102] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998
[103] Vanderbilt D. Phys. Rev. B, 1990, 41:7892
[104] Payne M, Teter M P, Allan D C et al. Rev. Mod. Phys., 1992, 64:1045
[105] Andersen O K. Phys. Rev. B, 1975, 12:3060
[106] Andersen O K, Saha-Dasgupta T. Phys. Rev. B, 2000, 62:R16219
[107] Blochl P E. Phys. Rev. B, 1994, 50:17953
[108] Kresse G, Joubert D. Phys. Rev. B, 1999, 59:1758
[109] Beck T L. Rev. Mod. Phys., 2000, 72:1041

[110] Torsti T et al. Phys. Stat. Sol. B, 2006, 243:1016
[111] Nakaoka N, Tada K, Watanabeet S et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 86:540
[112] Chelikowsky J R et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72:1240
[113] Chelikowsky J R et al. Phys. Rev. B, 1994, 50:11355
[114] Kronik L, Makmal A, Tiago M L et al. Phys. Stat. Sol. b, 2006, 243:1063
[115] Pask J E, Klein B M, Fong C Y et al. Phys. Rev. B, 1999, 59:12352
[116] Pask J E, Sterne P A. Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 2005, 13:R71
[117] Briggs E L et al. Phys. Rev. B, 1996, 54:14362
[118] Ono T, Hirose K. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:5016
[119] King-Smith R D, Payne M C et al. Phys. Rev. B, 1991, 44:13063
[120] Press W H, Teukolsky S A et al. Numerical Recipies in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 1992
[121] 徐佩霞, 孙功宪. 小波分析与应用实例. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996
[122] Arias T A. Rev. Mod. Phys., 1999, 71:267
[123] Daykov I P, Arias T A, Engeness T D. Phys. Rev. Lett., 2003, 90:216402
[124] Kohn W. Phys. Rev. Lett., 1996, 76:3168
[125] Goedecker S. Rev. Mod. Phys., 1999, 71:1085
[126] Scuseria G E. J. Phys. Chem. A, 1999, 103:4782
[127] Yang W. Phys. Rev. Lett., 1991, 66:1438
[128] Yang W T, Perez-Jorda J M. Encyclopedia of Computational Chemistry. New York: Wiley, 1998. 1496
[129] Bowler D R, Miyazaki T, Gillan M J. Int. J. Quantum Chem., 2002, 14:2781
[130] Galli G. Phys. Stat. Sol.(b), 2000, 217:231
[131] Galli G. Opinion in Solid State and Materials Science, 1996, 1:864
[132] Johnson B G, White C A. Recent Developments in Density Functional Theory. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. 441
[133] Stratmann R E, Scuseria G E, Frisch M J. Chem. Phys. Lett., 1996, 257:213
[134] Perez-Jorda J M, Yang W T. Chem. Phys. Lett., 1995, 241:469
[135] Greengard L. The rapid evaluation of potential fields in particle systemss. London: The MIT Press, 1987
[136] White C A, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1996, 104:2620
[137] Challacombe M, Schwegler E. J. Chem. Phys., 1997, 106:5526
[138] Greengard L, Rokhlin V. J. Comp. Phys., 1987, 73:325
[139] White C A, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1994, 101:6593
[140] White C A, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1996, 105:5061
[141] White C A, Head-Gordon M. Chem. Phys. Lett., 1996, 257:647
[142] Challacombe M, White C, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1997, 107:10131
[143] White C A, Johnson B G, Gill P M W et al. Chem. Phys. Lett., 1994, 230:8
[144] White C A, Johnson B G, Gill P M W et al. Chem. Phys. Lett., 1996, 253:268
[145] Schwegler E, Challacombe M, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1997, 106:9708
[146] Head-Gordon M, Pople J A. J. Chem. Phys., 1988, 89:5777
[147] Ochsenfeld C, White C A, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1998, 109:1663
[148] Liang W, Shao Y, Ochsenfeld C et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 358:43

[149] Geodecker S, Colombo L. Phys. Rev. Lett., 1994, 73:122
[150] Liang W, Saravanan C, Shao Y et al. J. Chem. Phys., 2003, 119:4117
[151] Bear R, Head-Gordon M. Phys. Rev. Lett., 1997, 79:3962
[152] Bear R, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1997, 107:10003
[153] Geodecker S. J. Comput. Phys., 1995, 118:216
[154] Palser A H R, Manolopoulos D E. Phys. Rev. B, 1998, 58:12704
[155] Niklasson A M N. Phys. Rev. B, 2002, 66:155115
[156] Xiang H J, Liang W Z, Yang J L et al. J. Chem. Phys., 2005, 123:124105
[157] Kohalmi D, Szabados A, Surjan P R. Phys. Rev. Lett., 2005, 95:13002
[158] Yang W, Lee T S. J. Chem. Phys., 1995, 103:5674
[159] Lee T S, York D M, Yang W. J. Chem. Phys., 1996, 105:2744
[160] Mauri F, Galli G, Car R. Phys. Rev. B, 1993, 47:9973
[161] Mauri F, Galli G. Phys. Rev. B, 1994, 50:4316
[162] Kim J, Mauri F, Galli G. Phys. Rev. B, 1995, 52:1640
[163] Ordejon P et al. Phys. Rev. B, 1993, 48:14646
[164] Li X P, Nunes R W, Vanderbilt D. Phys. Rev. B, 1993, 47:10891
[165] Hierse W, Stechel E. Phys. Rev. B, 1994, 50:17811
[166] Hernandez E, Gillan M. Phys. Rev. B, 1995, 51:10157
[167] Stewart J J P, Csaszar P, Pulay P. J. Comp. Chem., 1982, 3:227
[168] Stewart J J P. Int. J. Quantum Chem., 1996, 58:133
[169] Liang W, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 2004, 120:10379
[170] Liang W, Head-Gordon M. J. Phys. Chem. A, 2004, 108:3206
[171] Head-Gordon C O M. Chem. Phys. Lett., 1997, 270:399
[172] Ochsenfeld C et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43:4485
[173] Niklasson A M N, Challacombe M. Phys. Rev. Lett., 2004, 92:193001
[174] Weber V, Niklasson A M N, Challacombe M. Phys. Rev. Lett., 2004, 92:193002
[175] Weber V et al. J. Chem. Phys., 2005, 123:44106
[176] Liang W et al. J. Chem. Phys., 2005, 123:194106
[177] Yam C, Yokojima S, Chen G. Phys. Rev. B, 2003, 68:153105
[178] Hutter J. J. Chem. Phys., 2003, 118:3928
[179] Furche F, Ahrichs R. J. Chem. Phys., 2002, 117:7433
[180] Schlegel H B, Millam J M et al. J. Chem. Phys., 2001, 114:9758
[181] Iyengar S S, Schlegel H B et al. J. Chem. Phys., 2001, 115:10291
[182] Schlegel H B et al. J. Chem. Phys., 2002, 117:8694
[183] Shao Y H, Saravanan C, Head-Gordon M et al. J. Chem. Phys., 2003, 118:6144
[184] Head-Gordon M et al. Mol. Phys., 2003, 101:37
[185] Herbert J M, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 2004, 121:11542
[186] Kohn W, Becke A D, Parr R G. J. Phys. Chem., 1996, 100:12974
[187] Martin R M. Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004
[188] 肖慎修, 王崇愚, 陈天朗. 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用. 北京: 科学出版社, 1998
[189] Reimann S M, Manninen M. Rev. Mod. Phys., 2002, 74:1283

[190] Brivio G P, Trioni M I. Rev. Mod. Phys., 1999, 71:231
[191] Pickett W E. Rev. Mod. Phys., 1989, 61:433
[192] Boese A D, Martin J M L, Handy N C. J. Chem. Phys., 2003, 119:3005
[193] Li Z, Yang J, Hou J G et al. Chem. Eur. J., 2004, 10:1592
[194] Li Z, Yang J, Hou J G et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125:6050
[195] Li Z, Yang J, Hou J G et al. J. Chem. Phys., 2004, 120:9725
[196] Li Z, Yang J, Hou J G et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43:6479
[197] Skouteris D, Manolopoulos D E, Bian W S et al. Science, 1999, 286:1713
[198] Patton D C, Pederson M R. Phys. Rev. A, 1997, 56:2495
[199] Kohn W, Meir Y, Makarov D E. Phys. Rev. Lett., 1998, 80:4153
[200] Lein M, Dobson J F, Gross E K U. J. Comput. Chem., 1999, 20:12
[201] Dobson J F, Wang J. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:2123
[202] Dion M, Rydberg H, Schroder E. Phys. Rev. Lett., 2004, 92:246401
[203] Garcia-Gonzalez P, Godby R W. Phys. Rev. Lett., 2002, 88:56406
[204] Wu X, Nayak M C V S et al. J. Chem. Phys., 2001, 115:8748
[205] Segall M D. J. Phys.: Condens. Matter, 2002, 14:2957
[206] Murphy R B, Philipp D M, Friesner R A. Chem. Phys. Lett., 2000, 321:113
[207] Voter A F, Montalenti F, Germann T C. Annu. Rev. Mater. Res., 2002, 32:321
[208] Iannuzzi M, Laio A, Parrinello M. Phys. Rev. Lett., 2003, 90:238302
[209] Laio A, Bernard S, Chiarotti G L et al. Science, 2000, 287:1027
[210] Xu B Q, Tao N J. Science, 2003, 301:1221
[211] Chico L, Sancho M P L, Munoz M C. Phys. Rev. Lett., 1998, 81:1278
[212] Mehrez H, Taylor J, Guo H et al. Phys. Rev. Lett., 2000, 84:2682
[213] Ness H, Fisher A J. Phys. Rev. Lett., 1999, 83:452
[214] Wang L W. Phys. Rev. B, 2005, 72:45417
[215] Hirose K, Tsukada M. Phys. Rev. B, 1995, 51:5278
[216] di Ventra M, Pentelides S, Lang N D. Phys. Rev. Lett., 2000, 84:979
[217] di Ventra M, Lang N D. Phys. Rev. B, 2001, 65:45402
[218] Taylor J, Guo H, Wang J. Phys. Rev. B, 2001, 63:245407
[219] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P et al. Phys. Rev. B, 2002, 65:165401
[220] Xue Y, Ratner M A. Phys. Rev. B, 2003, 68:115406
[221] Kosov D S. J. Chem. Phys., 2002, 116:6368
[222] Gebauer R, Car R. Phys. Rev. Lett., 2004, 93:160404
[223] Burke K, Car R, Gebauer R. Phys. Rev. Lett., 2005, 94:146803
[224] Gross E K U, Oliverira L N, Kohn W. Phys. Rev. A, 1988, 37:2809
[225] Kohn W. Phys. Rev. A, 1986, 34:737
[226] Ziegler T. Chem. Rev., 1991, 91:651
[227] Daul C. Int. J. Quantum Chem., 1994, 52:867
[228] Onida G, Reining L, Godby R W et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 75:818
[229] Vasiliev I, Ogut I S, Chelikowsky J R. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:1919
[230] Ullrich C A, Burke K. J. Chem. Phys., 2004, 121:28
[231] Ismail-Beigi S, Louie S G. Phys. Rev. Lett., 2003, 90:76401

第 2 章　相对论量子化学基本原理及相对论密度泛函理论

刘文剑

近年来, 相对论量子化学在概念、方法、程序与应用等诸方面都取得长足进展, 因此有必要对该领域进行高屋建瓴的总结. 鉴于有关文献的浩繁, 无法面面俱到, 本章将着重阐述相对论量子化学的基本原理和相关理论方法, 包括极小极大变分原理、动能平衡条件、相对论密度泛函理论等. 本章指出, 不靠数学技巧, 而仅凭 "用原子 (分子片) 合成分子" 这一思想, 就可以大大简化分子的相对论计算, 使四分量完全相对论和二分量准相对论方法在简洁性、计算精度、计算效率诸方面达到完全一致. 尤其是, 刘文剑发展的新一代准相对论方法 XQR(exact matrix quasi-relativistic theory) 不仅准确、简单, 而且是联系相对论 Dirac 方程和非相对论 Schrödinger 方程的 "无缝桥梁". 这是概念上的一大突破. 可以说, 化学 (和普通物理) 中的相对论问题已经得到解决. 本章还扼要介绍了 BDF(Beijing Density Functional) 程序的特色, 指出 BDF 是所有相对论量子化学软件中计算效率最高的程序之一.

2.1　引　　言

2.1.1　相对论效应

众所周知, 重元素体系往往表现出优异的光、电、磁、催化等性质, 其特殊的活性往往是不可替代的, 因而是新型功能材料、新能源的宝库, 对国民经济和国防建设具有极为重要的意义. 例如, 大多数催化剂的活性中心是重元素; 铀、钚等锕系元素是核能源、核武器的核心成分; 稀土元素更是新材料的源泉. 我国是稀土资源大国, 为了把资源优势转化为经济优势, 多年来我们一直在强调要加强对稀土化合物的基础研究和应用基础研究. 根据核能源和国防建设的发展需求, 对锕系化学、核工业废料有效处理、核武器老化等问题的基础研究意义重大, 影响深远. 然而, 含重元素体系具有非常复杂的电子结构、高密度的低激发态、多种多样的化学键类型和反常的周期性规律, 这对实验和理论研究提出了极大挑战. 理论计算的核心问题是如何同时考虑多体效应和相对论效应, 而这两者的不可加和性使问题变得更为复杂.

所谓的相对论效应并不是一个可观测的物理量, 而是指有限光速与无限光速

之间的所有差别[1]. 1926 年, Schrödinger 提出了奠定 (非相对论) 量子力学基础的 Schrödinger 方程. 仅仅两年之后, 即 1928 年, Dirac 就在 Einstein 狭义相对论 (special theory of relativity) 的基础上提出了描述电子运动的相对论方程——Dirac 方程[2,3]. 现在我们知道, Schrödinger 方程其实是 Dirac 方程在光速无限大时的近似, 所以 Dirac 方程才代表了我们的真实世界 (有限光速, 30 万 km/s), 而 Schrödinger 方程则代表了一个理想的世界 (无限光速). 相对论效应就是这两个方程之间, 因而也是两个世界之间的差别. 所有实验都是相对论的! 具有讽刺意味的是, 在提出 Dirac 方程仅仅一年以后, 即 1929 年, Dirac 本人就说道: 相对论效应 "在原子、分子的结构以及普通化学反应的研究中是不重要的"[4], 因为价电子的平均速度比光速小得多, 相对论效应不明显; 重原子的内层电子虽然运动得很快, 但它们不受化学键影响, 其相对论效应在价电子问题中被有效地抵消了. 不幸的是, 这种观点一直盛行了 40 年, 直到 20 世纪 70 年代初人们才重新认识到相对论效应的重要性. 根据机理的不同, 相对论效应可以分为直接相对论效应和间接相对论效应. 前者包括电子自旋磁矩与轨道磁矩的耦合作用 (即旋轨耦合作用, spin-orbit coupling) 以及电子在原子核附近高速运动而引起的 s 和 p 轨道在空间上的收缩 (图 2-1) 和能量上的降低 (图 2-2)[5]. 这里需要指出的是, 价层 s 和 p 轨道的收缩也是直接相对论效应, 而不是因为这些轨道要与内层轨道正交引起的. 实际上, 正交性引起轨道膨胀而不是收缩. 本质原因是价层 s 和 p 轨道在原子核附近有个尾巴, 即 s 和 p 价电子会穿透到原子核附近. 另外, 收缩的内层轨道对原子核构成更好的屏蔽, 从而导致外层的 d 和 f 轨道在空间上延展 (图 2-1) 和能量上升高 (图 2-2), 此即所谓间接相对论效应. 相对论效应大致与原子序数 (而不是有效核电荷) 的平方成正比, 因此对重元素的电子与分子结构、反应机理与动力学以及各种光、电、磁性质等有重要影响. 如图 2-3 所示, 相对论效应对于金原子附近的元素尤其明显, 典型的例子如金的颜色、汞的液态、铂的基态电子结构等都必须通过相对论量子计算才能得到合理解释; 而对于超重元素 ($Z > 103$), 相对论效应则更大, 以至于超重元素的电子结构、价态、化学性质等可能完全不同于同族的其他元素. 但这并不是说只有在重元素的计算中才需考虑相对论效应, 对轻元素体系有时也必须考虑相对论效应才能达到计算精度的要求. 例如, 对 $F+H_2 \longrightarrow HF+H$ 的精确反应动力学研究就发现旋轨耦合作用有重要贡献[6], 因为旋轨耦合作用改变了反应通道; 而对所有自旋禁阻反应则必须考虑旋轨耦合作用才能解释. 甚至有些物理可观测量本质上是相对论的, 对它们的非相对论计算将得到零结果, 如手性分子对映体能量分量、电子顺磁 g 张量位移等, 前者在量级上只有 10^{-9}J/mol, 但在生命演化过程中扮演着极为重要的角色. 总而言之, 对重元素 (一般而言, $Z > 50$) 体系的常规计算和对轻元素体系的高精度计算都需要考虑相对论效应. 20 世纪 80 年代中期之后约 15 年的时间里, 以德国为龙头, 欧洲各国的理论化学家在大量经费的支持下, 对相

对论量子化学进行了深入系统的研究, 在理论方法、程序以及应用等方面都取得很大进展[1,7~10], 并极大地影响了理论与计算化学的各个方面. 本章着重阐述相对论量子化学的基本原理和思想, 以使读者对该领域有初步的认识.

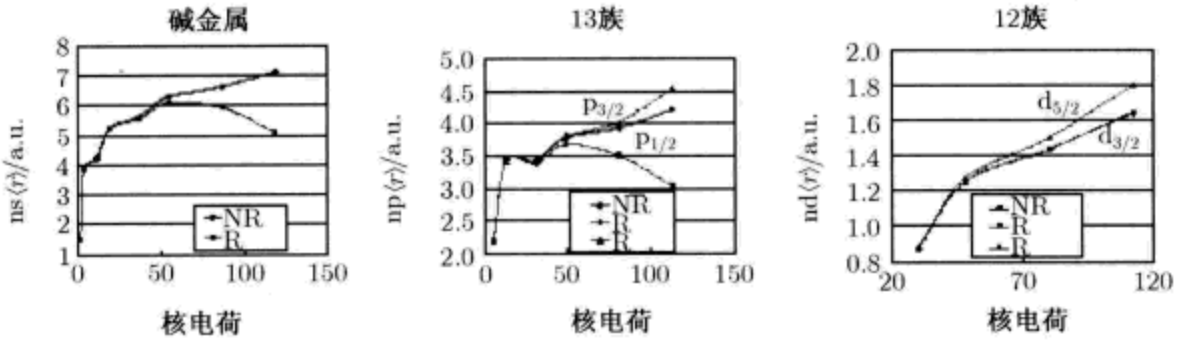


图 2-1　价层 s、p 和 d 轨道的相对论 (R) 和非相对论 (NR) 平均半径

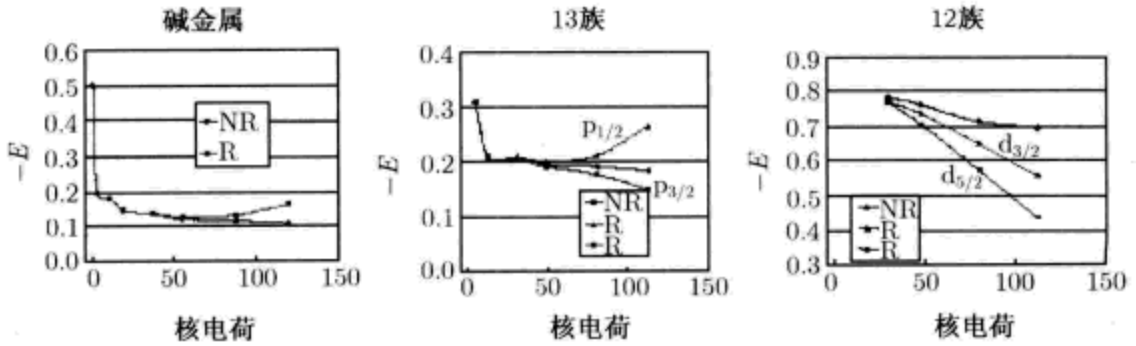


图 2-2　价层 s、p 和 d 轨道的相对论 (R) 和非相对论 (NR) 能级 E

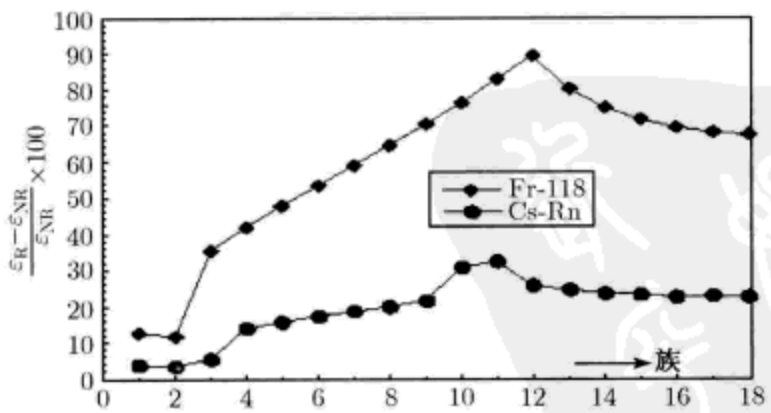


图 2-3　轨道能级相对论效应: “金极大”

2.1.2　Dirac 方程与负能态问题

Dirac 方程是相对论量子力学的基础, 其含时形式为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = (h_D + qV)\psi \tag{2.1}$$

$$h_D = c\alpha \cdot p + \beta mc^2 \tag{2.2}$$

$$V = \phi - c\alpha \cdot \boldsymbol{A} \tag{2.3}$$

式中：h_D 为自由粒子 Dirac 算符; q 为粒子电荷 (对电子而言, $q = -e = -1$); $\boldsymbol{A}$ 和 ϕ 分别为外场矢势和标势; $p = -i\hbar\nabla$ 为线性动量算符; $\boldsymbol{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{\beta}$ 是 4×4 Dirac 矩阵

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma \\ \sigma & 0_2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

式中：$\boldsymbol{\sigma}$ 为 2×2 Pauli 自旋矩阵矢量

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

Dirac 方程 (2.1) 同时描述电子 (electron) 和正电子 (positron), 而电子与正电子都有自旋, 因此其波函数 (至少) 是四分量的, 即

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}, \quad \psi^X = \begin{pmatrix} \psi^{X\alpha} \\ \psi^{X\beta} \end{pmatrix}, \quad X = L, S \tag{2.6}$$

值得一提的是, 四分量波函数 ψ 的上二分量 (upper two components)ψ^L 和下二分量 (lower two components)ψ^S 都有节点, 但它们的节点不重合, 因此 ψ 总体上是没有节点的. 对于原子核提供的静电场 ϕ, Dirac 方程的电子能谱包括三个部分：正能束缚态、正能连续态和负能连续态. 在非相对论极限 ($c \to \infty$) 下, 正能解的下二分量 ψ^S 趋于零, 而上二分量 ψ^L 退化为自旋轨道, 且其径向部分为非相对论 Schrödinger 方程的解. 因此, 正能解的上、下二分量通常被称为大、小分量. 与此相反, 在非相对论极限下, 负能解的上二分量 ψ^L 将趋于零, 即其上二分量为小分量而下二分量为大分量. 也就是说, Dirac 方程有两个不连续的非相对论极限. 但必须注意到, 上述分量的大或小只具有平均意义, 完全有可能在空间某区域小分量比大分量还大. 还要注意到, 电子、正电子及其自旋这四个自由度不能联属到四分量波函数 ψ 的某一分量 (component), 即不能错误地认为 ψ 的上二分量 ψ^L 为电子的解、下二分量 ψ^S 为正电子的解, 因为上、下二分量是耦合在一起的, 不能简单地扔掉其中之一. 另外, 自旋 (α 或 β) 与两个分量而不是单个分量相联系.

在量子力学发展的初期, Dirac 方程的负能连续态曾在概念上造成很大障碍. 按照量子论, 原则上电子可以以一定的概率从正能态跃迁到负能态, 从而导致原子不能稳定存在 (据估算, 这种跃迁可使氢原子在 1ns 内衰变完毕[11]), 这显然与实验事实相矛盾. 为了解决这一问题, Dirac 于 1929 年引入了 "Dirac 海" 的概念[12], 即电子负能连续态在通常情况下是完全填满的, 根据 Pauli 不相容原理, 电子从正

能态到负能态的跃迁是禁阻的. 相反, 电子可以从负能态跃迁到正能态, 但需大于 $2mc^2 \approx 1\text{MeV}$ 的能量, 即

$$E_{\text{正能电子}} - E_{\text{负能电子}} > 2mc^2 \tag{2.7}$$

这一解释虽然避开了上述困难, 但显得非常生硬. 为了正确理解这一问题, 让我们考察一下电荷共轭对称性 (charge conjugation symmetry). 电荷共轭对称性由算符 $\hat{C}$ 描述:

$$\hat{C} = U_C \hat{K}_0, \quad U_C = i\beta\alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

式中: $\hat{K}_0$ 为复共轭算符. 可以验证

$$U_C \alpha^* U_C^{-1} = U_C(\alpha_x, -\alpha_y, \alpha_z) U_C^{-1} = \alpha \tag{2.9}$$

$$U_C \beta U_C^{-1} = -\beta \tag{2.10}$$

$$U_C h_D^* U_C^{-1} = -h_D \tag{2.11}$$

$$U_C V^* U_C^{-1} = V \tag{2.12}$$

从而

$$\hat{C} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{C}^{-1} \hat{C}\psi = \hat{C}(h_D + qV)\hat{C}^{-1}\hat{C}\psi \tag{2.13}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_C = (h_D - qV)\psi_C \tag{2.14}$$

$$\psi_C = \hat{C}\psi = \begin{pmatrix} \psi^{S\beta *} \\ -\psi^{S\alpha *} \\ -\psi^{L\beta *} \\ \psi^{L\alpha *} \end{pmatrix} \tag{2.15}$$

对于驻态 (stationary state) 可做如下变量分离

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}Et}{\hbar}} \psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.16}$$

$$\psi_C(\boldsymbol{r}, t) = \hat{C}\psi(\boldsymbol{r}, t) = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}} \psi_C(\boldsymbol{r}) \tag{2.17}$$

从而得到不含时 Dirac 方程

$$(h_D + qV)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.18}$$

$$(h_D - qV)\psi_C(\boldsymbol{r}) = -E\psi_C(\boldsymbol{r}) \tag{2.19}$$

注意, 方程 (2.18) 和 (2.19) 具有相同的外势 V. 也就是说, 如果方程 (2.18) 是关于电子 ($q = -e = -1$) 能量为 E 的本征态 $\psi(E)$ 的方程, 则由电荷共轭关系得到的方程 (2.19) 就是关于正电子能量为 $-E$ 的本征态 $\psi_C(-E)$ 的方程. 其重要推论是, 电子的负能态可以解释为正电子的正能态. 但这里需要特别强调的是, Dirac 方程 (2.1) 中的外场 V 是通过最小电磁作用原理 (principle of minimal electromagnetic interaction) 引入的, 即在自由粒子 Dirac 方程中作下列置换

$$p \to p - q\boldsymbol{A}, \qquad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\phi \tag{2.20}$$

该原理需要明确指明粒子电荷 q. 这表明, 如果 $q = -1$, 则方程 (2.18) 的解只能是电子的解, 无论是正能态还是负能态. 只是通过电荷共轭对称性, 电子的负能态与正电子的正能态相关, 或者说, Dirac 方程可以间接地得到正电子的解. 而正电子可以说是电子激发后留下的 "孔", 从 "Dirac 海" 中激发一个电子即是产生一个虚电子–正电子对 (virtual electron-positron pair), 所需能量为

$$E_{\text{electron}} + E_{\text{positron}} > 2mc^2 \tag{2.21}$$

也就是说, 在相对论量子力学中, 电荷是守恒的, 而粒子数是不守恒的. Dirac 对正电子的预言[13]于 1932 年得到实验验证[14]. Dirac 方程不仅预言了自旋而且预言了正电子, 这正是 Dirac 的伟大之处.

上述模型导致对真空态 (vacuum) 的重新表述. 能量–时间不确定关系允许电子–正电子对在能量低于 $2mc^2$ 的情况下就能产生, 从而真空态是这些虚对的 "肥皂泡"(bubbling soap), 且在外场中发生极化. 其数学描述是量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED), 在该理论中, 电子和正电子是 Dirac 量子场的正能态量子 (quanta), Dirac 量子场的零点振动导致真空涨落, 而电子的自能即是电子与该零点振动间的相互作用能. 电子自能与真空极化统称为 Lamb 位移[15,16]. 我们知道, 若不考虑 Lamb 位移, 类氢离子的 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道在能量上是简并的, 而 Lamb 位移将导致它们的分裂, 如氢原子 $2p_{1/2}$ 轨道在能量上比 $2s_{1/2}$ 低 $0.035\mathrm{cm}^{-1}$, 这一分裂约为氢原子 2p 自旋轨道分裂 ($0.365\mathrm{cm}^{-1}$) 的 10%. Lamb 位移在量级上正比于 Z^4c^{-5}, 因此对重原子而言, 其效应是非常大的, 例如, 由 Lamb 位移导致的 U^{+91} 离子 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道分裂可达 $6 \times 10^5\mathrm{cm}^{-1}$ [17]. 但 Lamb 位移对价电子性质而言是非常小的, 因此在常规相对论计算中通常被忽略. 当然, 如何有效地计算 Lamb 位移对价电子性质的影响仍是值得探讨的课题[18].

为了加深理解, 让我们再进一步考察一下电荷共轭对称性是怎样起作用的[19]. 设 ψ 为自由电子一个能量 $\varepsilon = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} \approx mc^2$ 的本征态, 则其电荷共轭态

ψ_C 的本征能量为 $-\varepsilon$. 引入四势 $qV=-eV$ 后这两个态将相互作用, 通过对角化下列 2×2 哈密顿矩阵 $\boldsymbol{H}_e$ 即可得到本征值 $E_{\pm}^{\mathrm{e}}$

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{e}}=\begin{pmatrix}\varepsilon+\Delta & \Omega\\ \Omega & -\varepsilon+\Delta\end{pmatrix},\quad \Delta=\langle\psi|-eV|\psi\rangle,\quad \Omega=|\langle\psi|-eV|\psi_C\rangle| \tag{2.22}$$

$$E_{\pm}^{\mathrm{e}}=\Delta\pm\sqrt{\varepsilon^2+\Omega^2} \tag{2.23}$$

其中 E_{+}^{e} 是所需的正能解, 可以展开为

$$E_{+}^{\mathrm{e}}=\varepsilon+\Delta+\frac{1}{2}\eta\varepsilon+\cdots,\quad \eta=(\Omega/\varepsilon)^2 \tag{2.24}$$

相应的正电子解可以通过引入四势 eV 得到, 即

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{p}}=\begin{pmatrix}\varepsilon-\Delta & \Omega\\ \Omega & -\varepsilon-\Delta\end{pmatrix} \tag{2.25}$$

对角化后得到

$$E_{\pm}^{\mathrm{p}}=-\Delta\pm\sqrt{\varepsilon^2+\Omega^2} \tag{2.26}$$

其中 E_{+}^{p} 是所需的正能解, 可以展开为

$$E_{\mathrm{p}}=-E_{-}^{\mathrm{e}}=\varepsilon-\Delta+\frac{1}{2}\eta\varepsilon+\cdots \tag{2.27}$$

对相应的负能态可做类似的分析. 可以看到, 如果四势 $-eV$ 对电子为吸引作用, 即 $\Delta<0$, 则正电子将受到排斥. 除非耦合项 Ω 远大于 $|\Delta|$, 电子的正能态 E_{+}^{e} 和负能态 E_{-}^{e} 将分别低于 mc^2 和 $-mc^2$, 而正电子的正能态 E_{+}^{p} 和负能态 E_{-}^{p} 分别与电子的负能态 E_{-}^{e} 和正能态 E_{+}^{e} 关于 $E=0$ 成镜像 (图 2-4).

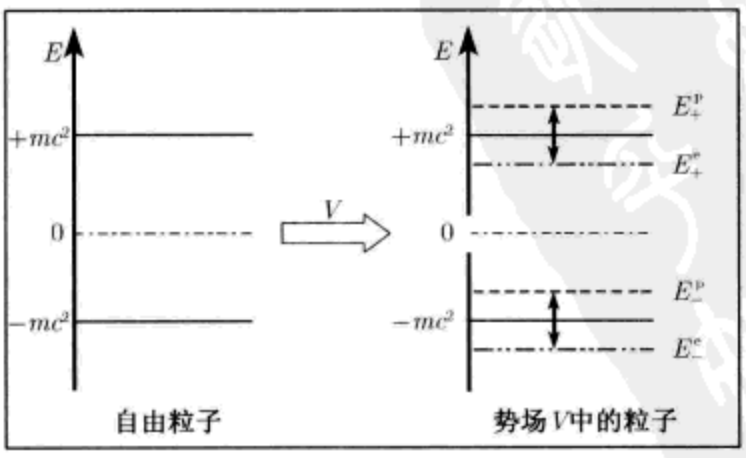


图 2-4　Dirac 正电子 (p) 和电子 (e) 的能态示意图

2.2 相对论量子化学方法与变分原理

2.2.1 哈密顿

无论相对论还是非相对论, 在 Born-Oppenheimer 近似下多电子体系的哈密顿可以写成如下形式

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} g(i,j) + V_{NN}, \qquad V_{NN} = \frac{1}{2}\sum_{A\neq B}\frac{Z_A Z_B}{|\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{R}_B|} \tag{2.28}$$

其中 $h(i)$ 代表单电子项, 在不考虑外磁场的相对论分子结构理论中 $h(i)$ 为

$$h(1) = h_D(1) + \phi(1), \quad \phi(1) = -\sum_A \frac{Z_A e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{R}_A|} \tag{2.29}$$

$g(i,j)$ 代表电子间相互作用, 而 V_{NN} 则代表固定原子核间的经典排斥作用. 问题是, 目前我们还不知道 $g(i,j)$ 的封闭形式, 但根据 QED 可以得到 $g(i,j)$ 的领头项

$$g(1,2) = g^{\text{Coulomb}} + g^{\text{Breit}} + \cdots \tag{2.30}$$

$$g^{\text{Coulomb}} = e^2\frac{I_4 I_4}{r_{12}} \tag{2.31}$$

$$g^{\text{Breit}} = -\frac{e^2}{2c^2 r_{12}}\left\{(c\boldsymbol{\alpha}_1\cdot c\boldsymbol{\alpha}_2) + \frac{1}{r_{12}^2}(c\boldsymbol{\alpha}_1\cdot\boldsymbol{r}_{12})(c\boldsymbol{\alpha}_2\cdot\boldsymbol{r}_{12})\right\} \tag{2.32}$$

其中 g^{Coulomb} 描述电子间的瞬时相互作用, 而 Breit 项 g^{Breit} 是对 g^{Coulomb} 的一阶相对论校正, 描述电子间磁相互作用和延迟效应. 值得指出的是, g^{Coulomb} 虽然与非相对论 Coulomb 相互作用算符具有相同的形式, 但其物理内涵是不同的, 除瞬时 Coulomb 相互作用外, g^{Coulomb} 还包含了自旋–相同轨道间的旋轨耦合作用 (spin-same-orbit coupling). 采用 Coulomb 规范, g^{Breit} 可以进而分解为 Gaunt 项 g^{Gaunt} 和规范项 g^{gauge}

$$g^{\text{Breit}} = g^{\text{Gaunt}} + g^{\text{gauge}} \tag{2.33}$$

$$g^{\text{Gaunt}} = -\frac{e^2}{c^2}\frac{c\boldsymbol{\alpha}_1\cdot c\boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} \tag{2.34}$$

$$g^{\text{gauge}} = -\frac{e^2}{2c^2}\{(c\boldsymbol{\alpha}_1\cdot\nabla_1)(c\boldsymbol{\alpha}_2\cdot\nabla_2)r_{12}\} \tag{2.35}$$

其中 ∇_1 和 ∇_2 只作用于 r_{12} 而不作用于波函数. g^{gauge} 描述与自旋无关的延迟效应, 而 g^{Gaunt} 则描述自旋–其他轨道 (spin-other-orbit)、轨道–轨道 (orbit-orbit)、自旋–自旋 (spin-spin) 等相互作用. 经验表明, Breit 项对分子的光谱常数影响很小[20~22], 但却是必要的, 否则就不能正确描述旋轨耦合作用, 尤其对轻元素而言. 而要正确

描述旋轨耦合作用, 选用较为简单的 Gaunt 项即可, 因为它正确描述了 spin-other-orbit 耦合作用. 从电荷密度 ($\rho = \dfrac{\delta E}{\delta \phi} = q\psi^\dagger I_4 \psi$)和流密度 ($\boldsymbol{J} = -\dfrac{\delta E}{\delta \boldsymbol{A}} = q\psi^\dagger c\alpha\psi$) 的定义可以看出, g^{Coulomb} 和 g^{Gaunt} 项分别代表电荷–电荷、流–流相互作用.

2.2.2 Dirac-Hartree-Fock(DHF) 方法: 极小极大变分原理

Dirac 方程负能连续态的存在表明 Dirac 算符是没有下界的, 不能直接应用变分原理, 这曾给实际计算造成很大困难. 让我们以氦原子为例说明这一点. 根据微扰理论, 我们可以以一个无相互作用的两电子体系为参考态, 其精确波函数是一个 Slater 行列式, 其中的 1s 占据轨道为 He^+ 的解. 但这样的 Slater 行列式可与无穷多、由一个正能连续态轨道和一个负能连续态轨道构成的行列式简并, 当考虑电子间相互作用后这些行列式将混合, 从而导致所谓 "连续态瓦解"(continuum dissolution), 即得不到任何束缚态 (bound state). 这就是所谓的 "Brown-Ravenhall disease"[23]. Brown 和 Ravenhall 认为必须把 H 算符投影到正能态, 即

$$H_+ = P_+ H P_+ \tag{2.36}$$

但问题是, 投影算符 P_+ 依赖于轨道 (或者说真空态) 的定义, 因此不是唯一的[24,25]. 对这一问题的深入讨论需要采用二次量子化的形式, 即引入满足下列反对易关系的产生 ($a_p^\dagger = a^p$) 与湮灭 (a_p) 算符

$$[a_p, a_q]_+ = [a^p, a^q]_+ = 0, \quad [a^p, a_q]_+ = \delta_q^p \tag{2.37}$$

和场算符

$$\Psi(1) = \psi_p(\boldsymbol{r}_1) a_p, \quad \langle \psi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq} \tag{2.38}$$

从而将一次量子化、组态空间的哈密顿 (2.28) 改写成二次量子化、Fock 空间的哈密顿

$$\begin{aligned} H &= \int \Psi^\dagger(1) h(1) \Psi(1) \mathrm{d}\tau_1 + \frac{1}{2} \iint \Psi^\dagger(1) \Psi^\dagger(2) g(1,2) \Psi(2) \Psi(1) \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \\ &= h_p^q a_q^p + \frac{1}{2} G_{pq}^{rs} a_{rs}^{pq} \end{aligned} \tag{2.39}$$

$$a_q^p = a^p a_q, \quad a_{pq}^{rs} = a^r a^s a_q a_p \tag{2.40}$$

其中已用了 Einstein 加和约定, 即对重复指标进行求和. 相应的矩阵元定义为

$$h_p^q = \langle p | h | q \rangle = \int \psi_p^\dagger(\boldsymbol{r}_1) h(1) \psi_q(\boldsymbol{r}_1) \mathrm{d}\tau_1 \tag{2.41}$$

$$G_{pq}^{rs} = G_{pq,rs} = \langle pq | rs \rangle = (pr|qs) = \iint \frac{\Omega_{pr}(\boldsymbol{r}_1) \Omega_{qs}(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \tag{2.42}$$

式中：Ω_{pr} 为广义重叠分布 (generalized overlap distribution),

$$\Omega_{pr}(\boldsymbol{r}) = \psi_p^\dagger(\boldsymbol{r}) S_\mu \psi_q(\boldsymbol{r}), \quad S_\mu = -e(-i\alpha, I_4) \tag{2.43}$$

对于 Coulomb 项, $S_\mu(=-eI_4)$ 对应常规电荷分布, 而对于 Gaunt 项, $S_\mu(=ie\alpha)$ 对应流分布.

与组态空间 Slater 行列式相对应的是 Fock 空间中的占据数矢量 (occupation-number vector)

$$|\Phi\rangle = a^1 a^2 \cdots a^N |0\rangle \tag{2.44}$$

其中 $|0\rangle$ 为真空态, 满足

$$a_p|0\rangle = 0; \quad \forall p \tag{2.45}$$

对于 DHF 方法, 可对波函数采用如下指数形式的参数化

$$|\widetilde{\Phi}\rangle = \hat{U}|\Phi\rangle \tag{2.46}$$

$$\hat{U} = \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}}, \quad \hat{\kappa} = \kappa_p^q a_q^p = -\hat{\kappa}^\dagger; \quad k_p^q = k_{pq} = -(k_q^p)^*; \quad \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{I} \tag{2.47}$$

式中：$\hat{U}$ 为轨道转动酉算符 (orbital rotation unitary operator). 容易验证, 算符 $\hat{\kappa}$ 与电子数算符 $\hat{N}^e = a_p^p$ 对易, 也就是说, $\hat{U}$ 算符保持粒子数不变.

利用定义 (2.44) 和恒等关系 $\mathrm{e}^{-\hat{\kappa}}|0\rangle = |0\rangle$, 可以将 $|\widetilde{\Phi}\rangle$ 写成

$$|\widetilde{\Phi}\rangle = \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} a^1 a^2 \cdots a^N |0\rangle \tag{2.48}$$

$$= (\mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} a^1 \mathrm{e}^{\hat{\kappa}})(\mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} a^2 \mathrm{e}^{\hat{\kappa}}) \cdots (\mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} a^N \mathrm{e}^{\hat{\kappa}})|0\rangle \tag{2.49}$$

$$= \widetilde{a}^1 \widetilde{a}^2 \cdots \widetilde{a}^N |0\rangle \tag{2.50}$$

其中

$$\widetilde{a}^p = \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} a^p \mathrm{e}^{\hat{\kappa}} \tag{2.51}$$

$$= a^p + [a^p, \hat{\kappa}] + \frac{1}{2}[[a^p, \hat{\kappa}], \hat{\kappa}] + \cdots \tag{2.52}$$

$$= a^q \left(\delta_q^p - \kappa + \frac{1}{2}\kappa^2 + \cdots\right)_q^p \tag{2.53}$$

$$= a^q U_q^p; \quad U = \mathrm{e}^{-\kappa}, \quad UU^\dagger = I \tag{2.54}$$

变换后的湮灭算符为

$$\widetilde{a}_p = \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} a_p \mathrm{e}^{\hat{\kappa}} = a_q (U^\dagger)_p^q = a_q (U_q^p)^* \tag{2.55}$$

容易证明 $\widetilde{a}^p$、$\widetilde{a}_q$ 间的反对易关系仍然成立, 即

$$[\widetilde{a}_p, \widetilde{a}_q]_+ = [\widetilde{a}^p, \widetilde{a}^q]_+ = 0, [\widetilde{a}^p, \widetilde{a}_q]_+ = \delta_q^p \tag{2.56}$$

利用场算符的定义 (2.38) 可得

$$\Psi = \widetilde{\psi}_p \widetilde{a}_p = \widetilde{\psi}_p a_q (U^\dagger)_p^q = \psi_q a_q \tag{2.57}$$

$$\widetilde{\psi}_p = \psi_q U_q^p \tag{2.58}$$

即新轨道 $\{\widetilde{\psi}_p\}$ 是原轨道 $\{\psi_q\}$ 的酉变换. 也就是说, 不需要引入 Lagrange 乘法因子, 轨道转动算符 $\hat{U}$ 自身就保证了轨道的正交归一性. 接下来, 我们用 i, j, k, l 等标记占据轨道, a, b, c, d 等标记空轨道, 而 p, q, r, s 等标记任意轨道. HF 总能量为

$$E = \langle \widetilde{\Phi} | H | \widetilde{\Phi} \rangle = \langle \Phi | \mathrm{e}^{\hat{\kappa}} H \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} | \Phi \rangle \tag{2.59}$$

$$= E_0 + \langle \Phi | [\hat{\kappa}, H] | \Phi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi | [\hat{\kappa}, [\hat{\kappa}, H]] | \Phi \rangle + \cdots \tag{2.60}$$

其中

$$E_0 = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = h_{ii} + \frac{1}{2}((ii|jj) - (ij|ji)) = h_{ii} + \frac{1}{2}(J_{ii}^{jj} - K_{ii}^{jj}) \tag{2.61}$$

能量一阶导数为

$$g_q^p = \frac{\partial E}{\partial \kappa_p^q} = \langle \Phi | [a_q^p, H] | \Phi \rangle = f_q^p (n_p - n_q) \tag{2.62}$$

$$f_q^p = h_q^p + n_r (G_{qr}^{pr} - G_{qr}^{rp}) \tag{2.63}$$

式中: n_p 为占据数; f_q^p 为 Fock 矩阵元. 由方程 (2.62) 可知, 当 p 和 q 同为占据轨道或空轨道时, 能量一阶导数恒为零, 即占据轨道之间或空轨道之间的混合不会改变体系总能量, 所以参数 κ_p^q 中只有 κ_i^a(或 κ_a^i) 为非冗余的, 其个数为占据轨道数和空轨道数的乘积, $n_{occ} \times n_{vir}$, 从而有

$$\hat{\kappa} = \kappa_a^i a_i^a + \kappa_i^a a_a^i = -(\kappa_i^a)^* a_i^a + \kappa_i^a a_a^i \tag{2.64}$$

式 (2.64) 对 a 的加和既包括正能态空轨道又包括负能态空轨道, 所以矩阵 $\boldsymbol{\kappa}$ 可以分为 κ_{ia}^{++} 和 κ_{ia}^{+-} 两大块, 分别对应电子从占据正能态轨道到正能态空轨道和负能态空轨道的跃迁. 矩阵 $\boldsymbol{\kappa}$ 的 (纯虚数) 对角元没有定义, 但它们只对波函数 $|\widetilde{\Phi}\rangle$ 引入一个全局复相位而不影响总能量, 因此可设为零. 所以非冗余 g_p^q 为

$$g_a^i = \frac{\partial E}{\partial \kappa_i^a} = \langle \Phi | [a_a^i, H] | \Phi \rangle = f_a^i \tag{2.65}$$

式 (2.65) 表明, 能量为驻点 (stationary point) 的条件是 Fock 矩阵的占据–空轨道部分为零. 这可以在自洽场迭代中通过矩阵对角化实现, 并最终得到正则 (canonical) 离域轨道, 即

$$f_p^q = \delta_p^q \varepsilon_p; \quad \hat{f}|q\rangle = \varepsilon_q|q\rangle, \quad \hat{f} = h + J^{jj} - K^{jj}, \quad \langle p|q\rangle = \delta_p^q \tag{2.66}$$

对任意波函数 $|\Psi\rangle$ 能量二阶导数 (Hessian) 为

$$H_{qs}^{pr} = 2\frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_p^q \partial \kappa_r^s} = \langle \Psi|[a_q^p, [a_s^r, H]]|\Psi\rangle = H_{sq}^{rp} \tag{2.67}$$

$$\begin{aligned} &= \delta_q^r f_s^p + \delta_s^p f_q^r - h_s^p \gamma_q^r - h_q^r \gamma_s^p - G_{st}^{pu} \Gamma_{qu}^{rt} - G_{qt}^{ru} \Gamma_{su}^{pt} \\ &\quad - G_{ts}^{pu} \Gamma_{qu}^{tr} - G_{qt}^{ur} \Gamma_{us}^{pt} + G_{ut}^{pr} \Gamma_{qs}^{ut} + G_{qs}^{tu} \Gamma_{tu}^{pr} \end{aligned} \tag{2.68}$$

其中

$$\gamma_q^p = \langle \Psi|a_q^p|\Psi\rangle \tag{2.69}$$

$$\Gamma_{rs}^{pq} = \langle \Psi|a_{rs}^{pq}|\Psi\rangle \tag{2.70}$$

$$f_q^p = h_q^r \gamma_r^p + G_{qt}^{rs} \Gamma_{rs}^{pt} \tag{2.71}$$

对于单行列式波函数 $|\Phi\rangle$ 有

$$\gamma_q^p = \delta_q^p n_p \tag{2.72}$$

$$\Gamma_{rs}^{pq} = (\delta_r^p \delta_s^q - \delta_s^p \delta_r^q) n_p n_q \tag{2.73}$$

所以 H_{qs}^{pr} 可以简化为

$$H_{qs}^{pr} = (n_p - n_q)\{\delta_q^r f_s^p - \delta_s^p f_q^r + (n_r - n_s)(G_{qs}^{pr} - G_{sq}^{pr})\} \tag{2.74}$$

其非零矩阵元为

$$H_{aj}^{ib} = \delta_{ab} f_{ji} - \delta_{ij} f_{ab} + (ab|ji) - (ai|jb) \tag{2.75}$$

$$H_{ib}^{aj} = (H_{aj}^{ib})^* \tag{2.76}$$

$$H_{ab}^{ij} = (ai|bj) - (aj|bi) \tag{2.77}$$

$$H_{ij}^{ab} = (H_{ab}^{ij})^* \tag{2.78}$$

如果重新定义下列中间量

$$K_{ia} = \begin{pmatrix} \kappa_{ia}^* \\ \kappa_{ia} \end{pmatrix} \tag{2.79}$$

$$E_{ia}^{[1]} = \begin{pmatrix} f_{ai} \\ f_{ai}^{*} \end{pmatrix} \tag{2.80}$$

$$E_{ia,jb}^{[2]} = \begin{pmatrix} A_{ia,jb} & B_{ia,jb} \\ B_{ia,jb}^{*} & A_{ia,jb}^{*} \end{pmatrix} \tag{2.81}$$

$$A_{ia,jb} = -H_{aj}^{ib} = \delta_{ij} f_{ab} - \delta_{ab} f_{ij}^{*} + (ai|jb) - (ab|ji) \tag{2.82}$$

$$B_{ia,jb} = H_{ab}^{ij} = (ai|bj) - (aj|bi) \tag{2.83}$$

可以将式 (2.60) 整理成

$$\begin{aligned} E = E_0 &+ (K_{ia}, K_{ia}^{*}) \begin{pmatrix} f_{ai} \\ f_{ai}^{*} \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{2}(K_{ia}, K_{ia}^{*}) \times \begin{pmatrix} A_{ia,jb} & B_{ia,jb} \\ B_{ia,jb}^{*} & A_{ia,jb}^{*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{bj}^{*} \\ K_{bj} \end{pmatrix} + \cdots \end{aligned} \tag{2.84}$$

$$E = E_0 + K^{\dagger} E^{[1]} + \frac{1}{2} K^{\dagger} E^{[2]} K + \cdots \tag{2.85}$$

驻点能量为 (局部) 极小或极大取决于 $E^{[2]}$ 的本征值是否完全大于或小于零. 对于无相互作用体系, $E^{[2]}$ 简化为

$$A_{ia,ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i \begin{cases} > 0 & \text{for } \{\kappa_{ia}^{++}\} \\ < 0 & \text{for } \{\kappa_{ia}^{+-}\} \end{cases} \quad (\text{不求和 !}) \tag{2.86}$$

很显然, 驻点能量对于从占据正能态轨道到未占据正能态轨道的转动 $\{\kappa_{ia}^{++}\}$ 为极小, 而对于从占据正能态轨道到负能态轨道的转动 $\{\kappa_{ia}^{+-}\}$ 为极大, 此即 "极小极大变分原理"(minimax variational principle)[19].

对于相互作用闭壳层体系, $E^{[2]}$ 的对角元等于单激发行列式 $|\Phi_{i\to a}\rangle$ 与参考态 $|\Phi\rangle$ 之间的能量差, 即

$$A_{ia,ia} = E(\Phi_{i\to a}) - E(\Phi) = \varepsilon_a - \varepsilon_i + (ai|ia) - (aa|ii)\ v \ (\text{不求和 !}) \tag{2.87}$$

式 (2.87) 即是对激发能的单跃迁近似 (single transition approximation). 当然, 该近似是非常差的, 因为激发态行列式 $|\Phi_{i\to a}\rangle$ 是用优化参考态行列式 $|\Phi\rangle$ 得到的轨道构成的, 而且 HF 空轨道是由 N 电子的势场产生的, 非常弥散, 不对应 N 电子体系的激发态, 而更接近于 $(N+1)$ 电子体系的占据轨道. 更好的方法是无规相近似 (random phase approximation, 等价于耦合 HF 方法), 根据该方法, 单激发能为 $E^{[2]}$ 的本征值. 因此, 有理由相信, "极小极大原理" 同样适用于相互作用体系.

必须再次强调的是, 在上述 "标准"DHF 方法中, 电子负能态是作为正能态的正交空间出现的, 并且没有被占据 (不同于 Dirac 海). 电子到负能态的跃迁 $\{\kappa_{ia}^{+-}\}$

不是 “电子–正电子对”, 而只是对电子正能态的弛豫效应. 在计算中, 电子排布不遵从 Aufbau 原则, 而是从低到高占据能量大于 $-mc^2$ 的正能态轨道 (即电子束缚态实际上是激发态!). 这样就避免了 “Brown-Ravenhall disease”. 换而言之, “Brown-Ravenhall disease” 是采用组态空间导致的假象 (artifact), 采用 Fock 空间可以避免. 实际上, 该方法相当于采用 “无虚对近似”(no virtual pair approximation), 即将完全哈密顿 (2.39) 投影到正能态, 并且投影算符 P_+ 在自洽场迭代中得到连续更新. 换而言之, 该方法相当于只取 QED 哈密顿中的纯电子项,

$$H_+^{\mathrm{no-pair}} = h_{pq}^{++} a_q^p + \frac{1}{2} G_{pqrs}^{++++} a_{rs}^{pq} \tag{2.88}$$

从而电子数是守恒的.

2.2.3 量子电动力学 (QED) 简介

接下来我们简单讨论一下 QED 理论, 有兴趣的读者可参见文献 [19]. 设电子产生 ($a_p^\dagger$) 与湮灭 (a_p) 算符与正能态轨道相联系, 而正电子产生 ($b_p^\dagger$) 与湮灭 (b_p) 算符与负能态轨道相联系, 则采用粒子–空穴形式 (即如果 p 为负能态轨道, $b_p^\dagger = a_p$, $b_p = a_p^\dagger$) 的场算符为

$$\Psi(1) = \psi_p^+ a_p + \psi_p^- b_p^\dagger \tag{2.89}$$

由此可得 QED 哈密顿为

$$\begin{aligned} H = {} & h_{pq}^{++} a_p^\dagger a_q + h_{pq}^{+-} a_p^\dagger b_q^\dagger + h_{pq}^{-+} b_p a_q + h_{pq}^{--} b_p b_q^\dagger \\ & + \frac{1}{2}\{G_{pqrs}^{++++} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r + G_{pqrs}^{+++-} a_p^\dagger a_q^\dagger b_s^\dagger a_r + G_{pqrs}^{++-+} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s b_r^\dagger + G_{pqrs}^{++--} a_p^\dagger a_q^\dagger b_s^\dagger b_r^\dagger\} \\ & + \frac{1}{2}\{G_{pqrs}^{+-++} a_p^\dagger b_q a_s a_r + G_{pqrs}^{+-+-} a_p^\dagger b_q b_s^\dagger a_r + G_{pqrs}^{+--+} a_p^\dagger b_q a_s b_r^\dagger + G_{pqrs}^{+---} a_p^\dagger b_q b_s^\dagger b_r^\dagger\} \\ & + \frac{1}{2}\{G_{pqrs}^{-+++} b_p a_q^\dagger a_s a_r + G_{pqrs}^{-++-} b_p a_q^\dagger b_s^\dagger a_r + G_{pqrs}^{-+-+} b_p a_q^\dagger a_s b_r^\dagger + G_{pqrs}^{-+--} b_p a_q^\dagger b_s^\dagger b_r^\dagger\} \\ & + \frac{1}{2}\{G_{pqrs}^{--++} b_p b_q a_s a_r + G_{pqrs}^{--+-} b_p b_q b_s^\dagger a_r + G_{pqrs}^{---+} b_p b_q a_s b_r^\dagger + G_{pqrs}^{----} b_p b_q b_s^\dagger b_r^\dagger\} \end{aligned} \tag{2.90}$$

QEDN 电子 HF 波函数为

$$|\Phi_{\mathrm{QED}}\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_N^\dagger |0_{\mathrm{QED}}\rangle \tag{2.91}$$

其中真空态的定义与 Dirac 海一致, 即

$$a_p|0_{\mathrm{QED}}\rangle = 0, \quad b_p|0_{\mathrm{QED}}\rangle = 0, \forall p \tag{2.92}$$

顺便指出, 根据 QED 对场算符的解释和真空态的定义, Brown-Ravenhall 提出的双

激发行列式 $|\Phi_{\mathrm{QED}}^{(D)}\rangle$ 恒为零, 因为负能轨道已经被占据, 即

$$|\Phi_{\mathrm{QED}}^{(D)}\rangle = a_a^\dagger b_i |0_{\mathrm{QED}}\rangle = 0 \tag{2.93}$$

而下列行列式

$$|\Phi_{\mathrm{QED}}^{(D)\prime}\rangle = a_a^\dagger b_i^\dagger |0_{\mathrm{QED}}\rangle \tag{2.94}$$

相当于产生一个电子–正电子对, 对应于零电荷 (而不是 -2) 体系, 与二电子参考态体系没有相互作用. 因此, 在 QED 中根本不存在所谓 "Brown-Ravenhall disease".

对 QED-HF 波函数的优化仍可采用指数形式的参数化方法

$$|\widetilde{\Phi}_{\mathrm{QED}}\rangle = \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} |\Phi_{\mathrm{QED}}\rangle \tag{2.95}$$

$$\hat{\kappa} = \kappa_{pq}^{++} a_p^\dagger a_q + \kappa_{pq}^{+-} a_p^\dagger b_q^\dagger + \kappa_{pq}^{-+} b_p a_q + \kappa_{pq}^{--} b_p b_q^\dagger \tag{2.96}$$

不过, 算符 $\hat{\kappa}$ 中只有 $\kappa_{ia}^{++} a_i^\dagger a_a$ 和 $\kappa_{ia}^{-+} b_i a_a$ 是非冗余的, 即

$$\begin{aligned} \hat{\kappa} &= \kappa_{ai}^{++} a_a^\dagger a_i + \kappa_{ia}^{++} a_i^\dagger a_a + \kappa_{ai}^{+-} a_a^\dagger b_i^\dagger + \kappa_{ia}^{-+} b_i a_a & (2.97) \\ &= -(\kappa_{ia}^{++})^* a_a^\dagger a_i + \kappa_{ia}^{++} a_i^\dagger a_a - (\kappa_{ia}^{-+})^* a_a^\dagger b_i^\dagger + \kappa_{ia}^{-+} b_i a_a & (2.98) \end{aligned}$$

可以验证 $\hat{\kappa}$ 与电子数算符 $\hat{N}^e = a_p^\dagger a_p$ 和正电子数算符 $\hat{N}^p = b_p^\dagger b_p$ 都是不对易的, 但与电荷算符 $\hat{Q} = e(\hat{N}^p - \hat{N}^e)$ 是对易的, 即

$$[\hat{\kappa}, \hat{N}^e] = [\hat{\kappa}, \hat{N}^p] = \kappa_{pq}^{-+} b_p a_q - \kappa_{pq}^{+-} a_p^\dagger b_q^\dagger \tag{2.99}$$

这表明, 轨道转动算符可以改变粒子数但保持电荷守恒. 利用轨道转动算符的酉性质可得

$$|\widetilde{\Phi}_{\mathrm{QED}}\rangle = \widetilde{a}_1^\dagger \widetilde{a}_2^\dagger \cdots \widetilde{a}_N^\dagger |\widetilde{0}_{\mathrm{QED}}\rangle \tag{2.100}$$

$$\widetilde{a}_p^\dagger = a_q^\dagger U_{qp}, \qquad U = \mathrm{e}^{-\kappa} \tag{2.101}$$

$$|\widetilde{0}_{\mathrm{QED}}\rangle = \mathrm{e}^{-\hat{\kappa}} |0_{\mathrm{QED}}\rangle = (1 - \kappa_{pq}^{+-} a_p^\dagger b_q^\dagger - \kappa_{pp}^{--} + \cdots) |0_{\mathrm{QED}}\rangle \neq |0_{\mathrm{QED}}\rangle \tag{2.102}$$

QED-HF 的能量表达式在形式上与方程 (2.61) 相同, 只是其中的占据轨道 i, j 还包括所有负能态 [这导致一个无穷大的负能, 需要进行重正化 (renormalization)]. 正因为所有负能态都是占据的, 在 QED 中可以利用极小化变分原理 (minimization variational principle), 即电子基态是真正的极小点. 而这正是相对论密度泛函的基础[26]. 从式 (2.102) 真空态因 "虚电子–正电子对"($\kappa_{pa}^{+-} a_p^\dagger b_q^\dagger$) 而极化, 这正是上述 "无虚对近似"DHF 方法所缺少的. 当然, 这种真空极化效应对电性质而言是非常小的 ($O(c^{-4})$), 在电子结构计算中可以忽略. 但要指出的是, 真空极化效应对磁性质 (如 NMR 屏蔽常数) 的贡献为 $O(c^0)$, 即在非相对论极限下仍是存在的, 因此是不可忽略的[27]. 最近, 我们对这一问题的研究[28,29]取得了重大突破, 彻底解决了有关理论问题, 但限于篇幅, 不再赘述.

2.3 矩阵表示

所谓矩阵表示即是采用有限基组将算符离散化. 在本节, 我们先讨论中心场 Dirac 本征函数的特性, 再讨论相对论计算中基函数所必须满足的基本条件.

2.3.1 中心场本征函数

相对论效应源于原子核附近的高场, 因此所用旋量基函数 (spinor basis) 必须很好地描述中心场 Dirac 函数在原子核附近的行为. 这取决于描述原子核电荷分布的模型和旋量函数的变换性质. 中心场能量本征函数具有下列形式:

$$\psi_{n\kappa m_j}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{r}\begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r)\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \\ iQ_{n\kappa}(r)\chi_{-\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \end{pmatrix} \tag{2.103}$$

式中: $P_{n\kappa}(r)$ 和 $Q_{n\kappa}(r)$ 为实函数; n 为主量子数; 角度部分 $\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}})$ 为角动量算符 $\boldsymbol{j}^2(\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s})$、$\boldsymbol{l}^2$、$\boldsymbol{s}^2\left(\boldsymbol{s}=\frac{\hbar}{2}\sigma\right)$、$j_z$、Johnson-Lippmann算符 $\hbar\hat{K}' = -(\sigma\cdot\boldsymbol{l}+\hbar)$ 和实空间宇称算符 $\hat{P}_0$ 的二分量本征函数, 本征值分别为 $j(j+1)\hbar^2$、$l(l+1)\hbar^2$、$s(s+1)\hbar^2(s=1/2)$、$m_j\hbar$、κ 和 $(-1)^l$; 四分量函数 $\psi_{n\kappa m_j}(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{j}^2$、$\boldsymbol{s}^2$、$\hbar\hat{K}$ 和宇称算符 $\beta\hat{P}_0$ 的本征函数, 但不是 $\boldsymbol{l}^2$ 的本征函数, 其中 $\hbar\hat{K}$ 为

$$\hbar\hat{K} = -\beta(\Sigma\cdot l+\hbar), \qquad \boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix} \tag{2.104}$$

j、l 和 κ 之间有下列关系

$$\kappa = -2\left(j+\frac{1}{2}\right)(j-l), \quad j = |\kappa| - \frac{1}{2}, \quad l = j + \frac{1}{2}\ \operatorname{sgn}\kappa, \tag{2.105}$$

$$l(l+1) = \kappa(\kappa+1), \quad 2l+1 = |2\kappa+1| \tag{2.106}$$

由此可知, $\psi_{n\kappa m_j}(\boldsymbol{r})$ 的宇称与上二分量相同 $[(-1)^{l^L}]$ 而与下二分量相反 $[(-1)^{l^S}]$, 即角动量 l^S 和 l^L 相差 1. $\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}})$ 的明确表达式为

$$\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) = \begin{pmatrix} -\operatorname{sgn}\kappa\ \sqrt{\dfrac{\kappa+\frac{1}{2}-m_j}{2\kappa+1}}\,Y_{lm_j-\frac{1}{2}}(\hat{\boldsymbol{r}}) \\ \sqrt{\dfrac{\kappa+\frac{1}{2}+m_j}{2\kappa+1}}\,Y_{lm_j+\frac{1}{2}}(\hat{\boldsymbol{r}}) \end{pmatrix} \tag{2.107}$$

其中球谐函数 $Y_{lm_l}(\hat{\boldsymbol{r}})$ 采用 Condon-Shortley 的相位约定

$$Y^*_{lm_l}(\hat{\boldsymbol{r}}) = (-1)^{m_l}Y_{l-m_l}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2.108}$$

另外还存在时间反演对称性, 对于二分量函数时间反演算符为

$$\hat{T}_0 = -i\sigma_y \hat{K} \tag{2.109}$$

$$\hat{T}_0 \chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) = (-1)^a \chi_{\kappa - m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}), \qquad a = l - j + m_j = \frac{1}{2}\mathrm{sgn}\,\kappa + m_j \tag{2.110}$$

式中: $\hat{K}$ 为复共轭算符. 相应的四分量时间反演算符为

$$\hat{T} = I_2 \otimes \hat{T}_0 = -i \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix} \hat{K} \tag{2.111}$$

$$\hat{T}\psi_{n\kappa m_j}(\boldsymbol{r}) = \bar{\psi}_{n\kappa m_j}(\boldsymbol{r}) = (-1)^b \psi_{n\kappa - m_j}(\boldsymbol{r}) \tag{2.112}$$

$$b = l^L - j + m_j = \frac{1}{2}\mathrm{sgn}\,\kappa + m_j \tag{2.113}$$

在没有外磁场时, $\psi_{n\kappa m_j}$ 与 $\bar{\psi}_{n\kappa m_j}$ 在能量上是简并的, 因此称为 Kramers 对, 在非相对论极限下, 它们与纯自旋态相对应.

接下来, 我们讨论一下算符 $\sigma \cdot p$. 在球极坐标下, 该算符为

$$\sigma \cdot p = i\sigma \cdot \hat{\boldsymbol{r}} \left(-\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sigma \cdot \boldsymbol{L}}{r} \right) \tag{2.114}$$

因为

$$\sigma \cdot \hat{\boldsymbol{r}} \chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) = -\chi_{-\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2.115}$$

$$\sigma \cdot \boldsymbol{L} \chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) = -(\kappa + 1)\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2.116}$$

所以

$$\sigma \cdot p P(r)\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) = i\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa + 1}{r} \right) P(r)\chi_{-\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) = iQ(r)\chi_{-\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2.117}$$

式 (2.117) 表明, 函数 $\sigma \cdot p g(r)\chi_{\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}})$ 和 $f(r)\chi_{-\kappa m_j}(\hat{\boldsymbol{r}})$ 具有相同的对称性.

2.3.2　基函数: 动能平衡条件

为了简化讨论, 我们只考察 (有效) 单电子不含时 Dirac 方程

$$\begin{pmatrix} V & c\sigma \cdot p \\ c\sigma \cdot p & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} = \varepsilon_p \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} \tag{2.118}$$

注意, 为了使 Dirac 方程的本征值与 Schrödinger 方程的解相对应, 我们已将静能 mc^2 扣除. 波函数的大、小分量可以用不同的旋量 (即 j-adapted) 基函数展开, 即

$$|\psi_p\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_\mu^L\rangle & 0 \\ 0 & |\phi_\mu^S\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{C}_{\mu p}^L \\ \boldsymbol{C}_{\mu p}^S \end{pmatrix} \tag{2.119}$$

其中 $\{|\phi_\mu^X\rangle;\ \mu=1,2,\cdots,2N^X;\ X=L,S;\ N^L=N^S\}$ 为行向量, $\{\boldsymbol{C}_{\mu p}\}$ 对每一个轨道 p 都是长度为 $2N^L+2N^S$ 的列向量. 从而得到 Dirac 方程的矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{V}^{LL} & c\boldsymbol{\Pi}^{LS} \\ c\boldsymbol{\Pi}^{SL} & \boldsymbol{V}^{SS}-2mc^2\boldsymbol{S}^{SS} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{C}^L \\ \boldsymbol{C}^S \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \boldsymbol{S}^{LL} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{S}^{SS} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{C}^L \\ \boldsymbol{C}^S \end{pmatrix}\varepsilon \tag{2.120}$$

其中的有关矩阵元定义为

$$\boldsymbol{S}_{\mu\nu}^{XY}=\langle\phi_\mu^X|\phi_\nu^Y\rangle,\qquad \boldsymbol{V}_{\mu\nu}^{XY}=\langle\phi_\mu^X|V|\phi_\nu^Y\rangle,\qquad \boldsymbol{\Pi}_{\mu\nu}^{XY}=\langle\phi_\mu^X|\sigma\cdot p|\phi_\nu^Y\rangle \tag{2.121}$$

将方程 (2.120) 对角化得到 $2N^L$ 个正能解、$2N^S$ 个负能解. 对于闭壳层体系, Kramers 对是简并的, 因此有 N^L 个正能解、N^S 个负能解. 然而, 早在 20 世纪 80 年代初人们就发现, 直接应用上述方案会导致 "变分塌陷"(variational collapse), 即使是对单电子体系也是如此[30,31]. 原因是, 上述方法没有考虑大、小分量之间的耦合. 由方程 (2.118) 可得

$$2mc\psi_p^S(\boldsymbol{r})=R_p(\boldsymbol{r})(\sigma\cdot p)\psi_p^L(\boldsymbol{r}) \tag{2.122}$$

$$\xrightarrow{c\to\infty}(\sigma\cdot p)\psi_p^L(\boldsymbol{r}) \tag{2.123}$$

$$R_p(\boldsymbol{r})=\left[1+\frac{\varepsilon_p-V(\boldsymbol{r})}{2mc^2}\right]^{-1} \tag{2.124}$$

$$\overset{c\to\infty}{\to}1 \tag{2.125}$$

其矩阵形式可由方程 (2.120) 得到, 即

$$2mc\boldsymbol{C}_p^S=\left[\boldsymbol{S}^{SS}+\frac{\varepsilon_p\boldsymbol{S}^{SS}-\boldsymbol{V}^{SS}}{2mc^2}\right]^{-1}\boldsymbol{\Pi}^{SL}\boldsymbol{C}_p^L \tag{2.126}$$

$$\overset{c\to\infty}{\to}[\boldsymbol{S}^{SS}]^{-1}\boldsymbol{\Pi}^{SL}\boldsymbol{C}_p^L \tag{2.127}$$

从式 (2.122) 或式 (2.126) 可知, 小分量 ψ_p^S 可以认为是由算符 $\sigma\cdot p$ 和 $R_p(\boldsymbol{r})$ 先后作用于大分量 ψ_p^L 的结果. 虽然 $R_p(\boldsymbol{r})$ 是一个全对称的乘法算符, 并且在非相对论极限下趋近于单位算符, 但 $\sigma\cdot p$ 可以耦合不同宇称的函数 [见方程 (2.117)], 因此用于描述小分量的基函数是不能随意选择的, 必须包含由 $\sigma\cdot p$ 作用于大分量基函数而产生的函数. 这称为 "动能平衡条件"(kinetic balance condition)[31~34], 因为 $\sigma\cdot p$ 与非相对论动能算符 p^2 有关, 即

$$p^2\equiv(\sigma\cdot p)(\sigma\cdot p) \tag{2.128}$$

而小分量基函数的重叠矩阵 $\boldsymbol{S}^{SS}$ 恰等于 p^2 在大分量基函数的矩阵表示 $(p^2)^{LL}$. 为了看清这一点, 我们将基函数写成如下形式 (参见 2.1 节)

$$\phi_\mu^L=M_\mu^L\frac{1}{r}g_\mu^L(r)\chi_{\kappa_\mu m_\mu}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2.129}$$

$$\phi_\mu^S = iM_\mu^S \frac{1}{r} g_\mu^S(r)\chi_{-\kappa_\mu m_\mu}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{2.130}$$

式中：$g_\mu^L(r)$ 和 $g_\mu^S(r)$ 为实函数且满足边界条件 $[g_\mu^X g_\nu^Y]_0^\infty = 0$(这一要求仅仅是为了保证算符 $\sigma \cdot p$ 的厄米性, Hermiticity); M_μ^L 和 M_μ^S 为归一化系数. 如果 ϕ_μ^S 和 ϕ_μ^L 满足 "动能平衡条件"

$$\phi_\mu^S = \sigma \cdot p\phi_\mu^L \tag{2.131}$$

即

$$M_\mu^S g_\mu^S(r) = M_\mu^L \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) g_\mu^L(r) \tag{2.132}$$

则有

$$\begin{aligned}
\Pi_{\mu\nu}^{LS} &= \langle \phi_\mu^L | \sigma \cdot p | \phi_\nu^S \rangle && (2.133)\\
&= M_\mu^L M_\nu^S \langle g_\mu^L(r)| - \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} | g_\nu^S(r)\rangle && (2.134)\\
&= M_\mu^L M_\nu^S \langle \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) g_\mu^L | g_\nu^S \rangle = M_\mu^S M_\nu^S \langle g_\mu^S | g_\nu^S \rangle = \boldsymbol{S}_{\mu\nu}^{SS} = \Pi_{\mu\nu}^{SL} && (2.135)\\
&= M_\mu^L M_\nu^L \langle \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) g_\mu^L | \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}\right) g_\nu^L \rangle && (2.136)\\
&= M_\mu^L M_\nu^L \langle g_\mu^L | - \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\kappa(\kappa+1)}{r^2} | g_\nu^L \rangle && (2.137)\\
&= M_\mu^L M_\nu^L \langle g_\mu^L | - \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} | g_\nu^L \rangle && (2.138)\\
&= M_\mu^L M_\nu^L \langle g_\mu^L | p^2 | g_\nu^L \rangle = (p^2)_{\mu\nu}^{LL} && (2.139)
\end{aligned}$$

所以

$$\Pi^{LS}(\boldsymbol{S}^{SS})^{-1}\Pi^{SL} = \boldsymbol{S}^{SS} = (p^2)^{LL} = 2m\boldsymbol{T}^{LL} \tag{2.140}$$

也就是说, 如果大、小分量基函数满足动能平衡条件 (2.131), 对恒等关系 (2.128) 的矩阵表示

$$\langle \phi_\mu^L | p^2 | \phi_\nu^L \rangle = \langle \phi_\mu^L | (\sigma \cdot p) \Omega (\sigma \cdot p) | \phi_\nu^L \rangle \tag{2.141}$$

$$\Omega = |\phi_\kappa^S\rangle [(\boldsymbol{S}^{SS})]^{-1}]_{\kappa\lambda} \langle \phi_\lambda^S | \tag{2.142}$$

是严格成立的, 而且并不要求基组是完备的[35]. 因此, 将式 (2.126) 的非相对论极限形式代入到方程 (2.120) 的第一行即得非相对论 Schrödinger 方程的矩阵形式

$$\left(\boldsymbol{V}^{LL} + \frac{1}{2m}\Pi^{LS}[\boldsymbol{S}^{SS}]^{-1}\Pi^{SL}\right)\boldsymbol{C}^L = (\boldsymbol{V}^{LL} + \boldsymbol{T}^{LL})\boldsymbol{C}^L = \boldsymbol{S}^{LL}\boldsymbol{C}^L\varepsilon \tag{2.143}$$

在这里还要强调如下三点：

(1) 动能平衡条件 (2.131) 常被称为 "限制性动能平衡条件"(restricted kinetic balance, RKB), 因为由 $\sigma \cdot p$ 作用于大分量基函数 ϕ^L 而产生的各函数之间保持固定的组合关系, 即大、小分量的基函数是一一对应的, 数目相等. 长期以来, 人们一直以为这一 "限制" 是近似的, 只正确到非相对论极限, 即使基组是完备的, 能量上也存在量级为 c^{-4} 的误差. 实际上这是误解, 因为这一限制完全是对称性的要求. 从方程 (2.117) 我们知道, 若定义

$$\psi_p^S = \sigma \cdot p \tilde{\psi}_p^L \tag{2.144}$$

其中 $\tilde{\psi}_p^L$ 与大分量 ψ_p^L 具有相同的对称性, 则 ψ_p^S 就具有全部必需的对称性. $\tilde{\psi}_p^L$ 可称为赝大分量 (pseudo-large component), 它和 ψ_p^L 可用相同的基函数进行展开. 从这一角度出发, 不难推断, 所谓 "限制性动能平衡条件" 实际上不是 "限制"(近似). Kutzelnigg[36]对这一问题进行了充分论证, 并指出, 利用上述条件不仅能保证收敛到基函数极限, 而且收敛速度与非相对论计算相差不大. 但这并不意味着动能平衡条件 (2.131) 提供了精确解的上界 (即随着基函数的增大, 能量将单调地从上至下收敛到精确解), 完全有可能出现有限基组能量比精确解稍低的情形, 因为式 (2.131) 不是大、小分量耦合关系的精确描述. 因此, 对相对论理论我们只能说 "变分稳定性"(variational stability) 而不说 "完全变分"(full variation). 后者只适用于 QED.

但是, 必须正确运用上述动能平衡条件, 否则的话仍可能出现变分塌陷. 我们知道, 在原子核附近, $R_p(\boldsymbol{r})$ 对函数 $\sigma \cdot p\psi^L(\boldsymbol{r})$ 的作用是很大的, 因此, 如果 $\psi^L(\boldsymbol{r})$ 为四分量轨道的大分量 (而不是基函数), $\sigma \cdot p\psi^L(\boldsymbol{r})$将与轨道小分量 $\psi^S(\boldsymbol{r})$ 有很大区别 [例如, $\sigma \cdot p\psi_{1s}^L(\boldsymbol{r}) << \psi_{1s}^S(\boldsymbol{r}) < 0$], 以 $\sigma \cdot p\psi^L(\boldsymbol{r})$为小分量基函数的核吸引势矩阵元 $\boldsymbol{V}^{SS}$ 会发散, 导致变分塌陷[37]. 由此可知, 不能用 $\sigma \cdot p$ 作用于强烈收缩的基函数而产生小分量基函数, 因为前者接近轨道大分量. 恰当的做法是, 先用未收缩的动能平衡基函数做原子计算, 再分别产生大、小分量的收缩系数. 如果采用原子自然轨道收缩形式 (atomic natural orbital general contraction), 这种做法实际上就是实现了 "原子平衡条件" (atomic balance condition)(2.122)[37]. 实际上, $R_p(\boldsymbol{r})$ 对距离 $\boldsymbol{r}$ 的依赖性衰减得很快, 即稍微偏离原子核 $(r > r_c)R_p(\boldsymbol{r})$ 就趋于一个常数 (图 2-5),

$$R_p(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{\boldsymbol{r}>r_c} \left[1 + \frac{\varepsilon_p}{2mc^2}\right]^{-1} \tag{2.145}$$

例如对 Rn 原子, $r_c \sim 0.05$ a.u., 约为 $2s_{1/2}$ 轨道的径向平均值. 也就是说, $R_p(\boldsymbol{r})$ 的作用仅局限于离原子核很近的区域, 在此区域 $R_p(\boldsymbol{r})$ 具有原子对称性, 其作用可以用陡峭的 s、p 函数来模拟. 因此只要有足够大的基函数, RKB 就能恰当地描述大、小分量的耦合关系. 而在远离原子核的区域, 波函数的大分量主要为高占据轨道的大分量, 其特征是 ε_p 和梯度都比较小, 因此波函数小分量基本为零. 也就是说, 小

分量电荷密度基本上是局域的, 具有原子性. 有效地利用这一特性可以大大降低计算量[38,39].

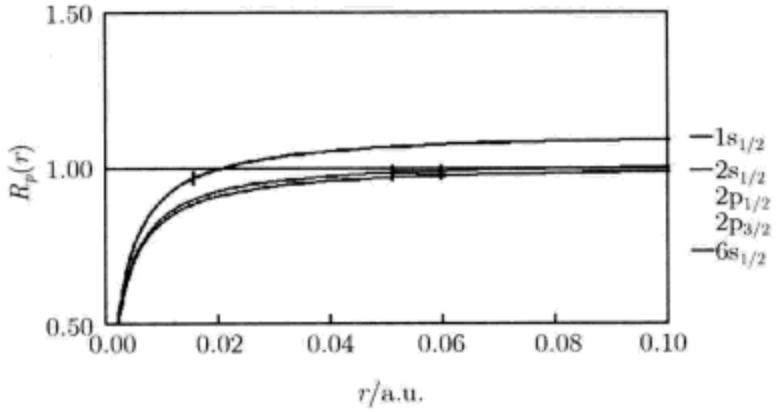


图 2-5　Rn 原子中 $R_p(r)$ 与距离 r 的函数关系: $R_p(r)=\left[1+\frac{\varepsilon_p-V(r)}{2mc^2}\right]^{-1}$

(2) 与 "限制性动能平衡条件" 相对应的是 "非限制性动能平衡条件"(unrestricted kinetic balance, UKB), 即要么在 $\sigma\cdot p$ 产生的基函数之外再增加一些基函数, 要么解除 $\sigma\cdot p$ 所产生的各个函数之间的组合关系, 即小分量基函数由式 (2.146) 产生

$$\phi_\mu^S = p\,\widetilde{\phi}_\mu^L \tag{2.146}$$

相应的分子轨道展开为

$$|\psi_p\rangle = \begin{pmatrix} |\phi_\mu^L\rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |\phi_\mu^L\rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & |\phi_\nu^S\rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & |\phi_\nu^S\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{C}_\mu^{L\alpha} \\ \boldsymbol{C}_\mu^{L\beta} \\ \boldsymbol{C}_\nu^{S\alpha} \\ \boldsymbol{C}_\nu^{S\beta} \end{pmatrix} \tag{2.147}$$

其中 α 和 β 分量用相同的基函数展开. 显然, UKB 意味着小分量基函数数目 N^S 比大分量基函数数目 N^L 大 (对 Gaussian 基 $N^S\approx 2.5N^L$), 以 2p 轨道为例, 如大分量为 $2p_x$、$2p_y$ 和 $2p_z$Gaussian 标量函数的线性组合, 则由式 (2.146) 可产生 7 个独立的小分量标量函数, 即 1s、3s、3d. 我们知道, 重原子的 $p_{1/2}$ 和 $p_{3/2}$ 在径向上是有很大区别的, 而标量函数无法区分这一点, 即描述 $p_{1/2}$ 所需的陡峭函数也被用于描述非歧异的 $p_{3/2}$. 这显然增加了基函数线性相关的危险性. UKB 产生的基函数不是双值群不可约表示的基. 另外, 关系式 (2.141) 也不再成立, 除非小分量基组是完备的, 而基组的不完备性总是导致动能被低估、总能量被高估[35]. 因此, UKB 与 RKB 相比没有任何优势, 应予以放弃.

(3) 关于 "变分塌陷" 问题. 除了在 2.2.2 节论述的 "极小极大变分原理", 相对论计算的成功还取决于两个因素: 其一为上述动能平衡条件 (2.131); 其二是一

个推论 (corollary). 像非相对论理论一样, 相对论理论也存在一个对正能态的下界 (lower bound), 即不会出现 "变分塌陷". 论证如下[40].

对于 Coulomb 场 $\lambda V(\boldsymbol{r}) = -\lambda Ze^2/r$ 的 Dirac 电子有

$$h_D(\lambda)\psi(\boldsymbol{r}) = \{c\alpha \cdot p + (\beta - 1)mc^2 + \lambda V(\boldsymbol{r})\}\psi(\boldsymbol{r}) = \varepsilon(\lambda)\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.148}$$

$h_D(\lambda)$ 的本征值 $\varepsilon_\pm(\lambda)$ 可以表示为

$$\varepsilon_\pm(\lambda) = \varepsilon_\pm(0) + \lambda V_0^\pm + \cdots \tag{2.149}$$

$$\varepsilon_+(0) > 0, \quad \varepsilon_-(0) < -2mc^2 \tag{2.150}$$

$$V_\lambda^\pm = \langle \psi^\pm(\lambda)|V(\boldsymbol{r})|\psi^\pm(\lambda)\rangle \tag{2.151}$$

因为 $V(\boldsymbol{r})$ 恒为负, $V_\lambda^\pm < 0$, 从而当 $0 < \lambda < 1$ 时, $\varepsilon_\pm(\lambda)$ 是 λ 的平滑函数, 而且 $\varepsilon_\pm(\lambda) < \varepsilon_\pm(0)$. 在量子力学中, 对于 "允许" 的试探函数 $\psi^\pm$, 平均值 $V_\lambda^\pm$ 必为有限值. 既然动能平衡条件至少保证了正能态的非相对论极限, 必存在有限值 $V_{\min}^+$、$V_{\max}^-$ 使得 $0 > V_\lambda^+ \geqslant V_{\min}^+ > -2mc^2$、$V_\lambda^- < V_{\max}^- < 0$ 从而有 $\varepsilon_+(\lambda) > V_{\min}^+ > -2mc^2$ 和 $\varepsilon_-(\lambda) < V_{\max}^- - 2mc^2 < -2mc^2$. 也就是说, 动能平衡条件 (2.131) 保证存在一个对正能态的下界和一个对负能态的上界, 正能态和负能态是分立的 (disjoint), 不会出现所谓的 "变分塌陷". 对于多电子体系, 有效势 $V(\boldsymbol{r})$ 不总是吸引或排斥. 例如对负离子, 负能态轨道能量可能大于 $-2mc^2$, 但 "变分塌陷" 仍不会发生, 因为这时正能态能量也是被升高的, 正、负能态之间仍有很大能隙 (gap). 而正离子的负能态轨道则比相应中性体系的负能态轨道在能量上还要低. 这与前面将负能态解释为 "正电子" 的观点是一致的, 即与中性体系相比, 正、负离子中的 "正电子" 分别感受到更强的排斥和吸引势, 分别导致能量相对于 $-2mc^2$ 的进一步降低和升高.

2.3.3 原子四旋量线性组合: "用原子合成分子"

上面讲到, 四分量计算中波函数大、小分量要分别采用 $2N^L$ 和 $2N^S(\geqslant 2N^L)$ 个不同的基函数展开, 即要构造 $(2N^L + 2N^S) \times (2N^L + 2N^S)$ 的 Fock 矩阵, 其解包括 $2N^L$ 个正能态和 $2N^S$ 个负能态, 计算量非常大. 早在 1995 年我们就提出了这样一个问题[41]: 能不能在不牺牲计算精度的前提下降低计算量? 答案是肯定的. 设我们已求解了组成分子的各个原子的相对论方程, 得到如图 2-6 所示的能谱和相应的四分量原子轨道 $\{\psi_\mu\}$, 当原子形成分子时只有价层原子轨道因成键作用而发生较大变化, 但化学键一般只有几电子伏特的量级, 远远小于正、负能态之间的能隙 (1MeV), 因此可以断言, 原子间的相互作用对负能态是一个很小的微扰 (量级为 c^{-4}), 可以忽略. 这意味着分子正能态轨道 Ψ_p 可以展开为原子正能态轨道 $\{\psi_\mu\}$ 的

线性组合 (linear combination of atomic 4-spinors, LCA4S)[41~48], 即

$$\Psi_p = \sum_{\mu}^{2N^L} \begin{pmatrix} \psi_\mu^L \\ \psi_\mu^S \end{pmatrix} \boldsymbol{C}_{\mu p} \tag{2.152}$$

式 (2.152) 与式 (2.119) 的区别在于, 在式 (2.119) 中大、小分量基组是独立的变分空间, 而在式 (2.152) 中原子轨道的大、小分量是绑定在一起而作为一个基函数的, 因此由式 (2.152) 构造的 Fock 矩阵的维数为 $2N^L$(与二分量方法相同) 而不是 $2N^L + 2N^S$. 考虑时间反演对称性, 该 $2N^L \times 2N^L$ 矩阵进一步退化为两个独立的 $N^L \times N^L$ 矩阵, 计算中只需取其中之一, 即实际要构造的四分量 Fock 矩阵的维数与非相对论方法相同. 我们可将这一思想形象地概括为 "用原子合成分子"(from atoms to molecule)[49], 因为它充分利用了原子的信息来简化分子的相对论计算. 其关键是原子轨道的大、小分量已经满足恰当的耦合关系 (2.122), 而且原子间相互作用对原子轨道大、小分量的比例关系影响很小 (图 2-6). 与前面讲到的 "无虚对近似"(2.36) 相比, 该方法相当于将投影算符 P_+ 近似为原子正能态的叠加, 即

$$H_+ = P_+ H P_+ \approx \sum_A^{\oplus} P_+^A H \sum_B^{\oplus} P_+^B \tag{2.153}$$

即将分子哈密顿投影到原子的正能态上. 从物理上讲, 这相当于忽略了分子负能态轨道对正能态轨道的弛豫效应, 即忽略了分子场对真空态量级为 c^{-4} 的极化效应. 经验[41,46~49]证明, 这是一个很好的近似.

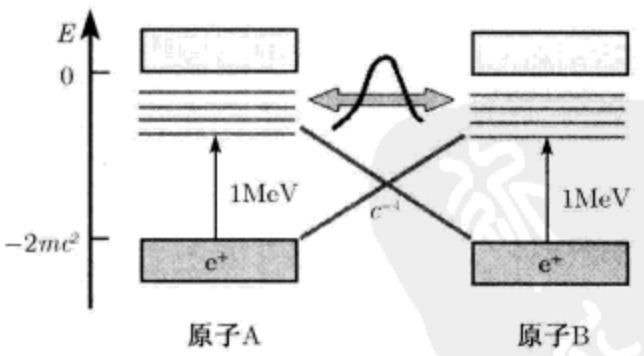


图 2-6　两个 Dirac 原子之间的相互作用

上述四分量原子轨道可以通过如下方式得到: ① 先用非收缩的原始 Gaussian(或 Slater) 基函数进行原子计算, 再采用自然原子轨道形式的广义收缩 (atomic-natural-orbital-type general contraction); ② 用有限差分方法直接求解自由原子的径向相对论方程, 将所得径向函数用格点表示并列表保存. 此即所谓 "数值基" (numerical basis sets, NUMBS). 原子计算中既可以用点电荷也可以用有限核模型. 两种方案在我们发展的 BDF(Beijing Density Functional) 程序[41,46~52]中都可以实现. 为了

更好地描述自由原子形成分子时的变形和极化, 可增加满足动态平衡条件 (2.131) 的价层基函数和极化、弥散函数. NUMBS 和价层 Slater 函数的结合是最紧凑和有效的[53,54]. 例如, 对 U 原子的普通 Gaussian 基 26s24p17d12f 有 267 个函数, 而具有相同质量的 NUMBS、Slater 杂化基组只有 115 个函数. 另外, 采用 NUMBS 基还避免了基函数的优化过程, 即可直接选用非相对论优化的 Slater 函数, 这是因为 NUMBS 是基组的基本骨架 (强占据), 而所增加的 Slater 函数总是弱占据的. NUMBS 还正确地描述了内层轨道的弱歧异性和 2p 亚层的强分裂 (这对 p 区重元素尤其重要[53,54]), 从而完全避免了优化陡峭函数的困难. 利用 NUMBS 和 Slater 函数杂化基组是 BDF 程序的重要特色之一.

2.4 相对论密度泛函理论

前面已提到, 相对论哈密顿在形式上与非相对论相同 [见式 (2.39)], 尤其是在采用 "无虚对近似" 和二次量子化后, 它们的区别仅在于单粒子和双粒子积分的不同, 因此可以直接将非相对论领域发展的多体理论方法推广到相对论领域. 据此, 人们相继发展了二阶 Mφller-Plesset 微扰理论 MP2[55,56]、多组态自洽场 MCSCF(multi-configuration self-consistent field)[57~60]、限制活性空间组态相互作用 RASCI(restricted active space configuration interaction)[21]、耦合簇 CC(coupled cluster)[61,62]等方法. 但这些从头算四分量电子相关方法的计算量非常大, 目前还只能用于非常小的分子体系. 计算量相对较小且具有足够计算精度的方法是相对论密度泛函理论 (relativistic density functional theory, RDFT)[42,48,63~66]. 可以说, 相对论密度泛函理论是迄今唯一可用于复杂大分子体系的第一原理相对论多体理论方法, 因此本节集中讨论该理论的基本原理. 事实上, 非相对论 Hohenberg-Kohn 定理[67]提出不到十年即被 Rajagopal 和 Callaway[26]推广到相对论领域. 相对论密度泛函理论的基础是 QED, 故相对论密度泛函理论不仅包含相对论效应, 还包含辐射效应 (radiative effect), 详见 Engel 等的综述[68]. 相对论 Hohenberg-Kohn 定理的核心内容[26,68]可概括如下: 对一个相互作用体系的非简并基态, 外四势 $\boldsymbol{A}_\mu = (\boldsymbol{A}_{\text{ext}}, ic^{-1}\phi_{\text{ext}})$(除了规范的不确定性) 与基态波函数 $|\Psi_0\rangle$ 和基态四流 $\boldsymbol{j}_\mu(\boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}), ic\rho(\boldsymbol{r}))$ 之间存在一一对应的关系, 即基态波函数是四流的泛函, $|\Psi_0[\boldsymbol{j}_\mu(\boldsymbol{r})]\rangle$. 故任意相对论多体体系的可观测量, 特别是总能量及其分量, 是其基态四流的泛函. 如前所述, QED 中存在真正的极小化变分原理, 对能量泛函变分即可得相应于外四势的精确基态四流. 不过, 由此得到的精确方程太复杂, 因为四流和动能算符都包含了无穷多负能态和正能态的贡献, 意味着需要迭代求解无穷多的耦合方程, 而且每次迭代都需要进行适当的重正化 (renormalization) 以消除发散项. 要得到一组可解的方程, 需要忽略所有的辐射效应, 此即前面论及的无虚对近似. 在静电极限下, 即 $\boldsymbol{A}_{\text{ext}} = 0$、$\phi_{\text{ext}}$

不依赖于时间, 相对论密度泛函理论自动地从流泛函退化为电荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的泛函. 但是, 这并不意味着四流 $\boldsymbol{j}_\mu(\boldsymbol{r})$ 的空间三分量 $J(\boldsymbol{r})$ 消失了, 而是可以将其视为 ρ 的泛函, 即 $\boldsymbol{J}[\rho]$, 从而相对论能量泛函为 $E[\rho, \boldsymbol{J}[\rho]]$. 这是因为在静电极限下, 标势决定了 ρ, 而 ρ 和标势通过 Maxwell 方程以及特定的规范共同决定了 $J(\boldsymbol{r})$. 如前所述, 在 "无虚对" 及静电极限近似下, 流密度 $J(\boldsymbol{r})$ 是通过 Gaunt 项起作用的, 对于价电子开壳层体系, 该项贡献非常小, 可以忽略. 在该近似下, 相对论能量泛函退化为 $E[\rho]$, 其交换相关部分 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 可以进而近似为一个相对论修正因子乘上相应的非相对论交换相关泛函[69~74]. 经验证明, 这种相对论修正只影响最内层的轨道[74,75], 而对价层性质 (如激发态能量和重元素, 甚至超重元素的分子光谱常数[53,76~78])影响很小, 所以在大多数相对论密度泛函计算中只采用流行的非相对论交换相关泛函 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$. 这实际上相应于从头算方法中只采用 Dirac-Coulomb 哈密顿.

2.4.1 Dirac-Kohn-Sham(DKS) 方程

在 "无虚对" 及静电极限近似下, n 电子体系总能量为电荷密度的泛函, 可以写为

$$E[\rho] = T_{\mathrm{S}}[\rho] + E_{\mathrm{H}}[\rho] + E_{\mathrm{xc}}[\rho] + E_{\mathrm{ext}}[\rho] + V_{\mathrm{NN}} \tag{2.154}$$

Rajagopal[69]、MacDonald 和 Vosko[70]相继独立地提出了相对论 Dirac-Kohn-Sham (DKS) 方程, 即引进一个假想的无相互作用体系[79], 其波函数是由 n 个占据四分量轨道 $\{\Psi_k\}$ 构成的 Slater 行列式, 并拥有与真实体系相同的电荷密度

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_k n_k \Psi_k^\dagger(\boldsymbol{r}) \Psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{2.155}$$

$$= \sum_k n_k \Psi_k^{L\dagger} \Psi_k^L + \sum_k n_k \Psi_k^{S\dagger} \Psi_k^S = \rho^L + \rho^S \tag{2.156}$$

式 (2.154) 中的第一项是无相互作用参考态的动能

$$T_{\mathrm{S}} = \sum_k n_k \langle \Psi_k | h_D | \Psi_k \rangle \tag{2.157}$$

$$T_{\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} 0 & c\sigma \cdot p \\ c\sigma \cdot p & -2mc^2 \end{pmatrix} \tag{2.158}$$

而 E_{H} 是经典 Coulomb 作用能

$$E_{\mathrm{H}} = \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{2.159}$$

$E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 统称为交换相关能 (exchange-correlation energy), 虽然它还包含了参考态动能 T_{S} 和真实体系动能的差别. 我们将在 2.4 节更深入地讨论 E_{xc}.

式 (2.154) 的最后两项分别代表原子核对电子的吸引能和原子核之间的排斥能.

将总能量 $E[\rho]$ 对轨道变分并保持轨道的正交归一性即得 DKS 方程

$$H_{\mathrm{DKS}}\,\Psi_k(\boldsymbol{r}) = (T_{\mathrm{D}} + V_{\mathrm{eff}}[\rho](\boldsymbol{r}))\,\Psi_k(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_k\,\Psi_k(r) \tag{2.160}$$

其中

$$V_{\mathrm{eff}}[\rho](\boldsymbol{r}) = V_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{r}) + V_{\mathrm{H}}[\rho](\boldsymbol{r}) + V_{\mathrm{xc}}[\rho](\boldsymbol{r}) \tag{2.161}$$

$$V_{\mathrm{H}}[\rho](\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_1)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \tag{2.162}$$

$$V_{\mathrm{xc}}[\rho](\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[\rho]}{\delta\rho}(\boldsymbol{r}) \tag{2.163}$$

轨道 Ψ_k 可用前面讨论的基函数展开, 从而得到 DKS 方程的矩阵形式.

2.4.2 准四分量方法

在 2.3.3 节讲到, 作为一个很好的近似, 四分量分子轨道 Ψ_k 可展开为四分量原子轨道 $\{\psi_\mu\}$ 的线性组合 [见式 (2.152)]. BDF 即采用这种形式. H_{DKS} 的矩阵元为

$$\langle\psi_\mu|H_{\mathrm{DKS}}|\psi_\nu\rangle = \langle\psi_\mu|T_{\mathrm{D}}|\psi_\nu\rangle + \langle\psi_\mu^L|V_{\mathrm{eff}}[\rho]|\psi_\mu^L\rangle + \langle\psi_\mu^S|V_{\mathrm{eff}}[\rho]|\psi_\mu^S\rangle \tag{2.164}$$

其中动能算符 T_{D} 对原子轨道 ψ_μ^A 的作用可由式 (2.165) 计算

$$T_{\mathrm{D}}|\psi_\nu^{\mathrm{A}}\rangle = (\varepsilon_\mu^{\mathrm{A}} - V_A)\psi_\mu^{\mathrm{A}} \tag{2.165}$$

式中: V_{A}、$\varepsilon_\mu^{\mathrm{A}}$ 分别为原子 A 的有效势和原子轨道能. 这样就大大简化了动能矩阵的构造.

$\boldsymbol{H}_{\mathrm{DKS}}$ 矩阵的维数与二分量方法相同, 因此 DKS 的计算量为相应二分量方法的两倍. 那么, 能否进一步降低计算量呢? 答案依然是肯定的. 我们首先注意到, 式 (2.164) 的最后一项为有效势对于小分量基组的矩阵元, 其中的有效势 $V_{\mathrm{eff}}[\rho]$ 可以近似为所有原子四分量电荷密度的叠加而产生的模型势 (model potential), 即

$$V_{\mathrm{mod}}[\widetilde{\rho}] = V_{\mathrm{N}} + V_{\mathrm{H}}[\widetilde{\rho}] + V_{\mathrm{xc}}[\widetilde{\rho}] \tag{2.166}$$

$$\widetilde{\rho} = \sum_A \rho_A \tag{2.167}$$

从而

$$\langle\psi_\mu|\boldsymbol{H}_{\mathrm{DKS}}|\psi_\nu\rangle \approx \langle\psi_\mu|T_{\mathrm{D}}|\psi_\nu\rangle + \langle\psi_\mu^L|V_{\mathrm{eff}}[\rho]|\psi_\mu^L\rangle + \langle\psi_\mu^S|V_{\mathrm{mod}}[\widetilde{\rho}]|\psi_\mu^S\rangle \tag{2.168}$$

其中只有第二项需要在自洽场中迭代. 根据前面的分析, 原子小分量电荷密度 ρ_A^S 具有高度局域性, 因此我们可以将分子小分量电荷密度 ρ^S 近似为 ρ_A^S 的叠加, 即

$$\rho \approx \rho^L + \widetilde{\rho}^S, \qquad \widetilde{\rho}^S = \sum_A \rho_A^S \tag{2.169}$$

因此自洽迭代中只需更新大分量电荷密度 ρ^L. 一旦得到电荷密度 ρ, 即可用数值方法计算 V_{H} 和 V_{xc}[41,46~48], 而这与非相对论计算没有任何区别. 总的来说, 该方法的第一步迭代为四分量的, 计算量为二分量的两倍, 但其后的迭代与二分量方法完全相同, 因此它与二分量方法计算量的比例关系为

$$\frac{t_{\mathrm{Q4C}}}{t_{2C}} = \frac{2 + (n_{it} - 1)}{n_{it}} \approx 1 \tag{2.170}$$

式中: n_{it} 为自洽迭代的次数 (一般为 30 或更多). 我们称该方法为准四分量方法 (quasi-four-component, Q4C), 其计算精度与完全四分量方法完全相同[49].

2.4.3　新一代准相对论方法 XQR

四分量方法之所以计算量很大是因为正电子自由度 (即负能态) 的存在. 作者认为, 原则上只有两种方案可以降低四分量方法的计算量: ① 保持四分量理论框架, 但恰当地冻结正电子自由度. 前面讨论的 "准四分量方法"Q4C 即属于这一范畴. ② 设法将正电子自由度变换掉, 只求解关于电子的二分量相对论方程. 此即所谓的 "准相对论方法"(quasi-relativistic theory), 包括有效赝势 (effective core potential or pseudopotential) 和全电子方法两大类, 而全电子方法又可分为算符方法和矩阵方法两类, 如图 2-7 所示. 在过去 20 多年中, 人们主要关注的是算符准相对论方法, 相继发展了诸如相对论直接微扰理论 DPT(direct perturbation theory)[80~86]、零阶正则近似 ZORA(zeroth order regular approximation)[87~93]、基于 Douglas-Kroll(DK) 变换的方法[94~105] 和基于消除小分量的方法 RESC(relativistic elimination of the small component)[106,107]等有限阶方法以及 IORA(infinite order regular approximation)[108~110]、SEAX(singularity excluded approximate expansion)[111]、DKS2-RI(resolution of identity Dirac-Kohn-Sham method using the large component only)[112]、DK[113~118] 等无穷阶方法. 其中应用最广泛的是 ZORA[89~91] 和二阶 DKH(Douglas-Kroll-Hess)[95~97] 方法. 上述所有方法的共同点是, 采用消除小分量或酉变换方法将组态空间的四分量 Dirac 算符变换为 (有限阶) 二分量算符, 再将其离散化得到可解的矩阵方程. 由于所得二分量算符非常复杂, 在计算其矩阵元还要引入新的近似. 不支持这种算符方法的更基本的论据是[119], Fock 空间而非组态空间才是相对论量子力学的理论框架. 实际上, 人们从没有直接求解组态空间的量子力学方程, 总是求解其 (有限) 矩阵表示, 而 Fock 空间 (二次量子化) 自动隐含

了 (有限) 矩阵表示. 据此, 我们提出了一个更直接的方法[120,121], 即从 Dirac 方程的矩阵表示出发, 通过一步变换得到准相对论矩阵方程, 并称这类方法为 "精确准相对论矩阵理论"(exact matrix quasi-relativistic theory, XQR)[49]. 之所以说 "精确" 是因为该理论可以完全重复原 Dirac 矩阵关于电子 (或正电子) 的解, 其实际计算精度仅依赖于选用的基函数, 当基函数完备时就得到 Dirac 算符哈密顿真正精确的解. 第一个准相对论矩阵方法是由 Dyall 于 1997 年提出的 NESC(normalized elimination of the small component) 方法[45,122~125], 该方法虽然没有得到广泛应用, 但在某种意义上可以说是我们的理论先导 (precursor). 我们提出的理论[120,121]更具普遍性, 而在方法[49] 上甚至比 ILiaš 和 Saue 随后发展的矩阵方法 IOTC(infinite-order two-component)[126]还要简单得多. 矩阵理论的重要性还在于, 所得去耦合矩阵 (decoupling matrix) 可直接用于性质算符的变换, 从而避免了 "绘景变化"(change of picture)[127~129]的问题.

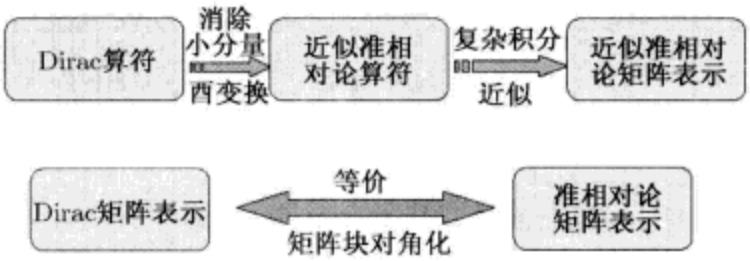


图 2-7 准相对论理论策略

我们的出发点是 Dirac 方程在动态平衡基下的矩阵表示

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{V} & \boldsymbol{T} \\ \boldsymbol{T} & \dfrac{1}{4m^2c^2}\boldsymbol{W}-\boldsymbol{T} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} \\ \boldsymbol{B} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \boldsymbol{S} & 0 \\ 0 & \dfrac{1}{2mc^2}\boldsymbol{T} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} \\ \boldsymbol{B} \end{pmatrix}\boldsymbol{E} \tag{2.171}$$

式中: $\boldsymbol{V}$ 为有效势 $V_{\text{eff}}[\rho^{4c}]$ 的矩阵; $\boldsymbol{T}$ 为非相对论动能矩阵; $\boldsymbol{W}$ 为算符 $(\sigma\cdot p)V_{\text{eff}}[\rho^{4c}]\,(\sigma\cdot p)$ 的矩阵; $\boldsymbol{S}$ 为非相对论重叠矩阵. 所有这些矩阵都是 $2N^L\times 2N^L$ 的. 大、小分量展开系数之间的关系定义为

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{X}\boldsymbol{A} \tag{2.172}$$

式中: $\boldsymbol{X}$ 为一个 $2N^L\times 2N^L$ 的非对称矩阵, 可视为有效势的矩阵泛函, 它必须满足下列关系才能将式 (2.171) 进行块对角化

$$\boldsymbol{X}=\boldsymbol{I}+\frac{1}{4m^2c^2}\boldsymbol{T}^{-1}\boldsymbol{W}\boldsymbol{X}-\frac{1}{2mc^2}\boldsymbol{X}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{V}-\frac{1}{2mc^2}\boldsymbol{X}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{T}\boldsymbol{X} \tag{2.173}$$

方程 (2.173) 是一个非均匀二次方程, 必须用自洽迭代的方法进行求解[120,121]. 它有两个相互正交的解: 一个是电子正能解 $\boldsymbol{X}$; 另一个是负能解 $-\boldsymbol{X}^{\dagger}$. 无论 $\boldsymbol{X}$ 是

怎样得到的, 我们可以定义各种哈密顿以确定本征值和本征矢. 最简单的哈密顿 $\boldsymbol{F}$ 可由方程 (2.171) 的第一行和 $\boldsymbol{X}$ 的定义 (2.172) 得到

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{X} + \boldsymbol{V} \tag{2.174}$$

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{A}^F = \boldsymbol{S}\boldsymbol{A}^F\boldsymbol{E} \tag{2.175}$$

然而, 该哈密顿是非厄米的, 难以应用. 其对称化形式 $\bar{\boldsymbol{F}}$(称为 symmetrized elimination of the small component, SESC)[49,120]为

$$\bar{\boldsymbol{F}} = \frac{1}{2}\{\widetilde{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F} + \boldsymbol{F}^\dagger\boldsymbol{S}^{-1}\widetilde{\boldsymbol{S}}\} \tag{2.176}$$

$$\bar{\boldsymbol{F}}\boldsymbol{A} = \widetilde{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{A}\boldsymbol{E} \tag{2.177}$$

$$\widetilde{\boldsymbol{S}} = \boldsymbol{S} + \frac{1}{2mc^2}\boldsymbol{X}^\dagger\boldsymbol{T}\boldsymbol{X} \tag{2.178}$$

式中: $\widetilde{\boldsymbol{S}}$ 为所谓的相对论重叠矩阵. 通过正交变换可将方程 (2.176) 和 (2.177) 变为

$$\bar{\boldsymbol{F}}^+ = \frac{1}{2}\{\bar{\boldsymbol{S}}^\dagger\widetilde{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{F}\bar{\boldsymbol{S}} + \bar{\boldsymbol{S}}^\dagger\boldsymbol{F}^\dagger\boldsymbol{S}^{-1}\widetilde{\boldsymbol{S}}\bar{\boldsymbol{S}}\} \tag{2.179}$$

$$\bar{\boldsymbol{F}}^+\bar{\boldsymbol{A}}^+ = \boldsymbol{S}\bar{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{E} \tag{2.180}$$

$$\bar{\boldsymbol{S}} = \tilde{\boldsymbol{S}}^{-1/2}\boldsymbol{S}^{1/2} \tag{2.181}$$

$$\bar{\boldsymbol{A}}^+ = \bar{\boldsymbol{S}}^{-1}\boldsymbol{A} \tag{2.182}$$

与方程 (2.177) 的区别在于, 用 $\bar{\boldsymbol{A}}^+$ 可以得到二分量电荷密度

$$\rho^2 c = \sum_{\mu v}\chi_m^\dagger\chi_v\boldsymbol{P}_{v\mu}, \quad \boldsymbol{P} = \bar{A}^+\boldsymbol{n}(\bar{A}^+)^\dagger \tag{2.183}$$

而用 $\boldsymbol{A}$ 只能得到四分量电荷密度的大分量

$$\rho^4 c = \sum_{\mu v}\{\chi_\mu^\dagger\chi_v\boldsymbol{D}_{v\mu}^L + (\sigma\cdot p\chi_\mu)^\dagger(\sigma\cdot p\chi_v)\boldsymbol{D}_{v\mu}^S\},$$

$$\boldsymbol{D}^L = \boldsymbol{A}\boldsymbol{n}\boldsymbol{A}^\dagger, \quad \boldsymbol{D}^S = \boldsymbol{X}\boldsymbol{D}^L\boldsymbol{X}^\dagger \tag{3.184}$$

式中: $\boldsymbol{n}$ 为占据数对角矩阵.

如果我们要求 (2.171) 的本征矢对相对论重叠矩阵是归一化的, 即 $\boldsymbol{A}^\dagger\widetilde{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{A} = I$, 则可得

$$\widetilde{\boldsymbol{F}} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{X} + \boldsymbol{X}^\dagger\boldsymbol{T} - \boldsymbol{X}^\dagger\boldsymbol{T}\boldsymbol{X} + \boldsymbol{V} + \frac{1}{4m^2c^2}\boldsymbol{X}^\dagger\boldsymbol{W}\boldsymbol{X} \tag{2.185}$$

$$\widetilde{\boldsymbol{F}}\boldsymbol{A} = \widetilde{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{A}\boldsymbol{E} \tag{2.186}$$

此即 Dyall 提出的 NESC 方法[122], 可以按式 (2.184) 构造四分量电荷密度. 为了得到真正的二分量方法, 可将式 (2.185) 和式 (2.186) 变换为

$$\tilde{\boldsymbol{F}}^{+} = \bar{\boldsymbol{S}}^{\dagger}\tilde{\boldsymbol{F}}\bar{\boldsymbol{S}} \tag{2.187}$$

$$\tilde{\boldsymbol{F}}^{+}\tilde{\boldsymbol{A}}^{+} = \boldsymbol{S}\tilde{\boldsymbol{A}}^{+}\boldsymbol{E} \tag{2.188}$$

$$\tilde{\boldsymbol{A}}^{+} = \bar{\boldsymbol{S}}^{-1}\boldsymbol{A} \tag{2.189}$$

可按式 (2.183) 构造二分量电荷密度.

有必要讨论一下各哈密顿之间的异同. 首先, 如果 $\boldsymbol{X}$ 是精确的, 则所有哈密顿 [$\boldsymbol{F}$ 式 (2.174), $\bar{\boldsymbol{F}}$ 式 (2.176), $\bar{\boldsymbol{F}}^{+}$ 式 (2.179), $\tilde{\boldsymbol{F}}$ 式 (2.185), $\tilde{\boldsymbol{F}}^{+}$ 式 (2.187)] 都是等价的. 从计算效率角度考虑, $\boldsymbol{F}$、$\bar{\boldsymbol{F}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{F}}^{+}$ 具有很大的优势, 因为其中的有效势保持不变, 意味着这些方法不需要计算 $(SS|SS)$ 类型的双电子积分, 对动能的相对论校正和旋轨耦合作用都包含在 $\boldsymbol{TX}$ 这一项. 同样, $\bar{\boldsymbol{F}}^{+}(\tilde{\boldsymbol{F}}^{+})$ 比 $\bar{\boldsymbol{F}}(\tilde{\boldsymbol{F}})$ 更优越, 因为后者涉及的相对论重叠矩阵 $\tilde{\boldsymbol{S}}$ 随着迭代而改变, 从而在每一次迭代都需要进行重新正交归一化. 另外, 如果 $\boldsymbol{X}$ 是近似的, 则各哈密顿的精度是不一样的. 例如, 如果取式 (2.173) 的零级正则近似 (zeroth order regular approximation), 即忽略等式右边的最后两项, 可得

$$\boldsymbol{X}^{(0)} = \left(\boldsymbol{T} - \frac{1}{4m^2c^2}\boldsymbol{W}\right)^{-1}\boldsymbol{T} \tag{2.190}$$

将其代入 $\tilde{\boldsymbol{F}}$ 得到 IORA[108]的矩阵表示

$$(\boldsymbol{TX}^{(0)} + \boldsymbol{V})\boldsymbol{A}^{\mathrm{IORA}} = \left(\boldsymbol{S} + \frac{1}{2mc^2}\boldsymbol{X}^{(0)\dagger}\boldsymbol{TX}^{(0)}\right)\boldsymbol{A}^{\mathrm{IORA}}\boldsymbol{E}^{\mathrm{IORA}} \tag{2.191}$$

而将 $\boldsymbol{X}^{(0)}$ 代入 $\boldsymbol{F}$ 却只能得到 ZORA[89]的矩阵方程

$$(\boldsymbol{TX}^{(0)} + \boldsymbol{V})\boldsymbol{A}^{\mathrm{ZORA}} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{A}^{\mathrm{ZORA}}\boldsymbol{E}^{\mathrm{ZORA}} \tag{2.192}$$

这表明, 对同一近似 $\boldsymbol{X}$, $\tilde{\boldsymbol{F}}$ 和 $\tilde{\boldsymbol{F}}^{+}$ 比 $\boldsymbol{F}$、$\bar{\boldsymbol{F}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{F}}^{+}$ 更精确. 换而言之, 只有当 $\boldsymbol{X}$ 足够精确时, 后三者才是有用的哈密顿. 问题是, 如何有效地得到足够精确的 $\boldsymbol{X}$. 前面已指出, 原子间相互作用对原子四旋量大、小分量的比例关系影响很小, 因此可用原子间相互作用强度 (inter-atomic interaction strength) 作为微扰展开参数[49], 其零阶近似即为原子近似[45], 即将分子的 $\boldsymbol{X}$ 矩阵近似为各原子矩阵 $\boldsymbol{X}_A$ 的叠加, 即

$$\boldsymbol{X} \approx \begin{pmatrix} \boldsymbol{X}_A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{X}_B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \boldsymbol{X}_C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \vdots \end{pmatrix} \tag{2.193}$$

一阶近似将考虑双原子间相互作用, 二阶近似将考虑三原子间相互作用等. 而原子 (分子片) 的 $\boldsymbol{X}_A$ 矩阵可以很容易地得到, 即先求解原子 (分子片) 的四分量方程 (2.171) 得到展开系数 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$, 则有

$$\boldsymbol{X}_A = \boldsymbol{B}\boldsymbol{A}^{-1} \tag{2.194}$$

如果确实要得到精确解, 则可以在总能量收敛到一定程度 (如 0.005 a.u.) 后对分子 $\boldsymbol{X}$ 进行一次更新, 即迭代求解方程 (2.173)[120,121]. 实际上, 原子近似本身已达到化学精度[49], 不需要对分子 $\boldsymbol{X}$ 矩阵进行更新. 这是 "用原子合成分子" 思想的再一次体现. 其意义还在于, 我们可以区分重元素、轻元素, 并对它们分别进行相对论、非相对论 (或标量相对论) 处理, 从而大大提高计算效率[45,49]. 也就是说, XQR(包括 SESC 和 NESC) 方法提供了嫁接 Dirac 方程与 Schrödinger 方程的 "无缝桥梁"(seamless bridge). 这是概念上的一大突破. 顺便指出, 我们最近发现[49], NESC 与 Q4C 方法实际上是等价的, 而后者更简单, 因此延续发展 NESC 方法意义不大.

还有一个重要问题需要解决, 即所谓 "绘景变化"(change of picture). 这一问题起源于二分量密度 (2.183) 与四分量密度 (2.184) 之间的差异. 也就是说, 将二分量密度分布产生的有效势直接用于 $\bar{\boldsymbol{F}}^+$ 和 $\tilde{\boldsymbol{F}}^+$ 会导致一定误差. 值得庆幸的是, 二分量与四分量密度的差异仅源于原子核附近, 具有很好的可移植性[130]. 因此, 可以通过原子二分量、四分量密度差的叠加来模拟分子二分量与四分量密度之间的差异, 即

$$\begin{aligned}\rho^{4c} &= \rho^{2c} + (\rho^{4c} - \rho^{2c}) \\ &\approx \rho^{2c} + (\widetilde{\rho}^{4c} - \widetilde{\rho}^{2c}) \\ &= \rho^2 c + \sum_A (\rho_A^{4c}[V_A^{4c}] - \rho_A^{2c}[V_A^{4c}])\end{aligned} \tag{2.195}$$

这一过程不需要多少计算量, 因为 $\rho_A^{4c}[V_A^{4c}]$ 和 $\rho_A^{2c}[V_A^{4c}]$ 之间存在非常简单的关系. 可以预先构造原子密度矩阵 $\boldsymbol{P}_A[V_A^{4c}]$(见式 (2.183)) 和 $\boldsymbol{X}_A[V_A^{4c}]$, 由此可得

$$\boldsymbol{D}_A^L = \bar{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{P}_A\bar{\boldsymbol{S}}^\dagger \tag{2.196}$$

进而可按式 (2.184) 和式 (2.183) 分别计算 $\rho_A^{4c}[V_A^{4c}]$ 和 $\rho_A^{2c}[V_A^{4c}]$. 在每一次迭代过程中, 将式 (2.195)′ 中的第二项加到按式 (2.183) 构造的二分量密度 ρ^{2c} 即可得四分量密度 ρ^{4c}, 后者可直接用于 $\bar{\boldsymbol{F}}^+$(或 $\tilde{\boldsymbol{F}}^+$), 尤其重要的是, $\bar{\boldsymbol{F}}^+$(SESC) 只需要非相对论双电子积分, 因此计算量大大降低. 虽然是无穷阶方法, SESC 比广泛应用的有限阶方法 ZORA[89]和 DKH[96]还要简单! 顺便指出, ZORA、IORA 方法都依赖于度规 (gauge), 即方程 (2.190) 中的 $\boldsymbol{W}$ 改变 $\Delta\boldsymbol{W}$, ZORA、IORA 方法的能量变化不等于 $\Delta\boldsymbol{W}$, 需要进行适当校正[92,93]. 而 DKH 有关矩阵元的构造要在动量空间进行, 并

大量应用完备基组插入 (completeness insertion)[96,97]. 这些问题在 SESC 方法中都不存在.

最后指出, 上述二分量哈密顿以及四分量方程 (2.171) 的标量形式可以通过 Dirac 关系式得到

$$(\sigma \cdot p)V(\sigma \cdot p) = p \cdot Vp + i\sigma \cdot [p \times Vp] \tag{2.197}$$

2.4.4 交换相关作用: 开壳层体系

对开壳层体系的正确描述一般需要多参考态方法, 但这超出了密度泛函理论. 人们早就发现, 除了总电荷密度 $(\rho_\alpha + \rho_\beta)$, 还可用自旋密度 $(\rho_\alpha - \rho_\beta)$ 作为泛函的基本变量来改进非相对论密度泛函对开壳层体系的计算精度. 此即自旋密度泛函理论[131]. 该理论的成功在于自旋密度在一定程度上模拟了二阶密度矩阵. 可是, 如何在开壳层四分量 (二分量) 相对论密度泛函计算中定义 "自旋密度"? 注意, 自旋不再是好量子数! 现有泛函的近似性允许不同的选择. 首先, 自旋密度可通过 Gordon 对流密度的分解[132]引入

$$\boldsymbol{J} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{M} \tag{2.198}$$

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}\sum_k n_k \Psi_k^\dagger \beta \Sigma \Psi_k \tag{2.199}$$

式中: $\boldsymbol{M}$ 为磁化密度 (magnetization density); $\boldsymbol{S}$ 为自旋密度; $\boldsymbol{L}$ 为轨道角动量密度. 能量泛函对自旋流和轨道流分别是局域和非局域的. 如果忽略轨道流的贡献则有

$$\boldsymbol{M} = -2\boldsymbol{S} = -\sum_k n_k \Psi_k^\dagger \beta \Sigma \Psi_k, \qquad s = |\boldsymbol{M}| \tag{2.200}$$

可用 $\boldsymbol{M}$ 的模 s 作为交换相关泛函的额外变量, 即 $E_{\rm xc}[\rho, s]$. 此即 "相对论自旋密度泛函理论"(relativistic spin density functional theory, RSDFT)[70,133,134]. 虽然磁化矢量 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ 在空间每一点的方向是不同的, 它的模 s 对于自旋空间的旋转是不变的, 再加上 $E_{\rm xc}[\rho, s]$ 对于实空间的旋转也是不变的, 因此 $E_{\rm xc}[\rho, s]$ 对于双值群的对称操作是不变的. 这种对自旋密度的定义方法称为 "非共线"(noncollinear, NCOL), 因为它描述的是局域、不均匀磁化. 而所谓 "共线"(collinear, COL) 方法即是固定 $\boldsymbol{M}$ 的方向, 如 $\boldsymbol{M} = (0, 0, M_z)$. 与 "共线" 自旋密度相比, "非共线" 自旋密度的交换能更大[134~136]. 处理开壳层体系的第三种方案是由 Ellis 等提出的 "矩极化"(moment polarization)[42](也有人称之为非限制 Kramers 对, Kramers unrestricted, KU). 该方法定义的 "矩密度"(moment density) 与非相对论自旋密度是一一对应的, 实际上就是将全空间 $\Theta\{\Psi_k, \bar{\Psi}_k\}$ 分割成两个正交的子空间, 即假定算符 $H_{\rm DKS}$ 在 $\{\Psi_k\}$ 和其时间反演对 $\{\bar{\Psi}_l = T\Psi_l\}$ 之间的矩阵元为零, $\langle \Psi_k | H_{\rm DKS} | \bar{\Psi}_l \rangle = 0$. 原则上, KU 方法也是 "共线" 的, 即交换相关能 $E_{\rm xc}^{KU}$ 可随 Kramers 方向的不同而改变, 正如 $E_{\rm xc}^{COL}$

会随自旋方向的不同而改变一样. 这种方向的依赖性可达 0.1 eV, 但一般不会影响键长和振动频率[136].

KU 方法中的交换相关能形式上与非相对论相同

$$E_{\mathrm{xc}}^{KU}=\int \varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho_u,\rho_d,\gamma_{uu},\gamma_{dd},\gamma_{ud})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.201}$$

其中

$$\gamma_{uu}=\nabla\rho_u\cdot\nabla\rho_u,\quad \gamma_{dd}=\nabla\rho_d\cdot\nabla\rho_d,\quad \gamma_{ud}=\nabla\rho_u\cdot\nabla\rho_d$$

式中: ρ_u 和 ρ_d 分别为 "上矩"(moment up) 和 "下矩"(moment down) 密度

$$\begin{aligned}&\rho_\lambda=\sum_k n_k\Psi_{k\lambda}^{\dagger}\Psi_{k\lambda},\quad \lambda=u,d\\&\rho=\rho_u+\rho_d,\quad \rho_M=\rho_u-\rho_d\end{aligned} \tag{2.202}$$

与非相对论自旋极化计算相同, KU 方法需构造两个独立的交换相关势矩阵

$$\begin{aligned}(V_{\mathrm{xc}}^{uu})_{\mu\nu}&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\left\{\psi_\mu^{\dagger}\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_u}\psi_\nu+\left[2\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{uu}}\nabla\rho_u+\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{ud}}\nabla\rho_d\right]\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^{\dagger}\psi_\nu)\right\}\\(V_{\mathrm{xc}}^{dd})_{\mu\nu}&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\left\{\psi_\mu^{\dagger}\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_d}\psi_\nu+\left[2\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{dd}}\nabla\rho_d+\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{ud}}\nabla\rho_u\right]\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^{\dagger}\psi_\nu)\right\}\end{aligned} \tag{2.203}$$

即需要将 H_{DKS}^{uu}、H_{DKS}^{dd} 分别对角化.

为了将非共线方法的交换相关能 $E_{\mathrm{xc}}^{NCOL}[\rho,s]$ 变换到非相对论形式, 可将式 (2.200) 改写为

$$\boldsymbol{M}=-\sum_k n_k\Psi_k^{\dagger}\beta\Sigma\Psi_k=-\mathrm{tr}(\sigma\boldsymbol{\tau}) \tag{2.204}$$

式中: $\boldsymbol{\tau}$ 为自旋密度矩阵

$$\boldsymbol{\tau}=\begin{pmatrix}\rho^{\alpha\alpha} & \rho^{\alpha\beta}\\ \rho^{\beta\alpha} & \rho^{\beta\beta}\end{pmatrix} \tag{2.205}$$

$$\rho^{\mu\nu}=\sum_k n_k(\phi_k^{\mu*}\phi_k^{\nu}-\omega_k^{\mu*}\omega_k^{\nu}),\quad \mu,\nu=\alpha,\beta \tag{2.206}$$

式中: ϕ_k 和 ω_k 分别为 Ψ_k 的大、小分量. 有意思的是, 与二分量情形不同, 由于小分量的贡献, τ 的迹不再是总密度 ρ, 即电子不再是完全极化的. 当然, 其效应只有在高度电离的开壳层重元素体系中才能体现出来[137].

2×2 厄米矩阵 $\boldsymbol{\tau}$ 的本征值为

$$\begin{aligned}&\rho_\pm=\frac{1}{2}(\rho\pm s),\quad s=|\boldsymbol{M}|=\sqrt{(\rho^{\alpha\alpha}-\rho^{\beta\beta})^2+4|\rho^{\alpha\beta}|^2}\\&\rho=\rho_++\rho_-,\quad s=\rho_+-\rho_-\geqslant 0\end{aligned} \tag{2.207}$$

故 $E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{NCOL}}[\rho, s]$ 可以写作

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{NCOL}}[\rho, s] = \int \varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho_+, \rho_-, \gamma_{++}, \gamma_{--}, \gamma_{+-})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.208}$$

其中 γ_{++} 等的定义与式 (2.201) 中的 γ_{uu} 类似. 相应的交换相关势矩阵元为

$$\begin{aligned}
(V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{NCOL}})_{\mu\nu} = & \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_+} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_-}\right)\psi_\mu^\dagger\psi_\nu \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{++}} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{+-}} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{--}}\right)\boldsymbol{\nabla}\rho\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^\dagger\psi_\nu)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{++}} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{--}}\right)\boldsymbol{\nabla}s\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^\dagger\psi_\nu)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_+} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_-}\right)\psi_\mu^\dagger\frac{\boldsymbol{M}\cdot\beta\boldsymbol{\Sigma}}{s}\psi_\nu \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{++}} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{+-}} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{--}}\right)\boldsymbol{\nabla}s\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\psi_\mu^\dagger\frac{\boldsymbol{M}\cdot\beta\boldsymbol{\Sigma}}{s}\psi_\nu\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{++}} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{--}}\right)\boldsymbol{\nabla}\rho\cdot\boldsymbol{\nabla}\left(\psi_\mu^\dagger\frac{\boldsymbol{M}\cdot\beta\boldsymbol{\Sigma}}{s}\psi_\nu\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}
\end{aligned} \tag{2.209}$$

共线方法的交换相关能为

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{COL}}[\rho, s] = \int \varepsilon(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \gamma_{\uparrow\uparrow}, \gamma_{\downarrow\downarrow}, \gamma_{\uparrow\downarrow})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.210}$$

自旋密度定义为

$$\begin{aligned}
s &= \sum_k \psi_k^\dagger\beta\Sigma_z\psi_k = \rho^{\alpha\alpha} - \rho^{\beta\beta} = \rho_\uparrow - \rho_\downarrow \\
\rho &= \rho_\uparrow + \rho_\downarrow
\end{aligned} \tag{2.211}$$

其中 $\rho^{\alpha\alpha}$ 和 $\rho^{\beta\beta}$ 由式 (2.206) 定义. 相应的交换相关势矩阵元为

$$\begin{aligned}
(V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{COL}})_{\mu\nu} = & \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_\uparrow} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_\downarrow}\right)\psi_\mu^\dagger\psi_\nu \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\uparrow\uparrow}} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\uparrow\downarrow}} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\downarrow\downarrow}}\right)\boldsymbol{\nabla}\rho\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^\dagger\psi_\nu)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\uparrow\uparrow}} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\downarrow\downarrow}}\right)\boldsymbol{\nabla}s\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^\dagger\psi_\nu)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_\uparrow} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho_\downarrow}\right)\psi_\mu^\dagger\beta\Sigma_z\psi_\nu \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\uparrow\uparrow}} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\uparrow\downarrow}} + \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\downarrow\downarrow}}\right)\boldsymbol{\nabla}s\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^\dagger\beta\Sigma_z\psi_\nu)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
& + \int \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\uparrow\uparrow}} - \frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}}{\delta\gamma_{\downarrow\downarrow}}\right)\boldsymbol{\nabla}\rho\cdot\boldsymbol{\nabla}(\psi_\mu^\dagger\beta\Sigma_z\psi_\nu)\mathrm{d}\boldsymbol{r}
\end{aligned} \tag{2.212}$$

(2.209) 和 (2.212) 两式中的指标 μ 和 ν 遍及整个旋量空间 Θ. 显然, 共线和非共线方法的计算量均比 KU 方法大.

对于闭壳层体系, 上述三种方法毫无区别, 但对开壳层体系, 非共线和共线方法均破坏了双值群对称性 (因为 $[H_D, \Sigma] \neq 0$), 而 KU 方法则与 Dirac 方程及其对称性是一致的. 共线和非共线方法中的磁化矢量是 KS 波函数的期望值, KU 方法定义的 "矩密度" 却源于与非相对论自旋密度的对应, 数学上不够严格. KU 方法的优点在于将自旋磁性和轨道磁性一视同仁, 而共线和非共线方法则忽略了轨道磁性. 式 (2.211)[式 (2.202)] 中的 $\rho_\uparrow(\rho_u)$ 和 $\rho_\downarrow(\rho_d)$ 分别与选定的全局量子化方向平行和反平行, 即使 $\rho_\uparrow(\rho_u)$ 是主要的, 还可能存在 $\rho_\downarrow(\rho_d)$ 比 $\rho_\uparrow(\rho_u)$ 还大的区域. 而式 (2.207) 中的 ρ_+ 和 ρ_- 对应局部量子化方向, 总是有 $s = \rho_+ - \rho_- \geqslant 0$.

让我们用一些具体的算例对各种方法进行比较[137]. 原子 Tl、Bi 以及相应的超重元素 E113、E115 仅有一个未配对的 p 电子, 用 BP 泛函[138,139]计算的结果列于表 2-1 中. 很显然, KU 方法与非共线方法的结果很接近, 而共线方法没有任何概念或计算上的优势, 应予以放弃.

表 2-1　BP 泛函计算得到的极化组态与虚假的球形非极化参考态(对 Tl 和 E113 是 $\mathrm{p}^1_{1/2}$; 对 Bi 和 E115 是 $\mathrm{p}^2_{1/2}\mathrm{p}^1_{3/2}$)**之间的能量差和极化组态的积分自旋密度**($N_s$, e)[137]

	组态	ΔE			N_s		
		KU	COL	NCOL	KU	COL	NCOL
Tl	$6\mathrm{p}^1_{1/2,1/2}$	0.17	0.09	0.16	1.00	0.61	1.00
Bi	$6\mathrm{p}^1_{3/2,3/2}$	0.18	0.31	0.31	1.00	2.00	2.02
Bi	$6\mathrm{p}^1_{3/2,1/2}$	0.17	0.12	0.18	1.00	0.79	1.10
Bi	$6\mathrm{p}^{0.5}_{3/2,1/2}6\mathrm{p}^{0.5}_{3/2,3/2}$	0.15	0.07	0.09	1.00	0.67	0.76
E113	$7\mathrm{p}^1_{1/2,1/2}$	0.16	0.08	0.15	1.00	0.61	1.01
E115	$7\mathrm{p}^1_{3/2,3/2}$	0.17	0.19	0.19	1.00	1.19	1.19
E115	$7\mathrm{p}^1_{3/2,1/2}$	0.17	0.11	0.17	1.00	0.71	1.06
E115	$7\mathrm{p}^{0.5}_{3/2,1/2}7\mathrm{p}^{0.5}_{3/2,3/2}$	0.15	0.07	0.09	1.00	0.67	0.76

注: KU 为矩极化; COL 为共线; NCOL 为非共线.

Bi 原子是个例外, 其基态 ($J = 3/2$) 由组态 $6\mathrm{p}^2_{1/2}6\mathrm{p}^1_{3/2}$(76.3%)、$6\mathrm{p}^1_{1/2}6\mathrm{p}^2_{3/2}$(19.3%) 和 $6\mathrm{p}^3_{3/2}$(5.1%) 混合而成[54]. 正如未配对电子数 N_s 所示, 非共线方法因破坏对称性而在一定程度上模拟了上述多组态性质, 从而其能量低于 KU 方法计算的能量. 对于有多个未充满子壳层的体系, 因为同子壳层内电子间的耦合往往大于不同子壳层之间的耦合, 有必要保持同子壳层内轨道的等价性. 因此从对称性角度考虑, 保持对称性的 KU 方法比非共线方法优越, 而且非共线方法可能遇到收敛困难的问题.

2.4.5 计算效率比较

长期以来, 关于四分量、二分量方法到底孰优孰劣一直存在很大争议, 常有人说 "Four-component good, two-component bad!"[140]或 "Two-component good, four-component bad!". 前者强调 Dirac 方程的简洁性 (simplicity) 和准确性 (accuracy), 而后者则着重于计算效率. 作者认为, 任何好的理论必须满足简洁性、准确性和高效性 (efficiency) 这三个基本条件. 就相对论电子结构理论而言, 甚至 Dirac 方程也不完全满足这三个条件, 因为它的计算量很大; 前期人们发展的准相对论算符方法不仅复杂而且是近似的, 从而也不满足这些条件. 我们发展的四分量 Q4C 方法与二分量 SESC 方法在计算简洁性、计算精度、计算效率三方面达到完美一致, 从而可以说 "Four- and two-component equally good!". 毫不夸张地说, 化学 (和普通物理) 中的相对论问题已经得到解决!

我们知道, 非相对论量子化学计算的精度由基组大小 N 和多体效应 (标度为 y) 两个自由度决定 (图 2-8), 而计算量 (T) 则正比于 N^y, 即

$$T = xN^y \tag{2.213}$$

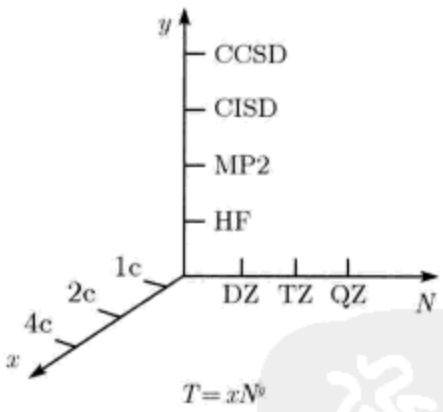


图 2-8 决定电子结构计算精度的因素

其中标度 y 取决于方法本身的数学结构 (即矩阵元的表达式). 因为相对论哈密顿在形式上与非相对论相同, 其计算量也正比于 N^y. 也就是说, 相对论与非相对论在计算量上的差别仅体现在系数 x 的不同, 从而非相对论领域发展的线性标度法 ($y \approx 1$) 可以直接移植到相对论领域. 标量相对论与非相对论的计算量基本上是一样的, 以此为单位我们可以比较各种相对论方法之间的形式标度 (formal scaling), 表 2-2 列举了 BDF 程序 (数值积分, $T \propto N^3$) 和其他程序 (解析积分, $T \propto N^4$) 中四分量、二分量、单分量相对论密度泛函计算量之间的比例关系. 其中, 其他程序的比例关系是基于高斯双电子积分的计算量而估算的 (因为这是计算量最大的一步). 比如, 四分量、二分量方法需要计算的双电子积分的数目分别是非相对论的 32 倍

和 24 倍, 但这并不能真实地反映实际的比例关系, 因为相对论积分涉及更高角动量函数的中间量, 因此基于高斯基的二分量方法是非相对论的 $24a$ 倍 ($a \approx 2$), 而四分量方法大约是二分量方法的 1.5 倍. 也就是说, 不引入进一步的近似, 基于高斯基的二分量、四分量密度泛函 (以及 HF) 方法在计算量上相差不大. 而在 BDF 程序中, 四分量 Q4C 方法与二分量方法计算量相同, 最高为非相对论的 8 倍 (实际计算一般为 5 倍左右). 由此可见, BDF 中的四分量、二分量方法是所有程序中相对计算效率最高的.

表 2-2　各种相对论密度泛函方法的形式标度

方法	其他程序	BDF 程序
1c	1	1
2c	$24a$[1)]	8
4c	$32b$[1)]	16 (8[2)])

1) $a \approx 2$, $b \approx 2$, $b > a$.

2) Quasi-four-component (Q4C).

注: 1c 为标量相对论或者非相对论; 2c 为二分量; 4c 为四分量.

2.4.6　相对论密度泛函应用举例

1. f 元素

尽管现有近似密度泛函对主要由轻元素组成的体系非常成功[141~144], 但不能先验地预期这些泛函对 f 区元素 (镧系和锕系) 也能达到类似的计算精度, 一方面是因为 f 轨道在空间上高度局域而在能量上属于价层; 另一方面是因为现有近似泛函的构造都基于均匀电子气模型. 的确, 曾有很多 "密度泛函用于 f 元素不很成功" 的负面报道, 常常需要对计算结果进行经验校正[145]. 然而, 我们的计算[48]表明, 上述问题大部分是一些人为因素所致, 比如基组的不完备或使用了不恰当的电子组态. 我们还发现, 对近似密度泛函自相互作用的校正对 f 区元素特别重要[146]. 事实上, BDF 对镧系[147]、锕系[77]原子电离能和激发能的计算与同期大规模从头算具有相同的计算精度. 我们对一些镧系双原子分子的基态和低激发态也进行了系统研究[48,146,148], 其中对 YbS 的计算结果[48]被后来的高分辨激光光谱实验[149]验证. 所有双原子分子中, 已知自旋多重度最高的是 $Gd_2(S = 9)$, 其中 18 个未配对电子 (包括 14 个 4f 电子) 采用铁磁耦合方式形成基态 $^{19}\Sigma_u^-$. 我们预言的光谱常数[148]与后来的实验[150]非常吻合. 当然, 这些成功并不意味着现有密度泛函已有足够的计算精度, 必须进一步发展适用于 f 区元素的泛函.

2. 超重元素

由于超重元素的寿命非常短, 即使单原子化学实验 (one atom at a time experiment) 也难以进行, 因此对这些体系电子结构与化学性质的理解完全依赖于理论计

算. 另外, 超重元素也是检验相对论效应、相对论方法可靠性的经典体系. 由于 BDF 涵盖了非相对论, 单分量、二分量以及四分量相对论方法, 可以对各种方法进行系统、直接的比较, 避免了用不同程序计算带来的不确定性[53,78,151,152]. 比如, 我们以超重元素 E111[78]、E114[53]、E113 和 E115[54]以及 E117[49]等为例系统地检验了 ZORA、XQR 等方法的可靠性, 发现 ZORA 对价电子性质具有足够高的精度, 但对芯电子精度很差, 而 XQR 方法无论对价电子还是芯电子都是精确的. 既然 XQR 与 ZORA 具有相同的计算量, ZORA 方法应视为过时的.

2.5 结论与展望

本章着重阐述了相对论量子化学的基本概念和基本原理, 详细讨论了极小极大变分原理和动能平衡条件. 在此基础上我们介绍了相对论密度泛函理论及相关算法. 我们提出了 "用原子 (分子片) 合成分子" 这一思想来大大简化相对论量子化学计算, 其核心是相对论效应具有空间局域性和原子间相互作用对原子轨道大、小分量的比例关系影响很小. 据此我们发展了四分量 (Q4C) 方法和二分量 (SESC) 方法, 它们在简洁性、计算精度、计算效率诸方面达到完全一致, 而且 SESC 方法可以自动区分重、轻元素, 从而可对它们分别进行相对论、标量相对论 (非相对论) 处理, 即将 Dirac 方程和 Schrödinger 方程有机地联系起来. 至此我们可以说, 化学 (和普通物理) 中的相对论问题已基本得到解决! 今后的研究方向是将 SESC 方法与多体理论相结合, 包括发展新的适用于重元素体系的交换相关泛函, 并研发效率更高的计算软件. 由于时间关系和篇幅限制, 我们没有对相对论含时密度泛函理论这一新兴领域进行评述, 有兴趣的读者可以阅读相关文献[153~158].

致谢 本课题由国家自然科学基金项目 (编号: 20333020、20573003、20625311) 和科技部 "973" 项目 (编号: 2006CB601103) 赞助.

参 考 文 献

[1] Pyykkö P. Chem. Rev., 1988, 88: 563
[2] Dirac P A M. Proc. Roy Soc. London Ser. A, 1928, 117: 610
[3] Dirac P A M, Proc. Roy Soc. London Ser. A, 1928, 118: 351
[4] Dirac P A M, Proc. Roy Soc. London Ser. A, 1929, 123: 714
[5] Visscher L, Schwerdtfeger P. (private communication)
[6] Stark K, Werner H J. J. Chem. Phys., 1996, 104: 6515
[7] Pepper M, Bursten B E. Chem. Rev., 1999, 91: 719
[8] Kutzelnigg W. Chem. Phys., 1997, 225: 203
[9] Pyykkö P. Relativistic quantum chemistry database 'RTAM' at http://www.csc.fi/rtam/
[10] Schwerdtfeger P. Relativistic Electronic Structure Theory. Part 1. Fundamentals; Part 2. Applications. Amsterdam: Elsevier, 2002

[11] Greiner W. Relativistic Quantum Mechanics. Berlin: Springer-Verlag, 1990
[12] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London A, 1929, 126: 360
[13] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London A, 1932, 133:60
[14] Anderson C D. Phys. Rev., 1932, 41: 405.
[15] Kugel H W, Murnick D E. Rep. Prog. Phys, 1977, 40: 297
[16] Mohr P J. In: Malli G L ed. Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids. New York: Plenum, 1983
[17] Briand J P, Chevalier P, Indelicato P et al. Phys. Rev. Lett., 1990, 65: 2761
[18] Pyykkö P, Tokman M, Labzowsky L N. Phys. Rev. A, 1999, 57: R689
[19] Saue T, Visscher L. In: Kaldor U, Wilson S eds. Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements. Dordrecht: Kluwer Academic, 2003. 211
[20] Visser O, Visscher L, Aerts P J C et al. Theor. Chim. Acta., 1992, 81: 405
[21] Visscher L, Saue T, Nieuwpoort W C et al. J. Chem. Phys., 1993, 99: 6704
[22] Quiney H M, Skaane H, Grant I P. Chem. Phys. Lett., 1998, 290: 473
[23] Brown G E, Ravenhall D G. Proc. Roy. Soc. London A, 1951, 208: 552
[24] Sucher J. Phys. Rev. A, 1980, 22: 348
[25] Sucher J. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp., 1984, 25: 3
[26] Rajagopal A K. Callaway J. Phys. Rev. B, 1973, 7: 1912
[27] Kutzelnigg W. Phys. Rev. A, 2003, 67: 032109
[28] Xiao Y, Peng D, Liu W. J. Chem. Phys., 2007, 126: 081101
[29] Xiao Y, Liu W, Cheng L et al. J. Chem. Phys., 2007, 126: 214101
[30] Schwarz W H E, Wechsel-Trakowski E. Chem. Phys. Lett., 1984, 85: 94
[31] Schwarz W H E, Wallmeier H. Mol. Phys., 1982, 46: 1045
[32] Lee Y S, McLean A P. J. Chem. Phys., 1982, 76: 735
[33] Stanton R E, Havriliak S. J. Chem. Phys., 1984, 81: 1910
[34] Aerts P J C, Niewpoort W C. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp., 1986, 19: 267
[35] Dyall K G, Grant I P, Wilson S. J. Phys. B, 1984, 17: 493
[36] Kutzelnigg W. J. Chem. Phys., 2007, 126: 201103
[37] Visscher L, Aerts P J C, Visser O et al. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp., 1991, 25: 131
[38] Visscher L. Theor. Chem. Acc., 1997, 98: 68
[39] Jong G T D, Visscher L. Theor. Chem. Acc., 2002, 107: 304
[40] Grant I P, Quiney H M. Int. J. Quantum Chem., 2000, 80: 283
[41] Liu W. Ph. D thesis, Peking University, 1995
[42] Rosen A, Ellis D E. J. Chem. Phys., 1975, 62: 3039
[43] Wood C P, Pyper N C. Phil. Trans. R. Soc. London A, 1986, 320: 71
[44] Malli G L, Pyper N C. Proc. R. Soc. London A, 1986, 407: 377
[45] Dyall K G, Enevoldsen T. J. Chem. Phys., 1999, 111: 10000
[46] Liu W, Hong G, Li L et al. Chin. Sci. Bull., 1996, 41: 651
[47] Liu W, Hong G, Li L. Chem. Res. Appl., 1996, 3: 369
[48] Liu W, Hong G, Dai D et al. Theor. Chem. Acc., 1997, 96: 75

[49] Liu W, Peng D. J. Chem. Phys., 2006, 125: 044102; 2006, 125: 149901(E); Peng D, Liu W, Xiao Y et al. J. Chem. Phys., 2007, 127: 104106
[50] Liu W, Wang F, Li L. J. Theor. Comput. Chem., 2003, 2: 257
[51] Liu W, Wang F, Li L. In: Hirao K, Ishikawa Y eds. Recent Advances in Relativistic Molecular Theory, Recent Advances in Computational Chemistry. Vol. 5. Singapore: World Scientific, 2004. 257
[52] Liu W, Wang F, Li L. In: Ragué Schleyer P V, Allinger N L, Clark T, Gasteiger G, Kollman P A, Schaefer III H F, Schreiner P R eds. Encyclopedia of Computational Chemistry (electronic edition). Chichester: Wiley, UK, 2004
[53] Liu W, Wüllen C V, Han Y K et al. Adv. Quantum Chem., 2001, 39: 325
[54] Liu W, Wüllen C V, Wang F et al. Chem. Phys., 2002, 116: 3626
[55] Dyall K G. Chem. Phys. Lett., 1994, 224: 186
[56] Laerdahl J K, Saue T, Færi jr K. Theor. Chem. Acc., 1997, 97: 177
[57] Jensen H J A, Dyall K G, Saue T et al. Chem. Phys., 1996, 104: 4083
[58] Fleig T, Olsen J, Marian C M. J. Chem. Phys., 2001, 114: 4775
[59] Fleig T, Olsen J, Visscher L. J. Chem. Phys., 2003, 119: 2963
[60] Fleig T, Jensen H J A, Olsen J et al. J. Chem. Phys., 2006, 124: 104106
[61] Visscher L, Lee T J, Dyall K G. J. Chem. Phys., 1996, 105: 8769
[62] Visscher L, Eliav E, Kaldor U. J. Chem. Phys., 2001, 115: 759
[63] Varga S, Fricke B, Nakamatsu H et al. J. Chem. Phys., 2000, 112: 3499
[64] Yanai T, Iikura H, Nakajima T et al. J. Chem. Phys., 2001, 115: 8267
[65] Saue T, Helgaker T. J. Comput. Chem., 2001, 23: 814
[66] Quiney H M, Belanzoni P. J. Chem. Phys., 2002, 117: 5550
[67] Hohenberg P, Kohn W. Phys. Rev, 1964, 136B: 864
[68] Engel E, Dreizler R M. In: Nalewajski R F ed. Density Functional Theory II. Topics in Current Chemistry. Vol. 181. Berlin: Springer, 1996.1
[69] Rajagopal A K. J. Phys. C, 1978, 11: L943
[70] MacDonald A H, Vosko S H. J. Phys. C, 1979, 12: 2977
[71] Ramana R V, Rajagopal A K. Phys. Rev. A, 1981, 24: 1689
[72] Engel E, Keller S, Bonetti A F et al. Phys. Rev. A, 1995, 52: 2750
[73] Engel E, Keller S, Dreizler R M. In: Dobson J F, Vignale G, Das M P eds. Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Direction. New York: Plenum, 1997.149
[74] Engel E, Keller S, Dreizler R M. Phys. Rev. A, 1996, 53: 1367
[75] Engel E, Bonetti A F, Keller S et al. Phys. Rev. A, 1998, 58: 964
[76] Mayer M, Häberlen O D, Rösch N. Phys. Rev. A, 1996, 54: 4775
[77] Liu W, Küchle W, Dolg M. Phys. Rev. A, 1998, 58: 1103
[78] Liu W, Wüllen C V. J. Chem. Phys., 1999, 110: 3730
[79] Kohn W, Sham L J. Phys. Rev., 1965, 140A: 1133
[80] Kutzelnigg W. Z. Phys. D, 1989, 11: 13
[81] Kutzelnigg W. Z. Phys. D, 1990, 15: 27
[82] Kutzelnigg W, Ottschofski E, Franke R. J. Chem. Phys., 1995, 102: 1740
[83] Ottschofski E, Kutzelnigg W. J. Chem. Phys., 1995, 102, 1752
[84] Kutzelnigg W. J. Chem. Phys., 1999, 110: 8283

[85] Liu W, Kutzelnigg W. J. Chem. Phys., 2000, 112: 3540 (2000).
[86] Liu W, Kutzelnigg W, Wüllen C V. J. Chem. Phys., 2000, 112: 3559
[87] Chang C, Pélissier M, Durand P. Phys. Scr., 1986, 34: 394
[88] Heully J L, Lindgren I, Lindroth E et al. J. Phys. B, 1986, 19: 2799
[89] Lenthe E V, Baerends E J, Snijders J G. J. Chem. Phys., 1993, 99: 4597
[90] Lenthe E V, Baerends E J, Snijders J G. J. Chem. Phys., 1994, 101: 9783
[91] Lenthe E V, Snijders J G, Baerends E J. J. Chem. Phys., 1996, 105: 6505
[92] Wüllen C V. J. Chem. Phys., 1998, 109: 392
[93] Wang F, Hong G, Li L. Chem. Phys. Lett., 2000, 316: 318
[94] Douglas M, Kroll N M. Ann. Phys. (New York), 1974, 82: 89
[95] Hess B A. Phys. Rev. A, 1985, 32: 756
[96] Hess B A. Phys. Rev. A, 1986, 33: 3742
[97] Jansen G, Hess B A. Phys. Rev. A, 1989, 39: 6016
[98] Matveev A, Rösch N. J. Chem. Phys., 2002, 118: 3997
[99] Nakajima T, Hirao K. J. Chem. Phys., 2003, 119: 4105
[100] Knappe P, Rösch N. J. Chem. Phys., 1990, 92: 1153
[101] Häberlen O D, Rösch N. Chem. Phys. Lett., 1992, 199: 491
[102] Nakajima T, Hirao K. J. Chem. Phys., 2000, 113: 7786
[103] Nakajima T, Hirao K. Chem. Phys. Lett., 2000, 329: 511
[104] Wolf A, Reiher M, Hess B A. J. Chem. Phys., 2002, 117: 9215
[105] Wüllen C V. J. Chem. Phys., 2004, 120: 7307
[106] Nakajima T, Suzumura T, Hirao K. Chem. Phys. Lett., 1999, 304: 271
[107] Filatov M, Cremer D. Chem. Phys. Lett., 2002, 351: 259
[108] Dyall K G, Lenthe E V. J. Chem. Phys., 1999, 111: 1366
[109] Filatov M, Cremer D. J. Chem. Phys., 2003, 119: 11526
[110] Filatov M, Cremer D. J. Chem. Phys, 2005, 122: 064104
[111] Wang F, Li L. Theor. Chem. Acc., 2002, 108: 53
[112] Komoroský S, Repiský M, Malkina O L et al. J. Chem. Phys., 2006, 124: 084108
[113] Barysz M, Sadlej A J. J. Chem. Phys., 2002, 116: 2696
[114] Barysz M, Sadlej A J, Snijders JG. Int. J. Quantum Chem., 1997, 65: 225
[115] Reiher M, Wolf A. J. Chem. Phys., 2004, 121: 2037
[116] Reiher M, Wolf A. J. Chem. Phys., 2004, 121: 10945
[117] Wolf A, Reiher M. J. Chem. Phys., 2006, 124: 064102
[118] Wolf A, Reiher M. J. Chem. Phys., 2006, 124: 064103
[119] Kutzelnigg W, Liu W. Mol. Phys., 2006, 104: 2225
[120] Kutzelnigg W, Liu W. J. Chem. Phys., 2005, 123: 241102
[121] Liu W, Kutzelnigg W. J. Chem. Phys., 2007, 126: 114107
[122] Dyall K G. J. Chem. Phys., 1997, 106: 9618
[123] Dyall K G. J. Chem. Phys., 1998, 109: 4201
[124] Dyall K G. J. Chem. Phys., 2001, 115: 9136
[125] Dyall K G. J. Comput. Chem., 2002, 23, 786
[126] Ilias M, Saue T. J. Chem. Phys., 2007, 126: 064102
[127] Baerends E J, Schwarz W H E, Schwerdtfeger P et al. J. Phys. B, 1990, 23: 3225

[128] Kellö V, Sadlej A J. Int. J. Quantum Chem., 1998, 68: 159
[129] Dyall K G. Int. J. Quantum Chem., 2000, 78: 412
[130] Wüllen C V, Michauk C. J. Chem. Phys., 2005, 123: 204113
[131] Barth U V, Hedin L. J. Phys. C, 1972, 5: 1629
[132] Gordon W. Z. Phys., 1928, 50: 630
[133] Ramana M V, Rajagopal A K. J. Phys. C, 1981, 14: 4291
[134] Eschrig H, Servedio V D P. J. Comput. Chem., 1999, 20: 23
[135] Mayer M, Krüger S, Rösch N. J. Chem. Phys., 2001, 115: 4411
[136] Wüllen C V. J. Comput. Chem., 2002, 23: 779
[137] Wang F, Liu W. J. Chin. Chem. Soc. (Taipei), 2003, 50: 597
[138] Becke A D. Phys. Rev. A, 1988, 38: 3098
[139] Perdew J P. Phys. Rev. B, 1986, 33: 8822; Pewdew JP, 1986, 34: 7406(E)
[140] Quiney H M, Skaane S, Grant I P. Adv. Quantum Chem., 1999, 32: 1
[141] Becke A D. J. Chem. Phys., 1992, 96: 2155
[142] Becke A D. J. Chem. Phys., 1993, 98: 1372
[143] Becke A D. J. Chem. Phys., 1993, 98: 5648
[144] Johnson B G, Gill P M W, Pople J A. J. Chem. Phys., 1993, 98: 5612
[145] Wang S G, Schwarz W H E. J. Chem. Phys., 1995, 102: 9296
[146] Liu W, Dolg M, Li L. J. Chem. Phys., 1998, 108: 2886
[147] Liu W, Dolg M. Phys. Rev. A, 1998, 57: 1721
[148] Dolg M, Liu W, Kalvoda S. Int. J. Quantum Chem., 2000, 76: 359
[149] Melville T C, Coxon J A, Linton C. J. Chem. Phys., 2000, 113: 1771
[150] Chen X, Fang L, Shen X et al. J. Chem. Phys., 2000, 112: 9780
[151] Liu W, Wüllen C V. J. Chem. Phys., 2000, 113: 2506
[152] Wang F, Liu W. Chem. Phys., 2005, 311: 63
[153] Gao J, Liu W, Song B et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 6658
[154] Gao J, Zou W, Liu W et al. J. Chem. Phys., 2005, 123: 054102
[155] Peng D, Zou W, Liu W. J. Chem. Phys., 2005, 123: 144101
[156] Wang F, Ziegler T, Lenthe E V et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 204103
[157] Seth M, Ziegler T. J. Chem. Phys., 2005, 123: 144105
[158] Seth M, Ziegler T. J. Chem. Phys., 2006, 124: 144105

第 3 章　概念密度泛函理论与浮动电荷分子力场

杨忠志

3.1　概念密度泛函理论

密度泛函理论可以细分为计算密度泛函理论和概念密度泛函理论. 计算密度泛函理论在第 1 至 2 章已有介绍, 以讨论计算方法为主; 概念密度泛函理论以阐述与密度泛函理论相关的概念、理论和方法为主[1,2], 本章将着重讨论.

3.1.1　化学势及其相关的概念

在概念密度泛函理论中[2], 通过讨论两种微扰对分子体系基态能量 E 的影响, 来讨论各种化学性质. 根据 Hohenberg-Kohn 定理[3,4], 这两种微扰一个是总电子数 N 的变化, 另外一个是外势 υ 的变化, 分别以 $\mathrm{d}N$ 微扰和 $\mathrm{d}\upsilon$ 微扰表示. 对于分子体系, 外势通常指原子核形成的 Coulomb 势. 在微扰影响下, 体系性质的改变可以用敏感度系数 (sensitivity coefficient) 表示[1,2]. 对分子体系而言, 人们感兴趣的敏感度系数是体系基态能量对微扰 $\mathrm{d}N$ 和微扰 $\mathrm{d}\upsilon$ 的一阶和二阶响应. 通过对分子体系的能量泛函 $E[\rho(\boldsymbol{r})] = E[N, \upsilon]$ 求导数, 可以得到各种敏感度系数, 包括化学势、电负性、硬度、软度、Fukui 函数及其相关的概念. 图 3-1 给出了密度泛函理论下各种敏感度系数之间的相互关系, 可以看出它们均可以通过对体系总能量泛函的求导得到.

从图 3-1 中可以注意到, 凡是对总电子数 N 求微商的均给出体系的整体性质, 如化学势 μ 和整体硬度 η; 凡是包括对外势 $\mathrm{d}\upsilon$ 求微商的敏感度系数均为局域性质, 如电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$、Fukui 函数 $f(\boldsymbol{r})$ 以及双变量响应函数 $\beta(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ 等.

体系总能量对总电子数 N 或外势 υ 的一阶导数称为一阶效应, 二阶导数称为二阶效应. 下面我们分别对其进行讨论.

1. 一阶效应: 化学势 μ 和电子密度 ρ

化学势 μ 描述在固定外势 υ 下因体系总电子数 N 的改变而引起的能量变化 (能量 E 对电子数 N 的曲线的斜率), Parr 和 Pearson 定义化学势为体系电负性的负值:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\upsilon} = -\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial q_{\mathrm{mol}}}\right)_{\upsilon} \tag{3.1}$$

式中：q_{mol} 为分子总电荷. 在原子与键电负性均衡 ($\mathrm{ABEEM}_{\sigma\text{-}\pi}$) 模型中：

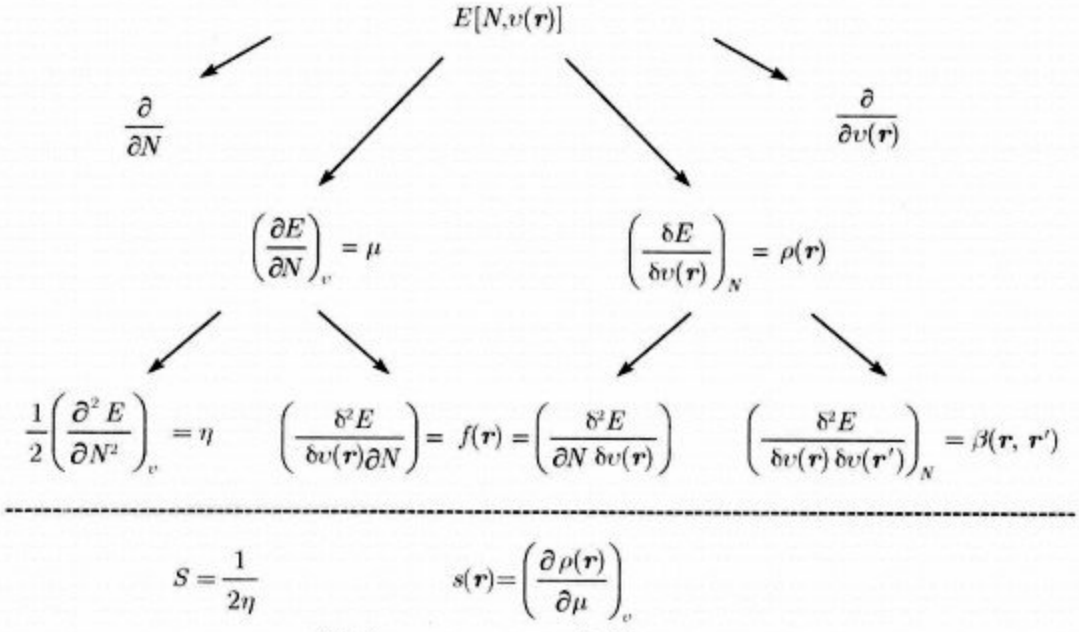


图 3-1 DFT 敏感度系数示意图

$$q_{\mathrm{mol}}=\sum_a q_a+\sum_m q_m+\sum_{a-b} q_{a-b}+\sum_{\sigma m=n} q_m+\sum_{\pi m=n} q_{\pi m=n}+\sum_{lp} q_{lp} \tag{3.2}$$

式中：q_a 和 q_{a-b} 分别为单键原子 a 和单键a—b上的电荷：

$$q_a=Z_a-\int_{\Omega_a}\rho_a(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}=Z_a-N_a \tag{3.3}$$

$$q_{a-b}=-\int_{\Omega_{a-b}}\rho_{a-b}(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}=-n_{a-b} \tag{3.4}$$

其他区域的电荷表达式类似.

体系总能量对外势的变化率给出电子密度 ρ：

$$\rho(\boldsymbol{r})=\left(\frac{\delta E}{\delta v(\boldsymbol{r})}\right)_N \tag{3.5}$$

应该注意, 通常原子 a 所受外势 v_a 和化学键 a—b 所受外势 v_{a-b} 与外势 $v(\boldsymbol{r})$ 三者是不同的.

2. 二阶效应：整体硬度, 局域硬度和局域软度, Fukui 函数

二阶效应分别为[1,2]：分子的整体硬度 η 和整体软度 S, 局域硬度和局域软度, Fukui 函数 $f(\boldsymbol{r})$ 和双变量线性响应函数 $\beta(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$.

硬度的概念自从 Pearson 在 1960 年前后为研究酸碱反应而提出来后, 得到了非常广泛的应用; 1983 年, Parr 和 Pearson 首次给出了硬度的数学表达式, 将硬度 η 定义为外势 v 保持不变的条件下化学势 μ 对电子数 N 的导数:

$$2\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_v = \left(\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}N}\right)_v = -\left(\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}N}\right)_v = \left(\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}q_{\mathrm{mol}}}\right)_v \tag{3.6}$$

体系硬度是度量在外势不变条件下体系对由于化学势 (电负性) 不同而产生的电子流动的阻抗. 该定义为 Pearson 的硬软酸碱理论 (hard soft acid base principle) 提供了一个严格的物理量. 体系整体硬度 (global hardness) η 和整体软度 (global softness) S 之间存在倒数关系:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v \tag{3.7}$$

局域硬度又称硬度密度 (hardness density), 描述在外势不变的条件下, 体系化学势随 r 处电子密度改变而改变的难易程度, 即

$$2\eta(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{\partial \mu}{\partial \rho(\boldsymbol{r})}\right]_v \tag{3.8}$$

局域软度 (local softness) 是一个与反应性密切相关的局域性质, Yang 和 Parr 将其定义为[1]

$$s(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\boldsymbol{r})}{\partial \mu}\right)_v \tag{3.9}$$

用以衡量在外势不变的情况下体系某点的电子密度对体系化学势微扰的敏感程度. 根据体系整体软度的定义式 (3.7), 就有

$$S = \int s(\boldsymbol{r})\mathrm{d}r \tag{3.10}$$

以及

$$s(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\boldsymbol{r})}{\partial \mu}\right)_v = \left(\frac{\partial \rho(\boldsymbol{r})}{\partial N}\right)_v \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v = f(\boldsymbol{r}) \cdot S \tag{3.11}$$

且由密度泛函理论中 Fukui 函数的 Maxwell 关系式:

$$f(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\boldsymbol{r})}\right]_N = \left[\frac{\delta \rho(\boldsymbol{r})}{\partial N}\right]_v \tag{3.12}$$

可以写出

$$s(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\boldsymbol{r})}\right)_N S \tag{3.13}$$

从式 (3.11) 中可以看出, 局域软度既包含了 Fukui 函数信息, 又包含了整体软度信息, 因此也就包含了相对于反应物而言的整体反应性, 即硬度或软度. 所以,

Geerlings 等建议用 Fukui 函数仅来描述分子内的反应顺序 (即同一个分子的不同位置的反应性), 而用局域软度来研究分子间的反应顺序. 式 (3.13) 表明, 局域软度还可度量体系化学势对于某区域外势微扰的敏感程度, 因此有可能包含分子中不同位置相对反应活性的信息, 决定了其在化学反应研究中的重要作用.

单变量局域硬度 $\eta(\boldsymbol{r})$ 和局域软度 $s(\boldsymbol{r})$ 间存在如下关系:

$$2\int s(\boldsymbol{r})\eta(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=1 \tag{3.14}$$

前线分子轨道作为控制化学反应的难易程度和区位与立体选择性的重要因素, 它的重要性最初是被 Fukui 认识到的. 他指出, HOMO (最高占据分子轨道) 是控制亲电反应位置的关键因素, 而 LUMO (最低未占分子轨道) 是控制亲核反应位置的关键因素.

Parr 和 Yang[1,2] 强调指出, 大部分的前线分子轨道理论 (FMO) 均可在密度泛函理论中找到依据. Fukui 函数反映不同位置的反应性, Parr 等将其定义为如下形式:

$$f(\boldsymbol{r})=\left[\frac{\delta\mu}{\delta v(\boldsymbol{r})}\right]_N=\left[\frac{\partial\rho(\boldsymbol{r})}{\partial N}\right]_{v(\boldsymbol{r})} \tag{3.15}$$

衡量体系化学势对来自 r 处的外来微扰的敏感程度, 又由于 Maxwell 关系式, 也等同于体系总电子数的微扰所引起的局域电子密度的改变. 由于 Fukui 函数直接由第一性原理推导而来, 所以在应用范围上没有限制.

值得注意的是, Fukui 函数是归一化的,

$$\int f(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\frac{\partial}{\partial N}\int\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\frac{\partial N}{\partial N}=1 \tag{3.16}$$

另外, Fukui 函数是一个局域性质, 这就意味着分子中不同的位置有不同的 Fukui 值. 因此, Fukui 函数为研究化学反应的区位选择性或确定生物体系的活性中心提供了有力的工具.

对于分子中的任意区域 a, 其 Fukui 函数可以具体表示为

$$f_\alpha=\left(\frac{\mathrm{d}N_\alpha}{\mathrm{d}N}\right)_v=-\left(\frac{\mathrm{d}q_\alpha}{\mathrm{d}N}\right)_v=\left(\frac{\mathrm{d}q_\alpha}{\mathrm{d}q_{\mathrm{mol}}}\right)_v \tag{3.17}$$

3.1.2 电负性与电负性均衡原理

电负性的概念是著名化学家 Pauling 在 60 多年前提出的[5], 用以描述在分子中原子吸引电子的能力, 已被科学家在讨论化学和物理问题时广泛应用. 在两个或多个不同原子 (或其他组合基团) 结合在一起形成分子过程时, 体系中各部分的电负性差导致电子从电负性低的区域流向电负性高的区域 (即电子从化学势高区流

向化学势低区), 从而使各组成原子或基团调整电负性而趋于平衡, 直至都等于最终的分子电负性, 这就是 Sanderson 的电负性均衡原理. 根据密度泛函理论, Parr 等[1]指出, 电负性是体系化学势的负值, 从而给电负性以精密的定义和物理解释, 使 Sanderson 电负性均衡原理有了深刻的理论基础, 电负性理论的研究和应用有了新的发展.

1. 经典电负性标度

1932 年, Pauling 首先提出电负性的热化学标度[5]. 他的电负性标度定义为

$$|\chi_{\mathrm{A}} - \chi_{\mathrm{B}}| = 0.208\sqrt{\Delta} \tag{3.18}$$

其中

$$\Delta = D\,(\mathrm{AB}) - \frac{1}{2}\left[D\,(\mathrm{AA}) + D\,(\mathrm{BB})\right] \tag{3.19}$$

式中: D(AA)、D(BB) 和 D(AB) 分别为同核双原子分子 AA、BB 以及异核双原子分子 AB 的键离解能; 0.208 为能量转换过程中的比例常数. Pauling 认为, Δ 正比于原子 A 和 B 的某种性质的差值的平方, 这种性质就是原子 A 和 B 的电负性, 单位为 $\sqrt{\text{energy}}$. 通过式 (3.18) 和式 (3.19), 并且利用热化学数据, 就可以确定原子的相对电负性标度. Pauling 选定氢的电负性 $\chi_{\mathrm{H}} = 2.1$, 在此基础上给出每个原子电负性的绝对数值.

1935 年, Mulliken[6] 提出了一种电负性的绝对标度, 定义原子的电负性等于原子电离势 (I) 和电子亲和势 (A) 的平均值, 即

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \tag{3.20}$$

这里原子的电离势和电子亲和势对任何原子来说都是实验上可测的, 因此 Mulliken 电负性的涵义是清楚的和明确的. Mulliken 电负性与 Pauling 电负性的关系为

$$\chi^{p} = 0.336\left(\chi^{M} + 0.617\right) \tag{3.21}$$

此外, 还提出了多种电负性标度[7]. 例如, Gordy 把电负性看成是由被屏蔽的核电荷在共价半径处产生的静电势, 单位为 energy/electron; Allred-Rochow 电负性基于一种简单的假设, 原子的电负性可以表示为被屏蔽的原子核和位于共价半径处的电子之间的吸引力, 单位是 force.

2. 现代电负性思想

最近 30 年来, 关于电负性的大多数理论工作集中在两个主要概念上: 电负性均衡和定义电负性为能量随原子电荷的变化率[1,2,7~27]. 电负性研究工作的一个重要进展, 是 Parr 及其合作者们根据密度泛函理论将这两个概念结合到一起给出对

电负性概念更深刻的理解, 另外还产生了计算分子中原子电荷、总能量、基态电负性及其他一些重要物理量的直接快速的方法[1,2].

1961 年, Iczkowski 和 Margrave 最先指出原子 A 的能量 (E_A) 可以表示为原子部分电荷 δ 的函数, 这就奠定了现代电负性思想的基础, 预示了电负性理论发展的新方向[8].

$$E_{\mathrm{A}}(\delta) = a\delta + b\delta^2 + c\delta^3 + d\delta^4 \tag{3.22}$$

式中: a、b、c 和 d 均为依赖于原子和价态的常数. 由此 Iczkowski 和 Margrave 证明了原子 A 的电负性可以表示为

$$\chi_{\mathrm{A}} = \left(\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\delta}\right)_{\delta=0} \tag{3.23}$$

如果式 (3.22) 中仅保留前两项, 并且 a 和 b 利用下述方法确定: 体系处于中性和正、负离子态 (A^+ 和 A^-) 时产生能量分别为 $E_A(0)$、$E_A(1)$ 和 $E_A(-1)$, 则有

$$E_{\mathrm{A}} = \frac{I_{\mathrm{A}} + A_{\mathrm{A}}}{2}\delta + \frac{I_{\mathrm{A}} - A_{\mathrm{A}}}{2}\delta^2 \tag{3.24}$$

式中: I_{A} 为 A 的电离势; A_{A} 为 A 的电子亲和势. 利用定义式 (3.23), 在 $\delta = 0$ 时体系能量对电荷的一阶微商就是 Mulliken 电负性. Iczkowski 和 Margrave 的工作数据显示这的确是一个很好的近似, 所以式 (3.23) 的定义应该是合理的. 利用这个近似的能量关系, 电负性可写为

$$\chi_{\mathrm{A}} = a + 2b\delta \tag{3.25}$$

Iczkowski 和 Margrave 的标度代表了电负性理论中的现代思想, 将电负性表示为能量对电荷的微商形式, 引入了电负性对电荷的明确依赖关系, 为 Parr 等的工作提供了一定的线索和启发.Iczkowski 和 Margrave 的工作依赖于 Mulliken 标度, 所以在某种意义上假设了 Mulliken 标度是对电负性的一种好的度量.

1962 年, Hinze 和 Jaffe 等[9] 基于 Mulliken 的定义, 把 Iczkowski 和 Margrave 使用的势的思想扩展到包括原子轨道, 提出了轨道电负性这一重要思想.Huheey 在 1965 年提出了一个很简单的途径来计算基团电负性[10].

Sanderson 基于稳定性比 (stability ratio, SR)[原子的平均电子密度 (ED) 与等电子惰性原子电子密度 (ED°) 的简单比] 的想法提出了 SR 电负性标度[11], 其与 Pauling 电负性的相关为

$$\chi_{\mathrm{A}} = [0.21(\mathrm{SR}) + 0.77]^2 \tag{3.26}$$

Sanderson 最早提出了电负性均衡原理, 认为在分子或自由基的形成过程中, 最初的每个原子的电负性值最后都要均衡到同一个值, 这个值等于所有原子电负性的几何平均值. 同时, Sanderson 也意识到电负性是原子电荷的函数, 还提出了简单的方法估算原子电荷.

3. 电负性均衡原理

无论怎样精确地定义什么是 “分子中的原子”, 当不同化学势的原子或基团结合在一起形成具有特征化学势的分子时, 在原子或基团保持自己属性 (identity) 的基础上, 它们的化学势必须均衡, 这就是 Sanderson 最早提出的电负性均衡原理[12]. Sanderson 电负性均衡原理与经典宏观热力学中的化学势类似: 当两相接触达到平衡时, 两相中每种组分的化学势相等. 经典宏观热力学中物质流动的方向是从化学势高的相转移到化学势低的相. 在电负性均衡原理中, 当化学势 $\mu_{\mathrm{B}}^{0} > \mu_{\mathrm{A}}^{0}$, 并且没有别的复杂因素时, 在分子 AB 形成过程中电子从 B 向 A 流动. Politzer 和 Weinstein 给出了关于电负性均衡的证明[13].

3.1.3　电负性均衡方法 (EEM)

1. 电负性均衡方法的发展

当电负性均衡原理在密度泛函理论基础上获得了精确的数学表达式后, Mortier 和 Nalewajski 等[14~16] 认识到这一原理的优越性, 并严谨具体地论述和定义了分子整体电负性和分子中的原子电负性, 提出了基于分子中原子的电负性均衡方法 (electronegativity equality method, EEM). 随后又陆续提出了多种方案[17~27]. 例如, 电荷平衡方法 (charge equilibration method, Q_{eq})[17]、化学势均衡方法 (chemical potential equalization, CPE)[18]、修正的电负性均衡方法 (modified electronegativity equalization method, MEEM)[23,24]、原子–键电负性均衡方法 (atom-bond electronegativity equalization method, ABEEM)[25~30] 等. 电负性均衡主要用来深入探讨依赖于环境的原子电荷分布、化学键形成过程中的电荷转移、分子的硬度和软度等反应指标, 以及分子筛的催化等问题. 目前, 电负性均衡方法已经广泛应用于各种分子力场, 用来确定动力学模拟过程中体系在不同构象和外势条件下的电荷分布.

2. Mortier 电负性均衡方法 (EEM)[14~18]

分子总能量包括动能 T、电子与电子作用势能 V_{ee}、核与电子作用势能 V_{ne}、核与核作用势能 V_{nn}, 即

$$E = T + V_{\mathrm{ee}} + V_{\mathrm{ne}} + V_{\mathrm{nn}} \tag{3.27}$$

Mortier 提出的电负性均衡方法 (EEM) 中作了两个近似.

第一个近似是原子分辨率近似 (the restriction to atomic resolution), 即将方程 (3.27) 中的四个能量项都写成原子贡献之和:

$$T = \sum_{\alpha} T_{\alpha} \tag{3.28}$$

$$V_{\mathrm{ee}} = \sum_{\alpha} \left(V_{\mathrm{ee}}^{\alpha,\mathrm{intra}} + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{2} \frac{N_\alpha N_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) \tag{3.29}$$

$$V_{\mathrm{ne}} = \sum_{\alpha} \left(V_{\mathrm{ne}}^{\alpha,\mathrm{inter}} + \sum_{\beta \neq \alpha} -\frac{N_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) \tag{3.30}$$

$$V_{\mathrm{nn}} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \tag{3.31}$$

方程 (3.29) 和 (3.30) 中电子与电子相互作用势能 V_{ee} 和核与电子相互作用势能 V_{ne} 被分解成原子内贡献和原子间贡献. N_α 是原子 α 上的电子数, 且有

$$N_\alpha = \int_{\Omega_\alpha} \rho(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.32}$$

所以体系总能量为

$$E = \sum_{\alpha} \left[T_\alpha + V_{\mathrm{ee}}^{\alpha,\mathrm{intra}} + V_{\mathrm{ne}}^{\alpha,\mathrm{inter}} + \sum_{\beta \neq \alpha} \left(\frac{1}{2} \frac{N_\alpha N_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \frac{N_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) \right] \tag{3.33}$$

第二个近似是将方程 (3.33) 的前三项写成二级 Taylor 展开:

$$T_\alpha + V_{\mathrm{ee}}^{\alpha,\mathrm{intra}} + V_{\mathrm{ee}}^{\alpha,\mathrm{intra}} = E_\alpha^* + \mu_\alpha^* \left(N_\alpha - N_\alpha^0 \right) + \eta_\alpha^* \left(N_\alpha - N_\alpha^0 \right)^2 \tag{3.34}$$

定义原子 α 的有效电荷为

$$q_\alpha = Z_\alpha - N_\alpha = N_\alpha^0 - N_\alpha \tag{3.35}$$

由于电负性等于化学势的负值 $\mu_\alpha^* = -\chi_\alpha^*$, EEM 分子总能量表达式可写为

$$E = \sum_{\alpha} \left(E_\alpha^* + \chi_\alpha^* q_\alpha + \eta_\alpha^* q_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q_\alpha q_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right) \tag{3.36}$$

参数 $\chi_\alpha^*, \eta_\alpha^*$ 和 E_α^* 是原子 α 的价态电负性、硬度和能量, 可以利用拟合 *ab initio* 计算的 Mulliken 布居分析得到. EEM 方法下部分原子的价态参数列于表 3-1 中.

表 3-1 相对于 $\chi_O^* = 8.5$ 校准的 EEM 参数

原子类型	χ_α^*	η_α^*
H(δ^-)	4.408 77	13.773 24
H(δ^+)	3.173 92	9.917 10
C	5.680 45	9.050 58
N	10.599 16	13.186 23
O	8.500 00	11.082 87
Al	−2.239 52	7.672 45
Si	1.331 82	6.492 59
P	2.905 41	6.294 15

方程 (3.36) 对原子 α 的有效电荷或原子 α 上电子数负值的偏导数定义为 EEM 电负性：

$$\chi_\alpha = -\left(\frac{\partial E}{\partial N_\alpha}\right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial q_\alpha}\right)_v = \chi_\alpha^* + 2\eta_\alpha^* q_\alpha + \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{q_\beta}{R_{\alpha\beta}} \tag{3.37}$$

方程 (3.37) 表明, 原子的电负性依赖于原子电荷和周围其他原子产生的势场, 电负性等于化学势的负值. 对平衡态的分子, 电负性均衡原理要求所有原子的化学势都相等, 所以

$$\chi_\alpha = \chi_\beta = \cdots = \chi_n = \bar{\chi} \tag{3.38}$$

对于含有 n 个原子的分子体系, 就有 n 个形如 (3.38) 的方程, 外加分子总电荷的限制条件：

$$\sum_{\alpha=1}^{n} q_\alpha = q_{\mathrm{mol}} \tag{3.39}$$

共有 $n+1$ 个线性方程, 很容易解得 $n+1$ 个未知数：n 个原子的原子电荷和 EEM 分子电负性.

EEM 通过分子体系基态能量对微扰的响应 (response) 来研究化学反应. 基于 Hohenberg-Kohn 定理, 这些微扰或是体系电子总数 N 的变化, 或者是势场 v 的变化, 可分别用 $\mathrm{d}N$ 和 $\mathrm{d}v$ 表示. 微扰下性质的改变可用敏感度系数 (sensitivity coefficient) 描述, 与化学反应有关的敏感度系数是基态能量对 N 和 v 的一阶和二阶导数. 除此之外, Mortier 等还提出了简化的计算 Fukui 函数的方案, 并利用该方案计算了胺类化合物的酸碱性, 得到令人满意的结果.EEM 也被应用于分子动力学和 Monte Carlo 模拟计算.

3.1.4　原子－键电负性均衡方法[25~30]

化学键和孤对电子在化学反应中起着重要作用. 以往的各种电负性均衡方法都没有明确地考虑化学键和孤对电子, 因此在讨论分子某些重要性质和化学反应时遇到了困难. Yang 等基于分子中不仅存在各种原子同时还存在各种化学键, 以及 N、O 和 F 等原子的孤对电子在水溶液以及生物体系中具有的特殊作用, 提出了原子–键电负性均衡方法 (atom-bond electronegativity equalization method, ABEEM). 该模型给出了计算分子中原子、化学键以及孤对电子的电荷、分子电负性、分子硬度和软度、Fukui 函数和分子总能量等各种性质的计算方案, 并利用该模型下的敏感性分析成功地解释了分子中的电荷极化. 如果把化学键电荷还原给原子, 则 ABEEM 还原为 EEM.

在 Yang 的原子–键电负性均衡模型中, 分子的单电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 按式 (3.40) 分割：

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_a \rho_a(\boldsymbol{r}) + \sum_{g-h}\rho_{g-h}(\boldsymbol{r}) + \sum_{lp}\rho_{lp}(\boldsymbol{r}) \tag{3.40}$$

式中：$\rho_a(\boldsymbol{r})$ 为原子 a 上的单电子密度；$\rho_{g-h}(\boldsymbol{r})$ 为位于原子 g 和 h 形成的化学键 g—h 区域的单电子密度，单电子密度中心位于两成键原子之间的共价半径之比处；$\rho_{lp}(\boldsymbol{r})$ 为孤对电子 lp 上的单电子密度，单电子密度中心位于孤对电子所属原子的共价半径处. 在此分割下，分子体系总能量表示为

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{mol}}=&\sum_a\left(E_a^*-\mu_a^*q_a+\eta_a^*q_a^2\right)+\sum_{lp}\left(E_{lp}^*-\mu_{lp}^*q_{lp}+\eta_{lp}^*q_{lp}^2\right)\\&+\sum_{a-b}\left(E_{a-b}^*-\mu_{a-b}^*q_{a-b}+\eta_{a-b}^*q_{a-b}^2\right)+\sum_{g-h}\sum_{a(=g,h)}\frac{k_{a,g-h}q_aq_{g-h}}{R_{a,g-h}}\\&+\sum_a\sum_{lp(\in a)}\frac{k_{a,lp}q_aq_{lp}}{R_{a,lp}}+k\left(\frac{1}{2}\sum_a\sum_{b(\neq a)}\frac{q_aq_b}{R_{a,b}}+\frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h(\neq a-b)}\frac{q_{a-b}q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}}\right.\\&+\frac{1}{2}\sum_{lp}\sum_{lp'(\neq lp)}\frac{q_{lp}q_{lp'}}{R_{lp,lp'}}+\sum_{g-h}\sum_{a(\neq g,h)}\frac{q_aq_{g-h}}{R_{a,g-h}}\\&\left.+\sum_a\sum_{lp(\notin a)}\frac{q_aq_{lp}}{R_{a,lp}}+\sum_{lp}\sum_{a-b}\frac{q_{a-b}q_{lp}}{R_{a-b,lp}}\right)\end{aligned}\tag{3.41}$$

应用电负性的定义：$\chi_i=(\partial E/\partial q_i)_{q_j,\cdots,R_{i,j},\cdots}$ 得到分子中各区域的电负性表达式如下：

$$\begin{aligned}\chi_a=&\chi_a^*+2\eta_a^*q_a+C_a\left(\sum_{a-b}q_{a-b}+\sum_{lp(\in a)}q_{lp}\right)\\&+k\left(\sum_{b(\neq a)}\frac{q_b}{R_{a,b}}+\sum_{g-h(\neq a-b)}\frac{q_{g-h}}{R_{a,g-h}}+\sum_{lp(\notin a)}\frac{q_{lp}}{R_{a,lp}}\right)\\\chi_{a-b}=&\chi_{a-b}^*+2\eta_{a-b}^*q_{a-b}+C_{a-b,a}q_a+D_{a-b,b}q_b\\&+k\left(\sum_{g(\neq a,b)}\frac{q_g}{R_{a-b,g}}+\sum_{g-h(\neq a-b)}\frac{q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}}+\sum_{lp(}\frac{q_{lp}}{R_{a-b,lp}}\right)\\\chi_{lp}=&\chi_{lp}^*+2\eta_{lp}^*q_{lp}+C_{lp}q_{a(\in lp)}\\&+k\left(\sum_{g(\notin lp)}\frac{q_g}{R_{lp,g}}+\sum_{g-h}\frac{q_{g-h}}{R_{lp,g-h}}+\sum_{lp'(\neq lp)}\frac{q_{lp'}}{R_{lp',lp}}\right)\end{aligned}\tag{3.42}$$

式中：$\chi_a^*=-\mu_a^*$、$\chi_{a-b}^*=-\mu_{a-b}^*$ 和 $\chi_{lp}^*=-\mu_{lp}^*$ 分别为分子中原子 a、键 a—b 和孤对电子 lp 的价态电负性；η_a^*、η_{a-b}^* 和 η_{lp}^* 分别为分子中原子 a、键 a—b 和孤对电子 lp 的价态硬度；$q_a=N_a^*-N_a=Z_a-N_a$ 为分子中原子 a 的分数电荷；$q_{a-b}=n_{a-b}^*-n_{a-b}=-n_{a-b}$ 为分子中键 a—b 的分数电荷；$q_{lp}=n_{lp}^*-n_{lp}=-n_{lp}$

为分子中孤对电子的分数电荷; $C_{a-b,a}=k_{a,a-b}/R_{a,a-b}$、$C_{a-b,b}=k_{b,a-b}/R_{b,a-b}$ 和 $C_{a,lp}=k_{a,lp}/R_{a,lp}$ 均为可调参数, 假设 $k_{a,a-b}/R_{a,a-b}=k_{a,lp}/R_{a,lp}=C_a=C_{lp}$, k 是一个整体校正因子. 称所有 q_a、q_{a-b} 和 q_{lp} 组成的集合为分子的电荷分布. 电负性均衡原理要求平衡时分子中所有点的电负性都相等, 在 Yang 的单电子密度的原子–键分割模型下:

$$\chi_a=\chi_b=\cdots=\chi_{a-b}=\chi_{g-h}=\cdots=\chi_{lp}=\chi_{lp'}=\cdots=\bar{\chi} \tag{3.43}$$

式中: $\bar{\chi}$ 为分子的电负性. 这样对一个有 n 个原子、m 个化学键和 l 个孤对电子的分子, 就有 $n+m+l$ 个方程, 加上分子总电荷的限制条件, 可得 $n+m+l+1$ 个关于电荷和分子电负性 $\bar{\chi}$ 为未知量的线性方程, 如果价态参数 χ^*、η^* 和 C 等已知, 则可快速求得分子中的电荷分布和分子电负性 $\bar{\chi}$.

为了更加有效地处理带有双键或共轭双键的化合物的加成、氧化和聚合等在有机、生物和制药领域具有广泛用途的反应, Yang 等又发展了原子–键电负性均衡方法中的 σ-π 模型 ($\mathrm{ABEEM}_{\sigma\text{-}\pi}$): 将双键划分为一个 σ 键区域和四个 π 键区域 (每个双键有两个 π 键区域), 其中, σ 电荷也是位于两成键原子间的共价半径之比处, π 电荷中心垂直于双键所在平面, 置于双键原子上、下两侧. 在这种情况下, 采用如下电子密度的分割:

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r})=&\sum_a\rho_a(\boldsymbol{r})+\sum_m\rho_m(\boldsymbol{r})+\sum_{a-b}\rho_{a-b}(\boldsymbol{r})\\&+\sum_{\sigma m=n}\rho_{\sigma m=n}(\boldsymbol{r})+\sum_{\pi m=n}\rho_{\pi m=n}(\boldsymbol{r})+\sum_{lp}\rho_{lp}(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{3.44}$$

式中: $\rho_a(\boldsymbol{r})$ 和 $\rho_m(\boldsymbol{r})$ 分别为位于单键原子 a 区域和双键原子 m 区域的单电子密度; $\rho_{a-b}(\boldsymbol{r})$ 为分布于单键区域 a—b 的单电子密度; $\rho_{\sigma m=n}(\boldsymbol{r})$ 为位于双键 m=n 的 σ 键区域的单电子密度; 而 $\rho_{\pi m=n}(\boldsymbol{r})$ 为位于双键 m=n 的 π 键区域的单电子密度; $\rho_{lp}(\boldsymbol{r})$ 为位于孤对电子区域 lp 的单电子密度. 这里应该强调指出, 在 $\mathrm{ABEEM}_{\sigma\text{-}\pi}$ 模型中, $\rho_a(\boldsymbol{r})$ 或 $\rho_m(\boldsymbol{r})$ 位于核 a 或核 m 上, $\rho_{a-b}(\boldsymbol{r})$ 或 $\rho_{\sigma m=n}(\boldsymbol{r})$ 分别位于单键 a—b 区域中心或双键 $m=n$ 中的 σ 键区域中心, $\rho_{\pi m=n}(\boldsymbol{r})$ 或 $\rho_{lp}(\boldsymbol{r})$ 分别位于双键 m=n 的 π 键中心或孤对电子中心, 这些中心都是经过适当优选确定的. 在这样的密度分割下, 能量表达式可以写为

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{mol}}=&\sum_a\left(E_a^*-\mu_a^*q_a+\eta_a^*q_a^2\right)+\sum_m\left(E_m^*-\mu_m^*q_m+\eta_m^*q_m^2\right)\\&+\sum_{a-b}\left(E_{a-b}^*-\mu_{a-b}^*q_{a-b}+\eta_{a-b}^*q_{a-b}^2\right)\\&+\sum_{\sigma m=n}\left(E_{\sigma m=n}^*-\mu_{\sigma m=n}^*q_{\sigma m=n}+\eta_{\sigma m=n}^*q_{\sigma m=n}^2\right)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+\sum_{\pi m=n}\left(E^{*}_{\pi m=n}-\mu^{*}_{\pi m=n}q_{\pi m=n}+\eta^{*}_{\pi m=n}q^{2}_{\pi m=n}\right)\\
&+\sum_{lp}\left[E^{*}_{lp}-\mu^{*}_{lp}q_{lp}+\eta^{*}_{lp}q^{2}_{lp}\right]\\
&+\sum_{a-b}\left(\frac{k_{a,a-b}q_{a}q_{a-b}}{R_{a,a-b}}+\frac{k_{b,a-b}q_{b}q_{a-b}}{R_{b,a-b}}\right)\\
&+\sum_{a}\sum_{lp\in a}\frac{k_{a,lp}q_{a}q_{lp}}{R_{a,lp}}+\sum_{m}\sum_{lp\in m}\frac{k_{m,lp}q_{m}q_{lp}}{R_{m,lp}}\\
&+\sum_{\sigma m=n}\left(\frac{k_{m,\sigma m=n}q_{m}q_{\sigma m=n}}{R_{m,\sigma m=n}}+\frac{k_{n,\sigma m=n}q_{n}q_{\sigma m=n}}{R_{n,\sigma m=n}}\right)\\
&+\sum_{m}\sum_{\pi m=n\in m}\frac{k_{m,\pi m=n}q_{m}q_{\pi m=n}}{R_{m,\pi m=n}}\\
&+k\left(\sum_{g-h}\sum_{a\neq g,h}\frac{q_{a}q_{g-h}}{R_{a,g-h}}+\sum_{a}\sum_{lq\notin a}\frac{q_{a}q_{lq}}{R_{a.lq}}+\sum_{m}\sum_{lq\notin m}\frac{q_{m}q_{lq}}{R_{m,lq}}\right.\\
&+\sum_{k=l}\sum_{m\neq k,l}\frac{q_{m}q_{k=l}}{R_{m,k=l}}+\sum_{m}\sum_{\pi k=l\notin m}\frac{q_{m}q_{\pi k=l}}{R_{m,\pi k=l}}+\sum_{a}\sum_{b\neq a}\frac{\frac{1}{2}N_{a}N_{b}-Z_{a}N_{b}}{R_{a,b}}\\
&+\sum_{a}\sum_{m}\frac{N_{a}N_{m}-Z_{a}N_{m}-Z_{m}N_{a}}{R_{a,m}}+\sum_{a}\sum_{\sigma m=n}\frac{q_{a}q_{\sigma m=n}}{R_{a,\sigma m=n}}\\
&+\sum_{a}\sum_{\pi m=n}\frac{q_{a}q_{\pi m=n}}{R_{a,\pi m=n}}+\sum_{m}\sum_{k\neq m}\frac{\frac{1}{2}N_{m}N_{k}-Z_{m}N_{k}}{R_{m,k}}+\sum_{m}\sum_{a-b}\frac{q_{m}q_{a-b}}{R_{m,a-b}}\\
&+\frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h\neq a-b}\frac{q_{a-b}q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}}+\frac{1}{2}\sum_{\sigma m=n}\sum_{\sigma k=l\neq\sigma m=n}\frac{q_{\sigma m=n}q_{\sigma k=l}}{R_{\sigma m=n,\sigma k=l}}\\
&+\frac{1}{2}\sum_{\pi m=n}\sum_{\pi k=l\neq\pi m=n}\frac{q_{\pi m=n}q_{\pi k=l}}{R_{\pi m=n,\pi k=l}}+\frac{1}{2}\sum_{lp}\sum_{lq\neq lp}\frac{q_{lp}q_{lq}}{R_{lp,lq}}\\
&+\sum_{\sigma m=n}\sum_{a-b}\frac{q_{\sigma m=n}q_{a-b}}{R_{\sigma m=n,a-b}}+\sum_{a-b}\sum_{\pi m=n}\frac{q_{a-b}q_{\pi m=n}}{R_{a-b,\pi m=n}}+\sum_{a-b}\sum_{lp}\frac{q_{a-b}q_{lp}}{R_{a-b,lp}}\\
&+\sum_{\sigma m=n}\sum_{\pi m=n}\frac{q_{\sigma m=n}q_{\pi m=n}}{R_{\sigma m=n,\pi m=n}}+\sum_{\sigma m=n}\sum_{lp}\frac{q_{\sigma m=n}q_{lp}}{R_{\sigma m=n,lp}}\\
&\left.+\sum_{\pi m=n}\sum_{lp}\frac{q_{\pi m=n}q_{lp}}{R_{\pi m=n,lp}}\right)+\frac{1}{2}\sum_{c}\sum_{d\neq c}\frac{Z_{c}Z_{d}}{R_{c,d}}
\end{aligned}
\tag{3.45}
$$

式中：μ^{*}_{a}、μ^{*}_{m}、μ^{*}_{a-b}、$\mu^{*}_{\sigma m=n}$、$\mu^{*}_{\pi m=n}$ 和 μ^{*}_{lp} 分别为单键原子 a、双键原子 m、单键 a—b、双键 m==n 的 σ 键区域、双键 m==n 的 π 键区域以及孤对电子 lp 区

域的价态化学势; η_a^*、η_m^*、η_{a-b}^*、$\eta_{\sigma m=n}^*$、$\eta_{\pi m=n}^*$ 和 η_{lp}^* 分别为分子中相应区域的价态硬度; $q_a = N_a^* - N_a = Z_a - N_a$、$q_m = N_m^* - N_m = Z_m - N_m$、$q_{a-b} = n_{a-b}^* - n_{a-b} = -n_{a-b}$、$q_{\sigma m=n} = n_{\sigma m=n}^* - n_{\sigma m=n} = -n_{\sigma m=n}$、$q_{\pi m=n} = n_{\pi m=n}^* - n_{\pi m=n} = -n_{\pi m=n}$ 和 $q_{lp} = n_{lp}^* - n_{lp} = -n_{lp}$ 分别为分子中相应区域的区域电荷, $k_{a,a-b}$、$k_{b,a-b}$、$k_{m,lp}$、$k_{n,lp}$、$k_{m,m=n}$、$k_{n,m=n}$ 和 $k_{m,m=n}$ 均为校正因子, k 和 ABEEM 模型一样是总的校正因子. 这样就可以得到单键原子的化学势 μ_a、双键原子的化学势 μ_m、单键的化学势 μ_{a-b}、双键中 σ 键区域的化学势 $\mu_{\sigma m=n}$、双键中 π 键区域的化学势 $\mu_{\pi m=n}$ 和孤对电子 lp 区域的化学势 μ_{lp}:

$$\mu_a = \mu_a^* - 2\eta_a^* q_a - \sum_{a-b} \frac{k_{a,a-b}}{R_{a,a-b}} q_{a-b} - \sum_{lp\in a} \frac{k_{a,lp}}{R_{a,lp}} q_{lp} - k\left(\sum_{b\neq a} \frac{q_b}{R_{a,b}} + \sum_m \frac{q_m}{R_{a,m}} + \sum_{g-h\neq a-b} \frac{q_{g-h}}{R_{a,g-h}} + \sum_{\sigma m=n} \frac{q_{\sigma m=n}}{R_{a,\sigma m=n}} + \sum_{\pi m=n} \frac{q_{\pi m=n}}{R_{a,\pi m=n}} + \sum_{lq\notin a} \frac{q_{lq}}{R_{a,lq}}\right)$$

$$\mu_m = \mu_m^* - 2\eta_m^* q_m - \sum_{\sigma m=n} \frac{k_{m,\sigma m=n}}{R_{m,\sigma m=n}} q_{\sigma m=n} - \sum_{\pi m=n\in m} \frac{k_{m,\pi m=n}}{R_{m,\pi m=n}} q_{\pi m=n} - \sum_{lp\in m} \frac{k_{m,lp}}{R_{m,lp}} q_{lp} - k\left(\sum_a \frac{q_a}{R_{m,a}} + \sum_{k\neq m} \frac{q_k}{R_{m,k}} + \sum_{a-b} \frac{q_{a-b}}{R_{m,a-b}} + \sum_{\sigma k=l\neq \sigma m=n} \frac{q_{\sigma k=l}}{R_{m,\sigma k=l}} + \sum_{\pi k=l\neq \pi m=n} \frac{q_{\pi k=l}}{R_{m,\pi k=l}} + \sum_{lq\notin m} \frac{q_{lq}}{R_{m,lq}}\right)$$

$$\mu_{a-b} = \mu_{a-b}^* - 2\eta_{a-b}^* q_{a-b} - \frac{k_{a-b,a}}{R_{a-b,a}} q_a - \frac{k_{a-b,b}}{R_{a-b,b}} q_b - k\left(\sum_{g\neq a,b} \frac{q_g}{R_{a-b,g}} + \sum_m \frac{q_m}{R_{a-b,m}} + \sum_{g-h\neq a-b} \frac{q_{g-h}}{R_{a-b,g-h}} + \sum_{\sigma m=n} \frac{q_{\sigma m=n}}{R_{a-b,\sigma m=n}} + \sum_{\pi m=n} \frac{q_{\pi m=n}}{R_{a-b,\pi m=n}} + \sum_{lp} \frac{q_{lp}}{R_{a-b,lp}}\right)$$

$$\mu_{\sigma m=n} = \mu_{\sigma m=n}^* - 2\eta_{\sigma m=n}^* q_{\sigma m=n} - \frac{k_{\sigma m=n,m}}{R_{\sigma m=n,m}} q_m - \frac{k_{\sigma m=n,n}}{R_{\sigma m=n,n}} q_n - k\left(\sum_a \frac{q_a}{R_{\sigma m=n,a}} + \sum_{k\neq m,n} \frac{q_k}{R_{\sigma m=n,k}} + \sum_{a-b} \frac{q_{a-b}}{R_{\sigma m=n,a-b}} + \sum_{\sigma k=l\neq \sigma m=n} \frac{q_{\sigma k=l}}{R_{\sigma m=n,\sigma k=l}} + \sum_{\pi m=n} \frac{q_{\pi m=n}}{R_{\sigma m=n,\pi m=n}} + \sum_{lp} \frac{q_{lp}}{R_{\sigma m=n,lp}}\right)$$

$$
\begin{aligned}
\mu_{\pi m=n} = {} & \mu^*_{\pi m=n} - 2\eta^*_{\pi m=n} q_{\pi m=n} - \frac{k_{\pi m=n,m}}{R_{\pi m=n,m}} q_m \\
& -k\left(\sum_a \frac{q_a}{R_{\pi m=n,a}} + \sum_{k\neq m} \frac{q_k}{R_{\pi m=n,k}} + \sum_{a-b} \frac{q_{a-b}}{R_{\pi m=n,a-b}}\right. \\
& \left. + \sum_{\sigma m=n} \frac{q_{\sigma m=n}}{R_{\pi m=n,\sigma m=n}} + \sum_{\pi k=l\neq \pi m=n} \frac{q_{\pi k=l}}{R_{\pi m=n,\pi k=l}} + \sum_{lp} \frac{q_{lp}}{R_{\pi m=n,lp}}\right) \\
\mu_{lp} = {} & \mu^*_{lp} - 2\eta^*_{lp} q_{lp} - \frac{k_{lp,a}}{R_{lp,a}} q_a - \frac{k_{lp,m}}{R_{lp,m}} q_m \\
& -k\left(\sum_{b\notin lp} \frac{q_b}{R_{lp,b}} + \sum_{k\notin lp} \frac{q_k}{R_{lp,k}} + \sum_{a-b} \frac{q_{a-b}}{R_{lp,a-b}}\right. \\
& \left. + \sum_{\sigma m=n} \frac{q_{\sigma m=n}}{R_{lp,\sigma m=n}} + \sum_{\pi m=n} \frac{q_{\pi m=n}}{R_{lp,\pi m=n}} + \sum_{lq\neq lp} \frac{q_{lp}}{R_{lp,lq}}\right)
\end{aligned} \tag{3.46}
$$

在式 (3.46) 中, 对 a—b 的求和遍及与原子 a 直接相连的所有单键, 对 lp 的求和遍及与单键原子 a 或双键原子 m 直接相连的所有孤对电子区域, 对 b 的求和遍及除原子 a 之外的所有单键原子, 对 m 的求和遍及所有双键原子, 对 g—h 的求和遍及除 a—b 之外的全部单键, 对 $\sigma m = n$ 的求和遍及所有双键中的 σ 键区域, 对 $\pi m = n$ 的求和包括所有的 π 键区域, 对 lq 的求和遍及除 lp 之外的所有孤对电子区域. $\chi^*_a = -\mu^*_a$, $\chi^*_m = -\mu^*_m$, $\chi^*_{a-b} = -\mu^*_{a-b}$, $\chi^*_{\sigma m=n} = -\mu^*_{\sigma m=n}$, $\chi^*_{\pi m=n} = -\mu^*_{\pi m=n}$和 $\chi^*_{lp} = -\mu^*_{lp}$分别为单键原子 a、双键原子 m、单键 a-b、双键 $m = n$ 中的键区域、双键中的键区域和孤对电子 lp 区域的价态电负性. $C_{a,a-b} = k_{a-b,a}/R_{a-b,a}$、$D_{b,a-b} = k_{a-b,b}/R_{a-b,b}$、$C_{n,m=n,} = k_{m=n,n}/R_{m=n,n}$、$D_{m,m=n} = k_{m=n,m}/R_{m=n,m}$、$C_{m,m=n} = k_{m=n,m}/R_{m=n,m}$、$C_{a,lp} = k_{lp,a}/R_{lp,a}$ 和 $C_{m,lp} = k_{lp,m}/R_{lp,m}$ 均为可调参数. 类似于 ABEEM 模型, $\text{ABEEM}_{\sigma\text{-}\pi}$ 模型下分子中所有的原子、单键、双键和孤对电子的电负性也都等于同一数值, 即分子的总体电负性 $\bar{\chi}$. 这样, 对于任意一个有 i 个单键原子、j 个双键原子、k 个单键、l 个双键中的 σ 键区域、$4l$ 个双键中的 π 键区域和 m 个孤对电子区域的分子, 就会同时有 $(i + j + k + l + 4l + m)$ 个方程. 如果式 (3.46) 中的参数已知, 这些方程, 连同分子电荷的限制条件, 就可以确定分子体系的电负性 $\bar{\chi}$ 以及每个原子、化学键和孤对电子所带的电荷.

3.1.5 $\text{ABEEM}_{\sigma\text{-}\pi}$ 模型中敏感度系数的计算方法

由 3.1.1 节, 凡是总能量对总电子数 N 求微商的均给出体系的整体性质, 如化学势 μ 和整体硬度 η; 凡是包括对外势 $\mathrm{d}v$ 求微商的敏感度系数均为局域性质, 如电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$、Fukui 函数 $f(\boldsymbol{r})$ 以及双变量响应函数 $\beta(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ 等. 体系总能

量对总电子数 N 或外势 v 的一阶微商称为一阶效应, 二阶微商称为二阶效应. 在 $\mathrm{ABEEM}_{\sigma\text{-}\pi}$ 模型中, 可以方便地计算出各级敏感度系数. 如上所述, 关于一阶微商的方程, 依据电负性均衡原理, 可以求出体系的电荷分布和分子电负性. 下面来看二阶效应.

按照体系整体硬度的定义式, 整体硬度还可以表示为

$$\begin{aligned}2\eta&=\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_v=-\left(\frac{\partial \chi_a}{\partial N}\right)_v=\cdots=-\left(\frac{\partial \chi_m}{\partial N}\right)_v\\&=\cdots=-\left(\frac{\partial \chi_{a-b}}{\partial N}\right)_v=\cdots=-\left(\frac{\partial \chi_{m=n}}{\partial N}\right)_v=\cdots\end{aligned}\tag{3.47}$$

因此, 由式 (3.46), 可以得到这样的关系式

$$\begin{aligned}-2\eta=2\eta_a^*\left(\frac{\mathrm{d}q_a}{\mathrm{d}N}\right)_v&+C_a\sum_{a-b}\left(\frac{\mathrm{d}q_{a-b}}{\mathrm{d}N}\right)_v+D_a\sum_{lp\in a}\left(\frac{\mathrm{d}q_{lp}}{\mathrm{d}N}\right)_v\\&+k\left[\sum_{b\neq a}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}q_b}{\mathrm{d}N}\right)_v}{R_{a,b}}+\sum_m\frac{\left(\frac{\mathrm{d}q_m}{\mathrm{d}N}\right)_v}{R_{a,m}}+\sum_{g-h\neq a-b}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}q_{g-h}}{\mathrm{d}N}\right)_v}{R_{a,g-h}}\right.\\&\left.+\sum_{\sigma m=n}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}q_{\sigma m=n}}{\mathrm{d}N}\right)_v}{R_{a,\sigma m=n}}+\sum_{\pi m=n}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}q_{\pi m=n}}{\mathrm{d}N}\right)_v}{R_{a,\pi m=n}}+\sum_{lq\notin a}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}q_{lq}}{\mathrm{d}N}\right)_v}{R_{a,lq}}\right]\end{aligned}\tag{3.48}$$

根据 Fukui 函数的定义式就可得到

$$\begin{aligned}2\eta=2\eta_a^* f_a+C_a\sum_{a-b}f_{a-b}+D_a\sum_{lp\in a}f_{lp}+k\left(\sum_{b\neq a}\frac{f_b}{R_{a,b}}+\sum_m\frac{f_m}{R_{a,m}}\right.\\\left.+\sum_{g-h\neq a-b}\frac{f_{g-h}}{R_{a,g-h}}+\sum_{\sigma m=n}\frac{f_{\sigma m=n}}{R_{a,\sigma m=n}}+\sum_{\pi m=n}\frac{f_{\pi m=n}}{R_{a,\pi m=n}}+\sum_{lq\notin a}\frac{f_{lq}}{R_{a,lq}}\right)\end{aligned}\tag{3.49}$$

同理, 我们可以得到下面各式:

$$\begin{aligned}2\eta=2\eta_m^* f_m+C_m\sum_{\sigma m=n}f_{\sigma m=n}+D_m\left(\sum_{lp\in m}f_{lp}+\sum_{\pi m=n}f_{\pi m=n}\right)\\+k\left(\sum_a\frac{f_a}{R_{m,a}}+\sum_{k\neq m}\frac{f_k}{R_{m,k}}+\sum_{a-b}\frac{f_{a-b}}{R_{m,a-b}}\right.\\\left.+\sum_{k=l\neq\sigma m=n}\frac{f_{\sigma k=l}}{R_{m,\sigma k=l}}+\sum_{\pi k=l\neq\pi m=n}\frac{f_{\pi k=l}}{R_{m,\pi k=l}}+\sum_{lq\notin m}\frac{f_{lq}}{R_{m,lq}}\right)\end{aligned}\tag{3.50}$$

$$2\eta = 2\eta^*_{a-b} f_{a-b} + C_{a,a-b} f_a + D_{b,a-b} f_b + k\left(\sum_{g\neq a,b} \frac{f_g}{R_{a-b,g}} + \sum_m \frac{f_m}{R_{a-b,m}} + \sum_{g-h\neq a-b} \frac{f_{g-h}}{R_{a-b,g-h}} + \sum_{\sigma m=n} \frac{f_{\sigma m=n}}{R_{a-b,\sigma m=n}} + \sum_{\pi m=n} \frac{f_{\pi m=n}}{R_{a-b,\pi m=n}} + \sum_{lp} \frac{f_{lp}}{R_{a-b,lp}} \right) \tag{3.51}$$

$$2\eta = 2\eta^*_{\sigma m=n} f_{\sigma m=n} + C_{n,\sigma m=n} f_n + D_{m,\sigma m=n} f_m + k\left[\sum_a \frac{f_a}{R_{\sigma m=n,a}} + \sum_{k\neq m,n} \frac{f_k}{R_{\sigma m=n,k}} + \sum_{a-b} \frac{f_{a-b}}{R_{\sigma m=n,a-b}} + \sum_{\sigma k=l\neq \sigma m=n} \frac{f_{\sigma k=l}}{R_{\sigma m=n,\sigma k=l}} + \sum_{\pi m=n} \frac{f_{\pi m=n}}{R_{\sigma m=n,\pi m=n}} + \sum_{lp} \frac{f_{lp}}{R_{\sigma m=n,lp}} \right] \tag{3.52}$$

$$2\eta = 2\eta^*_{\pi m=n} f_{\pi m=n} + C_{m,\pi m=n} f_m + k\left(\sum_a \frac{f_a}{R_{\pi m=n,a}} + \sum_{k\neq m} \frac{f_k}{R_{\pi m=n,k}} + \sum_{a-b} \frac{f_{a-b}}{R_{\pi m=n,a-b}} + \sum_{m=n} \frac{f_{m=n}}{R_{\pi m=n,m=n}} + \sum_{\pi k=l\neq \pi m=n} \frac{f_{\pi k=l}}{R_{\pi m=n,\pi k=l}} + \sum_{lp} \frac{f_{lp}}{R_{\pi m=n,lp}} \right) \tag{3.53}$$

$$2\eta = 2\eta^*_{lp} f_{lp} + C_{a,lp} f_a + D_{m,lp} f_m + k\left(\sum_{a\notin lp} \frac{f_a}{R_{lp,a}} + \sum_{m\notin lp} \frac{f_m}{R_{lp,m}} + \sum_{a-b} \frac{f_{a-b}}{R_{lp,a-b}} + \sum_{\sigma m=n} \frac{f_{\sigma m=n}}{R_{lp,\sigma m=n}} + \sum_{\pi m=n} \frac{f_{\pi m=n}}{R_{lp,\pi m=n}} + \sum_{lq\neq lp} \frac{f_{lq}}{R_{lp,lq}} \right) \tag{3.54}$$

与计算分子体系电荷分布和电负性的方法类似, 如果式 (3.50)~ 式 (3.54) 中的参数已知, 这些方程连同 Fukui 函数归一化的限制条件, 解之就能得到分子体系的整体硬度及所有原子、化学键和孤对电子的 Fukui 函数. 整体软度和局域软度再分别由式 (3.7) 和式 (3.11) 得到.

Yang 的原子–键电负性均衡模型, 在已知分子几何和参数条件下, 只需求解一组线形方程组就可以得到分子体系中的电荷分布, 即各个原子、化学键和孤对电子的电荷, 同时得到分子电负性, 进而方便地得到分子总能量. 此外, 利用原子–键电负性均衡模型还可以得到体现分子体系稳定性和活性的整体硬度与整体软度、与化学反应有关的 Fukui 以及电子布居正则模式 (PNM) 等信息.

3.2 分 子 力 学

理论与计算化学作为化学的一个新兴分支, 为整个化学的发展提供强有力的理论支撑和科学指导. 我们可以利用理论和计算化学来解释实验现象和结果, 从分子微观层面上更加深入地了解各种化学现象、研究化学反应, 对分子的物理和化学性质, 乃至一些宏观体系的热力学和动力学性质进行模拟和预测, 并通过数字可视化手段, 让我们能更加直观地了解微观世界.

计算化学的首要方法就是量子力学方法, 量子力学是以波函数的形式描写分子中电子的行为, 以其波函数表示, 区间内电子出现的概率正比于波函数绝对值的平方, 通过求解 Schrödinger 方程得到电子的波函数. 最为普遍的量子力学计算方法为从头计算 (*ab initio*) 法. 利用变分原理、常用的分子轨道理论方法, 将分子的单电子波函数展开为原子轨道波函数的组合, 而原子轨道的波函数又是一些特定数学函数, 即基函数 (如 Gauss 函数) 的组合. 虽然这种方法计算精确, 但工作量巨大, 大约与电子数的五次方成正比, 因而所能计算的体系受到了很大限制, 通常不超过 100 个原子. 为了提高量子力学计算的效率, 自 1960 年起, 陆续发展出一些近似的量子化学计算方法, 这些方法多利用一些实验数据作为参数来取代真正的积分项, 称之为半经验分子轨道法 (semi-empirical molecular orbital method). 半经验分子轨道法有 CNDO、INDO、MINDO、MNDO、ZINDO 和 AM1 等, 利用半经验分子轨道法可计算相对较大的分子. 但是即使利用半经验方法和最先进的计算机技术 (并行处理), 目前所能计算的量子体系实际上也不超过 1000 个电子. 科学家正致力于改进量子计算方法及增进其精确度. 密度泛函理论在近年得到了快速的发展. 在密度泛函理论中, 对于电子体系的描述, 使用电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 作为基本变量, 而不像通常理论使用电子数目 (N) 和外势场 (V) 作为基本变量. 电子密度决定着体系基态的波函数和体系的所有其他性质. 简而言之, 单电子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是决定体系一切性质的唯一自变量函数. 以密度泛函理论为基础发展起来的计算体系能量和其他性质的方法, 由于用三维的单电子密度代替了 $3N$ 维的电子波函数, 用求解比较简单的泛函方程代替了求解复杂的 Schrödinger 方程, 计算工作量只约与电子数目 N 的三次方成比例, 比通常量子化学从头计算 (*ab initio*) 方法所需要的时间大为减少.

量子力学的方法仅适用于简单的分子, 或电子数目较少的体系. 在下面几种情况下, 利用量子力学方法来处理是很困难的. 第一, 生物大分子 (蛋白质、酶、酵素、核酸、多糖类……)、聚合物 (橡胶、安全玻璃、脂肪、油类分子……) 等含有大量的原子及电子体系; 第二, 分子环境的影响. 量子力学往往计算一些气态的分子, 而大部分化学过程都发生在溶液或其他凝聚态体系中, 对溶剂和环境的计算无疑是对量子力学方法的巨大挑战. 第三, 利用从头计算方法计算准确的热力学和动

力学数据是很困难的, 也只能局限于较小的体系, 然而这些结果可以帮助我们更好地指导工业生产和改进工艺. 针对庞大的体系, 科学家把目光投向了经典力学, 从 1960 年左右, 就开始着手研究分子力学方法, 以此来研究各种复杂体系, 并取得了可喜的成果.

3.2.1 分子力学概述

分子力学[31~34](molecular mechanics, MM) 方法起源于 1970 年左右, 是依据经典力学的分子力场 (force field) 计算方法. 分子力学的建立基于两条根本近似: 第一, Born-Oppenheimer 近似. 由于组成分子体系的原子核的质量比电子大 $10^3 \sim 10^5$ 倍, 因而在分子中的电子运动速度将比原子核快得多, 对于原子核位置的任何变化, 迅速运动的电子都能立即进行调整, 建立起与变化后的核力场相应的运动状态. 从而, 一方面可以把对原子和分子运动的数学描述同对电子结构及其运动的描述分离开来; 另一方面, 在分子内, 源于分子电子结构变化的物理相互作用 (如核与电子、电子与电子相互作用) 都可以用依靠于组成分子的原子坐标的函数来描述. 第二, 体系中原子和分子的运动服从经典力学. 也就是说, 粒子的任何能级光谱都是连续的, 而不是分立的; 假定原子和分子的运动足够快, 从而可以忽略任何量子影响. 科学家认为体系的运动服从牛顿运动定律, 而不是 Schrödinger 方程. 依据 Born-Oppenheimer 近似, 计算中忽略电子的运动, 将系统的能量视为原子核位置的函数, 这就是分子力场或势能函数, 对应于量子力学中的势能面. 分子力场中有许多参数, 这些参数可由拟合量子力学结果或实验结果得到. 利用分子力学方法可以计算庞大和复杂分子的稳定构象、热力学、动力学性质及振动光谱等. 与量子力学相比较, 分子力学方法要简单得多, 而且往往能够快速得到分子的各种性质. 在某些情形下, 由分子力学方法所得的结果几乎与高水平量子力学方法所得的结果一致, 但其所需要的计算时间却远远小于量子力学的计算时间. 目前分子力学方法常被用于药物、团簇体系和生物大分子等体系的研究.

最早对庞大体系采用的非量子力学计算方法是 Monte Carlo 计算法, 简称 MC 计算法. 1953 年, Metropolis 和他的合作者报道了世界上第一例 Monte Carlo 模拟. Monte Carlo 计算法是由系统中质点 (原子和分子) 的随机运动, 结合统计力学的概率分配原理, 得到体系的统计及热力学资料. MC 计算法至今仍经常被应用于研究复杂体系的结构及其相变等性质. 其缺点在于只能得到统计的平均值, 无法计算系统的动态信息, 而且它所依据的随机运动并不符合物理学的运动原理, 与其他的非量子计算方法比较并非经济快速. 但是, 该方法能够相对高效地寻找体系的低能构型.

分子动力学模拟 (molecular dynamics simulation) 方法, 简称 MD 计算法, 是目前应用更广泛的计算庞大复杂体系的方法. 1957 年, Alder 和 Wainwright 报道

了世界上第一例分子动力学模拟; 1964 年, Rahman 采用 Lennard-Jones 函数对于液体氩进行了分子动力学模拟; 1971 年, Stillinger 和 Rahman 模拟了液态水的分子动力学过程; 1977 年, McCammon 等报道了第一例蛋白质分子动力学模拟; 1983 年, Levitt 完成了第一例核酸的分子动力学模拟. 自 1970 年起, 由于分子力学的迅速发展, 科学家又系统地建立了许多适用于生化分子体系、聚合物、金属和非金属材料的力场, 使得计算复杂体系的结构、热力学和光谱性质的能力及准确性大为提升. 分子动力学模拟是应用这些力场及 Newton 运动力学原理发展起来的计算方法, 其优点在于系统中粒子的运动有正确的物理依据, 精确性高, 可同时获得系统的动力学和热力学统计资料, 并可广泛地适用于各种系统及各类特性的探讨.

另有一种与分子动力学模拟类似的计算方法是 Brownian 动力学模拟. Brown 动力学模拟适用于大分子的溶液体系, 计算中将大分子的运动分为依力场作用的运动和来自溶剂分子的随机力作用的运动. 利用求解 Brown 运动方程式可得到大分子体系的运动轨迹及一些统计和热力学的性质. Brown 动力学模拟通常用于计算生化分子 (多肽、蛋白质和 DNA 等) 的水溶液. 此方法的优点在于能够在较长时间范围内 (约纳秒, ns) 计算大分子体系的运动; 其缺点是: 将溶剂分子的运动视为 Brown 运动粒子, 该假设缺乏合理性.

3.2.2　分子力场作用项的一般形式

基于分子力学的基本近似, 只要某一势能函数能够很好地描述体系内的各种相互作用, 体系内的原子和分子的运动也可以用源于该势能函数的经典力来描述. 那么该势能函数以及相关的参数就称为力场. 力场方法发展经历了近七八十年的历程, 1930 年, Andrews 提出分子力学的基本思想; 1961 年, Hendrickson 完成了对大于六元环分子的构象分析; 1965 年, Wiberg 首次出版了能够搜寻分子能量最低点的通用力场程序; 1976 年, Allinger 发表了 MM1 力场; 1981 年, Kollman 发表了第一个 AMBER 力场; 1983 年, Karplus 发布了分子力学与分子动力学模拟程序 CHARMM. 分子力场不断被完善, 根据要研究的体系和性质的差异, 而更加具有针对性. 经典分子力学模拟的结果的优劣, 取决于所采用的分子力场的质量, 所以发展更好的力场是分子力学模拟的关键.

事实上, 每个分子都有其固定的力场, 在实际应用时, 将力场分解成不同的组分, 用理论计算和实验结果拟合的方法建立力场参数, 并且要求这套力场参数具有较强的通用性, 可以对一类分子进行计算. 力场是在光谱分析时为分析和预测振动光谱发展起来的, 早期的分子力场是对振动力场的改进, 侧重于计算分子的结构和能量, 但不能预测分子的振动光谱. 主要理论基础为: 一个由 n 个原子组成的分子, 坐标为 $X\ (x_1, x_2, \cdots, x_n)$, 当分子的平衡构型变为其他构型时, 势函数对其平衡坐标的 Taylor 展开为

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3n}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)\Delta x_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3n}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)\Delta x_i \Delta x_j + \frac{1}{6}\sum_{i,j,k=1}^{3n}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k}\right)\Delta x_i \Delta x_j \Delta x_k + \cdots \tag{3.55}$$

展开式中的第一项 V_0 是分子在平衡时的势能, 可设置为 0; 第二项在 V 取极小值时也为 0; 当分子构型变化不大时, 二次项以上的各项也可忽略不计, 这时势函数主要取决于二次项, 即第三项:

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3n} f_{ij}\Delta x_i \Delta x_j \tag{3.56}$$

其中

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \tag{3.57}$$

式中: f_{ij} 为力场参数, 即力常数. 用 $f_{ij}(i,j=1,2,3,\cdots,3n)$ 可组成一个矩阵, 如果忽略非对角项, 则满足 Hooker 定律, 称分子体系为非耦合体系. 如果分子的构型变化较大, 必须考虑式 (3.57) 中的高阶项, 此时分子体系处于非谐振态. 1968 年, Lifson 和 Warshel 发展了自洽力场 (consistent force field, CFF), 目的是为了既能模拟分子的结构, 又能模拟分子的振动光谱, 他们用最小二乘法拟合理论计算和实验结果来获取力场参数, 为力场的参数化奠定了基础.

为简单地描述由原子组成的分子体系的非谐振动, 通常根据分子的各种结构单元, 势函数分解成以下各项: 键的伸缩能 E_{str}、键角弯曲能 E_{bend}、二面角扭转能 E_{tors}、van der Waals 作用能 E_{vdW}、静电作用能 E_{elec} 和以上各项的耦合相互作用 E_{corss} 等, 即总能量 E_{MM} 可表示为

$$E_{\mathrm{MM}} = E_{\mathrm{str}} + E_{\mathrm{bend}} + E_{\mathrm{tors}} + E_{\mathrm{vdW}} + E_{\mathrm{elec}} + E_{\mathrm{cross}} \tag{3.58}$$

对于更精确的力场势函数, 在计算光谱等性质时, 常常加入耦合相互作用项 E_{cross}, 其可以包括键长伸缩–键角弯曲交叉项、二面角扭转–键长伸缩交叉项等, 同时也可加入氢键函数项等其他修正项. 图 3-2 形象地体现了各种结构单元对应的能量项.

下面将对上述各势能项分别讨论.

1. 键长的伸缩振动

分子中最强烈相互作用的原子间形成化学键. 通常情况下, 化学键的长度在其平衡位置附近呈小幅度的振动, 描述此种作用的势能项被称为键伸缩振动势能项.

键伸缩势能函数的最简单的表示就是在平衡位置处进行 Taylor 展开, 其截止到二级展开项的表达式为

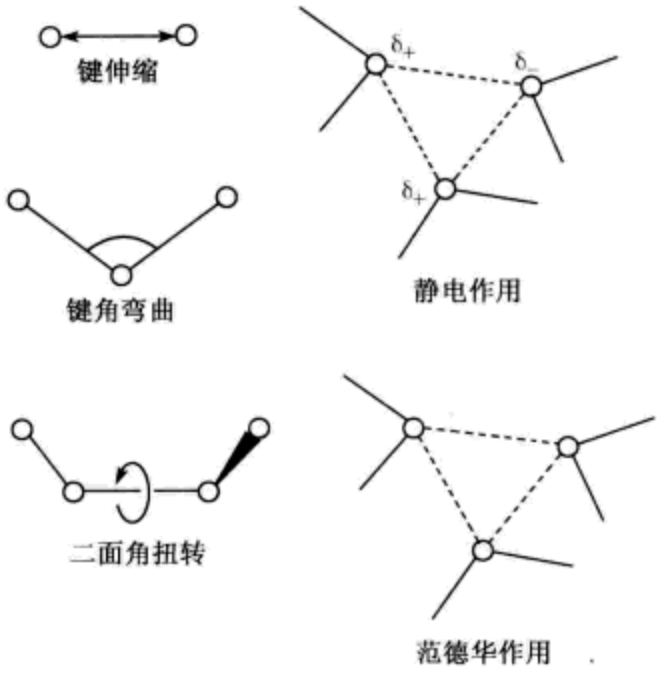


图 3-2　分子力场中四种主要的势能贡献项及对应的结构单元示意图

$$E_{\mathrm{str}}(R^{\mathrm{AB}}-R_0^{\mathrm{AB}})=E(0)+\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R}(R^{\mathrm{AB}}-R_0^{\mathrm{AB}})+\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}R^2}(R^{\mathrm{AB}}-R_0^{\mathrm{AB}})^2 \tag{3.59}$$

式中：R_0^{AB} 为 A—B 键的平衡几何键长. 由于力场方法通常得到的是相对势能, 所以 $E(0)$ 可以作为常数, 而从势能函数中去掉. 由于在平衡位置展开, 在求一阶微商时式 (3.59) 中第二项也为零, 因而化学键 A—B 的伸缩振动能可以用谐振势能函数表示：

$$E_{\mathrm{str}}(R^{\mathrm{AB}}-R_0^{\mathrm{AB}})=k^{\mathrm{AB}}(R^{\mathrm{AB}}-R_0^{\mathrm{AB}})^2=k^{\mathrm{AB}}(\Delta R^{\mathrm{AB}})^2 \tag{3.60}$$

式中：k^{AB} 为键 A—B 的力常数.

如果化学体系的张力很大, 用谐振势能函数不足以模拟键的伸缩振动, 用谐振函数计算得到的结果与实验值也有较大的偏差. 这就需要对谐振函数进行改进, 最直接的方法就是加入高阶非谐振动项以校正其误差：

$$E_{\mathrm{str}}(\Delta R^{\mathrm{AB}})=k_2^{\mathrm{AB}}(\Delta R^{\mathrm{AB}})^2+k_3^{\mathrm{AB}}(\Delta R^{\mathrm{AB}})^3+k_4^{\mathrm{AB}}(\Delta R^{\mathrm{AB}})^4+\cdots \tag{3.61}$$

加入高阶项虽然在一定程度上更好地描述了键的伸缩振动, 但同时也增加了需要拟合的参数; 而且键长伸缩振动势能函数的高阶展开不能带来正确的极限行为, 立方非谐振常数 k_3 通常是负值, 如果 Taylor 展开在立方项截断则键长较大时能量值趋向于负数, 而四次项常数 k_4 通常为正值, 如果在四次项截断则键长较大时能

量趋向正数. 利用这样的函数求势能的极小值, 如果初始结构不好就得不到正确的最优几何构型. 化学键伸缩趋近无限大的正确极限是化学键的断裂, 也就是能量趋近于离解能. 能够比较正确地描述这一极限行为的函数有 Morse 势能函数:

$$E_{\text{Morse}}(R^{\text{AB}}) = D[\mathrm{e}^{-2\alpha(R^{\text{AB}}-R_0^{\text{AB}})} - 2\mathrm{e}^{-\alpha(R^{\text{AB}}-R_0^{\text{AB}})}] \tag{3.62}$$

式中: D 为离解能; α 为和力常数 k 相关的参数, $\alpha = \sqrt{k/2D}$. 虽然在分子力场中 Morse 势能函数并不经常使用, 因为它需要三个参数来描写一个化学键, 但是 Morse 势能函数能够非常好地描述从平衡位置到离解状态较大范围内化学键的行为. 图 3-3 描述了各种势能函数在平衡键长附近的势能曲线. 所以从总体来说, Morse 势能函数在较大的键长变化范围内都能很好地描述键的伸缩势能变化.

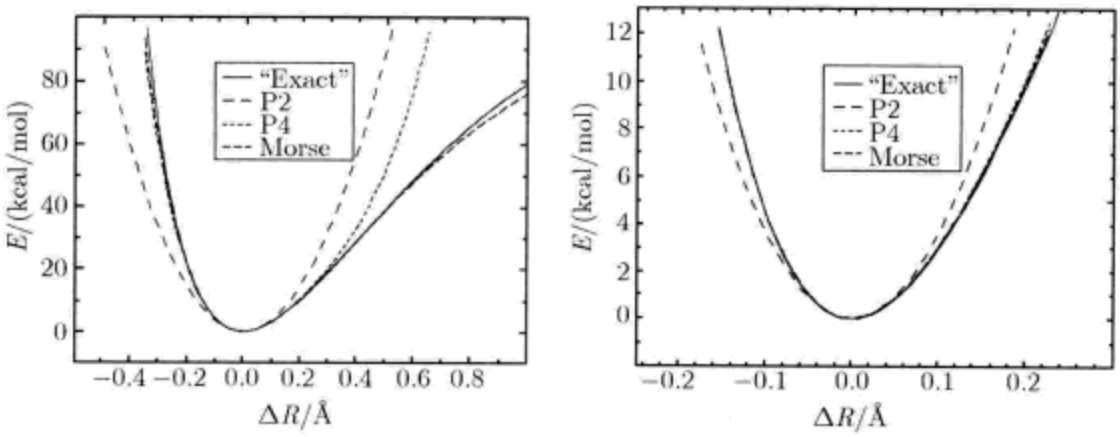


图 3-3 键伸缩势能曲线利用 Morse、四次项展开矫正、谐振模型计算结果同实验相比较的示意图

键伸缩势能函数中的平衡键长参数一般用高分辨率 X 射线结晶学方法测定, 精度可达 0.0001nm, 也可由电子衍射和微波光谱测定. 力常数可由振动光谱得到. 优化力场参数时, 一般选择一定数量的模型化合物, 根据原子和键所处的化学环境来进一步修正, 使得力场参数不但能重现分子的结构和能量, 而且能够较好地模拟分子的振动光谱, 然后再计算其他没有作为模型化合物的分子性质来验证这套参数的可靠性, 具体的力场参数化过程见 3.2.3 节.

2. 键角的弯曲振动

与键长伸缩振动类似, Hooker 定律或是简谐振动也可以用来描述键角的弯曲振动 (angle bending), 即

$$E_{\text{bend}} = k_{\text{bend}}\,(\theta - \theta_0)^2 \tag{3.63}$$

式中: k_{bend} 为力常数; θ 为键角; θ_0 为平衡键角. 每一个角度对势能的贡献也是利用常数和参考值来描述的. 如果从平衡位置弯曲一个角度需要较小的能量, 则力常

数相对来说也较小. 张力比较大的有机化合物与无张力的有机化合物之间, 键角的差值最大为 15°, 在这种情况下, 非谐振动现象不明显. 当键角过分小时, 如含有三元环和四元环的化合物, 非谐振现象就很明显, 这时谐振模型就要做相应的修正. 与键伸缩振动类似, 加入高阶项是常用的修正方法:

$$E_{\text{bend}} = k_{\text{bend}}(\theta-\theta_0)^2[1-k'_{\text{bend}}(\theta-\theta_0)-k''_{\text{bend}}(\theta-\theta_0)^2-k'''_{\text{bend}}(\theta-\theta_0)^3-\cdots] \quad (3.64)$$

3. 二面角扭转相互作用

键的伸缩和键角的弯曲通常被称为 "硬自由度", 如果要是它们偏离平衡位置很远则往往需要非常大的能量. 通常, 分子中结构和能量的变化是由二面角扭转和非键势能项共同作用的结果. 分子中连续存在键相连的四个原子 A—B—C—D, 二面角 (torsional angle) 是指 A—B—C 平面和 B—C—D 平面组成的二面角 ϖ (图 3-4), 角度 ω 的取值范围在 [0°, 360°] 或是 [−180°, 180°]. 二面角扭转势能与键长的伸缩振动和键角的弯曲振动有两点显著的不同: 首先, 能量函数是以 360° 为周期的周期性变化函数, 也就是当 ϖ 旋转 360° 后的能量和旋转 0° 时的能量相同; 其次, 二面角的扭转能一般很低, 因而偏离最低能量构象的结构很容易发生. 在对构象的研究中, 二面角扭转势能就是非常重要的. 通常用二面角 ϖ 的余弦函数的 Taylor 展开来描述其能量, 给出周期性变化的描述:

$$v(\varpi) = \sum_{n=0}^{N} \frac{V_n}{2}[1+\cos(n\varpi-\gamma)] \quad (3.65)$$

式中: V_n 通常指势能垒的高度, 但是不确切, 因为在展开中其他项和非键项也对绕中心键 2-3 旋转起重要作用; n 为多重度, 它的值表示在区间 [0°, 360°] 内该势能函数给出的极小点个数; γ 为相位因子. 当 n=1 时旋转周期是 360°, 当 n=2 时旋转周期是 180°, 极小点在 0° 和 180°; 当 n=3 时周期是 120°, 极小点在 60°、−60° 和 180°, 极大值在 120°, 其他类推.

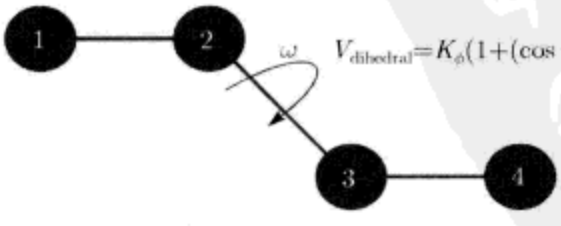


图 3-4　二面角扭转势能的示意图

4. 非共面弯曲振动

在实际分子中, 键角的弯曲振动除了平面内振动外, 还包括平面外振动. 在力场的应用中发现, 一些体系通过一般的势能函数不能正确得到分子结构. 例如, 甲

基酮等羰基化合物分子, 只用键伸缩和键角弯曲势能项得不到实际的平面结构, 尽管平面结构使键角弯曲项能量升高, 但是其 π 键离域能更低而使之最终处于相对能量更低的平面结构. 在这种情况下, 就需要在力场中加入非共面弯曲势能项 (或非正常二面角扭转势能项) 来保证其得到合理的平面结构. 如图 3-5 所示, 在环丁酮分子中定义非正常二面角扭转势能函数项, ϖ 表示原子 1 与 5-3-2 平面所成角, 用以上方程形式, 以保持其二面角在 0° 或者 180°.

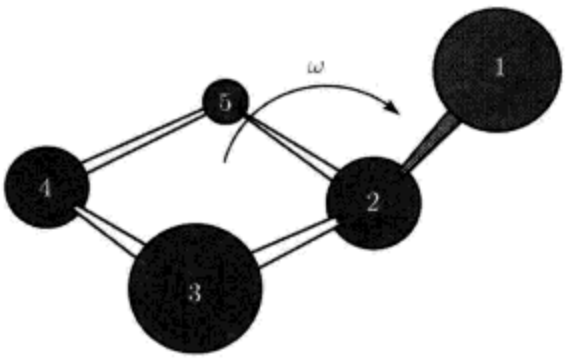


图 3-5 非共面势能项对环丁酮结构的影响

在一些力场中, 还加入了键长伸缩振动–键角弯曲振动的交叉项. 目前主要的方法有三种.

第一种是, 利用非正常二面角扭转势能项:

$$v(\varpi) = k(1 - \cos 2\varpi) \tag{3.66}$$

第二和第三种模型分别表示为方程 (3.67) 和 (3.68), 如图 3-6 所示.

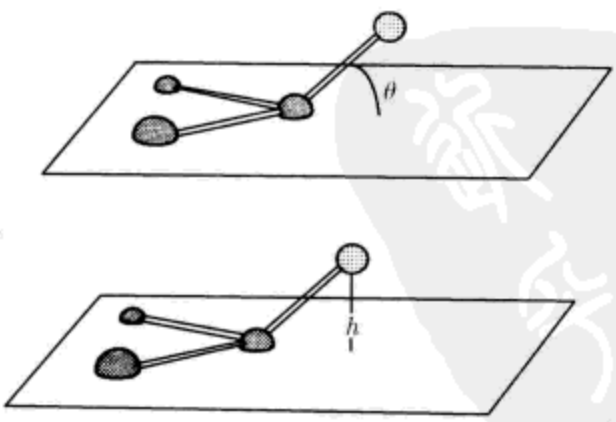


图 3-6 两种方法模拟非共面势能项

$$v(\theta) = \frac{k}{2}\theta^2 \tag{3.67}$$

$$v(h) = \frac{k}{2}h^2 \tag{3.68}$$

这种模型定义更容易理解, 首先定义一个平面, 如图 3-6 所示, 该平面由中心原子和其他两个原子确定, 第四个原子与该平面所成的角为 θ, 如果四个原子在一个平面内则 θ 角为 0°. 第三种模型中的 h 表示第四原子与上述平面的距离. 通过以上的校正可以保证力场得到合理的分子结构和能量.

5. van der Waals 相互作用

van der Waals 相互作用, 描述除以上键连情况外的非键连的两个原子间的排斥和吸引作用, 与静电作用一起称为非键相互作用. 在原子间距离较大时, E_{vdW} 为零; 而在原子间距离较小时, E_{vdW} 表示出较大的排斥作用. 在量子力学中, 这是由于两个原子的电子云相互重叠, 带负电荷的电子间相互排斥而引起的. 在一定的距离时, 这两个电子云之间由于电子相关效应又存在较弱的相互吸引作用, 这种吸引作用也可以解释为诱导的偶极–偶极相互作用. 即使分子 (或分子的某一部分) 不存在永久偶极矩, 电子的瞬时运动也会产生不均匀的分布, 偶极矩将会在邻近分子 (或者分子的不同部分) 产生诱导偶极矩, 这样就产生了吸引作用. 从理论上说, 这种吸引作用随着两个原子之间距离 6 次方的倒数的变化而变化. 事实上, 诱导偶极–偶极相互作用仅仅是从诱导的四极–偶极、四极–四极等相互作用的贡献中获得的, 并且随着 r^{-8}, r^{-10} 等的变化而变化. r^{-6} 仅仅是在较远距离时的渐近行为, 因而这种相互作用力也可称为 “色散力” 或 “London” 力. van der Waals 相互作用是稀有气体之间的主要相互作用 (这就是为什么氩可以成为液体和固体的原因), 并且它也是非极化分子如烷烃之间的主要相互作用.

在较小的距离时, E_{vdW} 表现为较大的正值, 当两个原子恰好相互 “接触” 时表现出较小的负值, 当距离再增大时, E_{vdW} 趋近于零, 满足这种关系的一般公式形式为

$$E_{\mathrm{vdW}}(r^{\mathrm{AB}}) = E_{\mathrm{repulsive}}(r^{\mathrm{AB}}) - \frac{C^{\mathrm{AB}}}{(r^{\mathrm{AB}})^6} \tag{3.69}$$

从理论上说, 排斥作用的具体表达形式是不可能获得的, 但是它仅要求当 r 趋向于无限大时, 排斥作用趋于零, 并且它要比 r^{-6} 更快地趋于零. 能够满足上面要求的比较通用的势能形式是 Lennard-Jones (LJ) 函数, 其中排斥作用项用 r^{-12} 表示:

$$E_{\mathrm{LJ}}(r) = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6} \tag{3.70}$$

式中: C_1 和 C_2 均为优选常数. Lennard-Jones 势函数也可以表示为

$$E_{\mathrm{LJ}}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{3.71}$$

Lennard-Jones12−6 势能函数中有两个可调参数: 碰撞直径 σ(在这个距离时相互作用能为零) 和势阱深度 ε. 图 3-7 给出了这些参数的图形表示. Lennard-Jones 能量

表达也可以用 r_m 表示, 在这个距离时, 势能函数有一个极小值, 并且能量对原子核间距离的一阶微分等于零 (也就是: $\partial E_{\mathrm{LJ}}/\partial r = 0$). 因而可以很容易地得到表达式: $r_m = \sqrt[6]{2}\sigma$. Lennard-Jones 势能函数也可以表示为

$$E_{\mathrm{LJ}}(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_m}{r}\right)^{6}\right] \tag{3.72}$$

Lennard-Jones 势能函数的特点是有一个相互吸引部分, 它随着 r^{-6} 的变化而变化, 而相互排斥部分随着 r^{-12} 的变化而变化, 这两个部分如图 3-8 所示. 吸引相互作用部分 r^{-6} 类似于 Drude 模型中色散能的理论处理. 虽然排斥部分 r^{-12} 没有理论上的讨论, 尤其是量子力学中没有建议这样的指数项, 但是对于稀有气体指数 12 给出非常合理的计算 (对于碳氢体系指数 12 给出的势能函数太陡). 目前 $12-6$ 势能函数被广泛使用, 尤其是在计算大分子体系时, 原因之一就是从 r^{-6} 可以很容易地得到 r^{-12}. 在计算排斥相互作用时, 也可以用到不同的指数表达形式, 比如在一些力场中, 指数 9 或者 10 就可以给出不太陡的势能函数. 因而 van der Waals 相互作用的一般形式可以写为

$$v(r) = \varepsilon\left[\frac{m}{n-m}\left(\frac{r_m}{r}\right)^{n} - \frac{n}{n-m}\left(\frac{r_m}{r}\right)^{m}\right] \tag{3.73}$$

当 n=12, m=6 时就是 Lennard-Jones 势能函数.

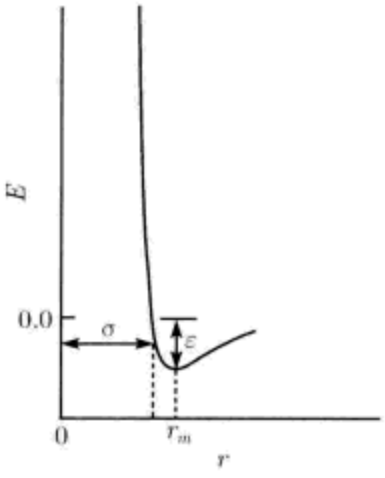


图 3-7 Lennard-Jones 势能函数

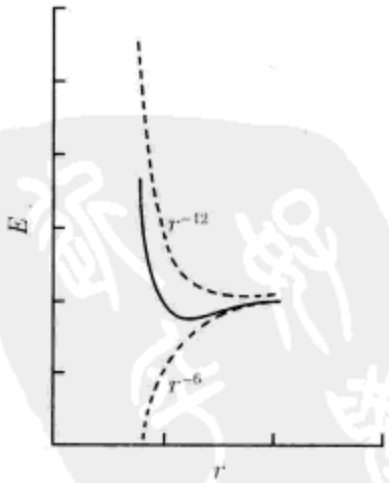


图 3-8 由排斥 (r^{-12}) 和吸引 (r^{-6}) 部分组成的 Lennard-Jones 势能函数

从电子结构的理论上讲, 排斥作用是由于电子波函数的重叠, 而且随着逐渐远离原子核, 电子密度呈指数形式降低 (氢原子的确切波函数就是 e 指数形式), 这似乎也给出了一些关于排斥部分选择 e 指数形式的证明. "e 指数 $-r^{-6}$" 的 E_{vdW} 相

互作用形式, 也称为 "Buckingham" 或 "Hill" 形式的 van der Waals 函数:

$$E_{\mathrm{vdW}}(r) = A\mathrm{e}^{-Br} - \frac{C}{r^6} \tag{3.74}$$

式中: A、B 和 C 为可调参数, 有时 van der Waals 作用能也被表达成更复杂的形式:

$$E_{\mathrm{vdW}}(r) = \varepsilon\left[\frac{6}{\alpha-6}\mathrm{e}^{\alpha\left(1-\frac{r}{r_0}\right)} - \frac{\alpha}{\alpha-6}\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right] \tag{3.75}$$

式中: r_0 和 ε 的物理意义和前面相同; α 为自由选择的参数. 如果选择 α=12, 则描述长程相互作用时就等同于 Lennard-Jones 势函数; 如果 α=13.772 就给出平衡位置时 Lennard-Jones 势能函数的平衡力常数, α 参数也可以利用拟合为常数. 式 (3.74) 给出的 e 指数 -6 形式的势函数在处理较近原子之间的相互作用会产生一些问题. 比如, 在什么距离该势函数会发生 "翻转"(turn over). 当 r 趋近零时, 指数部分趋近于常数 A, 而 r^{-6} 项趋近于 $-\infty$, 因而当优化几何结构时, 两个原子距离很近就会导致原子核的聚变 (fusion).

E_{vdW} 的第三种表达方法是用 Morse 势能函数表示, 在长程相互作用时, Morse 势能函数不包含 r^{-6} 项, 但是正如前面所讲, 它实际上包含了 r^{-8} 和 r^{-10} 项. 描述 E_{vdW} 的 Morse 势函数中 D 和 α 远比 E_{str} 中的小, 而且 r_0 要更长一些.

三种描述 E_{vdW} 的方程主要区别是在近程相互作用的排斥部分. 对于传统力场, Lennard-Jones 和 e 指数 -6 势函数都过高地估计了近程排斥作用, 而且还存在近程 "反转"(inverting) 问题, 从化学角度考虑这些问题它们似乎都无关紧要, 因为超过 100kcal[①]/mol 的能量足以破坏化学键, 在实际计算中也从不在这部分取样. 目前, 对于极化力场势能函数, 在形成氢键原子间静电吸引项在近程极化升高, 甚至导致 "极化塌陷", 这恰好与 e 指数 -6 形式的 van der Waals 势函数行为相反, 因而在极化力场中有很好的应用价值. 势函数的相互吸引部分是分子间相互作用最基本的组成部分, 这三种 E_{vdW} 的表达式基本一致. Morse 和 e 指数 -6 势函数形式都给出较好的 E_{vdW}, 可能是由于这两种方法有三个可调参数, 而在 Lennard-Jones 势函数中只含有两个参数.

尽管指数函数存在一些缺陷, 但大多数的力场都采用 Lennard-Jones 形式的势函数, 因为 Lennard-Jones 势函数不但可以给出相对合理的结果并且计算简单. 多原子体系的 van der Waals 相互作用, 不可避免地包含了不同原子类型的相互作用. 比如, 利用两点模型计算两个 CO 分子之间的 Lennard-Jones 势能, van der Waals 参数不仅包含了 C—C 和 O—O 之间的作用, 同时也需要包含 C—O 之间的相互作用. 如果一个体系中有 N 个不同类型的原子则需要 $N(N-1)/2$ 组参数来计算不同原子的相互作用. van der Waals 参数的确定是一个很困难也很耗时的过程, 通常假

① 1 cal= 4.1868J, 下同.

定不同类型原子间的参数是由相同类型原子间的参数拟合而得. Lorentz-Berthelot 拟合原则给出 A—B 间相互作用的碰撞直径 σ_{AB} 等于 A—A 和 B—B 间碰撞直径的算术平均, 而势阱深度等于几何平均:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \tag{3.76}$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}} \tag{3.77}$$

当用最小能量距离 (r_m) 表示时,

$$r^m_{AB} = r^m_{AA} + r^m_{BB} \tag{3.78}$$

Lorentz-Berthelot 的拟合原则应用于相似的分子时给出非常好的计算结果. 它的主要不足是利用几何平均过高地估计了势阱深度. 在一些力场中也可以利用几何平均来代替算术平均计算碰撞直径, 或是利用算术平均代替几何平均计算势阱深度.

如果分子中两个原子相距三个化学键 (A—B—C—D 中 A 原子和 D 原子, 也称为 1, 4 原子), 它们的 van der Waals 和静电相互作用不同于其他的非键相互作用, 要进行特殊的处理. 这些原子的相互作用对于中心键的旋转势垒以及扭转势能都能有很大的贡献. 1, 4 非键相互作用通常需要乘以经验校正因子. 比如, 1984 年的 AMBER 力场中建议的 van der Waals 和静电相互作用的校正因子为 2.0(1995 年的 AMBER 力场中静电部分的校正因子为 1/1.2). 对于 1, 4 非键原子的校正原因主要是: van der Waals 相互作用中排斥部分采用 r^{-12} 的指数形式 (相对于 e 指数形式, 它过于陡峭) 对 1, 4 原子有显著的影响. 另外, 当两个 1, 4 原子距离很近时, 电荷通过相连的键发生了重新分布, 这将部分地降低相互作用能, 因为如果具有相同距离的两个原子处于不同的分子中, 电荷是不可能发生这样的重新分布的.

E_{vdW} 是表示围绕原子核的电子云之间的相互作用, 因而在上面的计算中假设原子是球形的. 这种假设不满足两种情况: 首先是当相互作用的原子中有氢原子, 氢原子是单电子原子, 该电子总是与邻近原子有一定的键连, 所以氢原子核周围的电子分布不是球形的, 而是偏向邻近的原子. 解决这种各向异性的一个方法就是在计算 E_{vdW} 时, 把位置移向键的方向. 在 MM2 和 MM3 方法中采用的协调因子为 0.92, 也就是代入 E_{vdW} 的距离是 0.92 倍的 X—H 键距离. 氢原子周围的电子密度主要取决于 X 原子的性质, 与电负性大的原子 (如氧原子和氮原子) 相连的氢原子的 van der Waals 半径较小, 而与电负性小的原子 (如碳原子) 相连的氢原子的 van der Waals 半径较大. 大部分力场中都包含了许多不同类型的氢原子, 如与碳相连的氢、与氧相连的氢等. 其次是含有孤对电子的原子, 如氧原子和氮原子. 孤对电子要比键上的电子弥散大, 表现为原子在孤对电子方向要 "大" 一些. 一些力场

在孤对电子的方向放上虚原子来模拟其行为, 类似于其他原子, 孤对电子有自己的 van der Waals 参数, 只是这些参数值要远远小于氢原子, 这样就可以使氧原子或氮原子在孤对电子方向略有 "膨胀".

氢键的相互作用应该给予特殊的考虑, 氢键是由氢原子与电负性较大的原子如氧原子、氮原子或是氧原子、氮原子的孤对电子形成的. 一般氢键的键能为 5~6 kcal/mol, 而单键的能量一般为 60~110 kcal/mol, van der Waals 相互作用能为 0.1~0.2 kcal/mol. 氢键的能量主要来自带正电荷的氢原子与带负电荷的其他原子或孤对电子之间的静电吸引. 这种特殊的稳定作用可以通过较大的势阱深度和较小的 van der Waals 半径来模拟, 而且氢键的 van der Waals 作用公式也略有所不同, 通常使用改进的 Lennard-Jones 公式:

$$E_{\mathrm{H-bond}}(r) = \varepsilon \left[5 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 6 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{10} \right] \tag{3.79}$$

在一些力场中, 还在和氢键距离有关的相关项中加入角度部分: $(1 - \cos\theta^{\mathrm{XHY}})$ 或是 $(1 - \cos\theta^{\mathrm{XHY}})^4$, 来计算氢键的 van der Waals 相互作用. 目前对氢键的处理, 倾向于不特殊考虑其 van der Waals 参数或公式形式, 而仅从静电相互作用方面来解释.

van der Waals 相互作用的参数可以通过多种途径获得. 在早期的力场中, 一般是通过分析晶体堆积获得参数, 这样的 van der Waals 参数可以得到非常好的实验几何结构以及热动力学性质如升华能. 近期的力场是通过模拟液态体系获得 van der Waals 参数, 通过优化这些参数可以计算更广泛的液态体系的各种动力学和热力学性质.

6. 静电相互作用

非键相互作用的另一部分就是静电相互作用. 静电作用是由于分子内部电荷的极化, 产生的带有正电荷和负电荷部分的相互作用. 计算静电相互作用的一种方法是将电荷分配在原子上, 另一种方法是将键上分配一定的偶极矩. 虽然这两种方法给出相似的结果, 但并不完全相同, 只有在计算分子间长程相互作用时这两种方法才给出相同的结果.

点电荷的相互作用可以用 Coulomb 势能函数表示:

$$E_{\mathrm{elec}}(r_{\mathrm{AB}}) = \frac{q_{\mathrm{A}} q_{\mathrm{B}}}{\varepsilon r_{\mathrm{AB}}} \tag{3.80}$$

式中: ε 为介电常数; q_{A}, q_{B} 均为原子电荷. 由于氢键主要为缺少电子的氢原子和电负性较大的原子 (如氧原子和氮原子) 之间的静电吸引作用, 合理的选择部分电荷则可以比较准确地模拟这种相互作用. 有效的介电常数 ε 可以模拟周围分子 (溶液) 的极化作用, ε 值为 1 对应的是真空介质, 较大的 ε 值削弱了电荷–电荷之间的

长程相互作用. 尽管没有理论上的证明, 通常 ε 值取为 1~4. 在一些力场中, 介电常数是依赖于距离变化的 $\varepsilon = \varepsilon_0 r_{AB}$, Coulomb 相互作用则表示为: $Q_A Q_B / \varepsilon_0 (r_{AB})^2$.

类似于 van der Waals 相互作用, 传统的静电相互作用仅包括两体作用. 然而对于极化体系, 三体相互作用则非常重要, 大概占两体作用的 10%~20%. 三体相互作用是由于第三个原子的极化作用导致的两个相互作用的原子电荷的改变, "多体"效应可以用原子的极化来模拟. 由于极化作用大大地增加了计算机时, 因而其应用受到很大限制. 对于极化体系, 忽略极化作用可能是现代分子力学中一个主要的缺陷, 但是一些力场在选取电荷参数时考虑了平均极化作用, 使得原子的点电荷要略大于孤立分子时原子上的电荷.

电负性大的元素比电负性小的元素更容易吸引电子, 在分子中产生不均衡的电荷分布. 这种电荷分布可以用多种方式来表达, 一种普遍的方法就是在整个分子内进行部分电荷重排, 这些电荷可用来描述分子的静电相互作用. 如果电荷被限制在原子核周围, 通常称之为部分电荷模型或净电荷模型. 在两个分子 (或是同一分子的不同部分) 之间的电荷相互作用可用 Coulomb 定律来描述:

$$\nu = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{3.81}$$

式中: N_A 和 N_B 为两个分子中点电荷的个数. 如果点电荷只分布在原子上, 那么原子点电荷参数可以通过四种方法来获取: 第一种, 通过半经验方法, 如利用电负性均衡方法[20,23,35~38]; 第二种, 通过拟合量子化学计算分子波函数布居分析方法, 如 Mulliken 布居分析[39]、AIM(atoms in molecules) 方法[40]、Löwdin 方法[41]和自然轨道布居分析方法 (natural population analysis, NPA)[42]等; 第三种, 拟合从头计算分子静电势电荷方法; 第四种, 拟合实验偶极矩方法. 目前在力场中常用的是拟合静电势电荷方法, 该方法可以得到比较合理的静电势能. 当然, 在实际中常常考虑多种因素来拟合点电荷参数, 如静电势电荷、分子偶极矩、分子团簇的结合能和分子的热力学数据等.

另一种计算庞大体系的分子间静电相互作用的方法是中心多极展开法 (central multiple expansion). 这种方法是将整个分子视为一个整体, 利用分子的电次极计算静电相互作用. 分子的各电次极分别为: 零次极为分子所带的电荷、二次极为分子的偶极 (dipole)、四次极为分子的四极 (quadrupole)、八次极为分子的八极 (octopole) 等. 通常最重要的是分子最低不为零的次极. 非中性的离子或分子, 如 Na^+、Cl^-、NH_4^+、$CH_3CO_2^-$ 等均带有电荷. 中性的分子如 H_2O、NH_3、CH_3Cl 等最低的电次极为偶极. 如 CO_2、N_2 等分子最低的电次极为四极.CH_4 和 CCl_4 等分子最低的电次极为八极. 各种电次极可以用适当的电荷排列表示, 如偶极可表示为两个带相反电量的电荷排在适当的距离. 下面简单地介绍中心多极展开法.

设一个分子中带有 q_1 和 q_2 的电荷, 分别位于 $-z_1$ 和 z_2 的位置, 如图 3-9 所示.

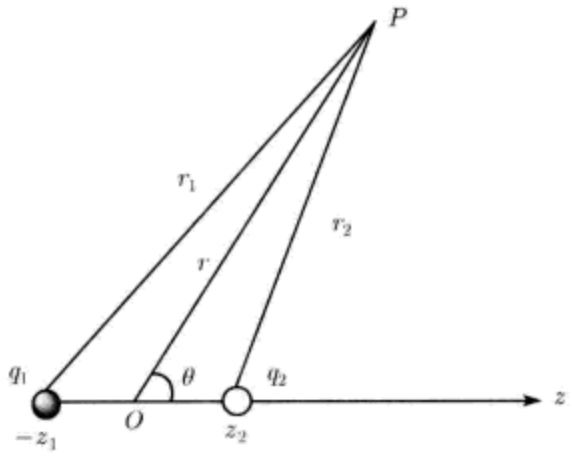


图 3-9　两个点电荷产生的电势

位于图 3-9 中 P 点的势能为

$$\phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{q_1}{r_1}+\frac{q_2}{r_2}\right) \tag{3.82}$$

利用余弦定理, 可得

$$\phi(r)=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{q_1}{\sqrt{r^2+z_1^2+2rz_1\cos\theta}}+\frac{q_2}{\sqrt{r^2+z_2^2-2rz_2\cos\theta}}\right) \tag{3.83}$$

若 $r\gg z_1$ 并且 $r\gg z_2$, 则式 (3.83) 可展开为

$$\begin{aligned}\phi(r)&=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{q_1}{r\sqrt{1+(z_1/r)^2+2\,(z_1/r)\cos\theta}}+\frac{q_2}{r\sqrt{1+(z_2/r)^2-2\,(z_2/r)\cos\theta}}\right]\\&=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{q_1+q_2}{r}+\frac{(q_2z_2-q_1z_1)\cos\theta}{r^2}+\frac{(q_1z_1^2+q_2z_2^2)(3\cos^2\theta-1)}{2r^3}+\cdots\right]\\&=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{q}{r}+\frac{\mu\cos\theta}{r^2}+\frac{\Theta(3\cos^2\theta-1)}{2r^3}+\cdots\right]\end{aligned} \tag{3.84}$$

式中: $q=q_1+q_2$ 为总电荷; $\mu=q_2z_2-q_1z_1$ 为分子的偶极矩; $\Theta=q_1z_1^2+q_2z_2^2$ 为分子的四极矩, 依此类推. 由式 (3.84) 可知, P 点的势能可展开为分子多极矩的多项式, 称之为中心多极展开法. 在此展开式中, 仅第一不为零的次极项与坐标无关. 若总电荷为零, 则偶极矩不变, 若总电荷与偶极矩均为零, 则四极矩与选择的位置无关. 通常在计算中选取电荷分布的中心为原点.

利用中心多极展开法计算静电相互作用的优点在于该方法具有较高的效率. 以苯分子为例, 若以原子所带点电荷模型计算两个苯分子的静电作用, 需要计算 144 个相互作用项. 但苯为无电荷且无偶极矩的分子, 最低不为零的次极矩为四极矩.

因此, 以中心多极展开法计算两个苯分子间的静电作用仅需要计算一个四极矩–四极矩作用项. 当两个分子间的距离与分子的尺度相当, 则不能引用中心多极展开法. 只有当分子间的距离大于各个分子的中心至其最远电荷距离的和时, 才能应用中心多极展开法.

顾名思义, 对共价为主的分子, 非键相互作用项对成键势能项中的原子间的势能应当设定没有贡献, 如两个直接共价相连的原子间无 E_{vdW} 和 E_{elec} 相互作用, 它们之间的相互作用主要用 E_{str} 来描述; 对于分子 $CH_3(CH_2)_{50}CH_3$, 两端的 H 原子之间的相互作用等同于不同分子中 H 原子间的相互作用, 因此在描述这类分子的力场函数中就应该包含 $E_{\mathrm{vdW}}/E_{\mathrm{elec}}$ 项. 但是在实际中, 非键相互作用项的应用范围不尽相同, 大多数力场中当间隔三个或更多化学键时就包含了原子对间的 $E_{\mathrm{vdW}}/E_{\mathrm{elec}}$ 项, 这就意味着在描述 A—B—C—D 型分子的力场中, 对于 A 和 D 原子对间的相互作用既包括 E_{tors} 又应该包括 $E_{\mathrm{vdW}}/E_{\mathrm{elec}}$ 项. 或者在一些力场中, 有 1, 3 位的 van der Waals 相互作用 (也就是 A—B—C 分子中 A 和 C 间的 van der Waals 作用), 这样的力场称为 Urey-Bradley. 在这种情况下, 扭曲三个原子相连的分子片段所需要的能量包括了 E_{vdW} 和 E_{bend} 项. 在现代分子力场中, E_{str} 计算分子中所有相互键连的原子对间 (1, 2) 的伸缩振动, E_{bend} 计算间隔一个化学键的原子对间 (1, 3) 的弯曲振动, 类似的 E_{tors} 计算 1, 4 间的扭转运动, $E_{\mathrm{vdW}}/E_{\mathrm{elec}}$ 描述 1, 4 之间或是间隔更多化学键的原子对间的相互作用.

7. 各种相互作用的耦合

方程 (3.58) 中的前五项, 在通常的力场能量表达式中是普遍存在的. 最后一项, E_{cross}, 表示前面各项的相互耦合势能项. 以水分子为例, 平衡构型的键长为 0.958Å, 键角为 104.5°. 如果角度被压缩到 90°, 由电子结构方法优化得到的最低能量构象的键长为 0.968Å, 略长于平衡几何键长. 类似地, 如果角度变大, 则最低能量构象的键长就小于平衡几何键长. 可以定性地理解为角度变小, 氢原子就会靠得更近, 这将导致氢原子之间的排斥变大, 从而增大了键长. 如果在力场能量表达式中只有前五项, 就不能很好地模拟键长和键角之间的耦合. 这样就可以考虑加入一个额外的既依赖于键长又依赖于键角的相互耦合项.

E_{cross} 通常可以写为单个坐标的 Taylor 展开式. 在所有的耦合相互作用项中最重要的就是键长和键角的耦合, 对于 A—B—C 分子, 键长和键角的耦合可以表示为

$$E_{\mathrm{str/bend}} = k^{\mathrm{ABC}}(\theta^{\mathrm{ABC}} - \theta_0^{\mathrm{ABC}})\left[(r^{\mathrm{AB}} - r_0^{\mathrm{AB}}) + (r^{\mathrm{BC}} - r_0^{\mathrm{BC}})\right] \tag{3.85}$$

类似的其他耦合相互作用为

$$E_{\mathrm{str/str}} = k^{\mathrm{ABC}}(r^{\mathrm{AB}} - r_0^{\mathrm{AB}})(r^{\mathrm{BC}} - r_0^{\mathrm{BC}})$$
$$E_{\mathrm{bend/bend}} = k^{\mathrm{ABCD}}(\theta^{\mathrm{ABC}} - \theta_0^{\mathrm{ABC}})(\theta^{\mathrm{BCD}} - \theta_0^{\mathrm{BCD}})$$
$$E_{\mathrm{str/tors}} = k^{\mathrm{ABCD}}(r^{\mathrm{AB}} - r_0^{\mathrm{AB}})\cos(n\omega^{\mathrm{ABCD}})$$

$$
\begin{aligned}
E_{\text{bend/tors}} &= k^{\text{ABCD}}(\theta^{\text{ABC}} - \theta_0^{\text{ABC}})\cos(n\omega^{\text{ABCD}}) \\
E_{\text{bend/tors/bend}} &= k^{\text{ABCD}}(\theta^{\text{ABC}} - \theta_0^{\text{ABC}})(\theta^{\text{BCD}} - \theta_0^{\text{BCD}})\cos(n\omega^{\text{ABCD}})
\end{aligned} \tag{3.86}
$$

通常情况下, 耦合相互作用项中的常数并不是依赖所有相关联的原子类型. 比如, 对于 A—B—C 分子片段, 原则上 stretch/bend 耦合作用项的参数应该包括 A, B, C 三个原子, 但是通常只考虑中心原子, 也就是 $k^{\text{ABC}} = k^{\text{B}}$, 或者不依赖原子类型选取一个普遍适用的常数. 必须注意到, 如果分子的几何构型远离平衡几何结构, 上面的耦合相互作用不是很稳定. 比如, 化学键被无限拉大, 如果 θ 小于 θ_0 则 $E_{\text{str/bend}}$ 将会趋向 $-\infty$. 如果键长的伸缩振动势能用简谐振子描述就不会产生这样的问题, 但是如果用 Morse 势能函数, 在几何构型优化和模拟中就要特别注意避免键长过大.

3.2.3　分子力场的参数化

力场方法的一个最基本的假设就是结构单元可以在不同的分子中相互转移, 这就给力场的参数化提供了可靠的依据. 也就是说, 只要确定力场中原子或基团的类型, 从实验或量子力学计算结果中选取恰当而又充分的相关数据, 就可以得到可以相互转移的力场参数. 利用电子和 X 射线衍射, 可以得到键伸缩势能函数的平衡距离; 利用红外和 Raman 振动光谱可以得到相关的力常数; 同样势能函数和其参数的质量也需要用实验结果来验证. 例如, 气化热、溶解热、分子密度和扩散系数等. 从头算方法的发展和应用, 对力场的参数化起到非常重要的作用, 利用从头算方法获取参数有很多优点: ①可以为参数化提供比实验更加充足的数据; ②能够使力场应用于更加广阔的领域和分子类型; ③使其参数更具有可转移性和一致性. 力场的参数化是一个非常重要而又繁琐的工作, 当增加一些新的参数来计算新的目标分子的性质时, 需要大量的数据来拟合力场参数. 对于烷烃分子来说, 如果采用一般的力场函数, 需要 28 个不同的参数. 在 MM2 力场中, 对 30 个不同原子类型就需要 3722 不同的参数. 对键长伸缩振动和键角弯曲振动势能项参数来说, 在不同的力场中具有一定的转移性. 但对非常敏感的非键相互作用和二面角扭转势能项, 由于它们之间存在较强的耦合, 所以要花费大量的时间优化非键相互作用和二面角扭转作用的参数. 分子光谱是很难利用力场方法模拟的, 可以适当地考虑耦合相互作用项 E_{cross}, 则可以大大改善其计算结果. 一些力场的参数化过程充分的利用分子模拟方法得到的热力学数据, 如 OPLS(optimized parameters for liquid simulations) 力场, 从而使其非键相互作用参数能够更加准确地模拟体系的分子间相互作用和相关液态性质.

力场参数化的第一步就是选取一些数据, 利用这些数据指导参数化的过程以及评定力场参数的优劣. 一些重要的结构单元和分子的几何结构以及相应的构象, 都应该包含在这些数据中. 一旦选择了力场能量的表达形式以及确定了参数化过程

中所需要的实验或从头计算数据, 有两种基本的方法可以用来获得合理的参数: 一种是 "反复试验" 方法, 不断地调整参数以便更好地重复实验或从头算结果. 在这种方法中同时调节大量参数是很困难的, 所以一般是分阶段地调节. 记住这一点是很重要的: 在所有的自由度中都存在一定的耦合, 因而参数的调节一定不能孤立地进行. 对于自由度较小 (hard degrees of freedom) 的势能项参数 (键长的伸缩振动和键角的弯曲振动) 可以和其他自由度分开调节. 事实上, 键长和键角的参数都是从实验上获得并且可以没有任何改变而在很多力场中转移使用. 对于自由度较大 (soft degrees of freedom) 的势能项参数 (非键相互作用以及二面角扭转作用), 由于彼此之间相互耦合很大, 参数的确定过程就非常困难. 一种实用的方法就是先建立一套 van der Waals 参数, 然后再利用静电势能函数拟合得到适当的静电参数, 最后通过扭转势垒确定扭转势能函数来描述不同构象的相对能量. 另一种是由 Lifson 等发展的, 利用最小二乘法确定力场参数. 他们首先也是选定一组实验或是量子力学从头算数据, 如平衡构象和振动频率等, 作为力场模型参数模拟计算的依据. 最小二乘法优化力场参数的最好应用是由 Hagler、Huler 和 Lifson 等进行的, 他们工作的最重要一点是没有明确描述氢键相互作用的表达式, 而是利用适当的静电相互作用和 van der Waals 相互作用的结合给出氢键相互作用. Hagler 领导的实验组在 1988 年发展了一种基于 *ab initio* 量子力学的分子力场, 该力场的计算并不仅仅针对小分子的平衡几何构型, 同时也计算偏离平衡几何构型的构象. 对每一个几何结构计算能量以及能量的一阶和二阶微商提供了大量丰富的拟合数据. Hagler 等的研究工作给出许多力场参数微商的新算法, 并且提出了许多发展力场表达形式的新假设.

对于任何一个分子力场来说, 参数在不同分子间的可转移性是至关重要的, 没有了这一特性, 上面所讨论的力场参数化过程也就无从谈起. 当进行一个分子力学程序失败时首先要考虑的就是在已有的参数中是否包含了所要计算的分子类型. 发展一个新的力场方法的关键问题, 就是在复杂的能量表达形式和巨大的参数个数之间寻找一个折中的处理方法. 原则上说, 不同的原子类型之间的相互作用都应该利用不同的参数, 但这样需要的参数个数将是巨大的. 因而新力场方法应该尽可能在不同的情况下都利用相同的参数, 尤其是对非键相互作用. 这一点不但可以减少参数的数目, 而且还充分体现了力场参数的可转移性. 比如, 碳原子有 sp^3、sp^2、sp 等杂化类型, 在目前的力场模型中计算这几种类型碳原子的 van der Waals 相互作用时都是利用同一套参数.

分子力场方法研究的体系和范围非常广泛, 但是也有针对性. 一些力场的建立是为了研究一个原子或分子在不同条件下的性质. 比如, Rodger、Stone 和 Tidesley 发展的氯模型能够计算固态、液态和气态氯的各种性质. 该模型是一个各向异性的点模型, 两个分子之间任意两点间的相互作用不仅仅依赖于这两点之间的距

离 (类似于各向同性中的 Lennard-Jones) 而且还依赖于点向量的取向. 其中包含偶极–偶极、偶极–四极、四极–四极的静电相互作用, van der Waals 相互作用是利用 Buckingham 型的公式来模拟. 一些力场的建立是用来模拟一定的分子类型, 比如 AMBER 力场就是用来计算核酸和蛋白质分子, 还有一些力场包含了较大范围的分子或原子类型, 甚至能够模拟整个周期表的原子. 毫无疑问 "专门"(specialized) 描述一定类型原子或分子的力场的计算结果, 要好于那些能够模拟所有原子类型的 "普遍"(general) 的力场模型.

3.2.4　常见的力场[43~48]

1. 第一代力场

1) MM 形式力场

MM 形式力场是美国乔治亚大学 Allinger 教授等所发展的, 依其发展的先后顺序分别称为 MM2、MM3、MM4、MM+ 等[45]. MM 力场将一些常见的原子进行了详细的划分, 如将碳原子分为 sp^3、sp^2、羰基碳、环丙烷碳、碳自由基、碳阳离子等类型. 这些不同类型的碳有不同的力场参数. 应用此力场能够计算有机化合物、自由基和离子等化合物的性质, 如精确的几何构型、构型能、热力学性质、振动光谱和晶体能量等.

2) AMBER 力场

AMBER 力场[46] 是 Weiner 等于 1984 年发展的, 通过拟合与蛋白质和核酸具有类似的结构单元的有机小分子的实验数据来拟合其相应力场参数, 该力场的大部分参数都来源于实验结果. AMBER 力场主要适用于蛋白质、核酸、酶等生物分子, 同时也应用在聚合物和小分子. Homans 等于 1990 年又将力场扩展到低聚糖. 力场模型简单, 又称对角元力场 (谐共振模型), 计算相对省时, 但是也限制了应用范围. 应用此力场通常可得到合理的气态分子几何构型、构型能、振动频率和溶剂化自由能 (solvation free energy) 等性质.

3) CHARMM 力场

CHARMM 力场[47](chemistry at harvard macromolecular mechanics) 是由哈佛大学发展的, 力场参数除来自于实验结果外, 还利用了大量的量子化学数据. 此力场可应用于研究多分子体系, 包括小的有机分子、溶液、聚合物、生化分子等. 几乎除了有机金属外, 通常都可得到与实验值接近的结构、作用能、构型能、转动能垒、振动频率、自由能以及许多与时间有关的物理量. 此力场也是典型的对角元力场, 模型简单.

4) CVFF 力场

CVFF 力场[48] 是 Dauber Osguthope 等所发展的, 其全名为一致性力场 (consistent valence force field). 此力场通过气态和晶体小分子获取参数. 此力场最初以

生化分子为主, 力场参数主要适用于计算氨基酸、水以及各种官能团. 经过不断的改进, 目前的 CVFF 力场能够计算各种多肽、蛋白质和大量的有机分子. CVFF 力场的特点是能够准确计算体系的结构和结合能, 并且可以提供合理的构象能与振动频率. 此力场现已应用到材料科学, 可以计算和模拟硅铝酸盐和硅磷酸盐. CVFF 力场加入了非正常二面角扭转势能项, 键伸缩项采用了 Morse 势能函数.

2. 第二代力场

第二代力场的形式比上述经典力场更加复杂, 采用了不同的耦合势能函数, 需要大量的力场参数. 其设计的目的是为了能够准确地给出分子的各种性质, 如结构、光谱、热力学和晶体特性等. 其力场参数的拟合除了利用大量的实验数据外, 还参照精确的量子化学计算结果. 尤其适用于有机分子, 或不含过渡金属元素的分子体系. 第二代力场因参数的不同分为 CFF91、CFF95、PCFF、COMPASS 与 MMFF93 等. 其中, 前三种称为一致性力场.

3. 涵盖周期表元素的力场

前述的力场, 由于最初的设计都是针对有机或生化分子, 故仅能涵盖周期表中的部分元素, 其力场参数主要通过拟合实验或量子化学计算数据得到. 为使力场能广泛地适用于整个周期表元素, 从而发展了从原子角度为出发点的力场. 这些新一代的力场, 其原子的参数来自实验或理论数据, 具有真实的物理意义. 以原子为根据的力场包括 ESFF(extensible systematic force field)、UFF(universal force field) 和 Dreiding 力场等. ESFF 力场可用于预测气态与凝聚态的有机分子、无机分子和有机金属分子体系的结构, 不能用以计算构象能或准确的振动频率. 其力场包涵周期表中由氢至氡的原子. Dreiding 力场可计算分子聚集体的结构及各项性质, 但其力场参数也没有涵盖周期表中所有的元素. UFF 力场可适用于周期表所有的元素, 即适用于任何分子与原子系统. 以 UFF 力场计算的分子结构优于 Dreiding 力场得到的结果, 但计算与分子间相互作用有关的性质, 则有较大的偏差. 该类的力场的参数并不像第一、二代力场从实验和从头计算数据拟合得到, 而是通过一些经验公式和相关物理量 (如电负性、硬度、原子半径等) 直接导出, 从而使参数化更加简单, 其参数也具有可转移性. 该类力场虽然力图包括更多的原子, 但其应用结果并不理想.

3.2.5 极化力场和浮动电荷力场[49~53]

1. 极化力场的发展

利用经典力学进行分子模拟, 其结果的准确性关键取决于力场的质量, 目前大部分常用力场, 如 OPLS、CHARMM、AMBER、MMFF 和 GROMOS 等, 都在不同程度上存在理论模型的局限. 一个共同的不足就是, 它们采用固定的原子中心固定

点电荷来计算静电相互作用势能. 把分子中的原子根据一定的化学环境进行分类, 各类型电荷参数通过拟合气态模型分子的量子化学数据和一些实验结果得到. 如果把溶质放入类似水的介电常数较大的溶剂中, 或者当带有较大电荷的离子接近一个中性分子时, 都会发生强烈的静电极化现象, 这样的极化作用会影响体系的结构和能量, 这时利用固定电荷静电势模型无法体现这种细致的极化影响.Brooks 和 Forsman 通过计算得出结果: 氯离子与水分子簇的离解能不等于两体能的差值, 从头计算的结果与力场有一定的偏差. 这样的弊端在凝聚态的模拟中表现得极为突出. 以往为了减小误差, 固定电荷力场在处理相关体系时, 往往利用系数标度或者增加气态时原子点电荷的方法[46,54,55], 得到比较平衡的溶剂–溶剂、溶质–溶剂和溶质–溶质静电相互作用势, 尽管做了一定的校正, 但是介电环境、极化现象仍广泛地存在于各种体系, 在气–液界面和生物分子与溶剂水的界面处表现得尤其突出, 这一缺陷就不能以简单的方式来处理. 许多文献已经报道和分析了在各种物理化学体系中准确处理极化的重要性, 所以正确的处理静电极化是非常必要的.

为了克服传统固定电荷力场的弊端, 发展极化力场已成为近年来力场发展的焦点, 并在近 20 年得到了快速的发展, 极化力场从方法上大体可分为四种类型: ① 诱导偶极 (多极) 模型 (inducible point dipole model); ② 浮动电荷模型 (fluctuating charge model, FQ); ③ 浮动电荷与诱导偶极相结合模型 (FQ-DP); ④ Drude Shell (dispersion oscillator) 模型. Drude Shell (dispersion oscillator) 模型近来引起了人们一定的重视, 该模型已经应用到液态水和离子水溶液体系. 但是无论何种方法都应该满足极化力场的目的和要求: ① 极化力场中的电荷必须随着环境的变化而随之改变. 例如, 一些像生物大分子一样自由度很大的分子, 分子间的极化, 强烈的依赖于其分子的构象和空间构型. ② 能够正确地计算多体相互作用, 如气态分子团簇和溶液中分子间的极化作用. ③ 极化力场的参数应具有良好的可转移性. ④ 能准确计算静电长程相互作用能. 近年来, 各种极化力场在许多领域展开了初步的探讨, 尤其是在水和一些小分子体系进行了充分的研究. 下面我们就对在各种体系中极化力场的发展给予简单的介绍.

由于液态水具有很好的氢键网络, 在大多数的生物过程中都起着重要的作用, 可以作为很好的体系来测试模型, 所以大多数极化力场都首先把水作为研究对象. Caldwell 等的诱导偶极模型[56], 采用各向同性的原子极化度, 分子极化度等于各原子极化度的简单加和, Bernardo 等把极化区域限制在 1, 2 或 1, 3 键连的原子范围内; 有的力场更是直接地把等于实验值 1.444Å^3 的单极化度点放在氧原子或 H—O—H 的角平分线上[57]. 这些诱导偶极力场, 大多都采用以实验为依据的可转移分子间作用势 (TIP3P/TIP4P) 的几何构型, 或者是理想的简单四面体点电荷几何构型, H—O—H 键角为 109.5°; 但是从目前的结果来看, 还不清楚哪种方案更合理, 通常极化力场通过拟合量子化学数据获取参数, TIP 几何构型是较好的选择.

Jedlovsky 和 Richardi 通过比较三种水模型[57~59], 结果发现极化水模型获得的发散常数比 TIP4P 和 SPC 水模型更接近实验值[60]; Sorensen 等通过 X 射线衍射实验结果比较了两种力场模型下的水的径向分布函数, 发现 Chialvo-Cummings(CC) 和 TIP4P-FQ 模型相对 TIP3P 和 SPC 三点模型更符合实验结果, 但是不及 TIP5P 模型, 这也表明加入氧的孤对电子或非中心电荷会得到更好的结果. 浮动电荷极化力场 (FQ), 通过拟合水二聚体、三聚体等团簇从头算方法的二体和三体相互作用能来获取极化参数, 这种模型有一个最大的优点是高效性; 缺点在于极化只能是限制在水分子的平面, 虽然计算的介电常数很合理, 但是它们的极化度是经过拟合得到的, 而不是预先设定的.

极化力场在溶液和溶液表面研究中也取得了一定的进展. Dang 等通过 DC 模型[59], 发现水分子的平均偶极矩从液态接近并通过气–液交界面的过程中, 从 2.75 deb① 下降到 1.85 deb. 有趣的是, 在这个区域的几埃范围内, 这种过渡是平滑的, 在气–液交界面下几埃的水分子的平均偶极矩有明显的减小. 第二个研究发现, 随着水分子进入有机相中, 在水和 CH_2Cl_2 的界面处水的平均偶极矩下降 30%, 类似的 CH_2Cl_2 分子进入水中时平均偶极矩下降大约 10%, 同样的现象在水和 CCl_4 界面也有类似现象发生[61]. 第三个研究发现[62](Dang 等) 在碘离子和水组成的团簇中, 碘离子总是倾向于在团簇的表面, 而不是在团簇的中心, 如果使用非极化力场这种现象就会消失. 第四个研究发现 (Dang 等) 与以往的非极化力场不同的是, 在氯离子或者铯离子通过水和 CCl_4 界面时没有自由能的最小值出现, 表明它们是没有表面活性的; 另外, 他们发现[63], 当苯分子通过气–液界面时却有 -4 kcal/mol 的自由能最小值出现, 证明苯是具有表面活性的.

极化力场对小分子体系也做了开拓性的研究, 如 CCl_4、CH_2Cl_2、苯、胍离子、甲醛、胺、酰胺、*N*-甲基乙酰胺等分子. 这些研究都表明, 加入极化使电荷分布等结果与量子化学计算结果更加吻合; 如果忽略了极化效应, 在氢键的静电相互作用方面导致一定的误差. 值得注意的是, Levy 等计算的胺和酰胺的水合自由能, 利用甲基连续的替换氨基上的氢, 从氨水到三甲基氨其自由能差为 3 kcal/mol, 尽管仍旧比实验值 (1.1 kcal/mol) 大, 但是比固定电荷力场的 4.4~6.6 kcal/mol 的结果准确性提高了很多.

金属蛋白质和金属酶的研究一直是力场研究的重要领域, 所以极化力场也对其进行了重新的探讨.Gresh 和他的合作者, 自 1995 年以来, 已经发表了十多篇关于 SIBFA 方法的论文, 大部分是用来建立和参数化应用于蛋白质金属主型配位化合物的力场, 如 Zn^{2+}, 对近距离的静电相互作用采用了屏蔽势能, 他们把极化度和 van der Waals 质心位点都放置在键和孤对电子上, 而不是在原子上.SIBFA 方法又

① 1 deb=3.335 64×10^{-30}C·m, 下同.

加入了极化作用, 来研究在配位键形成的过程中从蛋白质配体到金属电子转移对几何构型和能量的影响; 虽然已经得出了一些重要的结果, 但是它存在两个不足: 第一, 在分子动力学模拟过程中, 不能计算解析梯度; 第二, 刚体近似, 在能量优化的过程中键长和键角值是被固定的, 势必会影响计算结果的合理性.

2. 应用于蛋白质模拟的极化力场的发展

在讨论应用于蛋白质体系的极化力场时, 应该首先回顾一下传统固定电荷力场在该领域的发展历史, 它们对此已经做出了突出贡献, 为极化力场的发展奠定了稳固的基础. 对蛋白质体系的分子动力学和 Monte Carlo 模拟已经有大约近 30 年的历史.1984 年, Weiner 等建立了 AMBER 力场. 他们利用实验测得的肽片段的光谱数据来确定化学键伸缩和键角弯曲势能函数参数, 开始时他们利用 United-atom(以原子团为基本单元) 模型, 但是这一模型在处理芳香环、受力中心和计算光谱等方面存在一定的弊端, 后来随着计算机运算速度的加快, 发展了 All-atom(以原子为基本单元) 模型, 又利用从头计算 6-31G* 基组下 RESP 静电势方法拟合净电荷的方法代替了 HF/STO-3G 小基组方法, 结合小分子的液态模拟数据来确定 Lennard-Jones 势能参数, 利用精密的从头算方法来重新拟合二面角扭转势能参数. 他们在几个重要的方面都做了突破性的改进, 使 AMBER 力场能够更好地模拟蛋白质体系. 几乎同 AMBER 力场同时发展的 CHARMM 力场[43,47], 更重视蛋白质在溶液中的模拟, 他们利用 RESP 静电势方法拟合模型分子同水分子的二聚体的原子净电荷确定电荷参数, 同时他们在拟合的过程中还考虑到模型小分子二聚体的能量和偶极矩等物理量来最终优化电荷参数; 他们为了减少非键长程相互作用的计算量, 限制分子中基团呈电中性, 该力场更重视溶液中性质的模拟, 所以他们在二面角势能和其他参数确定都大量地参照液态模拟的结果, 使 CHARMM 力场能更好地确定蛋白质在溶液中的结构. 在 AMBER 和 CHARMM 力场之后, OPLS 力场也在 AMBER 力场的基础上发展起来, 该力场能更好地计算液态的热力学物理量, 后来他们完全拟合精密从头计算结果来拟合二面角扭转势能参数, 建立了完全的蛋白质力场, 能很好地重复从头计算的多肽构象结构和相对能量, 在对实际蛋白质体系的模拟中也取得了较好的结果. 除了以上三个力场之外, 如 GROMOS[64]、MMFF[65~69] 和 MM 力场, 在蛋白质体系的模拟中也取得了一定的进展.

以上蛋白质力场同大多数的力场一样, 主要的弊端就在于没有充分考虑静电的极化影响, 而这一因素在蛋白质和其溶液体系中是至关重要的. 因为在蛋白质分子中存在着大量的极化基团和氢键网络, 在溶液中溶剂水分子与溶质蛋白质之间的相互极化也普遍存在, 因此对该体系必须考虑其极化效应, 发展极化力场模拟蛋白质体系势在必行. 极化力场已经对有机小分子和水进行了比较深入的研究, 对多肽和蛋白质等生物大分子的研究也有了一定的进展, 但仍然不够具体和全面. Kollman

和其合作者创建的 AMBER 力场, 根据 Applequist 模型加入了点极化度, 通过抵消和减少一定的固定电荷, 一般是减少到原来固定电荷的 88%, 该种方法应用到一般的有机分子是十分方便的, 但是在一定程度上, 如果直接采用原来力场的其他参数, 就会影响构象能的计算[70]. 根据 Banks 和 Stern 提出的极化力场方法[71,72], Friesner、Berne 和其合作者发展了应用于多肽和蛋白质的极化力场, 对 20 种氨基酸二肽的构象进行了研究, 很好地重复了从头计算的结果, 提供了一个完全的蛋白质极化力场, 并能够很好地描述多体影响和计算多体能量[73]. Banks 首先应用了浮动电荷方法[72], 通过拟合量子化学静电响应数据来拟合参数; Stern 等在原来的基础上, 应用浮动电荷和诱导偶极相结合的方法来研究多肽构象[71], 同时克服了单独使用浮动电荷方法的极化仅限于苯分子平面方向的弊端. 后来他们用该方法完成了整个蛋白质极化力场[73], 他们已经发展了一套完整的自动参数化方案, 拟合量子化学计算结果产生静电和极化参数. 近来, 他们采用 Buckingham exp-6 的 van der Waals 势能函数, 通过高水平的从头计算, 利用小分子氢键二聚体拟合力场的 van der Waals 参数, 然后通过计算与氨基酸片段相关的有机分子溶液来调整其势能函数中的色散吸引项参数. 初步的工作表明, 该方法计算得到的气化热结果与实验值相当吻合, 同时也很好地重复了高水平从头计算的构象能. Gresh 等也发展了蛋白质和多肽极化力场[65], 利用 SIBFA(sum of interactions between fragments ab initio computed) 方法对甲酰胺、氮甲基乙酰胺二聚体和丙氨酸、甘氨酸残基二肽的氢键能进行了研究. 研究中发现, 加入孤对电子或者更高级次的极矩比简单原子中心电荷能更好地描述和计算酰胺基之间的氢键取向和能量. 同时, Dixon 和 Kollman 的研究发现, 水分子与吡啶形成氢键时, 水分子更倾向于平行于吡啶平面, 而不是垂直方向, 两者相差 3~4 kcal/mol, 但是用标准的固定电荷的 AMBER 力场却只能得到十分之几千卡, 从而更进一步证明非中心电荷在处理氢键问题的重要性. Patel 等在 2004 年发展了第一代 CHARMM 浮动电荷力场[66,67], 主要用来研究蛋白质和多肽体系的静电模型参数, 如原子的电负性、硬度, 他们利用虚拟的偶极来模仿水分子放置在模型小分子的周围, 通常是 van der Waals 半径处, 从而利用密度泛函方法计算模型小分子的电荷响应, 在不同方向和不同的距离放置虚拟偶极, 从而得到大量的计算数据, 从而拟合以上参数. 利用从头计算的气态的水分子和模型分子的二聚体和多聚体的结构和能量, 以及对模型分子液态性质的模拟, 来进一步优化其非键参数. 该模型计算得到的二聚体的结合能和氢键键长与从头计算符合得很好. 他们利用该浮动电荷力场和 TIP-4P 极化水模型, 对 6 个较小的蛋白质进行了恒温、恒压条件下的分子动力学模拟, 模拟时间达到几纳秒, 是目前对溶剂和溶质蛋白质同时采用极化势场模拟的最长时间. Ogawa 等在 Rappé和 Goddard 的 Qeq 电荷均衡方法基础上提出了 CQEq (the consistent charge equilibration method) 方法[68], 并融合进 UFF 力场, 对一系列的氨基酸分子进行模拟. Ponder 等提出多极

极化力场[74~76], 对分子内和分子间的极化进行了一致的处理, 并拟合从头算方法的结果得到二肽分子中原子的多极极化度参数, 利用该模型计算了多种构型的氮甲基乙酰胺二聚体和丙氨酸残基二肽分子五种构象的偶极矩和静电势, 与从头计算符合得很好.

3. 蛋白质极化力场模型

目前, 模拟蛋白质体系的极化力场大体可分为三种: ①诱导偶极 (多极) 模型; ②浮动电荷静电势模型与电负性均衡方法 (fluctuating charge model, FQ); ③电负性均衡原理与分子力场的结合.

1) 诱导偶极 (多极) 模型

Kollman 等首先在 AMBER 力场的基础上, 根据 Applequist 模型加入点极化度, 结果固定电荷减少到了原来的 88%, 该方法可以方便有效地应用于有机分子中. Ponder 等利用诱导多极模型一致处理多肽分子内和分子间极化, 对丙氨酸残基二肽进行了极化力场的研究; Gresh 等利用 SIBFA 点偶极势能模型对蛋白质体系进行了初步的探讨. 通过原子分子偶极或多极极化度来体现和计算体系极化静电相互作用势能, 在近年来已经取得了令人鼓舞的结果, 现已应用到了一些小分子团簇、多肽分子和溶液.

2) 浮动电荷静电势模型与电负性均衡方法

近 20 年来, 极化力场得到了快速的发展, 但是最引人注意而又令人感兴趣的是利用经典力场同电负性均衡方法相结合的模型, 被认为是最有发展前景的模型. 根据电负性均衡方法, 把分子的总能量对其局域的电子密度进行二阶展开, 在核外势的作用下平衡的电子密度就等于分子中每一处的电负性 (化学势的负值) 都相等时的电子密度. 根据电负性均衡方法可以得到分子基态下的许多信息, 如偶极和多极矩、极化度、离解能、电子亲和能, 以及一些局域化学信息, 如原子电荷和 Fukui 函数等. 现在电负性均衡方法结合分子力场方法已经应用到了许多领域的研究, 如液态水、氨基酸残基的相互作用、液态甲醇的光谱特征、有机溶液的极化影响和多原子离子体系的动力学特征.

根据电负性均衡方法, Rick 等在 Rappé和 Goddard 的电荷均衡方法 (Qeq) 的基础上, 首先利用浮动电荷力场方法[19]对液态水和 NMA 水溶液体系进行了初步的研究, 证明浮动电荷力场能更好地描述体系的静电极化, 他们计算的液态水的结构和热力学物理量相对固定电荷力场与实验结果符合得更好, 计算的顺反式 NMA 分子的溶解自由能差值为 (0.5±0.8)kcal, 与实验值更加吻合, 利用该模型能够合理地描述溶液中溶质与溶剂之间的相互极化. 1996 年, Smirnov 等利用由 Mortier 提出的 EEM 方法与分子力学相结合模型, 对大分子体系和甲烷分子在沸石上的吸附作用进行了初步的模拟. 1999 年, Banks 等在电负性均衡原理的基础上, 利用线性

响应模型, 结合 OPLS-AA 力场建立了一种新的浮动电荷力场[72], 以及浮动电荷和诱导偶极相结合力场[71]. 该力场能够准确地计算三体能, 并应用到了多肽构象的研究. 之后, Chelli 和 Tabacchi 在 York 和 Yang 的化学势均衡方法的基础上, 发展了基于原子轨道极化的浮动电荷力场, 前者拟合模型分子的从头算的偶极矩、极化度和硬度等物理量来获得参数, 研究了一些有机小分子之间的极化作用, 后者利用线性响应模型和从头算方法来拟合参数, 讨论了在凝聚态时 LiI 的极化影响.Möllhoff 等利用浮动原子电荷计算库仑相互作用, 原子电荷由键极化模型 (bond polarization theory, BPT) 获得, 并结合 COSMOS 力场其他的势能函数组建了浮动电荷力场, 计算了有机分子之间和 DNA/RNA 碱基对之间的相互作用势, 得到的氢键键长、键角和键能都与实验和从头计算结果符合得较好. 2004 年, CHARMM 力场理论在 Rick 模型的基础上, 发展了浮动电荷力场, 该力场利用了 Rick 建立的浮动电荷静电势模型, 并通过 Stern 和 Banks 等的线性响应模型来拟合参数[71,72], 建立了蛋白质浮动电荷力场, 并且利用该力场结合 TIP-4P 极化水模型对 6 个较小的蛋白质和 NMA 水溶液体系进行了恒温、恒压条件下的分子动力学模拟[66,67].

3) 电负性均衡原理与分子力场的结合

在密度泛函框架下发展的电负性均衡方法 (electronegativity equalization method, EEM), 把分子基态电子密度划分到原子上, 在 Born-Oppenheimer 近似下, 分子的总能量可以写为

$$E = \sum_i \left[\left(E_i^* + \chi_i^* q_i + \eta_i^* q_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \tag{3.87}$$

式中: q_i 为原子电荷, 定义为 $q_i = Z_i - N_i$; Z_i 和 N_i 分别为核电荷和电子数; E_i^*、χ_i^* 和 η_i^* 分别为原子内相互作用能量对电荷展开的系数, 其中 χ_i^* 和 η_i^* 分别为分子中原子的价态电负性和价态硬度. 式 (3.87) 中圆括号表示原子内部相互作用能量对总能量的贡献. 式 (3.87) 中的最后一项是描述原子间的静电相互作用项. 式 (3.87) 对电荷 q_i 的偏微分定义了分子中原子 i 的电负性 χ_i:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{q_j, R_{ij}} = \chi_i = \left(\chi_i^* + 2\eta_i^* q_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_i}{r_{ij}} \right) \tag{3.88}$$

根据电负性均衡原理, 分子中所有原子的电负性都等于分子的整体电负性 χ:

$$\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = \cdots = \chi \tag{3.89}$$

方程 (3.88) 以及电负性均衡和体系总电荷守恒的限制条件 (3.89) 和 (3.90),

$$\sum_i q_i = \text{constant} \tag{3.90}$$

可以用来直接计算分子中各个原子的电荷以及分子的整体电负性. 显然, 由式 (3.88)、

式 (3.89) 和式 (3.90) 计算得到的分子电负性和原子电荷是依赖于分子构象的, 这就提供了在传统的计算机模拟方法中加入依赖几何结构的电荷分布的依据. 关于 EEM 方法在前面以及文献 [14]、[77] ~ [79] 中有更加详细的讨论.

一般情况下, 分子力场中分子总能量的表达式为

$$E = \sum_{\text{bonds}} E_b + \sum_{\text{angles}} E_\theta + \sum_{\text{torsion}} E_\omega + \sum_{\text{non-bonded}} E_{\text{vdW}} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{3.91}$$

式中: E_b、E_θ、E_ω 和 E_{vdW} 分别为键长的伸缩振动能、键角的弯曲振动能、二面角的扭转作用能和 van der Waals 相互作用能, 它们都是利用一定的势能函数来计算的, 其中的参数通过实验值或量子化学计算值获得. 通常在静电相互作用的求和中不包括通过键长和键角相连接的原子与原子间的相互作用能 (也就是 1,2- 和 1,3- 相互作用). 在一些分子力场中[80,81] 可以利用方程 (3.92) 计算生成热:

$$\Delta H_f = E + 4RT + \sum_{\text{atoms}} I_i + \text{POP} + \text{TOR} \tag{3.92}$$

其中 $4RT$ 是由 pV、平动和转动自由度计算得到的, I_i 是由原子类型的增加得到的, POP 是由于高能构象的存在而进行的校正, TOR 是对低频、振幅较大的振动的校正. 在 DMM[80,81] 力场中, 方程 (3.92) 的后三项只和分子中相键连的原子有关.

把 EEM 方法最简单地应用到分子力场 (MM) 中就是利用方程 (3.88)~(3.90) 和方程 (3.91)~(3.92) 的结合. 在 EEM 与 MM 的结合中, 静电相互作用的求和应该考虑所有的原子对. 无论在分子力场 (MM) 或是分子动力学 (MD) 的计算中都要用到能量对原子坐标的微分. 利用依赖几何结构的电荷就意味着能量坐标的微分中应该包含电荷对坐标的微分. 然而计算这些微分, 尤其是二阶微分需要耗费大量的计算机时. 如对中性的碳氢化合物, 计算电荷对原子坐标微分所消耗的计算机时并不是很大, 但是对于碳正离子则需要大量的时间计算电荷对原子坐标的一阶和二阶微分. 因此, 第一次把 EEM 方法与 MM 结合时没有考虑这些微分的计算, 但是计算的结果表明能量最低的结构与方程 (3.91) 的力场所描述的结果不一致, 这就是 EEM 与 MM 简单结合的缺陷所在. EEM 与分子力场方法简单结合的另一个缺陷可以在分子动力学模拟的计算中观察到. 当在 NVE 系综下进行分子动力学模拟时, 如果计算电荷的一阶微分, 则体系的总能量和温度随着时间的增加而不断增加. 如果忽略了电荷对原子坐标的微分, 能量和温度虽然在平均值附近波动, 但是总能量较大的波动也说明体系在积分过程中缺乏一定的稳定性. 因而 EEM 方法与 MM 的简单结合在分子动力学计算时会有一定的不守恒性.

4) 电负性均衡原理与分子力场的协调结合 (CIEEM)

电负性均衡原理与分子力场简单结合的不守恒性促使重新考虑 EEM 方程 (3.87) 和 MM 方程 (3.91), 尤其是和电荷相关的表达式. 方程 (3.87) 中的最后

一项给出了分子中不同原子间的 Coulomb 相互作用, 它应该完全等于方程 (3.91) 中的最后一项. 但是这两个方程在处理原子内部和电荷有关的相互作用能对总能量的贡献是不同的, 方程 (3.97) 中显含和电荷相关的表达式来描述分子内的相互作用, 而方程 (3.91) 中不显含这些项. 原子内的相互作用项包含在方程 (3.92) 中原子增量 I 的表达式中, 但是它只依赖于原子的键连情况而和原子的电荷没有关系. 因而很可能就是由于在分子力场的表达式中缺乏了和原子电荷相关的作用项导致了 EEM 和 MM 结合的各种缺陷. 为了弥补这些不足重新结合了方程 (3.87) 和 (3.91) 给出了分子体系总能量的表达式:

$$E=\sum_{i}^{N}\left(\chi_i^* q_i+\eta_i^* q_i^2\right)+\sum_{\text{bonds}} E_b+\sum_{\text{angles}} E_\theta+\sum_{\text{torsions}} E_\omega$$
$$+\sum_{\text{non-bonded}} E_{\text{vdW}}+\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{3.93}$$

其中第一项的求和包括了与电荷相关的原子内相互作用对总能量的贡献. E_b、E_θ、E_ω 和 E_{vdW} 和方程 (3.91) 中的意义一样. 如果原子增量 I 写为

$$I_i=I_i'+\sum_{i}^{N}\left(\chi_i^* q_i+\eta_i^* q_i^2\right) \tag{3.94}$$

则方程 (3.94) 就等同于方程 (3.92), 其中 I_i' 为和电荷无关的原子 i 的增量. Graaf 等利用 CIEEM 方法进行了 8 个甲烷分子吸附在硅沸石表面的动力学模拟计算, 给出了体系动能、势能和总能量在一定时间范围内波动的标准偏差. 和 EEM 与 MM 的简单结合相比较, 在分子动力学模拟过程中 CIEEM 方法计算得到的总能量具有很好的守恒性.

4. 蛋白质极化力场小结

应用于蛋白质体系的极化力场, 都毫无疑问地为我们提供了一些更加有效的模型来描述和计算生物蛋白质分子内和其在溶液中的静电极化, 解释和计算了通常固定电荷力场所不能描述和计算的现象和物理量. 那么, 各种不同的模型既有共同之处, 也有各自不同的特点. 下面我们就以氮甲基乙酰胺分子为例简要加以介绍.

(1) 诱导偶极模型利用分子偶极矩来拟合原子偶极极化度参数, 参数拟合相对简单, 而且能有效地利用实验极化度数据. 该模型能更好地符合实验值, 如果采用各向同性极化度, 需要 12 个原子固定电荷参数和 12 个原子各向同性极化度参数, 相对多极模型, 它的参数较少, 但是该模型无法描述不同方向极化的差异; 使用各向异性的偶极极化度, 就会需要 12 个原子固定电荷参数和 36 个原子各向同性极化度参数, 这时计算量与其偶极位点个数的 9 倍成正比, 计算变得更加复杂. Ponder

等的诱导多极模型, 对氢键和共轭体系, 虽然能够更好地描述分子的极化, 但是计算量会大大增加, 对于像蛋白质这样的大分子体系来说, 计算实在困难.

(2) 无论诱导偶极或者多极模型, 都没有考虑到在外场的作用下, 或者是分子自身构象变化时, 分子内部和分子间的电荷转移, 实际上这种影响在生物体系中是非常重要的.

(3) Rick 的浮动电荷模型, 采用 Mulliken 孤立原子的电负性和硬度, 屏蔽 Coulomb 势采用原子 Slater 轨道 Coulomb 重叠积分的方法, 该方法对限制性体系 (刚性, 如键长固定) 的计算是合理的, 在模拟初始时计算一次, 之后就采用不变屏蔽势, 但是对于非限制性体系来说, 计算量很大, 很难适用. 该方法只考虑了沿着化学键方向的电荷极化, 对非共面或分叉氢键等都不能体现有效合理的极化. 但总体来说, 该模型的提出是第一次把浮动电荷模型应用到力场中, 具有里程碑的意义.

(4) CHARMM 浮动电荷模型, 它在模型上采用了 Rick 的模型, 不同之处在于, 采用了半经验的屏蔽 Coulomb 势, 比轨道重叠积分方法简单, 大大地减少了计算时间. 另外, 他们还采用了线性响应方法来拟合电负性和硬度参数. 该方法也只考虑了沿着化学键方向的电荷极化, 对非共面或分叉氢键等都不能体现有效合理的极化. 但是他们提出了利用分子或体系极化度来拟合硬度参数的方案.

(5) 浮动电荷和诱导偶极相结合的静电势模型, 从原理上讲, 它既考虑到了外势变化体系内部的电荷转移, 又体现了各向异性的静电极化, 利用线性响应模型确定参数, 提供了一个很好的极化力场静电势模型. 但是, 该模型的参数确定和静电势的计算都很复杂, 对于一个 NMA 分子而言, 需要 12 个电负性和 12 个硬度参数, 还需要 36 个各向异性极化度参数, 计算量与浮动电荷点的个数的平方成正比, 与偶极点的个数的 9 倍成正比, 对于蛋白质体系来说运算量太大. 所以说, 我们应该平衡考虑计算的精确度和计算量, 目前也没有足够的证据证明该模型的计算结果相对其他模型有明显的优势.

(6) Kiminski 等的浮动电荷和诱导偶极模型, 在 Stern 等的模型的基础上, 采用了键增加电荷, 也就是说, 只考虑相邻成键原子间的电荷转移, 从而简化了模型; 另外, 他们又增加了氧原子的孤对电子区域的诱导偶极位点, 可以更好地描述氢键作用. 但是目前他们仍旧只是采用了固定的键增加电荷, 浮动电荷点也只是放置在原子位置上, 没有放置孤对电子和 π 电荷位点, 尽管使用了氧原子的孤对电子区域的诱导偶极位点, 但是不能忽略电荷的转移极化. 另外, 只考虑成键原子间的电荷转移也是不太合适的.

从以上模型的介绍和比较我们可以看出几点重要的提示: ①诱导偶极模型计算量较大, 浮动电荷模型相对简单有效; ②应该在原子位点的浮动电荷模型的基础上, 增加更多的有效位点, 如化学键、孤对电子、π 电子位点等, 从而能更好地体现非共面和分叉氢键等在蛋白质体系的重要极化现象.

3.2.6 原子–键电负性均衡方法与分子力场的结合

原子–键电负性均衡方法与分子力场相结合的浮动电荷力场 (ABEEM/MM) 是一种新的浮动电荷力场. 该方法考虑了化学键、孤对电子和 π 电子区域的电荷极化, 并利用该方法对 20 多种多肽分子的构象和烷烃进行了研究, 并通过对实验测定的蛋白质分子和晶体进行了模拟, 以验证该模型参数的合理性. 另外, 也对含肽结构小分子溶液进行了模拟, 来进一步考察验证该浮动电荷力场下溶液中的极化现象 (在 3.4 节中将详细介绍).

3.3 分子动力学模拟简述

3.3.1 基本原理[31~34]

分子动力学模拟 (molecular dynamics(MD) simulation) 是一种用来计算一个经典多体体系的平衡和动态性质的方法. 这里的经典意味着, 假设组成粒子的运动遵守经典力学定律, 这对于许多体系是一个很好的近似. 只有当处理到一些较轻的原子或分子 (He、H_2、D_2) 的平动、转动或振动频率 ν 满足 $h\nu > k_BT$ 的振动时, 才需要考虑量子效应.

考虑含有 N 个分子的运动体系, 系统的能量为系统中分子的动能与系统总势能的和, 其总势能为分子中各原子位置的函数, $U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)$. 通常总势能可分为分子间 (或分子内原子间) 的 van der Waals(vdW) 作用与分子内部势能 (internal, int) 两大部分:

$$U = U_{\text{vdW}} + U_{\text{int}} \tag{3.95}$$

van der Waals 作用一般可将其近似为各原子对间的 van der Waals 作用的加和:

$$U_{\text{vdW}} = u_{12} + u_{13} + \cdots + u_{1n} + u_{23} + u_{24} + \cdots = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} u_{ij}(r_{ij}) \tag{3.96}$$

依据经典力学, 系统中任一原子 i 所受之力为势能的梯度的负值:

$$\boldsymbol{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x_i} + \boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y_i} + \boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z_i}\right) U \tag{3.97}$$

由 Newton 运动定律可得 i 原子的加速度为

$$\boldsymbol{a}_i = \frac{\boldsymbol{F}_i}{m_i} \tag{3.98}$$

将 Newton 运动定律方程式对时间积分, 可预测 i 原子经过时间 t 后的速度与位置:

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}^2 t}\boldsymbol{r}_i = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{a}_i \tag{3.99a}$$

$$\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{v}_i^0 + \boldsymbol{a}_i t \tag{3.99b}$$

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}_i^0 + \boldsymbol{v}_i^0 t + \frac{1}{2}\boldsymbol{a}_i t^2 \tag{3.99c}$$

式中：$\boldsymbol{v}$ 为速度; 上标 "0" 为各物理量的初始值.

分子动力学计算的基本原理就是利用 Newton 运动定律. 先由系统中各分子的位置计算系统的势能, 再计算系统中各原子所受的力及加速度, 然后令式 (3.99) 中的 $t = \delta t$, 则可得到经过 δt 后各分子的位置及速度. 重复以上的步骤, 由新的位置计算系统的势能, 计算各原子所受的力及加速度, 预测再经过 δt 后各分子的位置及速度等. 如此反复延续, 可得各时间下系统中分子运动的位置、速度及加速度等资料. 通常, 将各时间下记录的分子位置 (即所有原子的位置) 称为运动轨迹 (trajectory).

3.3.2　Newton 运动方程式的数值解法

在分子动力学中必须求解式 (3.99) 的 Newton 运动方程以计算速度与位置, 有限差分方法 (finite difference method) 常被用来解具有连续势能函数的分子动力学轨迹, 也就是所有原子速度与位置. 其基本思路就是把积分划分为许多小段, 在时间的间隔上为固定的 δt, 在 t 时刻, 粒子受到的总作用力是其和其他粒子相互作用的力向量之和. 从粒子受到的力我们可以确定粒子的加速度, 结合 t 时刻的位置和速度得到 $t + \delta t$ 时刻新的位置和速度. 这里假定在时间步长 δt 范围内粒子受到的力是不变的. 再计算在新的位置粒子受到的力, 继而得到 $t+2\delta t$ 时刻的新位置和速度, 这样周而复始的计算就可以得到粒子运动的轨迹.

利用有限差分方法来积分运动方程的算法有好多种, 其中有许多在分子动力学的计算中被广泛地应用. 在所有的算法中都假定位置和动力学性质 (如速度、加速度等) 可以通过 Taylor 展开式表示：

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t) = \boldsymbol{r}(t) + \delta t\boldsymbol{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2\boldsymbol{a}(t) + \frac{1}{6}\delta t^3\boldsymbol{b}(t) + \frac{1}{24}\delta t^4\boldsymbol{c}(t) + \cdots \tag{3.100}$$

$$\boldsymbol{v}(t+\delta t) = \boldsymbol{v}(t) + \delta t\boldsymbol{a}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2\boldsymbol{b}(t) + \frac{1}{6}\delta t^3\boldsymbol{c}(t) + \cdots \tag{3.101}$$

$$\boldsymbol{a}(t+\delta t) = \boldsymbol{a}(t) + \delta t\boldsymbol{b}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2\boldsymbol{c}(t) + \cdots \tag{3.102}$$

$$\boldsymbol{b}(t+\delta t) = \boldsymbol{b}(t) + \delta t\boldsymbol{c}(t) + \cdots \tag{3.103}$$

式中：$\boldsymbol{v}(t)$ 为速度 (位置对时间的一阶微分); $\boldsymbol{a}(t)$ 为加速度 (二阶微分); $\boldsymbol{b}(t)$ 为三阶微分, 等等. Verlet 算法是在分子动力学模拟中最广泛使用的积分运动方程的算法.Verlet 算法利用 t 时刻的位置和加速度, 以及前一时刻的位置 $\boldsymbol{r}(t-\delta t)$, 来计算新时刻 $t+\delta t$ 的位置 $\boldsymbol{r}(t+\delta t)$, 我们给出这些性质和速度在 t 时刻的相互关系

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t) = \boldsymbol{r}(t) + \delta t\boldsymbol{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2\boldsymbol{a}(t) + \cdots \tag{3.104a}$$

$$\boldsymbol{r}(t-\delta t)=\boldsymbol{r}(t)-\delta t\boldsymbol{v}(t)+\frac{1}{2}\delta t^2\boldsymbol{a}(t)-\cdots \tag{3.104b}$$

把这两个方程相加：

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t)=2\boldsymbol{r}(t)-\boldsymbol{r}(t-\delta t)+\delta t^2\boldsymbol{a}(t) \tag{3.105}$$

在 Verlet 积分算法中不显含速度, 速度可以用很多方法来计算, 如一个最简单的方法：

$$\boldsymbol{v}(t)=\left[\boldsymbol{r}(t+\delta t)-\boldsymbol{r}(t-\delta t)\right]/2\delta t \tag{3.106}$$

另外, 速度还可以利用半个步长 $t+\frac{1}{2}\delta t$ 来确定：

$$\boldsymbol{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)=\left[\boldsymbol{r}(t+\delta t)-\boldsymbol{r}(t)\right]/\delta t \tag{3.107}$$

Verlet 算法的应用是很直接的, 并且所需的内存也不是很多, 包括两组位置 [$\boldsymbol{r}(t)$ 和 $\boldsymbol{r}(t-\delta t)$] 以及加速度 $\boldsymbol{a}(t)$. Verlet 算法的缺陷之一是位置 $\boldsymbol{r}(t+\delta t)$ 的确定, 利用了较小项 ($\delta t^2\boldsymbol{a}(t)$) 和两个较大项 [$2\boldsymbol{r}(t)$ 和 $\boldsymbol{r}(t-\delta t)$] 的差值, 这将导致计算精确性的降低. 而且, 在方程中 Verlet 算法缺乏精确的速度计算项使它获得速度很困难, 并且速度实际上是在下一步位置确定后才能得到. 另外, Verlet 算法不是自我开始 (self-start) 的, 新的位置是通过当前时刻位置 $\boldsymbol{r}(t)$ 和前一时刻位置 $\boldsymbol{r}(t-\delta t)$ 获得的, 在 t=0 时刻, 很显然只有一组位置, 因而利用其他一些方法获得 $t-\delta t$ 的位置是很必要的. 一种获得 $\boldsymbol{r}(t-\delta t)$ 的方法是利用 Taylor 展开, 如方程 (3.100) 在第一项截断, 则 $\boldsymbol{r}(-\delta t)=\boldsymbol{r}(0)-\delta t\boldsymbol{v}(0)$.

随后的跳蛙法 (leap-frog) 是对 Verlet 算法进行了一些改进：

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\delta t\boldsymbol{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right) \tag{3.108}$$

$$\boldsymbol{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)=\boldsymbol{v}\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right)+\delta t\boldsymbol{a}(t) \tag{3.109}$$

应用跳蛙算法, 首先要利用 $t-\frac{1}{2}\delta t$ 时刻的速度 $\boldsymbol{v}\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right)$ 和 t 时刻的加速度 $\boldsymbol{a}(t)$ 来计算$t+\frac{1}{2}\delta t$ 时刻的速度 $\boldsymbol{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)$, 然后就可以通过上式中 t 时刻的位置 $\boldsymbol{r}(t)$ 来获得 $t+\delta t$ 时刻的位置 $\boldsymbol{r}(t+\delta t)$, t 时刻的速度可以利用下面方程计算：

$$\boldsymbol{v}(t)=\frac{1}{2}\left[\boldsymbol{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)+\boldsymbol{v}\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right)\right] \tag{3.110}$$

这样就 “跳过” 位置给出了$t+\frac{1}{2}\delta t$ 时刻的速度, 位置则跳过速度给出了 $t+\delta t$ 时刻

的新位置, 从而为$t+\frac{3}{2}\delta t$ 时刻的速度做了准备, 等等. 相对于传统的 Verlet 算法, 跳蛙算法的优点是: 它显含了速度的计算, 而且不需要计算两个较大数的差值. 然而, 它的明显缺点是位置和速度并不是同时确定的, 这就意味着在确定位置的同时计算动能对总能量的贡献是不可能的, 而位置的确定就同时确定了势能对总能量的贡献.

速度 Verlet (velocity Verlet) 算法同时给出了位置、速度和加速度, 而没有任何精确度的损失:

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\delta t\boldsymbol{v}(t)+\frac{1}{2}\delta t^2\boldsymbol{a}(t) \tag{3.111}$$

$$\boldsymbol{v}(t+\delta t)=\boldsymbol{v}(t)+\frac{1}{2}\delta t\left[\boldsymbol{a}(t)+\boldsymbol{a}(t+\delta t)\right] \tag{3.112}$$

Beeman 算法也是和 Verlet 算法相关的:

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\delta t\boldsymbol{v}(t)+\frac{2}{3}\delta t^2\boldsymbol{a}(t)-\frac{1}{6}\delta t^2\boldsymbol{a}(t-\delta t) \tag{3.113}$$

$$\boldsymbol{v}(t+\delta t)=\boldsymbol{v}(t)+\frac{1}{3}\delta t\boldsymbol{a}(t)+\frac{5}{6}\delta t\boldsymbol{a}(t)-\frac{1}{6}\delta t\boldsymbol{a}(t-\delta t) \tag{3.114}$$

Beeman 算法对于速度给出了更加精密的表达式, 因为动能是直接从速度计算得到的, 所以它通常给出较好的能量守恒. 然而, 它的表达式比 Verlet 更加复杂, 在计算过程中就需要更多的计算机时.

3.3.3　周期性边界条件

在微分方程的求解中, 边界条件是具有决定性作用的. 正确模拟边界或边界作用对于分子动力学模拟方法是极为重要的, 因为边界条件可以利用相对较小的分子体系来计算 "宏观" 性质. 边界条件的重要性可以利用下面简单的性质来加以说明. 假设我们有 1 个 1L 的容器, 在室温条件下充满水. 这个立方体容器中含有水分子的个数为 3.3×10^{25} 个, 水分子与器壁的相互作用可以延伸到 10 个分子直径的大小, 水分子的直径大概为 2.8Å, 与边界直接接触的水分子的个数为 2×10^{19}. 所以, 在 150 万个水分子中只有 1 个受到容器壁的影响. 在 MC 和 MD 模拟中粒子的个数要远远小于 $10^{25}\sim10^{26}$, 并且通常要小于 1000 个. 在一个不超过 1000 个分子的体系中, 它们都不包含在和容器壁相互作用的粒子中. 显然, 用容器中 1000 个水分子来获得 "宏观"(bulk) 性质是不太正确的. 可供选择的方法是去掉 (dispense with) 容器.

执行分子动力学模拟计算, 通常选取一定数目的分子, 将其置于一个立方体的盒子里. 但执行的计算必须与实际的体系相符, 通常保持系统的实验测定的密度为必须满足的条件. 设立方体盒子的边长为 L, 则其体积为 $V=L^3$. 若分子的质量为 m, 则 N 个分子系统的密度为

$$d = \frac{N \times m}{L^3} \tag{3.115}$$

计算系统的密度应等于实验所测定的密度, 以此作为调整盒长的依据. 以水分子系统为例, 假设执行含有 1000 个水分子的动力学模拟计算, 水的密度为 1 g/cm^3, 则

$$1\mathrm{g/cm^3} = \frac{1000 \times \left(\dfrac{18}{6.02 \times 10^{23}}\mathrm{g}\right)}{L^3} \tag{3.116}$$

$$L = 3.10 \times 10^{-7}\mathrm{cm} = 31\text{Å} \tag{3.117}$$

为使计算中系统的密度维持恒定, 通常采用周期性边界条件 (period boundary condition). 周期性边界条件使利用较少粒子进行宏观性质的模拟成为可能. 在周期性边界条件下, 粒子所受到的力和宏观液体中粒子受到的力是一样的. 考虑立方体盒子中的粒子, 它在各种方向重复以给出周期性排列. 图 3-10 给出了一个二维盒子, 其中每个盒子周围有 8 个邻近盒子, 这样在三维中每个盒子周围就有 26 个近邻. 镜像盒子中粒子的坐标可以简单地用加上或减去盒长的整数倍计算. 在图 3-10 中给出, 如果模拟过程中一个粒子离开盒子, 则从相对应的边上有一个粒子进入盒子. 因而在整个模拟过程中体系的总粒子数保持不变, 即密度不变, 符合实际的要求. 尽管在计算机模拟中已广泛地使用周期性边界条件, 但是它确实还存在一些不足. 周期性晶胞的一个很显著的不足是它不能获得大于晶胞长度的波动, 比如接近于液–气临界点.

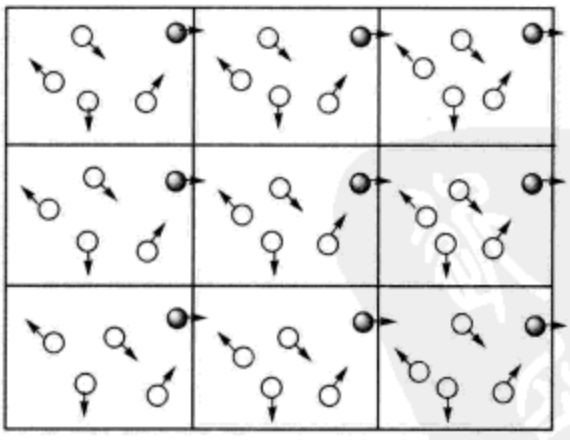


图 3-10 二维体系的周期性边界条件

3.3.4 截断半径与最近镜像

MD 模拟中最耗时的部分, 是能量最小化中非键相互作用能和 (或) 力的计算. 在力场模拟中, 键长伸缩、键角弯曲和二面角扭转的个数正比于原子的个数, 而非键相互作用项的个数随着原子个数平方的增加而增加, 因此它的数量级为 N^2. 原

则上, 非键相互作用在体系中应当对每两对原子间都进行计算, 然而在模型中这一点还没有完全实现. Lennard-Jones 势能函数随距离的衰减是很快的, 在 2.5σ 时的 Lennard-Jones 势大概是 1.0σ 时的 1%. 解决非键相互作用的最普遍的方法, 就是利用截断半径和最小镜像方案. 在最小镜像方案中, 每个原子最多只能 "看到" 体系中每个原子的一个镜像 (通过周期性边界条件无限重复). 如图 3-11 所示, 只需要计算距离最近原子或镜像之间的能量和 (或) 力就可以. 比如, 计算分子 1 与 3 的作用力, 是取与分子 1 最近距离的镜像分子 3. 在所有镜像系统中, 分子 1 和 3 距离最近的是模拟系统中分子 1 与 D 盒中的分子 3, 而非模拟系统中的分子 1 与分子 3. 同样, 计算分子 3 与分子 1 的作用是取模拟系统中的分子 3 与 E 盒中的分子 1.

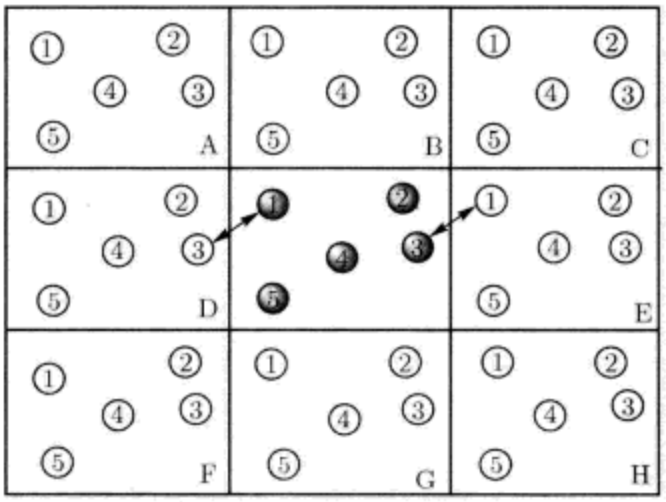


图 3-11　粒子的最近镜像

由于在计算中利用最近镜像的概念, 因此就需要采用截断半径 (cut-off radius) 的方法来计算远程相互作用力. 当利用截断半径时, 如果原子对之间的距离大于截断半径, 则它们之间的相互作用为零, 当然同时也要考虑最近镜像. 如果利用周期性边界条件, 则截断半径不应太大, 否则它将看到自身的镜像, 那么同一个原子将被计算两次. 这就暗示在模拟立方体盒子中的液态体系时, 截断半径不能大于立方盒子的一半, 长方体晶胞中截断半径不能大于长方体最小边长的一半. 对于分子的模拟, 截断半径的上限受到分子大小的影响. 模拟中非键相互作用如果只考虑 Lennard-Jones 势能函数, 截断半径就不应过大, 用 2.5σ 的截断半径就会带来一定的误差. 然而, 当考虑长程静电相互作用时, 截断半径必须要大, 事实上证明此时利用多大的截断半径都是有误差的, 一般的原子所选取的静电相互作用的截断半径约为 10Å, 但这只是一个简单的估计, 对于不同的原子是不能一概而论的.

一般的非键势能函数在所选取的截断半径处势能值并不为零. 因此, 分子动力学计算中就会出现能量不连续的情况. 处理这种问题的方法, 通常将势能函数乘上

一个开关函数 (switching function) 以弥补这一缺点. 设截断半径为 R_c, 开关函数的起始点为 R_s, 则该函数 $S(r)$ 的形式为

$$\begin{aligned}
&r < R_s, && S(r) = 1, \quad \frac{\mathrm{d}S(r)}{\mathrm{d}r} = 0 \\
&R_s \leqslant r \leqslant R_c, && S(r) = \frac{(R_c - r)^2(R_c^2 + 2r - 3R_s)}{(R_c - R_s)^3} \\
& && \frac{\mathrm{d}S(r)}{\mathrm{d}r} = \frac{6(R_c - r)(R_s - r)}{(R_c - R_s)^3} \\
&r > R_c, && S(r) = 0, \quad \frac{\mathrm{d}S(r)}{\mathrm{d}r} = 0
\end{aligned} \tag{3.118}$$

图 3-12 为显示利用开关函数所调整的非键相互作用势能图. 由图 3-12 可知, 利用开关函数可将由 $R_s \to R_c$ 区间的非键势能函数逐渐调整为零, 形成连续且符合计算要求的势能函数. 通常 R_s 不宜过小, 约取 $0.9R_c$.

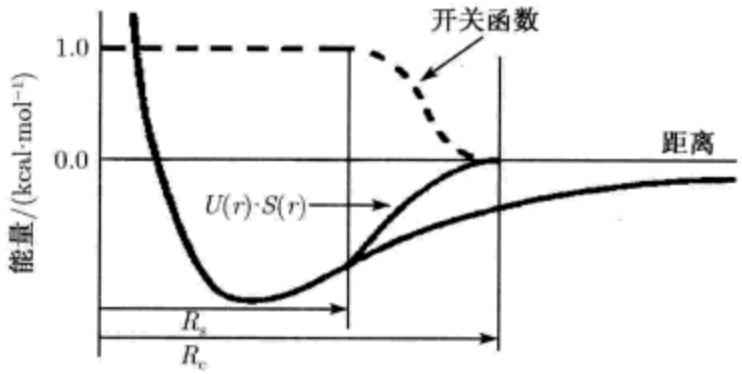


图 3-12 利用开关函数调节非键相互作用

3.3.5 积分步长的选取

在分子动力学计算中, 最重要的工作是如何选取适当的积分步长 δt(integration step), 以节省计算的时间而又不失去计算的准确性. 通常的原则是积分步长应小于系统中最快运动周期的 1/10. 以水分子的动力学计算为例, 水分子内的运动为键长和键角的变化, 分子间的运动为质心的平动与分子的转动. 分子间的运动源自于 van der Waals 作用, 一般较慢, 但分子内的运动则较快. 由红外光谱的实验可知水分子的最大振动频率为 O—H 的伸缩振动, $1/\lambda$=3660 cm^{-1}, 则振动频率可以表示为

$$\nu = C \cdot \frac{1}{\lambda} = 3660 \times 3 \times 10^{10}\mathrm{s}^{-1} = 1.098 \times 10^{14}\mathrm{s}^{-1} \tag{3.119}$$

振动周期为

$$T = \frac{1}{1.098 \times 10^{14}}\mathrm{s} \tag{3.120}$$

因此, 分子动力学模拟的积分步长最大为 δt ~0.9×10^{-16}s (目前, 可能最快的就是 O—H 键的伸缩振动). 再以氩原子的分子动力学计算为例, 氩原子间的势能函数只考虑 van der Waals 相互作用, 利用 Lennard-Jones 12–6 势能函数表示, 则势能函数对坐标的二次微商可写为

$$\begin{aligned} U''(r) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}U'(r) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[4\varepsilon(-12\sigma^{12}/r^{13} + 6\sigma^6/r^7)\right] \\ &= 4\varepsilon(156\sigma^{12}/r^{14} - 42\sigma^6/r^8) \end{aligned} \tag{3.121}$$

式中: ε 为势阱深度; σ 为碰撞直径. 对氩原子体系通常取 ε 为 0.24 kcal/mol 和 σ 为 3.504Å. 当势能有极小值时, $r_{\min} = \sqrt[6]{2}\sigma$, 此时的 $r_{\min}$ 表示最低能量距离. 将此代入到能量的二阶导数中得到: $U''(r_{\min}) = 57.14\varepsilon/\sigma^2$=1.117(kcal/mol)/Å^2. 因为势能函数最低点的二次微商相当于力常数 k, 即 $U''(r_{\min}) = k$, 由简谐振子的关系式:

$$k = 4\pi^2\nu^2\mu \tag{3.122}$$

式中: μ 为折合质量 (reduced mass). 氩原子的折合质量为

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{Ar}} \times m_{\mathrm{Ar}}}{m_{\mathrm{Ar}} + m_{\mathrm{Ar}}} = 39.5 \times 1.662 \times 10^{-22}\mathrm{g}$$

由此得频率:

$$\nu = \left[\frac{57.14 \times 0.24 \times 6.9446 \times 10^{-14}\mathrm{erg}^{①}}{(3.504 \times 10^{-8}\mathrm{cm})^2 \times 4\pi^2 \times 39.5 \times 1.662 \times 10^{-22}\mathrm{g}}\right]^{1/2} = 3.44 \times 10^{11}\mathrm{s}^{-1}$$

故在氩原子体系中最快的振动周期 T=2.906×10^{-12}s, 积分步长则可取为 δt ~2.9×10^{-13}s. 比较以上的结果可知, 在以分子动力学模拟过程中, 氩原子的积分步长可取为计算水分子体系的积分步长的 300 倍. 在分子动力学计算中, 积分步长越大则可研究的时间范围就越长. 例如, 研究时间范围为 10^{-9}s 的氩原子系统, 需要 3500 步的分子动力学模拟计算, 但研究相同时间范围内的水分子系统则至少需要 1.05×10^6 步的分子动力学模拟计算. 以上利用 Lennard-Jones 12 – 6 的势能函数估计原子系统积分步长的方法也可应用于不同原子的混合系统或多原子分子系统. 在多原子分子体系中, 通常取 12–6 势能函数中最大的 ε 值原子来估计运动最快的原子间的振动频率, 以此获得对积分步长的估算. 例如, 水分子间的 van der Waals 作用包括氧原子–氧原子、氧原子–氢原子和氢原子–氢原子等原子对间的作用, 其中氧原子–氧原子的 ε 值最大, 故应以此来估计积分步长的标准.

时间步长大概是最快运动周期 1/10 的需求是一个非常严格的要求, 但是当这些高频振动并不是我们所感兴趣的, 并且和整个体系的行为并没有多大的关系时,

① 1erg=10^{-7}J, 下同.

如何来选取积分步长呢？有效地解决这个问题的方法就是 “冻结” 这样的高频运动，也就是通过限制键长为其平衡键长 (刚体结构)，同时在维持分子间和分子内力的存在条件下，保持其他自由度的变化，就可以允许一个较大的时间步长，这就是限制性的动力学计算方法. 表 3-2 给出在分子动力学模拟计算中，各种模拟系统一般采取的积分步长.

表 3-2 各种模拟系统建议采取的积分步长

系统	运动类型	积分步长/s
简单原子体系	平动	10^{-14}
刚性分子	平动与转动	5×10^{-15}
非刚性分子，限制键长	平动，转动，扭转	2×10^{-15}
非刚性分子，无限制键长	平动，转动，扭转，振动	10^{-15} 或 5×10^{-16}

3.3.6 分子动力学计算流程

执行分子动力学计算的起点，就是将一定数目的分子置于立方体盒子中，使其密度与实验上获得的密度相一致，选定计算的温度，即可开始计算. 计算时，首先必须知道或设定系统中分子的初始位置与速度，通常可将分子随机置于盒子中，或者是取其结晶形态的位置排列作为体系的初始位置. 按照统计力学原理的要求，系统中所有原子运动的动能必须满足：

$$K\cdot E=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m_i(|v_i|)^2=\frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \tag{3.123}$$

式中：$K\cdot E$ 为系统的总动能；N 为总原子数；k_{B} 为 Boltzmann 常量；T 为热力学温度. 原子的初速度可利用式 (3.123) 产生，取一半的原子向右运动，另一半原子向左运动，或是令原子的初速度呈 Gauss 分布，则体系的总动能为 $3/2Nk_{\mathrm{B}}T$. 产生原子的初始位置与初速度后，就可以进行分子动力学模拟计算.

由初始位置与速度开始，分子动力学模拟计算的每一步都产生新的速度与位置，由新产生的速度可计算系统的温度 T_{cal}：

$$T_{\mathrm{cal}}=\frac{\sum_{i=1}^{N}m_i(v_{x,i}^2+v_{y,i}^2+v_{z,i}^2)}{3Nk_{\mathrm{B}}} \tag{3.124}$$

若系统的计算温度 T_{cal} 与所定的温度 T 相比过高或过低，则需要校正速度，一般容许的温度范围为

$$0.9\leqslant\frac{T_{\mathrm{cal}}}{T}\leqslant1.1 \tag{3.125}$$

若计算的温度超过此容许的温度范围，则将所有原子的速度乘以一个校正因子

$$f=\sqrt{\frac{T}{T_{\mathrm{cal}}}} \tag{3.126}$$

这样系统的温度可表示为

$$\frac{\sum_{i=1}^{N} m_i(v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2) \times f^2}{3Nk_{\mathrm{B}}} = \frac{T}{T_{\mathrm{cal}}} \cdot T_{\mathrm{cal}} = T$$

也就是将计算的温度校正回系统的设定温度. 在实际执行分子动力学模拟的过程中, 在计算开始时每隔数步就需要校正温度; 随后校正的时间间隔增长, 每隔数百步或数千步才需要校正. 直至原子的速度不需要再校正, 而系统的总动能在 $3/2Nk_{\mathrm{B}}T$ 上下 10%涨落, 此时认为系统已达到热平衡 (thermal equilibrium) 状态, 因其物理意义不够严密, 在达到热平衡状态前的轨迹与速度不需要保存, 只有当系统达到热力学平衡状态后, 才开始存储计算的轨迹与速度. 图 3-13 为 Verlet 跳蛙法的分子动力学模拟计算流程图, 这种计算方法称为一般性动力学计算 (conventional molecular dynamic), 计算中系统的原子数 N、体积 V 和总能量 E 维持不变, 相当于统计力学中的微正则系综 (micro-canonical ensemble, NVE).

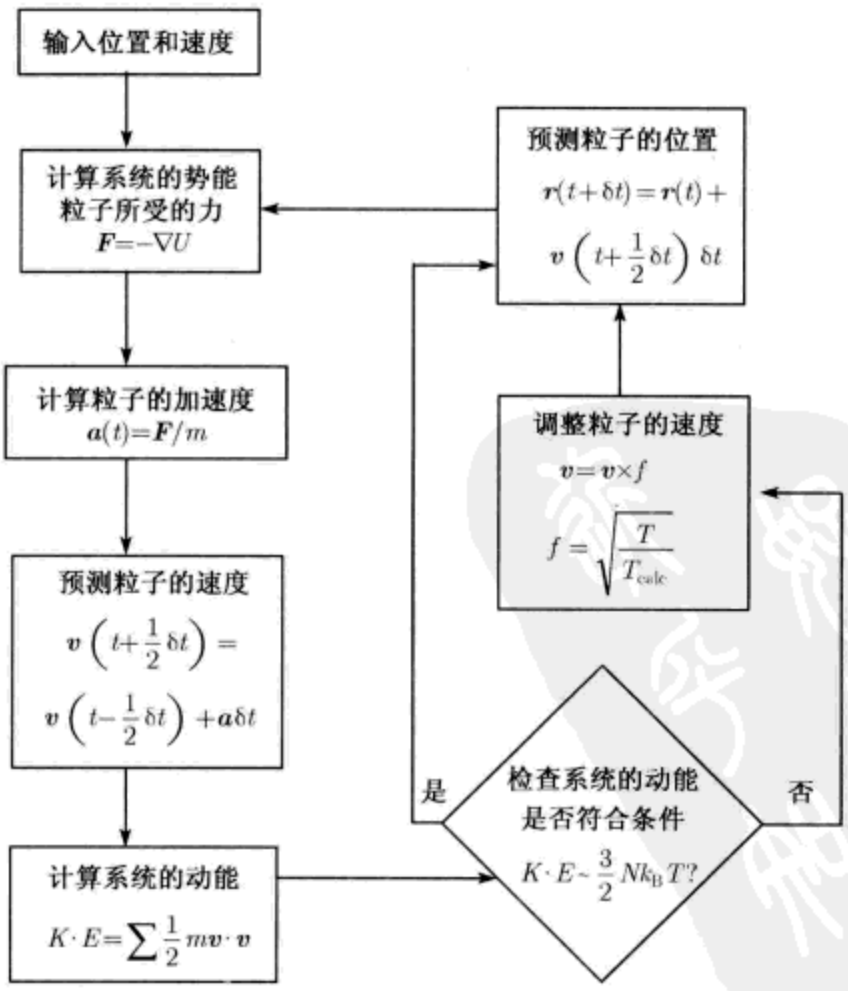


图 3-13　Verlet 跳蛙法的分子动力学模拟计算流程图

3.3.7 分子动力学模拟的初始设定和平衡态

执行分子动力学计算必须选取适当的初始条件, 如起始位置、速度、执行温度、积分步长等. 若初始条件选择不当, 则往往需要浪费相当长的计算时间才能达到系统的热平衡, 甚至根本无法实现热平衡. 初始结构的选取, 越接近模拟系统的结构越好. 如果模拟面心立方的固体系统而选择了体心立方作为初始结构就是不明智的. 通常在模拟前最好执行一些试验性的预测, 以确定所设的系统中没有太高能量的作用, 否则会导致模拟过程的不稳定. 也可利用能量最小化的方法, 以最低能量的结构作为模拟的起点, 从而避免高能作用的产生. 初始构象可以从实验数据中获得, 也可以从理论模型方法中获得, 或是实验和理论相结合的方法中得到. 另一个必不可少的过程就是分配给原子一定的初速度, 它可以从定温下的 Maxwell-Boltzmann 分布中随机获取:

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m_i v_{ix}^2}{k_{\mathrm{B}} T}\right) \tag{3.127}$$

Maxwell-Boltzmann 方程给出了质量为 m_i 的 i 原子在温度 T 时有沿着 x 轴方向 v_{ix} 速度的可能性. Maxwell-Boltzmann 分布是 Gauss 分布, 可以通过随机数种子获取. 大多数的随机数种子产生的随机数在 0~1 范围内, 把这样的随机数种子转变成 Gauss 分布样本是很直接的, 从 Gauss 正则分布中获得平均值为 $\langle x\rangle$, 变数波动为 σ^2 $\left(\sigma^2 = \left\langle (x - \langle x\rangle)^2 \right\rangle\right)$ 的可能性为

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x - \langle x\rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{3.128}$$

一种方法是在 0~1 获得两个随机数 ξ_1, ξ_2, 这样从正则分布中得到的相应 x_1, x_2 为

$$x_1 = \sqrt{(-2\ln\xi_1)\cos(2\pi\xi_2)} \tag{3.129a}$$

$$x_2 = \sqrt{(-2\ln\xi_1)\sin(\pi\xi_2)} \tag{3.129b}$$

另一种方法就是产生 12 个随机数 $\xi_1, \cdots, \xi_{12}$, 然后计算:

$$x = \sum_{i=1}^{12} \xi_i - 6 \tag{3.130}$$

从这样的分布中获得的数值 (x) 和 Gauss 分布中的 x' 相对应. 平均值 $\langle x'\rangle$ 和波动 σ 用式 (3.131) 表示:

$$x' = \langle x'\rangle + \sigma x \tag{3.131}$$

初始速度也可以从单位分布或是简单 Gauss 分布中得到, 在这些方法中, Maxwell-Boltzmann 获得速度的方法是最快的.

建立了体系并且分配了初始速度, 就可以按照 3.3.6 节介绍的分子动力学流程开始计算体系的运动轨迹. 平衡态的到达是执行分子动力学模拟过程中最重要的一个步骤, 这个过程的目的就是使系统从设定的初始态达到平衡状态, 以使体系彻底地 "忘记" 初始的各种性质. 在实现平衡态的过程中, 调节体系的各种参数和各种组态, 当利用这些参数所计算的动力学性质达到稳定的数值时, 就达到了体系的产物空间. 在产物空间中, 可以计算各种动力学性质以及其他相关数据. 用来描述体系是否达到平衡态的各种参数, 在某种程度上要依赖于所研究的体系, 但是体系的动能、势能、总能量、速度、温度以及压力应该是保持不变的. 正像我们所期望的, 在巨正则系综下, 势能是在不断波动的, 而体系的总能量应该是保持不变的, 速度的各个部分应该能够描述 Maxwell-Boltzmann 的各个分量 (x、y、z 轴), 动能则应该在 x、y、z 轴三个方向上平均分配. 通常我们要计算在给定温度下的分子动力学模拟, 因而就要利用速度在平衡过程中来调节温度.

3.3.8　等温计算方法

以上所介绍的分子一般性动力学模拟计算适用于微正则系综, 能量恒定, 温度在其平衡值附近波动. 除了微正则系综外, 分子动力学模拟计算也可以处理其他类型的系综, 如正则系综、等温等压系综和巨正则系综等. 使用何种系综进行计算要根据实际体系的需要来确定. 例如研究材质的相变化, 多采用等温等压系综, 在定压下计算各温度时系统的能量或比热容, 由此来判断相变化的温度. 而研究一般溶液的行为, 如水合能 (hydration energy)、解离效应等多采用正则系综. 简单介绍两种定温计算法: Anderson 和 Nosé-Hoover 方法. Nosé-Hoover 的定温计算方法比 Anderson 的计算方法稳定, 目前普遍被采用.

在 Anderson 提出的恒温方法中, 体系与一个强加了指定温度的热浴相耦合. 与热浴的耦合利用随机选取的粒子上的随机脉冲力表示. 这些与热浴的随机碰撞可以看作 Monte Carlo 移动, 将体系从一个等能面转移到另一个等能面. 在随机碰撞之间, 体系遵从标准的 Newton 运动定律, 在恒定能量的情况下演变. 随机碰撞保证可根据它们的 Boltzmann 权重来遍历所有可能的等势面. 在 Anderson 的正则系综下, 粒子的位置与速度分别为

$$\boldsymbol{r}(t+\delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\boldsymbol{v}(t)\delta t+\frac{\boldsymbol{F}(t)}{2m}\delta t^2 \tag{3.132}$$

$$\boldsymbol{v}(t+\delta t)=\boldsymbol{v}(t)+\frac{\boldsymbol{F}(t+\delta t)+\boldsymbol{F}(t)}{2m}\delta t \tag{3.133}$$

在 Anderson 的等温分子动力学模拟计算方法中, 恒定的温度通过与严格热浴的随机碰撞获得. Nosé则向人们展示了也可进行恒定温度下的确定的 MD 模拟. Nosé的这一方法基于扩展的 Lagrangian 函数的巧妙使用, 即 Lagrangian 函数包括

附加的、人为指定的坐标和速度. 目前对恒温动力学模拟更多地使用在 Hoover 公式中的 Nosé算法. 这一方法是以变量 s 调节过高或过低的动量 p, 使体系的温度保持不变. 调节后的物理量为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v}' &= \boldsymbol{v}, \quad \boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p}/s \\ s' &= s, \quad \delta t' = \delta t/s \end{aligned} \tag{3.134}$$

其中上标 $(\prime)$ 表示调节后的物理量. 由此可得运动方程为

$$\begin{aligned} &\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} \\ &\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}{\mathrm{d}t} = -\boldsymbol{\nabla}_i U - \xi \boldsymbol{P}_i \\ &\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{3N}{k_\mathrm{B} T} \right) / Q \\ &\left(\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} \right) \Big/ s = \xi \end{aligned} \tag{3.135}$$

式中: Q 为有效质量 (effective mass), 是人为设定值, 通常选取 5 或 10; ξ 为热力摩擦系数 (thermodynamic friction coefficient). 执行分子动力学模拟计算时, 可将以上的运动方程积分来计算时刻 t 的物理量.

3.4 ABEEM/MM 浮动电荷蛋白质力场模型

在传统的力场当中, 其主要的缺点在于: ①用简单的固定点电荷平均势场计算静电势, 忽略了体系随外势变化而引起的静电极化和电荷转移, 而这些影响在各种体系, 尤其对生物分子和生化过程非常重要; ②采用简单的原子中心电荷, 而没有充分考虑化学键和孤对电子等非原子中心电荷的作用. 从第 2 章极化静电势模型的介绍和比较中, 我们可以看出: ①诱导偶极模型计算量较大, 浮动电荷模型相对简单有效; ②应该在原子位点的浮动电荷模型的基础上, 增加更多的有效位点, 如化学键、孤对电子、π 电子位点等, 从而能更好地体现非共面和分叉氢键等在蛋白质体系的重要极化现象. 鉴于以上问题, Yang 等根据电负性均衡原理, 提出了原子–键电负性均衡方法[23~30], 用以计算有机和生物大分子的电荷分布以及 ABEEM 分子总能量, 已经引起了相当的关注[2], 这从一定程度上符合了极化力场发展的要求. 在该模型中不仅包含了原子中心电荷, 而且还包含化学键和孤对电子区域, 其电荷能够随分子外势变化可以准确浮动和极化, 从而能恰当地描述静电作用势能. 浮动电荷模型考虑了所有级次的极化度, 不仅是偶极极化; ABEEM/MM 模型易于参数化, 计算电荷相对节省机时.

近来, Yang 等又在其基础上提出了 ABEEM/MM TIP-7P 水模型和水合离子模型, 已经应用到离子水溶液体系中, 结果表明, 该模型能够准确合理地计算水和离子气态团簇和液态的结构和能量, 以及一些相关物理量. 氢键拟合函数的引入, 使得该模型能够较好地描述水分子之间的氢键势能, 有效地防止了形成氢键时电荷的过度极化. 以上研究结果表明, ABEEM/MM 模型能够合理体现分子内和分子间的静电极化[82~87].

在以往的研究中, 利用极化力场对水等一些小分子体系的研究已经很具体, 但是对象蛋白质、多肽等一些生物大分子的研究仍旧处于滞后状态. 所以, 我们利用 ABEEM 模型, 建立了 ABEEM/MM 浮动电荷力场, 通过拟合从头计算的结果得到相关参数来初步研究多肽、蛋白质的构象以及在溶液中的一些性质[88~90], 下面我们就介绍一下 ABEEM/MM 浮动电荷力场模型.

3.4.1　ABEEM/MM 浮动电荷力场模型[82~90]

对于多肽和蛋白质这样的生物大分子体系的研究, 采用分子力场方法是合适的. 我们前面就谈到过几种经典的固定电荷静电势力场, 它们的势能表达式通常采用比较简单有效的对角元 (谐共振模型) 函数形式, 如 AMBER 和 OPLS 力场. 鉴于体系的考虑, 在价态势能函数部分, 参照采用了 OPLS-AA 力场函数.

在 ABEEM/MM 力场中, 分子的总能量可以表示为

$$E_{\mathrm{ABEEM/MM}} = \sum_{\text{bond}} E_b + \sum_{\text{angle}} E_\theta + \sum_{\text{torsion}} E_\phi + \sum_{\text{non-bonded}} \left(E_{\mathrm{vdW}} + E_{\mathrm{elec}}\right) \tag{3.136}$$

式中: $E_{\mathrm{ABEEM/MM}}$ 为在 ABEEM/MM 模型下体系的总能量, 根据结构元素可以分为四个部分: ① E_{nb} 为非键作用势能; ② E_{bond} 为键伸缩振动势能; ③ E_{angle} 为分子中连续键连的三个原子形成键角的弯曲振动势能; ④ E_{torsion} 为连续键连的四个原子的二面角扭转势能.

$$E_{\mathrm{bond}} = \sum_{\text{bond}} k_r \left(r - r_{\mathrm{eq}}\right)^2 \tag{3.137}$$

$$E_{\mathrm{angle}} = \sum_{\text{bond}} k_\theta \left(\theta - \theta_{\mathrm{eq}}\right)^2 \tag{3.138}$$

$$E_{\mathrm{torsion}} = \sum_i \frac{V_1}{2}\left[1 + \cos\left(\phi_i\right)\right] + \frac{V_2}{2}\left[1 - \cos\left(2\phi_i\right)\right] + \frac{V_3}{2}\left[1 + \cos\left(3\phi_i\right)\right] \tag{3.139}$$

式中: E_{bond}、E_{angle} 和 E_{torsion} 分别为键伸缩、键角弯曲和二面角扭转势能函数; k_r 和 k_θ 分别为键伸缩和键角弯曲势能的力常数, r 和 θ 分别为实际的键长和键角值: r_{eq} 和 θ_{eq} 分别为平衡键长和键角值; V_1、V_2 和 V_3 分别为二面角扭转势能项的

展开力常数; ϕ_i 为实际二面角值, 对所有的二面角求和. 非键作用势能表示为

$$E_{\mathrm{nb}}=\sum_{i<j}\left[f'_{ij}q_iq_je^2/r_{ij}+4f_{ij}\varepsilon_{ij}\left(\sigma_{ij}^{12}/r_{ij}^{12}-\sigma_{ij}^{6}/r_{ij}^{6}\right)\right] \tag{3.140}$$

对在同一分子中所有相隔两个化学键以上的原子对, 或者是不同分子的原子对之间, 都需要计算非键相互作用, 原子对 i 和 j 的势能参数等于两个原子势能参数的几何平均: $\sigma_{ij}=(\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$ 和 $\varepsilon_{ij}=(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$. 在非键势能项中, 除了 Lennard-Jones 势能项外, 另一项是 Coulomb 势能项, 在 ABEEM/MM 模型中, 电荷 q_i 通过我们的原子–键电负性均衡方法计算得到, 体系在基态的能量用 ABEEM 模型表示为

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{ABEEM}}=&\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{mol}}}\left\{\sum_a\left(E^*_{ia}-\mu^*_{ia}q_{ia}+\eta^*_{ia}q^2_{ia}\right)\right.\\&+\sum_{a-b}\left[E^*_{i(a-b)}-\mu^*_{i(a-b)}q_{i(a-b)}+\eta^*_{i(a-b)}q^2_{i(a-b)}\right]\\&+\frac{1}{2}\sum_{a\in i}\sum_{b\in i}k_{\mathrm{H-bond}}\left(R_{ia,ib}\right)\frac{q_{ia}q_{ib}}{R_{ia,ib}}+k\left[\frac{1}{2}\sum_a\sum_{b(\neq a)}\frac{q_{ia}q_{ib}}{R_{ia,ib}}\right.\\&\left.\left.+\frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h(\neq a-b)}\frac{q_{i(a-b)}q_{i(g-h)}}{R_{i(a-b),i(g-h)}}+\frac{1}{2}\sum_{g-h}\sum_a\frac{q_{ia}q_{i(g-h)}}{R_{ia,i(g-h)}}\right]\right\}\\&+\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{mol}}}\sum_{j=1(\neq i)}^{N_{\mathrm{mol}}}\left\{\frac{1}{2}\sum_{a\in i}\sum_{b\in j}k_{\mathrm{H-bond}}(R_{ia,jb})\frac{q_{ia}q_{jb}}{R_{ia,jb}}+k\left[\frac{1}{2}\sum_a\sum_b\frac{q_{ia}q_{jb}}{R_{ia,jb}}\right.\right.\\&\left.\left.+\frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h}\frac{q_{i(a-b)}q_{j(g-h)}}{R_{i(a-b),j(g-h)}}+\frac{1}{2}\sum_{g-h}\sum_a\frac{q_{ia}q_{j(g-h)}}{R_{ia,j(g-h)}}\right]\right\}\end{aligned} \tag{3.141}$$

在式 (3.141) 中浮动电荷位点只包括原子和化学键区域, 其中 N_{mol} 为体系中分子的个数, 求和遍及体系中所有分子; μ^*_{ia}、η^*_{ia} 和 q_{ia} 分别为分子 i 中原子 a 的价态化学势、价态硬度和部分电荷; $\mu^*_{i(a-b)}$、$\eta^*_{i(a-b)}$ 和 $q_{i(a-b)}$ 分别为分子 i 中化学键 a—b 的价态化学势、价态硬度和部分电荷. 我们很容易发现, 在方程 (3.141) 中第一项表示分子体系中每个分子内部的相互作用能量, 而第二项表示不同分子间的相互作用能量. 第一项和第二项中的 k 是相同的, 都等于 0.57; $R_{ia,jb}$ 是第 i 个分子的 a 原子和第 j 个分子的 b 原子区域之间的距离; 相应的 $k_{\text{H-bond}}(R_{ia,jb})$ 是形成氢键的氢原子和其受体之间距离的拟合函数, 当在方程中的 a 和 b 对应着氢键对时, 等于其拟合函数值, 否则为零.

同样, 根据密度泛函理论中的电负性定义, 由式 (3.141) 就可以得到在体系中

第 i 个分子的原子 a 和化学键 a—b 的有效电负性：

$$\begin{aligned}\chi_{ia} =& \chi_{ia}^{*} + 2\eta_{ia}^{*} q_{ia} + \sum_{b\in i} k_{\text{H-bond}}\left(R_{ia,ib}\right)\frac{q_{ib}}{R_{ia,ib}} + k\left[\sum_{b(\neq a)}\frac{q_{ib}}{R_{ia,ib}} + \sum_{g-h}\frac{q_{i(g-h)}}{R_{ia,i(g-h)}}\right] \\ &+ \sum_{j=1(j\neq i)}^{N_{\text{mol}}}\left\{\sum_{b\in j} k_{\text{H-bond}}(R_{ia,jb})\frac{q_{jb}}{R_{ia,jb}} \right. \\ &\left. + k\left[\sum_{b}\frac{q_{jb}}{R_{ia,jb}} + \sum_{g-h}\frac{q_{j(g-h)}}{R_{ia,j(g-h)}}\right]\right\}\end{aligned} \tag{3.142}$$

$$\begin{aligned}\chi_{ia-b} =& \chi_{ia-b}^{*} + 2\eta_{ia-b}^{*} q_{ia-b} + k\left[\sum_{b}\frac{q_{ib}}{R_{ia-b,ib}} + \sum_{g-h(\neq a-b)}\frac{q_{i(g-h)}}{R_{ia-b,i(g-h)}}\right] \\ &+ \sum_{j=1(j\neq i)}^{N_{\text{mol}}} k\left[\sum_{b}\frac{q_{jb}}{R_{ia-b,jb}} + \sum_{g=h}\frac{q_{j(g-h)}}{R_{ia-b,j(g-h)}}\right]\end{aligned} \tag{3.143}$$

式中：$\chi_{ia}^{*} = -\mu_{ia}^{*}$ 和 $\chi_{i(a-b)}^{*} = -\mu_{i(a-b)}^{*}$ 分别为分子 i 中原子 a 和化学键 a—b 的价态电负性.

更一般地, 在包含孤对和 π 电子区域时, ABEEM 总能量的一般表达式可写为

$$\begin{aligned}E_{\text{ABEEM}} =& \sum_{i=1}^{N_{\text{mol}}}\left\{\sum_{a}\left(E_{ia}^{*} - \mu_{ia}^{*} q_{ia} + \eta_{ia}^{*} q_{ia}^{2}\right)\right. \\ &+ \sum_{j=1}^{N_{\text{mol}}}\left[\frac{1}{2}\sum_{a\in i}\sum_{b\in j} k_{\text{H-bond}}\left(R_{\text{lp,H}}\right)\frac{q_{ia}q_{jb}}{R_{ia,jb}}\right. \\ &\left.\left. + \frac{1}{2}k\sum_{a\in i}\sum_{b\in j(a\neq b)}\frac{q_{ia}q_{jb}}{R_{ia,jb}}\right]\right\}\end{aligned} \tag{3.144}$$

式中：N_{mol} 为体系中分子的个数, 求和遍及体系中所有分子; μ_{ia}^{*}、η_{ia}^{*} 和 q_{ia} 分别为分子 i 中任意区域 a 的价态化学势、价态硬度和部分电荷; lp 和 H 分别为形成氢键的孤对电子和氢原子. 式 (3.144) 中第一项表示分子体系中所有的价态能量, 而第二项表示分子内、分子间各区域之间的静电相互作用能量. k=0.57; $R_{\text{ilp},j\text{H}}$ 是第 i 分子的孤对电子和第 j 个分子的氢原子间氢键相互作用区域之间的距离, 相应的 $k_{\text{H-bond}}(R_{\text{lp,H}})$ 是形成氢键的氢原子和其受体的孤对电子之间距离的拟合函数, 当在方程中的 a 和 b 对应着氢键对时, 等于其拟合函数值, 否则为零.

同样, 根据密度泛函理论中的电负性定义, 由式 (3.144) 就可以得出在体系中第 i 个分子的任意一区域 (原子、化学单键、孤对电子, 以及双键的 σ 和 π 区域)

的有效电负性：

$$\chi_{ia} = \chi_{ia}^{*} + 2\eta_{ia}^{*} q_{ia} + \sum_{b} k_{\text{H-bond}}\left(R_{\text{lp,H}}\right) \frac{q_{ib}}{R_{ia,ib}} + k \sum_{b(\neq a)} \frac{q_{ib}}{R_{ia,ib}} + \sum_{j=1(j\neq i)}^{N_{\text{mol}}} \left\{ \sum_{b\in j} k_{\text{H-bond}}(R_{ia,jb}) \frac{q_{jb}}{R_{ia,jb}} + k \sum_{b} \frac{q_{jb}}{R_{ia,jb}} \right\} \tag{3.145}$$

式中：$\chi_{ia}^{*} = -\mu_{ia}^{*}$ 为分子 i 中任意一区域的价态电负性.

多分子体系中, 由于电荷守恒条件的存在, 电荷的分布不是相互独立的变量. 对于电中性体系, 有两种形式的电荷守恒条件：一种是整个体系保持电中性; 另一种是每一个分子各自保持电中性. 在本模型中, 目前采用了后者; 当有必要时, 特别是分子间有电荷转移时, 再适当改变.

每个分子保持电中性, 当然整个体系也就是电中性的, 分子间不存在电荷的转移. 因而含有 N_{mol} 个分子的体系中就有 N_{mol} 个电荷守恒方程：

$$\sum_{a}^{N_a} q_{ia} = 0 \tag{3.146}$$

其中 a 表示分子中的任意一区域, 根据电负性均衡原理, 在达到电荷平衡时, 分子中每一处的电负性都相等; 如果对于一个含有 N_a 个电荷区域的分子来说, 就得到 N_a 个均衡方程, 加上对每一个分子的电中性限制方程, 对于每一个分子就有 N_a+1 个方程, 含有 N_a 个电荷和一个分子电负性, 一共 N_a+1 个未知数; 如果每个区域的价态电负性和硬度参数我们都已知, 就可解以上线性方程组, 求得作为未知量的所有区域电荷和分子电负性 (参见 3.1.2 节).

通过求解 ABEEM 模型的电负性均衡方程得到每个区域的电荷后, 把它们代入 ABEEM/MM 的静电势函数公式 (3.136) 中, 该函数采用了简单结合静电相互作用势的方法, 也就是说, 该项中不包括 ABEEM 能量项中的电荷自身展开项 (价态电负性和硬度与自身电荷作用项). 式 (3.140) 中的 f'_{ij} 在计算中的具体情况为：

(1) 当 i 和 j 都是原子区域时 (氢键对除外), 至少相隔两个原子, 否则等于零.

(2) 当 i 为原子区域, j 为单键或者 π 键的 σ 区域时, 至少相隔三个原子, 否则等于零.

(3) 当 i 为原子区域, j 为孤对电子或者双键的 π 电子区域时, 原子 i 与拥有该孤对电子或者 π 电子的原子至少相隔两个原子, 否则等于零.

(4) 当 i 为单键或者 π 键的 σ 区域, j 为单键或者双键的 σ 区域, 至少相隔三个原子, 否则等于零.

(5) 当 i 为单键或者双键的 σ 区域, j 为孤对电子或者双键的 π 电子区域时, 单键或者 π 键的 σ 区域 i 与拥有该孤对电子或者 π 电子的原子, 至少相隔三个原子,

否则等于零.

(6) 当 i 为孤对电子或者双键的双电子区域, j 为孤对电子或者双键的双电子区域时, 孤对电子或者和双键的 π 电子区域 i 与拥有孤对电子或者 π 电子 j 的原子, 至少相隔两个原子, 否则等于零.

在 ABEEM/MM 浮动电荷力场中, 首先利用 ABEEM 方法计算各区域的电荷, 然后代入 ABEEM/MM 总能量公式, 就可求出体系总能量; 当外势改变, 如化学键、键角、分子的相对位置等变化, 就需要重新计算电荷和能量; 在模拟过程中, 通过实时地重复上述过程, 从而正确合理地体现静电势的极化. 在以下的叙述中, 电荷区域不包含孤对电子和 π 电子区域的 ABEEM/MM 模型, 称为 ABEEM/MM-1 模型, 含有的称为 ABEEM/MM-2 模型.

3.4.2　ABEEM/MM 模型参数的确定

分子力场势能函数中含有大量的参数, 所以参数的拟合是个非常复杂而又繁琐的过程, 尤其是对蛋白质这样的大分子体系. 分子力场的参数大体上可以分为三类: 一是价态部分硬自由度的参数, 如键伸缩和键角弯曲振动; 二是价态部分软自由度的参数, 如二面角扭转势能参数; 三是非键势能参数, 在我们的力场中为 Lennard-Jones 和 Coulomb 势能参数. 硬自由度的参数具有较好的可转移性, 因此我们直接采用了 OPLS-AA 固定电荷力场[44] 的键伸缩和键角弯曲振动势能参数. 对于其他的参数, 大体上可以按照下列顺序来确定: 首先确定非键势能参数, 然后拟合二面角扭转势能参数. 当然这一次序也并不是绝对的, 可以根据具体的情况, 相互协调, 因为非键项与二面角项是相互耦合的. 下面就具体介绍一下 ABEEM/MM 浮动电荷力场的参数化过程.

1. ABEEM 和 Lennard-Jones 势能参数的拟合

在传统的固定电荷力场中, 根据平均静电势场思想, 利用固定电荷静电势模型. 这种方法的一个很大缺陷是, 原子电荷参数在相似的化学环境中可转移性较差. 相反, 在 ABEEM 模型中, 各电荷区域是根据它们的化学环境定义的, 因此具有很好的可转移性. 具体的定义过程如下: ①首先确定体系中每一个原子的杂化态, 然后计算并确定化学键区域的中心位置, 其位置放在相邻原子的共价半径之比处, 再根据化学键相连的原子种类 (原子序数) 和杂化状态确定化学键的类别; ②根据每个原子其相邻原子的原子种类 (原子序数) 和杂化状态确定该原子类别, 按照 C、N、O、H 的顺序.

ABEEM 模型中的价态电负性、价态硬度参数 χ^*、η^* 是基于 Yang 等已经报道的 ABEEM 模型中的相应参数, 利用线性回归以及最小二乘法优化得到的. 此外, 在拟合的过程中, 我们还把模型小分子的构象能、团簇的结合能、偶极矩、OPLS-

AA 力场的固定电荷以及模型小分子的液态信息 (如气化热等) 加入到拟合的误差函数中, 采用不同权重, 来进一步优化. 在该模型中我们采用了双参数模型, 其与以往模型相比, 有以下两个优点: ①参数减少, 所以更适合蛋白质大分子体系; ②避免了硬度矩阵的不对称性. 由于在多肽和蛋白质分子中键伸缩力常数较大, 所以键长变化较小, 所以这种简化对模型没有太大影响. 总体静电校正系数 k 与以往相同, 等于 0.57.

在蛋白质和多肽分子中, 氢键是十分重要的结构, 对蛋白质的二级和三级结构的形成都起着重要的作用. 另外, 在浮动电荷模型中, 为了防止在形成氢键的原子间电荷过度极化, 我们把氢键静电相互作用系数从总校正系数 k 中分离出来, 单独拟合 $k_{\text{H-bond}}(R_{a,b})$, 它作为氢键中的氢原子和其受体之间距离的函数 (不含孤对电子和 π 电荷区域模型, ABEEM/MM-1), 或者和其受体原子的孤对电子区域之间的距离的函数 (含孤对电子和 π 电荷区域模型, ABEEM/MM-2). 对于模型小分子二聚体, 通过拟合在氢键两个区域之间不同距离时从头计算 (HF/6-31G**) 结合能, 来拟合 ABEEM/MM 模型下的氢键函数 $k_{\text{H-bond}}(R_{a,b})$. 我们假定在不同的距离处每个分子的结构不变, 只是氢键相互作用区域间的距离变化, 其氢键拟合函数一般表达式为

$$k_{\text{H-bond}}(R_{a,b}) = 0.57 - \frac{C}{1+\mathrm{e}^{\frac{R_{a,b}-r_{a,b}}{D}}} \tag{3.147}$$

这里, 通过调整氢键相关的 ABEEM 参数, 使得该拟合函数的极限值等于总的校正系数 0.57.

ABEEM/MM 模型下氢键拟合函数 $k_{\text{H-bond}}(R_{a,b})$ 的相关参数如表 3-3 所示.

表 3-3 ABEEM/MM 模型下氢键拟合函数 $k_{\text{H-bond}}(R_{a,b})$ 的相关参数

类型		C	$r_{a,b}$	D
80	11	0.0805	1.990	0.0150
77	11	0.0300	2.100	0.0250
80	18	0.0307	1.070	0.0104
80	3	0.0410	2.200	0.0110
80	173	0.0270	1.860	0.0150
80	174	0.0460	1.720	0.0166
80	1737	0.0270	1.510	0.0274
80	1731	0.0270	1.860	0.0150
80	186	0.0298	1.740	0.0162
86	11	0.0330	1.750	0.0150
80	117	0.0605	1.990	0.0371
80	171	0.0605	1.750	0.0200
772	11	0.305	2.200	0.0250
81	117	0.161	2.100	0.0074

续表

类型		C	$r_{a,b}$	D
81	11	0.161	2.100	0.0074
181	11	0.206	1.855	0.0184
77	18	0.059	2.267	0.0183
77	3	0.263	2.370	0.0196
16	11	0.161	2.370	0.0740
[a]80	881	0.715	1.803	0.0190
[b]883	11	0.181	1.550	0.0197
[c]883	881	0.0813	1.151	0.0697
182	3	0.0463	1.360	0.0890
161	11	0.0776	1.570	0.114
182	11	0.141	1.60	0.0330
182	174	0.231	1.197	0.0290
182	171	0.0578	1.205	0.0310
182	1737	0.0470	1.10	0.0560
183	11	0.0931	1.048	0.0710
182	173	0.0813	1.597	0.0322
182	1731	0.187	1.30	0.0322
182	117	0.181	1.595	0.0330
181	11	0.0313	1.350	0.103
182	18	0.0795	1.352	0.0172
172	11	0.0813	1.196	0.078
[a]182	881	0.0633	1.154	0.0509
[b]883	11	0.0488	1.230	0.053
[c]883	881	0.0813	1.151	0.0697

注：上角标 a、b、c 对应的氢键对的校正因子极限值分别为：0.610, 0.591, 0.621(ABEEM/MM-2); 0.635, 0.610, 0.621(ABEEM/MM-1), 代替方程 (3.147) 中的 0.57.

对于 Lennard-Jones 势能参数 ε 和 r，主要借鉴了 OPLS-AA 固定电荷力场的参数, 该力场的最大优点就是, 能够很好地重复实验的液态性质, 计算的气化热、介电常数等物理量都与实验值符合得很好, 在拟合 Lennard-Jones 势能参数 ε 和 r 时, 主要以液态模拟的热力学数据作为依据. 由于采用了 ABEEM 新的静电势能模型, 因此也必须做必要的调整, 主要根据模型气态小分子团簇的结构、氢键长和结合能以及液态下的氢键长和气化热数据来优化已有的参数, 从而能很好地重复从头计算和实验结果. 优化的 Lennard-Jones 势能参数 ε 和 r 列于表 3-4 和表 3-5 中, 表中的原子、键、孤对电子和 π 电子区域类型如图 3-13 所示.

表 3-4　ABEEM/MM-1 模型中定义的电荷区域类型、参数以及 Lennard-Jones 势能参数 (χ^*、$2\eta^*$、σ 和 ε)

编码	元素	χ^*	$2\eta^*$	σ/Å	ε/(kcal/mol)
613	C	2.60	32.30	3.50	0.066
612	C	2.50	12.80	3.50	0.066

续表

编码	元素	χ^*	$2\eta^*$	σ/Å	ε/(kcal/mol)
611	C	2.55	12.00	3.50	0.066
1	H	2.00	22.04	2.50	0.03
11	H	2.00	8.30	0.0	0.0
43	C	2.10	6.27	3.75	0.105
647	C	2.55	12.00	3.50	0.066
77	N	5.60	7.30	3.30	0.18
80	O	5.50	6.00	2.76	0.12
615	C	2.75	27.80	3.50	0.066
673	C	2.50	35.85	3.50	0.066
81	O	3.90	3.10	3.22	0.17
18	H	2.00	7.55	0.0	0.0
682	C	2.50	9.00	3.50	0.066
16	S	4.00	1.99	4.05	0.45
3	H	2.00	9.07	0.0	0.0
166	C	2.50	13.02	3.50	0.066
666	C	2.70	9.70	3.50	0.066
66	C	3.40	10.00	3.55	0.07
2	H	2.00	14.04	2.42	0.03
162	S	4.01	1.99	4.05	0.45
772	N	5.60	7.70	3.30	0.18
117	H	2.00	8.08	0.0	0.0
652	C	2.70	9.70	3.50	0.066
525	C	2.50	11.20	3.55	0.07
515	C	2.50	9.20	3.55	0.07
725	N	5.60	7.80	3.25	0.17
455	C	2.50	6.71	3.55	0.07
735	N	5.60	6.90	3.25	0.17
173	H	2.00	7.07	0.0	0.0
668	C	2.50	9.22	2.98	0.21
866	O	3.90	2.90	2.42	0.015
186	H	2.00	7.15	0.0	0.0
566	C	2.10	15.27	3.50	0.066
56	C	2.10	6.27	3.75	0.105
86	O	6.50	4.50	3.01	0.21
674	C	2.50	6.49	3.50	0.066
74	N	3.50	5.20	3.30	0.18
174	H	2.00	5.12	0.0	0.0
737	N	4.61	4.82	3.25	0.17
665	C	2.89	6.50	3.55	0.07
1737	H	2.00	7.09	0.0	0.0
673	C	2.50	8.85	3.55	0.17

续表

编码	元素	χ^*	$2\eta^*$	σ/Å	ε/(kcal/mol)
44	C	2.50	4.20	2.25	0.05
731	N	4.70	4.60	3.25	0.17
171	H	2.00	7.50	0.0	0.0
1106	H—C	9.00	65.00		
1107	H—N	9.50	74.00		
1108	H—O	11.00	102.0		
6106	C—C	9.70	67.00		
6107	C—N	10.40	66.00		
6108	C—O	11.10	97.00		
6206	π C=C	9.00	45.50		
6208	C=O	11.90	65.00		
6307	p π N ~ C=	10.80	80.80		
1116	H—S	9.00	84.00		
6116	C—S	9.50	73.32		

表 3-5　ABEEM/MM-2 模型中定义的电荷区域类型、参数以及 Lennard-Jones 势能参数 (χ^*、$2\eta^*$、σ 和 ε)

编码	元素	χ^*	$2\eta^*$	σ/Å	ε/(kcal/mol)
613	C	2.55	7.56	3.50	0.066
612	C	2.50	7.80	3.50	0.066
611	C	2.55	7.03	3.50	0.066
1	H	2.00	18.04	2.50	0.03
11	H	2.00	6.92	0.0	0.0
43	C	2.01	4.67	3.75	0.105
647	C	2.55	7.66	3.50	0.066
77	N	4.10	6.53	3.30	0.18
80	O	3.50	19.72	2.96	0.21
615	C	2.45	7.57	3.50	0.066
673	C	2.50	8.85	3.50	0.066
81	O	3.50	13.67	3.12	0.37
18	H	2.00	7.55	0.0	0.0
682	C	2.50	7.01	3.50	0.066
16	S	2.60	8.12	4.05	0.45
3	H	2.00	10.24	0.0	0.0
166	C	2.56	9.02	3.50	0.066
666	C	2.70	7.21	3.50	0.066
66	C	2.50	6.80	3.55	0.07
2	H	2.00	11.04	2.42	0.03
162	S	2.60	8.19	4.05	0.45
772	N	4.10	6.70	3.30	0.18
117	H	2.00	7.43	0.0	0.0

续表

编码	元素	χ^*	$2\eta^*$	σ/Å	ε/(kcal/mol)
652	C	2.70	9.70	3.50	0.066
525	C	2.50	6.20	3.55	0.07
515	C	2.50	9.20	3.55	0.07
725	N	3.21	16.80	3.25	0.17
455	C	2.50	4.38	3.55	0.07
735	N	4.27	6.90	3.25	0.17
173	H	2.00	6.24	0.0	0.0
668	C	2.50	9.91	2.98	0.21
866	O	3.89	4.30	2.42	0.015
186	H	2.00	7.21	0.0	0.0
566	C	2.51	8.27	3.50	0.066
56	C	2.34	6.07	3.75	0.105
86	O	4.72	11.48	3.01	0.21
674	C	2.50	6.15	3.50	0.066
74	N	3.30	7.20	3.30	0.18
174	H	2.00	5.31	0.0	0.0
737	N	4.11	7.02	3.25	0.17
665	C	2.57	4.88	3.55	0.07
1737	H	1.81	6.89	0.0	0.0
673	C	2.50	8.85	3.55	0.17
44	C	2.36	3.63	2.25	0.05
731	N	4.22	6.62	3.25	0.17
171	H	2.00	6.19	0.0	0.0
1106	H—C	6.01	42.35		
1107	H—N	6.06	44.88		
1108	H—O	6.85	62.18		
6106	C—C	6.71	47.34		
6107	C—N	6.40	41.49		
6108	C—O	6.92	49.78		
6206	πC═C	5.37	29.50		
6208	C═O	6.14	39.63		
6307	pπN∼C═	6.25	43.53		
1116	H—S	5.17	40.86		
6116	C—S	5.51	29.82		
172	LpN-	3.92	5.00		
181	LpO-	4.25	7.16		
182	LpO═	4.16	6.81		
183	LpO═ (−)	4.22	5.41		
262	πC═	3.79	94.15		
272	πN═	3.86	34.47		
282	πO═	3.88	36.02		
273	pπN-	3.73	27.13		
283	πO═ (−)	4.58	26.02		

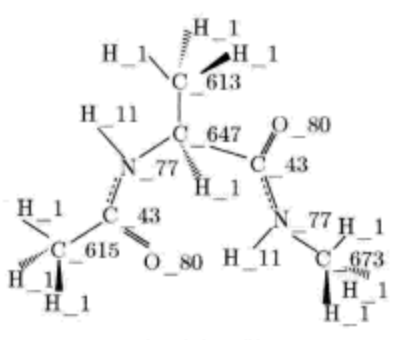
2. 二面角势能参数的拟合

与键的伸缩和键角弯曲振动势能项这样的硬自由度相比, 二面角扭转势能项通常同非键势能项耦合在一起, 由于我们采用了 ABEEM 浮动电荷静电势模型, 因此必须对该项的参数重新加以优化和修改. 我们利用最小二乘法对其进行了优化

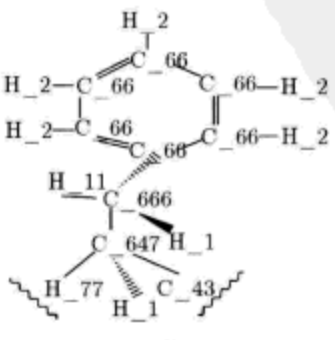
$$Y_1 = \mathrm{sqrt}\left\{\sum\left[\left(E^{\mathrm{exp}}_{\mathrm{conf1}} - E^{\mathrm{exp}}_{\mathrm{conf2}}\right)^2 - \left(E^{\mathrm{cal}}_{\mathrm{conf1}} - E^{\mathrm{cal}}_{\mathrm{conf2}}\right)^2\right] \Big/ n\right\}$$
$$Y_2 = \mathrm{sqrt}\left(\sum\left(E_{\mathrm{conf1}} - E_{\mathrm{conf2}}\right)^2 \Big/ n\right) \tag{3.148}$$

参照 OPLS-AA 力场的肽骨架和氨基酸残基侧链参数, 把它作为初始数据; 对于烷烃分子采用了 MM3 力场参数作为其初始数据, 在此基础上按一定的步长循环系统的变化, 每一步变化后产生一个新的参数文件, 然后通过力场程序对所有构象对进行最小化计算, 构象对中都含有相同类型的二面角单元结构. Y_1 表示误差目标函数, $E^{\mathrm{exp}}_{\mathrm{conf1}} - E^{\mathrm{exp}}_{\mathrm{conf2}}$ 表示实验或者是精密从头计算得到的构象 1(conf1)和构象 2(conf2) 的构象能差值, $E^{\mathrm{cal}}_{\mathrm{conf1}} - E^{\mathrm{cal}}_{\mathrm{conf2}}$ 表示 ABEEM/MM 浮动电荷力场计算得到的构象 1(conf1) 和构象 2(conf2) 的构象能差值, n 是拟合中使用的构象对个数. 为了使拟合的参数也同样能够很好地重复实验或者从头计算的分子结构, 利用最小二乘法, 最小化坐标易位误差函数 Y_2; 我们往往把实验或从头计算的结构作为初始结构, 为了保证在优化过程中结构不要偏离初始结构太远, 要求 Y_2(root mean square of distance, RMSD) 不大于 0.2 Å 的标准. 在拟合多肽蛋白质分子中的骨架和氨基酸残基侧链二面角扭转势能参数中, 主要以 LMP2/cc-pVTZ(-f)// HF/6-31G** 和 MP2/6-31G(d,p) 从头计算结果作为标准值, 后者的计算是在 GAUSSIAN 98 程序中完成的.

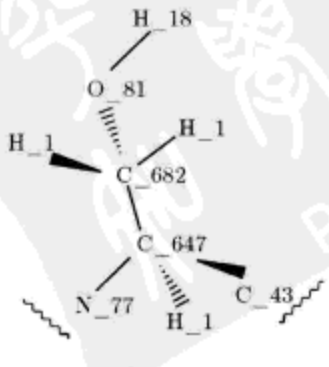
通过对丙氨酸和甘氨酸残基二肽和其他 18 种氨基酸残基二肽分子构象能量和结构的拟合获得骨架参数和侧链二面角扭转势能参数, 各种残基侧链结构如图 3-14 所示. 利用量子化学方法拟合力场参数相对利用实验数据有四个优点: ①比实验数据充分; ②力场方法能够应用到更多的分子类型和更广泛的化学环境, 同时可以获取实验无法得到的性质, 如分子的过渡态; ③力场更加具有一致性, 由于



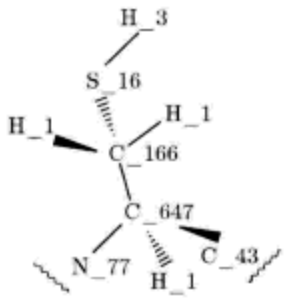
丙氨酸二肽



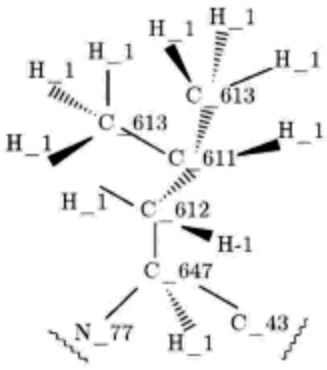
苯丙氨酸



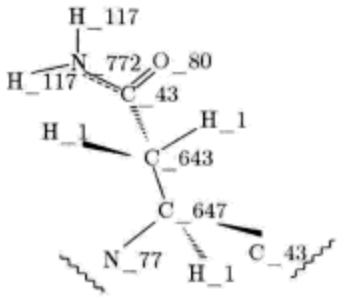
丝氨酸



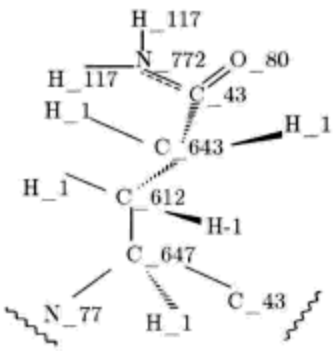
半胱氨酸



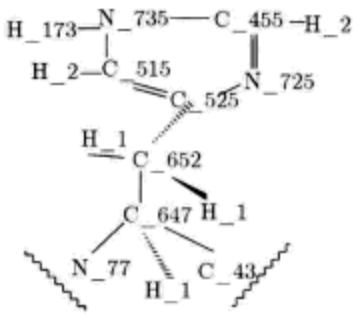
亮氨酸



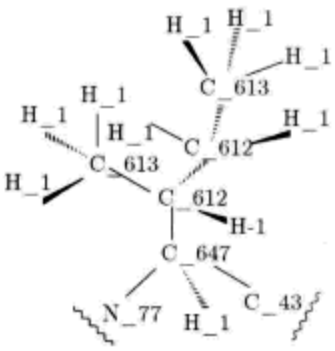
天冬酰胺



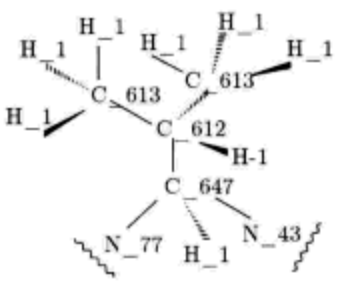
谷氨酰胺



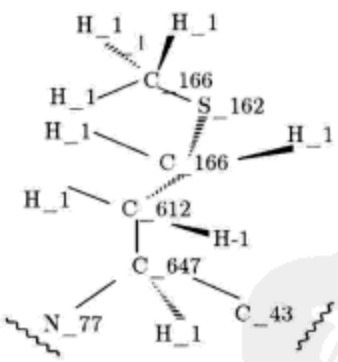
组氨酸



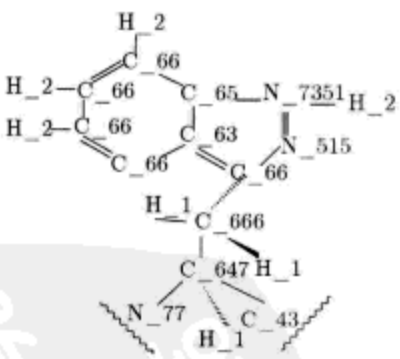
异亮氨酸



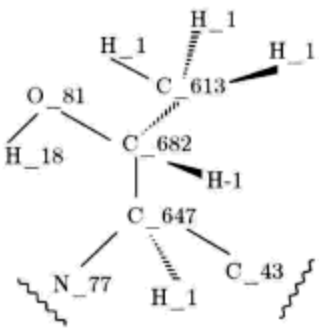
缬氨酸



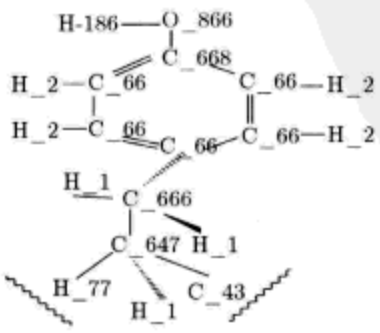
蛋氨酸



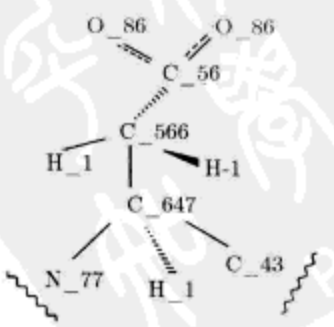
色氨酸



苏氨酸



酪氨酸



天冬氨酸

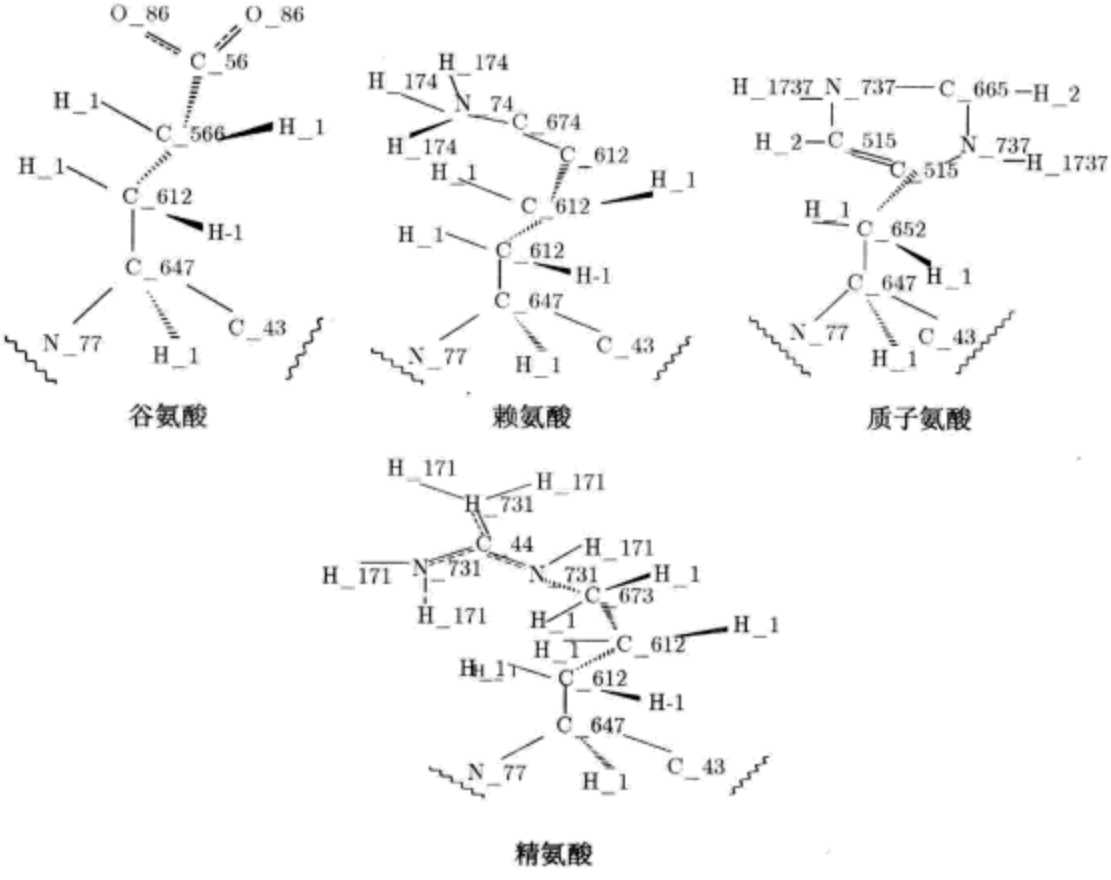


图 3-14　氨基酸残基二肽侧链结构的示意图

所有参数都来源于同种方法的数据; ④原子类型会相对减少. 表 3-6 和表 3-7 中列举了在 ABEEM/MM-1 和 ABEEM/MM-2 模型下各种氨基酸残基侧链和多肽骨架二面角扭转势能参数. 图 3-14 简单地列举了各种氨基酸残基侧链结构, 并标出了在 ABEEM/MM 模型下的原子类型, 参数类型与该图中一致.

表 3-6　ABEEM/MM-1 模型中二面角扭转势能参数(单位: kcal/mol)

二面角类型	V_1	V_2	V_3
丙氨酸及其骨架			
C_43-N_77-C_647-C_613	−0.519	0.877	5.233
C_43-C_647-N_77-C_43	−0.596	0.279	−4.913
N_77-C_43-C_647-N_77	0.943	2.008	−0.805
C_613-C_647-C_43-N_77	1.865	0.089	0.351
丝氨酸			
N_77-C_647-C_682-O_81	2.379	0.879	1.508
C_647-C_682-O_81-H_18	−0.991	−1.869	0.739
C_43-C_647-C_682-O_81	−4.654	−0.872	0.000
苯丙氨酸			
C_43-C_647-C_666-C_66	1.420	0.000	0.266

续表

二面角类型	V_1	V_2	V_3
C_66-C_666-C_647-N_77	1.120	0.000	0.366
半胱氨酸			
N_77-C_647-C_166-S_16	0.583	−1.163	0.141
C_647-C_166-S_16-H_3	−0.759	−1.882	0.603
C_43-C_647-C_166-S_16	−4.214	−2.114	0.969
亮氨酸			
C_611-C_612-C_647-N_77	0.050	0.563	0.894
C_43-C_647-C_612-C_611	0.539	0.740	0.200
C_647-C_612-C_611-C_613	1.740	−0.157	0.279
天冬酰胺			
C_43-C_643-C_647-N_77	−4.617	−2.677	1.465
C_647-C_643-C_43-N_772	−0.291	2.621	1.778
C_43-C_647-C_643-C_43	0.045	0.190	0.000
谷氨酰胺			
C_643-C_612-C_647-N_77	1.165	−0.726	0.813
C_43-C_647-C_612-C_643	−1.092	0.836	0.000
C_43-C_643-C_612-C_647	0.692	−2.836	0.000
C_612-C_643-C_43-N_772	3.295	0.589	0.000
组氨酸			
C_525-C_652-C_647-N_77	0.213	−1.602	0.289
C_647-C_652-C_525-N_725	−1.543	0.014	0.700
C_647-C_652-C_525-C_515	0.200	−0.900	0.300
C_43-C_647-C_652-C_525	0.410	−0.546	0.000
异亮氨酸			
C_612-C_612-C_647-N_77	0.050	1.763	0.894
C_43-C_647-C_612-C_612	1.589	1.740	1.200
缬氨酸			
C_613-C_612-C_647-N_77	0.450	1.463	0.294
C_43-C_647-C_612-C_613	0.539	0.740	0.200
蛋氨酸			
C_166-C_612-C_647-N_77	0.050	0.463	0.294
C_647-C_612-C_166-S_162	−0.830	0.135	0.173
C_43-C_647-C_612-C_166	0.239	0.740	0.206
C_612-C_166-S-C_166	1.325	−0.906	0.377
色氨酸			
C_66-C_666-C_647-N_77	−0.194	0.600	0.291
C_647-C_666-C_66-C_63	−0.714	0.000	0.000
C_63-C_66-C_666-C_647	0.000	0.000	0.000
C_43-C_647-C_666-C_66	−0.058	0.825	0.000
苏氨酸			
N_77-C_647-C682-O_81	0.379	−0.879	0.508

续表

二面角类型	V_1	V_2	V_3
C_647-C_682-O_81-H_18	0.191	−0.869	0.739
C_43-C_647-C_682-O_81	−1.854	−1.372	0.000
酪氨酸			
C_66-C_666-C_647-N_77	1.120	0.000	0.366
C_66-C_66-C_666-C_647	0.000	0.000	0.000
C_43-C_647-C_666-C_66	1.720	0.000	0.166
C_66-C_668-O_866-H_186	0.000	1.382	0.000
天冬氨酸			
C_56-C_566-C_647-N_77	1.125	−0.962	0.480
C_647-C_566-C_56-O_86	0.000	0.820	0.000
C_43-C_647-C_566-C_56	3.060	1.356	0.585
谷氨酸			
C_566-C_612-C_647-N_77	0.250	5.020	0.790
C_56-C_566-C_612-C_647	−3.185	−0.825	0.493
C_612-C_566-C_56-O_86	0.000	0.820	0.000
C-43_C_647-C_612-C_566	4.339	0.840	0.210
赖氨酸			
C_612-C_612-C_647-N_77	−2.067	−0.226	0.805
C_43-C647-C_612-C_612	−1.692	0.836	0.000
C_612-C_612-C_674-N_74	−2.732	2.229	0.485
质子氨酸			
C_515-C_652-C_647-N_77	0.247	−2.152	−0.667
C_647-C_652-C_515-N_737	−0.600	0.862	0.300
C647-C_652-C_515-C_515	0.000	0.000	0.000
C_43-C_647-C_652-C_515	0.330	0.282	−3.100
精氨酸			
C_612-C_612-C_647-N_77	−3.121	0.451	0.068
C_612-C_673-C_44-N_731	4.300	1.288	0.020
C_44-N_731-C_673-C_612	−1.529	−0.543	0.298
C_43-C_647-C_612-C_612	0.078	−5.653	0.220

表 3-7　ABEEM/MM-2 模型中二面角扭转势能参数(单位：kcal/mol)

二面角类型	V_1	V_2	V_3
丙氨酸及其骨架			
C_43-N_77-C_647-C_613	0.219	0.877	5.233
C_43-C_647-N_77-C_43	−0.596	0.279	−3.913
N_77-C_43-C_647-N_77	1.843	1.708	−0.805
C_613-C_647-C_43-N_77	1.465	0.089	1.051
丝氨酸			
N_77-C_647-C_682-O_81	0.972	1.267	0.630
C_647-C_682-O_81-H_18	−1.656	0.074	0.492

续表

二面角类型	V_1	V_2	V_3
C_43-C_647-C_682-O_81	0.519	−1.620	3.834
苯丙氨酸			
C_43-C_647-C_666-C_66	0.266	1.180	0.266
C_66-C_666-C_647-N_77	0.752	1.800	0.266
半胱氨酸			
N_77-C_647-C_166-S_16	−0.199	0.263	0.141
C_647-C_166-S_16-H_3	0.379	−2.482	0.603
C_43-C_647-C_166-S_16	0.235	1.744	0.310
亮氨酸			
C_611-C_612-C_647-N_77	0.111	0.351	0.368
C_43-C_647-C_612-C_611	0.698	0.853	0.220
C_647-C_612-C_611-C_613	0.185	0.320	0.500
天冬酰胺			
C_43-C_643-C_647-N_77	0.000	0.777	2.625
C_647-C_643-C_43-N_772	−0.291	0.621	0.278
C_43-C_647-C_643-C_43	0.000	0.703	2.969
谷氨酰胺			
C_643-C_612-C_647-N_77	0.211	1.651	0.368
C_43-C_647-C_612-C_643	0.598	0.853	0.220
C_43-C_643-C_612-C_647	−0.733	−2.217	0.037
C_612-C_643-C_43-N_772	1.991	1.621	−0.578
组氨酸			
C_525-C_652-C_647-N_77	−0.313	0.102	0.789
C_647-C_652-C_525-N_725	1.243	−2.414	0.400
C_647-C_652-C_525-C_515	0.200	0.400	0.300
C_43-C_647-C_652-C_525	1.307	2.746	0.310
异亮氨酸			
C_612-C_612-C_647-N_77	0.211	0.451	0.368
C_43-C_647-C_612-C_612	0.298	0.853	0.220
缬氨酸			
C_613-C_612-C_647-N_77	0.000	−1.252	0.968
C_43-C_647-C_612-C_613	1.540	0.872	1.020
蛋氨酸			
C_166-C_612-C_647-N_77	0.050	0.463	0.294
C_647-C_612-C_166-S_162	−0.830	0.135	−1.373
C_43-C_647-C_612-C_166	0.539	1.340	0.200
C_612-C_166-S-C_166	0.325	−0.906	0.377
色氨酸			
C_66-C_666-C_647-N_77	0.694	1.300	0.294
C_647-C_666-C_66-C_63	−0.714	0.000	0.000
C_63-C_66-C_666-C_647	0.000	0.000	0.000

续表

二面角类型	V_1	V_2	V_3
C_43-C_647-C_666-C_66	0.258	0.825	0.000
苏氨酸			
N_77-C_647-C682-O_81	1.091	2.330	0.508
C_647-C_682-O_81-H_18	0.291	−1.369	0.739
C_43-C_647-C_682-O_81	0.254	0.372	5.210
酪氨酸			
C_66-C_666-C_647-N_77	0.920	1.900	0.366
C_66-C_66-C_666-C_647	0.000	0.000	0.000
C_43-C_647-C_666-C_66	0.520	1.020	2.166
C_66-C_668-O_866-H_186	0.000	1.382	0.000
天冬氨酸			
C_56-C_566-C_647-N_77	−0.245	−2.562	0.713
C_647-C_566-C_56-O_86	0.000	0.820	0.000
C_43-C_647-C_566-C_56	1.897	0.956	0.585
谷氨酸			
C_566-C_612-C_647-N_77	0.250	−2.020	0.790
C_56-C_566-C_612-C_647	−0.185	−0.825	0.493
C_612-C_566-C_56-O_86	0.000	0.820	0.000
C-43_C_647-C_612-C_566	0.739	−3.840	0.210
赖氨酸			
C_612-C_612-C_647-N_77	−2.067	−0.226	0.805
C_43-C647-C_612-C_612	2.692	0.836	1.290
C_612-C_612-C_674-N_74	−2.732	−1.229	0.485
质子氨酸			
C_515-C_652-C_647-N_77	−1.670	0.160	0.667
C_647-C_652-C_515-N_737	0.100	0.000	0.300
C647-C_652-C_515-C_515	0.000	0.000	0.000
C_43-C_647-C_652-C_515	2.080	0.282	0.200
精氨酸			
C_612-C_612-C_647-N_77	2.121	1.851	0.068
C_612-C_673-C_44-N_731	0.800	0.288	0.020
C_44-N_731-C_673-C_612	−1.529	0.543	0.298
C_43-C_647-C_612-C_612	0.678	0.653	0.220

3.5　ABEEM/MM 蛋白质力场模拟分子构象

3.5.1　烷烃分子的构象

在讨论多肽构象之前，为了探讨和检测 ABEEM/MM 模型，首先对烷烃分子的气态结构和能量进行了研究，利用充分的实验和部分从头计算数据来拟合烷烃分

子的二面角扭转势能参数, 并通过液态烷烃体系的分子动力学模拟进一步的优化和检验模型的非键参数. 结果表明, 与实验相比, ABEEM/MM 模型得到较低的构象能误差, 烷烃分子的构象结构和液态下的有关热力学物理量也与实验结果符合得很好.

饱和的烷烃分子, 是有机分子中最简单、最基础的体系, 力场的最初发展也是从这样的简单分子开始的. 1976 年, Allinger 发表了 MM1 力场, 1977 年又发表文章系统地阐述了用 MM2 力场计算有机分子构象和结构的结果和前景. 其后 MM(1-4*)、CFF、MMFF 等力场被用来对烷烃分子的构象、结构和光谱性质进行系统的研究, 从简单的对角 (谐振子) 函数力场到耦合项力场, 目前人们着重于利用力场方法对光谱性质进行研究. 但是利用极化力场对烷烃体系的研究, 尤其是系统的计算还没有报道. 杨等利用 ABEEM 方法对烷烃等有机分子的电荷分布进行了计算, 能够非常好地重复从头计算 Mulliken 布居分析电荷, 用来探讨 ABEEM/MM 模型的浮动电荷静电势能否与分子力场其他势能函数恰当的结合.

前面已经对 ABEEM/MM 模型和参数化进行了详细的介绍. 不同的力场由于其应用的范围不同, 因而采用的力场形式也不同, 一些蛋白质力场一般采用简单的对角力场, 如 AMBER 力场; 但是对 MM 等力场, 它们主要用来研究分子光谱性质, 因而采用有耦合项的力场形式. ABEEM/MM 模型为了能够更好地重复实验结果, 采用了 MM3 力场的键伸缩和键角弯曲振动势能函数的参数, 但是没有采用耦合项, 一方面耦合项对构象能和结构影响较小, 另一方面为了与应用到多肽体系的势能函数相同, 使模型函数具有一致性. ABEEM 和 Lennard-Jones 函数的参数在表 3-8 中给出. 表 3-9~ 表 3-11 中列出了 ABEEM/MM 模型的键伸缩、键角弯曲振动和二面角扭转势能函数的参数.

表 3-8 ABEEM 和 Lennard-Jones 函数的参数

编码	类型说明		χ^*	$2\eta^*$	σ/Å	ε/(kcal/mol)
613	C	RCH_3 烷烃	2.60	32.30	3.50	0.066
612	C	R_2CH_2 烷烃	2.50	12.80	3.50	0.066
611	C	R_3CH 烷烃	2.55	12.00	3.50	0.066
1	H	H—C(sp^3)	2.00	22.04	2.50	0.032
1106	H—C	H—C 单键	5.50	25.80		
6106	C—C	C—C 单键	5.00	23.90		

注: 编码是 ABEEM/MM 模型程序中定义的原子类型标号.

表 3-9 键伸缩势能函数中的力常数和平衡键长参数

键类型	力常数 k_s/(kcal/mol)	平衡键长 l_0/Å
C—C	323.01	1.5247
C—H	341.00	1.1120

表 3-10　键角势能函数中的力常数和平衡键角参数

键角类型	力常数 k_b/(kcal/mol)	平衡键角/(°)		
		(—CR_2—)	(—CRH—)	(—CH_2—)
C—C—C	48.20	109.500	110.200	111.000
C—C—H	42.44	109.800	109.310	110.700
H—C—H	39.57	107.600	107.800	109.470

表 3-11　二面角扭转势能函数展开项中的力常数参数(单位：kcal/mol)

类型	V_1	V_2	V_3
C—C—C—C	0.185	0.320	0.500
C—C—C—H	0.000	0.000	0.380
H—C—C—H	0.000	0.000	0.350

计算 ABEEM/MM 模型下烷烃分子的构象能时, 采用了实验和从头计算的初始结构. 在表 3-12 中列举了利用 ABEEM/MM 浮动电荷力场计算的 13 个烷烃分子的构象能结果. 表 3-13 中详细地列举出了四个烷烃分子在该模型下的结构信息. 我们发现, 从乙烷到丁烷随着链的增长, 实验测得绕 C—C 键转动的势能垒高度从 2.88 kcal/mol 增加到 4.89 kcal/mol, ABEEM/MM 给出的结果[89]为从 2.90 kcal/mol 到 4.90 kcal/mol, 几乎与实验值相等. 对 18 个构象能对进行了统计, ABEEM/MM 力场给出总的均方根偏差 (root mean square deviation, RMSD) 为 0.21 kcal/mol; AMBER、MM3、CHARMM (MSI) 力场给出的相应值分别为：0.58 kcal/mol、0.50 kcal/mol、0.77 kcal/mol. 通过以上同实验结果的比较, 结果表明：加入了浮动电荷静电势的 ABEEM/MM 力场给出了更加接近实验值的烷烃分子构象能结果[89].

表 3-12　ABEEM/MM 和其他力场, 以及实验得到的烷烃分子构象能

分子	Expt.[2)]	*ab initio*[4)]	Amber[2)]	MM3[2)]	MSI CHARMm[2)]	ABEEM/MM
乙烷 (能垒)	2.88[1)]		3.01[1)]	2.41[1)]		2.90
丙烷						
(conf2-conf1, 能垒)[3)]	3.3	3.26	3.30			3.35
(conf2-conf3, 能垒)[3)]	3.90	3.82	3.73			3.64
异丁烷 (能垒)	3.9[1)]		3.48[1)]			3.87
丁烷						
(邻位交叉式–反式)	0.75	0.77	0.86	0.81	0.78	0.76
(重叠式–反式)	4.1	2.9				3.99
(顺式–反式)	4.89	5.9	5.09			4.90
新戊烷 (能垒)	4.2~4.8[1)]		3.94[1)]	3.35[1)]		4.28
环己烷						
(扭船式–椅式)	5.50	6.26	6.58	5.76	6.72	5.43

续表

分子	Expt.[2)]	*ab initio*[4)]	Amber[2)]	MM3[2)]	MSI CHARMm[2)]	ABEEM/MM
(船式–椅式)	7.5	8.12				7.62
戊烷						
(反–反, 反–邻位交叉)	0.465, 0.560[1)]	0.76[1)]	0.76[1)]	0.86[1)]		0.78
(反–反, 邻位交叉–邻位交叉)		1.36[1)]	1.48[1)]	1.62[1)]		1.37
甲基环己烷						
(ax-eq)	1.75	1.90	1.66	1.77	1.80	1.64
2,3- 二甲基丁烷						
(H-C2-C3-H, g-a)	0.05	0.00	−0.15	0.38	0.40	0.41
反式 -1,2- 二乙基环己烷						
(ax, ax-eq, eq)	2.58	2.68	2.29	2.57	2.70[2)]	2.45
顺式 -1,2- 二乙基环己烷						
(ax, ax-eq, eq)	5.50	5.71	5.67	5.70	4.87	5.35
环戊烯, (平面皱褶)	5.20	5.84	4.03			5.26
环辛烷						
(D4D-C_S)	1.90	2.14	1.59	1.11	0.45	2.47
最大误差			1.17	1.15	1.45	0.57
RMSD			0.58	0.50	0.77	0.21

1) 结果来源于文献 [54].

2) 结果来源于文献 [55].

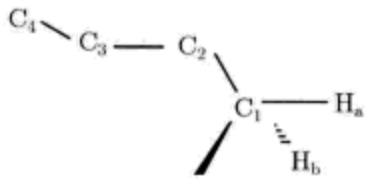
3) Conf1 为三个碳上的氢都处于交错式; Conf 2 为一对相临两个碳上的氢处于交错式另一对处于重叠式; Conf 3 为碳上的氢都处于重叠式.

4) *ab initio* 结果计算使用 MP2/6-31G(d) 级的能量和结构.

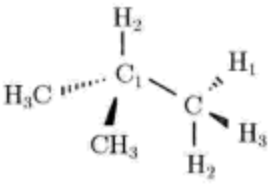
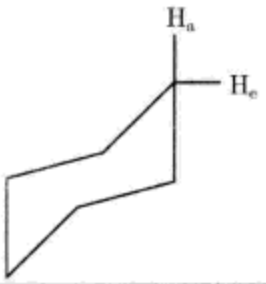
下面就对各个分子构象的详细结果进行分析.

表 3-13 ABEEM/MM 和实验的乙烷、正丁烷、异丁烷和环己烷分子结构

化合物	性质	实验值	*ab initio*	ABEEM/MM
乙烷	b(CC)	1.534(1)[1)]	1.527	1.526
	b(CH)	1.112(1)	1.086	1.112
	θ(HCH)		107.7	107.9
	θ(CCH)	111.0(2)	111.2	111.0
n-丁烷 (反式)	b(C_1C_2)	1.531(2)[1)]	1.528	1.529
	b(C_2C_3)		1.530	1.530
	b(C_1H_a)	1.117(5) av	1.085	1.113
	b(C_1H_b)	1.117(5) av	1.085	1.112
	b(C_2H)		1.088	1.113
	θ(CCC)	113.8(4)	113.0	112.0
	θ($C_2C_1H_a$)	110.0(5) av	111.5	111.1
	θ($C_2C_1H_b$)	110.0(5) av	111.0	111.2
	θ(HC_2H)		106.2	107.4



续表

化合物	性质	实验值	*ab initio*	ABEEM/MM
异丁烷	b(CC)	1.535(1)[1)]	1.531	1.529
	b(C_1H)	1.122(6)	1.089	1.113
	b($CH)_m$	1.113(2)	1.086	1.112
	θ(CCC)	110.8(2)	111.0	110.7
	θ(CC_1H)	108.1(2)	107.9	108.9
	θ(C_1CH_1)	111.4(4)	111.3	111.1
	θ(C_1CH_2)	110.1(3)	110.9	111.0
	θ(H_1CH_3)	108.7(11)	107.8	107.6
	θ(H_1CH_2)	106.5(17)	107.7	107.8
环己烷 (椅式)	b(CC)	1.536(2)[1)]	1.532	1.538
	b(CH_e)	1.121(4) av	1.087	1.091
	b(CH_a)	1.121(4) av	1.089	1.092
	θ(CCC)	111.4(2)	111.5	111.6
	θ(CCH_e)		110.1	110.0
	θ(CCH_a)		109.2	109.3
	θ(HCH)	107.5(15)	106.6	106.5
	Φ(CCCC)	54.9(4)	54.8	54.3

1) 结果来源于相关参考文献.

注: 括号内值为与实验值的偏差.

1. 直链烷烃

(1) 乙烷. ABEEM/MM 模型给出的反式结构的 C—C 键长为 1.526 Å, 重叠式结构键长为 1.528 Å, 实验值为 1.534 Å, 从头计算键长为 1.527 Å, 我们的结果略小于实验值; C—C—H 键角为 111.2°, 和实验值相等; 绕 C—C 键转动的势能垒高为 2.90 kcal/mol, 也与实验的 2.88 kcal/mol 符合得很好.

(2) 丙烷. ABEEM/MM 模型计算得到的 C—C 键长和 C—C—C 键角为 1.528 Å和 111.8°, 实验测得的 C—C—C 键角为 112.0°; C—H 键长平均值为 1.112Å, 实验测得的平均值为 1.107(5)Å; 我们计算得到的三个碳上的氢都处于交错式 (conf1)、一对相临两个碳上的氢处于交错式另一对处于重叠式 (conf2) 与都处于重叠式 (conf3) 之间的势能差为 3.35 kcal/mol 和 3.64 kcal/mol, 实验给出的结果为 3.3 kcal/mol 和 3.9 kcal/mol, 前者符合得很好, 较高的转动能垒值略小于实验值.

(3) 顺丁烷. ABEEM/MM 计算的反式丁烷的末端和中间 C—C 键长度为 1.529Å和 1.530Å, 实验只测得末端的值为 1.531(2)Å; C—C—C 键角为 112.0°, 略大于对应的实验值 113.8 (4)°; ABEEM/MM 计算得到的交错式丁烷的 C—C—C—C 的二面角为 64.27°, 从头计算 (MP2/6-31G*) 优化的最终角度为 63.67°; 对丁烷的构象能量分析一向是非常重要的, 实验的数据也是最充分的. 图 3-15 是简单描述

丁烷绕中心 C—C 键旋转的势能曲线, 在 0° ~180° 内, ABEEM/MM 力场给出了清晰的两个势能垒, 最高的势能垒为在 0° 左右的顺式构象, 相对最低的势能点反式构象的高度为 4.90 kcal/mol, 次之的是邻位重叠式构象势能垒, 相对交错式构象的势能高度为 3.99 kcal/mol, 实验高度为 4.1 kcal/mol.

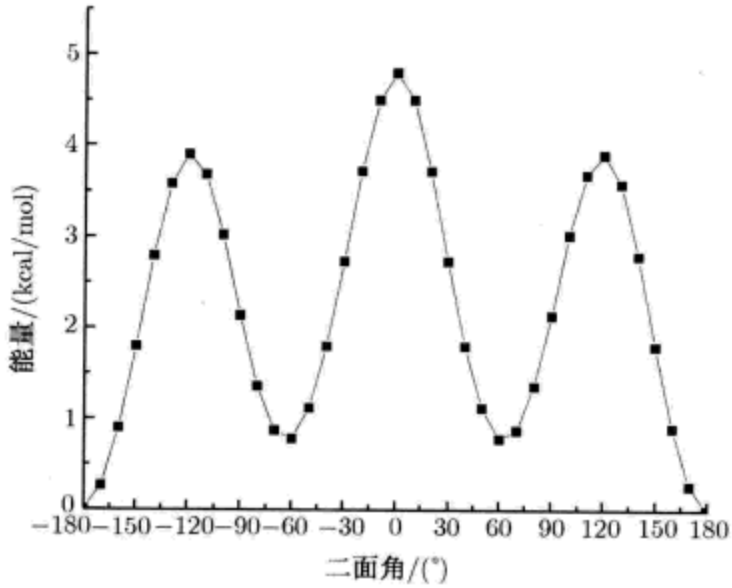


图 3-15 丁烷绕中心 C—C 键旋转的势能曲线

2. 带支链烷烃

(1) 异丁烷. ABEEM/MM 模型计算的 C—C 和端甲基的 C—H 键键长为 1.529Å和 1.113Å, 相应的实验值为 1.535 (1)Å和 1.122 (6)Å; ABEEM/MM 和实验得到的 C—C—C 键角为 110.7° 和 110.8°(2); 绕其中任意的 C—C 键旋转的势能垒高度为 3.87 kcal/mol, 实验高度为 3.9 kcal/mol, AMBER 力场计算的高度为 3.48 kcal/mol, 这比实验值要低 0.41 kcal/mol 左右.

(2) 2,3-二甲基丁烷. 该分子具有 C_{2h} 和 C_2 对称性的两个构象, 在溶液中 NMR 实验测得 98 K 时的两种构象的 $\Delta H^0 = (0.0 \pm 0.2)$ kcal/mol, 气态的电子衍射实验结果表明后者更稳定, 自由能差值为 0.24 kcal/mol, ABEEM/MM 模型计算的构象能差为 0.41 kcal/mol.

3. 环烷烃

椅式结构的环丁烷的 C—C 键长为 1.538Å, 实验测得的相应值为 1.536 (2)Å; C—C—C 键角为 111.6°, 实验值为 111.4°(2); 实验测得的椅式环丁烷的直立式和平俯式的 C—H 键长都为 1.121Å, 而从头计算的结果表明, 直立式比平俯式的 C—H 键略长, ABEEM/MM 给出的键长也有同样的变化, 直立式和平俯式的键长分别为：1.091Å和 1.092Å. 环丁烷的 C—C—C—C 二面角的数值为 54.3°, 其实验

值为 54.9°(4), MM3 和 MM4 力场给出的角度分别为 55.3° 和 55.4°, 都略大于实验值, 证明 ABEEM/MM 拟合的浮动电荷静电势和二面角扭转参数能够合理地得到环状烷烃的结构.

Dixon 等利用高水平的从头计算 (MP2/DZP) 来计算环已烷的构象能差. 他们计算的扭转船式和椅式构象的势能差为 6.82 kcal/mol, 高于实验值 (5.50 kcal/mol), 同样方法计算的顺反式丁烷的构象能差也比实验值高 0.5 kcal/mol, 因此该方法存在内在的误差, 都略高于实验值. ABEEM/MM 计算的该势能差为 5.43 kcal/mol, 与实验结果符合得很好; 船式和椅式结构的构象能差为 7.62 kcal/mol, 略高于实验结果 (7.5 kcal/mol). 从总体结果看, ABEEM/MM 能够正确计算环丁烷的构象能.

计算的反式 1,2- 二甲基、顺式 1,3-二甲基环已烷、环戊烷和环辛烷的构象能, 两个拥有直立甲基的反式 1,2-二甲基环已烷比两个都是平俯式的构象高 2.45 kcal/mol, 而实验值为 2.58 kcal/mol; 两个拥有直立甲基的顺式 1,3-二甲基环已烷比两个都是平俯式的构象高 5.35 kcal/mol, 其相应的实验值为 5.50 kcal/mol; 具有 D4d 对称性的环辛烷比具 C_S 对称性的构象能高 2.47 kcal/mol, 高于实验值 (1.90 kcal/mol), 而其他力场给出的相应值都不同程度地低于实验值, 相对于实验值 ABEEM/MM 给出了最小的绝对误差 0.57 kcal/mol. 从环状结构的烷烃分子的结果可以看出, 该模型能够得到相对其他力场更好的构象能和结构.

4. 烷烃的气化热

为了进一步的验证和优化 ABEEM/MM 模型和参数, 对五种纯的烷烃溶液进行了分子动力学模拟, 并计算了各自的气化热. ABEEM/MM 模型对于液态烷烃体系的所有动力学模拟, 都是利用修改后的 Tinker 程序在正则系综下完成的. 在正则系综中, 用 Berendsen 热浴控制每个分子的温度, 所有系综都是利用 Verlet 跳蛙法积分运动方程. 立方盒子的模拟体系中含有 80 个分子, 同时考虑了周期性边界条件和最近镜像, 选取的积分步长为 1fs. 我们模拟在沸点温度下计算了液态烷烃分子体系的热力学性质. 为了使 ABEEM 势能函数的动力学模拟过程更加方便快捷, 考虑了以下几点:

(1) ABEEM/MM 模型能够清晰地计算体系中所有原子和化学键电荷, 利用 ABEEM/MM 模型进行的分子动力学模拟计算过程中仍然只考虑原子上受到的力, 我们把化学键的电荷重新回归到相应的原子上, 也就是将键电荷的一半放到相邻的原子上. 在一定的温度下, 由 Maxwell 方程随机地分配给原子初速度, 模拟过程中原子的运动遵守 Newton 运动方程, 通过调节速度使体系达到设定的温度或是平衡态.

(2) 所有的分子动力学模拟过程中采用的截断半径都为 9.0Å, 并且利用开关函数调节非键连相互作用, 这样计算的能量和力在截断半径的位置不发生突变, 而是

平滑地过渡到零. 虽然我们在计算非键连的长程相互作用时没有利用普遍使用的 Ewald 求和, 但是文献中报道利用截断半径附近的开关函数方法得到的液态水结构等热力学和动力学性质类似于利用了 Ewald 求和的计算结果.

(3) 所有的模拟计算中, 从初始结构到达平衡态的时间为 400ps, 随后 400ps 的轨迹用来统计液态烷烃体系的气化热.

(4) 考虑到计算机时间的消耗问题, 体系中所有原子和化学键的电荷并没有在每一个时间步长都重新计算, 而是以 0.5ps 的时间间隔来计算各部分的电荷. 为了检验这一时间间隔的合理性, 我们对乙烷和丙烷纯溶液进行了不同间隔的测试. 结果发现, 在模拟的初始的 200ps 内, 每隔 1ps 重新计算电荷, 不会影响平衡, 而在平衡以后重新计算电荷的周期有必要缩短, 经验证利用 0.2ps 和 0.5ps 为周期重新计算电荷, 在 400ps 的统计时间内, 对结果影响不大, 因而采用了以上的时间间隔.

气化热 $\Delta H_{\mathrm{vap}}(T)$ 可以通过式 (3.149) 来计算

$$\Delta H_{\mathrm{vap}}(T) = E_{\mathrm{intra}}(g) - (E_{\mathrm{intra}}(\mathrm{l}) + E_{\mathrm{inter}}(\mathrm{l})) + RT \tag{3.149}$$

式中: $E_{\mathrm{intra}}(\mathrm{g})$ 为单个的气态分子在 T 温度下分子内平均势能; $E_{\mathrm{intra}}(\mathrm{l})$ 和 $E_{\mathrm{inter}}(\mathrm{l})$ 分别为分子在液态时, 在 T 温度下平均的单个分子内势能和分子间作用势能; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度.

表 3-14 中列举了 ABEEM/MM 模型下, 5 种烷烃的气化热, 以及相应的模拟温度和各能量部分的结果. 从结果可以看出, 烷烃体系的气化热随着烷烃分子链的增长而增加, 从乙烷的 3.52 kcal/mol 到丁烷的 5.35 kcal/mol, 带支链的异丁烷的气化热要比直链的丁烷小, 这与实验结果的变化趋势相同; 从每一种体系的具体值来看, ABEEM/MM 得到的结果相对实验值的最小误差为 0.01 kcal/mol(乙烷), 最大误差为 0.09 kcal/mol(丁烷), 平均误差为 1.01%. 从而可以看出, ABEEM/MM 模型和参数能够很好地计算烷烃体系地相关热力学量.

表 3-14 烷烃的气化热 ΔH_{vap}

体系	温度/°C	$E_{\mathrm{inter}}(\mathrm{l})$/(kcal/mol)	$E_{\mathrm{intra}}(\mathrm{g})$/(kcal/mol)	$E_{\mathrm{intra}}(\mathrm{l})$/(kcal/mol)	$\Delta H_{\mathrm{vap}}(\mathrm{calcd})$/(kcal/mol)	$\Delta H_{\mathrm{vap}}(\mathrm{expt})$/(kcal/mol)
乙烷	−88.63	−3.05±0.02	9.42±0.02	9.33±0.02	3.51±0.02	3.52
丙烷	−42.07	−3.98±0.03	15.50±0.04	15.48±0.04	4.46±0.03	4.49
丁烷	−0.50	−4.73±0.04	25.74±0.03	25.75±0.02	5.26±0.04	5.35
异丁烷	25.00	−4.01±0.05	22.46±0.06	22.43±0.07	4.63±0.05	4.57
环己烷	25.00	−7.37±0.06	55.41±0.08	55.50±0.05	7.87±0.08	7.80

3.5.2 多肽分子的构象

多肽分子在许多生物过程都起着重要的作用, 它的气态和在溶液中的构象一直是我们要探究的关键, 通过 NMR 等实验手段能够为我们提供相关的信息, 但那

并不足以满足我们的需求, 计算化学的模拟已经成为一个重要的工具, 在最近的 20 年来, 利用量子化学方法和相关算法来研究多肽的构象, 从简单的二肽和单肽, 直到有限的多肽, 这些研究为我们提供了关于化学环境对多肽二级结构稳定性的影响的理解和认识, 同时也为经典力场的参数提供了充足的数据.

利用 ABEEM/MM 浮动电荷力场方法, 拟合量子化学从头计算结果来拟合参数, 对 20 余种气态多肽分子的构象进行了模拟. 结果表明, ABEEM/MM 下的多肽分子相对构象能和结构, 与 OPLS-AA/L、PFF(Polarizable Force Field)、OPLS-FQ 和 FQ-dipole 模型的结果相比, ABEEM/MM 结果与从头计算结果更符合.

1. 单肽分子和团簇

为了获取 ABEEM/MM 模型中的多肽分子参数和进一步验证模型和参数的合理性, 选取了典型的单肽小分子 *N*- 甲基乙酰胺 (NMA) 作为模拟肽结构单元, 同时选取了一定数目的具有类似各种氨基酸残基结构小分子, 利用从头算方法对 NMA 与各种模型小分子的团簇进行了计算, 通过拟合从头计算的氢键结构和结合能来拟合氢键函数和优化 ABEEM 和 Lennard-Jones 非键势能参数. ABEEM-1 模型不包含孤对电子和 π 电荷区域, 而 ABEEM-2 模型包含这两个区域, 详细的模型情况参阅前面的 ABEEM 模型部分. 图 3-16 中描述了具有单肽结构的 NMA 分子的电荷孤对电子和 π 电荷区域, 其电荷位置在前面已详细描述; 氮原子相连的氢原子为肽结构中的氢原子, 分子中的氧原子为肽结构中的氧原子, 都是氢键结构中很好的电子受体和给体.

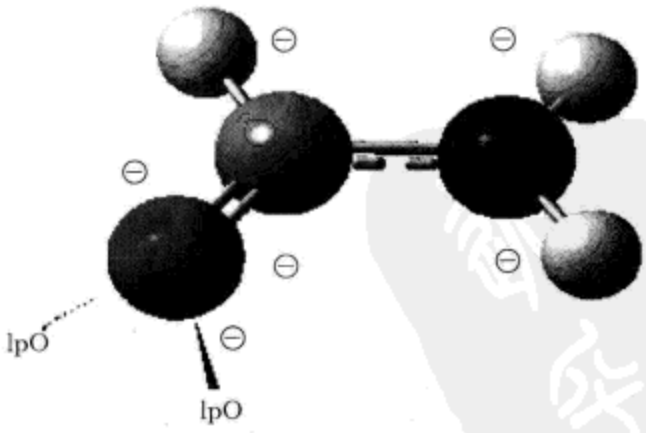


图 3-16　ABEEM 模型下 NMA 分子孤对电子和 π 电子区域示意图

对于力场, 尤其是极化力场, 电荷分布的情况是至关重要的, 尤其是在存在氢键的分子中, 在表 3-15 中列举了在 ABEEM 模型下 NMA 和 NMA-H_2O 二聚体的电荷分布, 电荷区域的标号同图 3-17 中的 NMA 分子结构图中的各原子标号一致, $NMAH_2O^1$ 表示肽键中的氧原子与水的氢原子之间形成氢键的二聚体, $NMAH_2O^2$ 表示肽键中的氢原子与水的氧原子之间形成氢键的二聚体, 其二者的结构如图 3-18

所示.

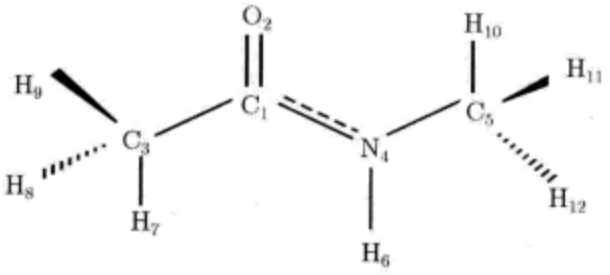


图 3-17 *Z-N-* 甲基乙酰胺分子结构的示意图

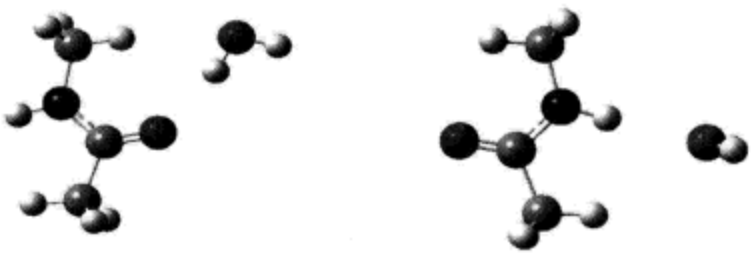


图 3-18 $NMAH_2O^1$、$NMAH_2O^2$ 二聚体的示意图

孤立的 NMA 分子由于没有氢键的形成, 与有氢键形成的 $NMAH_2O^1$ 和 $NMAH_2O^2$ 相比, 在电荷的分布上有显著的不同, 尤其是对形成氢键的原子或孤对电子区域电荷. 从表 3-15 中我们发现: ABEEM-1 模型下 NMA 和 $NMAH_2O^1$ 体系中的肽结构氧原子 (O_2) 电荷为 $-0.397e$ 和 $-0.429e$; ABEEM-2 模型下 NMA 和 $NMAH_2O^1$ 体系中的肽结构氧原子 (O_2) 的两个孤对电子电荷为 $-0.194e$、$-0.186e$ 和 $-0.197e$, $-0.233e$; 由于水分子中的氢原子与 NMA 分子中的氧原子形成氢键具有一定的方向性, 所以两个孤对电子电荷有不同程度的极化. 在氢键中, 水分子中的氢原子也受到了强烈的极化, 电荷在两个模型中分别为 $0.368e$ 和 $0.384e$, 而没有形成氢键的氢原子电荷只有 $0.351e$ 和 $0.24e$; NMA 分子的偶极矩从 3.82 deb(ABEEM-1) 和 4.10 deb(ABEEM-2) 增加到 4.12 deb 和 4.70 deb; ABEEM-1 模型下 NMA 和 $NMAH_2O^2$ 体系中的肽结构氢原子 (H6) 电荷为 $0.397e$ 和 $0.428e$, ABEEM-2 模型下 NMA 和 $NMAH_2O^1$ 体系中的肽结构氢原子 (H6) 电荷为 $0.351e$ 和 $0.391e$, 由于水分子中的氧原子与 NMA 分子中的氢原子形成氢键, 所以水分子的氧的孤对电子区域电荷也增加到 $0.222e$, NMA 分子的偶极矩从 3.82 deb(ABEEM-1) 和 4.10 deb(ABEEM-2) 分别增加到 4.21 deb 和 4.64 deb. 从以上的结果我们可以清晰地认识氢键中的静电极化现象, 同时也证明该模型能够很合理地描述和计算肽分子中的电荷极化, 从而确定能够把从小分子中得到的参数转移到多肽大分子的构象研究和模拟中.

ABEEM/MM 模型采用了 OPLS-AA/L 力场中的键伸缩和键角弯曲振动参数, 那么由于重新拟合了二面角扭转和采用了全新的浮动电荷静电势模型, 因而为了验

证该模型下的结构, 计算得到了反式 NMA 分子结构数据, 并同时在表 3-16 中列举了实验和从头计算的结果作以比较, 相对实验键长的误差都在 0.01Å以内, 键角的误差都在 3° 以内. 因而可以确定参数是协调一致的, 确信在多肽的构象模拟中也可以得到合理的结构.

表 3-15　ABEEM 模型下 NMA 和 NMA-H_2O 二聚体的电荷分布

ABEEM-1				ABEEM-2			
位点	NMA	$NMAH_2O^1$	$NMAH_2O^2$	位点	NMA	$NMAH_2O^1$	$NMAH_2O^2$
C1	0.631	0.637	0.629	C1	0.667	0.674	0.664
O2	−0.397	−0.429	0.407	O2	0.021	0.024	0.021
C3	0.042	0.043	0.042	C3	0.124	0.127	0.122
N4	−0.387	−0.385	−0.389	N4	−0.256	−0.253	−0.258
C5	0.246	0.251	0.243	C5	0.145	0.151	0.143
H6	0.397	0.401	0.428	H6	0.351	0.358	0.391
H7	0.098	0.100	0.099	H7	0.076	0.077	0.077
H8	0.104	0.105	0.102	H8	0.082	0.083	0.080
H9	0.104	0.105	0.102	H9	0.082	0.083	0.080
H10	0.097	0.100	0.096	H10	0.087	0.089	0.085
H11	0.097	0.100	0.096	H11	0.087	0.089	0.085
H12	0.103	0.106	0.101	H12	0.094	0.098	0.092
OW		0.098	0.100	OW		0.098	0.099
HW		0.368	0.316	HW		0.384	0.314
HW		0.251	0.316	HW		0.240	0.314
C1-O2	−0.134	−0.133	−0.134	C1-O2	−0.116	−0.116	−0.116
C1-C3	−0.108	−0.108	−0.108	C1-C3	−0.111	−0.111	−0.111
C1-N4	−0.094	−0.095	−0.097	C1-N4	−0.097	−0.097	−0.097
C3-H7	−0.097	−0.098	−0.098	C3-H7	−0.096	−0.097	−0.096
C3-H8	−0.097	−0.097	−0.097	C3-H8	−0.095	−0.095	−0.97
C3-H9	−0.097	−0.097	−0.097	C3-H9	−0.095	−0.095	−0.097
C3-N4	−0.101	−0.101	−0.101	C3-N4	−0.080	−0.080	−0.080
N4-H6	−0.106	−0.106	−0.107	N4-H6	−0.113	−0.113	−0.115
C5-H10	−0.101	−0.101	−0.101	C5-H10	−0.092	-0.092	−0.093
C5-H11	−0.101	−0.100	−0.100	C5-H11	−0.092	−0.097	−0.093
C5-C12	−0.100	−0.100	−0.100	C5-C12	−0.091	−0.095	−0.092
OW-HW		−0.146	−0.146	LpO2	−0.194	−0.197	−0.192
OW-HW		−0.150	−0.146	LpO2	−0.186	−0.233	−0.184
LpOW13		−0.210	−0.221	πO2	−0.016	−0.018	−0.016
LpOW13		−0.210	−0.219	πC1	−0.018	−0.015	−0.018
				πN4	−0.019	−0.018	−0.018
				OW-HW		−0.145	−0.146
				OW-HW		−0.151	−0.146
				LpOW13		−0.213	−0.214
				LpOW13		−0.213	−0.221

表 3-16 NMA 分子在 ABEEM/MM 模型下和实验结构

性质	*ab initio*	ABEEM/MM	气态	结晶态	实验值
$b(C_1O_2)/(°)$	1.201	1.226	1.225 (3)	1.246 (2)	1.23 (1)
$b(C_1C_3)/(°)$	1.514	1.521	1.520 (3)	1.515 (3)	1.52 (1)
$b(C_1N_4)/(°)$	1.352	1.336	1.386 (4)	1.325 (3)	1.33 (1)
$b(N_4C_5)/(°)$	1.445	1.458	1.469 (6)	1.454 (3)	1.45 (2)
$b(N_4H_6)/(°)$	0.992	1.001			
$b(C_3H_7)/(°)$	1.084	1.090			
$b(C_3H_8)/(°)$	1.083	1.089			
$b(C_3H_9)/(°)$	1.083	1.089			
$b(C_5H_{10})/(°)$	1.085	1.090			
$b(C_5C_{11})/(°)$	1.085	1.090			
$b(C_5C_{12})/(°)$	1.078	1.092			
$\theta(C_3C_1O_2)/(°)$	121.0	120.0	121.8 (4)	121.7 (6)	123 (1)
$\theta(C_3C_1N_4)/(°)$	115.7	117.1	114.1 (15)	116.3 (6)	116 (2)
$\theta(C_1N_4C_5)/(°)$	123.0	124.3	119.7 (8)	121.3 (6)	122 (1)
$\theta(C_1C_4H_6)/(°)$	118.6	117.6	110.0 (50)		
$\Phi(C_3C_1N_4C_5)/(°)$	180.0	180.0			

前面曾介绍过 ABEEM/MM 模型函数中的氢键拟合函数, 那么连同其他的参数, 在计算小分子团簇结合能和氢键键长的结果如何呢? 在表 3-17 和表 3-18 中分别列举了 ABEEM-1 和 ABEEM-2 模型下的部分分子团簇的结合能和氢键键长, 同时列举了从头计算 (HF/6-31G**) 的相应数据, 表中的 "*" 表示形成氢键的原子. 对中性的体系 ABEEM/MM 模型得到的结果与从头计算符合得很好, 但对于非中性的团簇的结合能一般低于从头计算的结果, 为了合理地得到偶极矩、氢键长和多肽中的结构和构象能等其他相关的信息, 因而采用了目前的参数. 从所列举的模型体系的情况看, 总体的结合能在 ABEEM-1 和 ABEEM-2 模型下的均方根偏差分别为 0.66 kcal/mol 和 0.71 kcal/mol, 总体的氢键键长在 ABEEM-1 和 ABEEM-2 模型下的均方根偏差分别为 0.05Å和 0.06 Å, 都能够基本上合理地计算类似多肽结构的小分子团簇能量和氢键键长, 从而可以将其得到的参数转移到多肽分子的构象模拟中.

表 3-17 ABEEM/MM-1 模型小分子团簇结合能和氢键键长

体系	二聚体化能/(kcal/mol)		氢键长度/Å	
	ab initio[1)]	ABEEM/MM	*ab initio*[1)]	ABEEM/MM
$CH_3NHCO^*CH_3$-CH_3OH^*	−6.78	−6.49	1.97	1.93
$CH_3NH^*COCH_3$-CH_3O^*H	−4.59	−4.21	2.17	2.15
$CH_3NHCO^*CH_3$-$NH_2^*COCH_3$	−6.75	−6.65	2.08	2.03
$CH_3NHCO^*CH_3$-$C(NH_2^*)_3$	−26.79	−24.10	1.95	1.95
$CH_3NHCO^*CH_3$-phenol	−8.78	−8.48	1.89	1.79
$CH_3NH^*COCH_3$-imidazole1	−7.87	−7.61	1.99	1.89
$CH_3NHCO^*CH_3$-imidazole2	6.99	5.91	2.19	2.22
$CH_3NHCO^*CH_3$-indole	−6.90	−6.58	2.02	1.90

续表

体系	二聚体化能/(kcal/mol)		氢键长度/Å	
	ab initio[1)]	ABEEM/MM	*ab initio*[1)]	ABEEM/MM
$CH_3NH^*COCH_3$-$CH_3CO_2^{*2-}$	−27.02	−24.62	1.86	1.88
$CH_3NHCO^*CH_3$-CH_3SH^*	−2.63	−2.61	2.29	2.14
$CH_3NH^*COCH_3$-CH_3S^*H	−1.37	−1.69	3.09	3.05
$CH_3NHCO^*CH_3$-$CH_3NH^*COCH_3$	−6.45	−6.77	2.09	2.03
$CH_3NHCO^*CH_3$-$CH_3NH_3^{*+}$	−26.38	−23.97	2.17	2.11
$CH_3NHCO^*CH_3$-pro-imidazole	−24.91	−23.46	1.69	1.51
$CH_3NHCO^*CH_3$-$2H_2^*O$	−12.57	12.47	2.05/2.10	2.04/2.08
$CH_3NH^*CO^*CH_3$-$2H_2^*O^*$	−13.45	−13.45	1.98/2.11	1.98/2.03
$CH_3NHCO^*CH_3$- H_2^*O	−6.75	−6.85	1.98	1.98
$CH_3NH^*COCH_3$- H_2O^*	−5.29	−5.49	2.15	2.10
$NH_2CO^*CH_3$-CH_3OH^*	−9.31	−8.20	2.00/2.15	1.99/2.13
$NH_2^*COCH_3$-CH_3S^*H	−2.91	−3.52	2.30	2.26
Phe-H_2^*O	−2.46	−2.02	3.08	3.06
平均误差		0.66		0.05

1) 几何优化及单点能计算在 HF/6-31G** 水平.

注：上标 * 表明原子形成氢键.

表 3-18　ABEEM/MM-2 模型小分子团簇结合能和氢键键长

体系	二聚体化能/(kcal/mol)		氢键长度/Å	
	ab initio[1)]	ABEEM/MM	*ab initio*[1)]	ABEEM/MM
$CH_3NHCO^*CH_3$-CH_3OH^*	−6.78	−6.57	1.97	2.02
$CH_3NH^*COCH_3$-CH_3O^*H	−4.59	−4.68	2.17	2.04
$CH_3NHCO^*CH_3$-$NH_2^*COCH_3$	−6.75	−6.62	2.08	1.98
$CH_3NHCO^*CH_3$-$C(NH_2^*)_3$	−26.79	−24.45	1.95	1.95
$CH_3NHCO^*CH_3$-phenol	−8.78	−8.21	1.89	1.82
$CH_3NH^*COCH_3$-imidazole1	−7.87	−7.85	1.99	1.87
$CH_3NHCO^*CH_3$-imidazole2	6.99	6.25	2.19	2.16
$CH_3NHCO^*CH_3$-Indole	−6.90	−6.28	2.02	1.96
$CH_3NH^*COCH_3$-$CH_3CO_2^{*-}$	−27.02	−25.28	1.86	1.79
$CH_3NHCO^*CH_3$-CH_3SH^*	−2.63	−2.73	2.29	2.28
$CH_3NH^*COCH_3$-CH_3S^*H	−1.37	−2.15	3.09	3.09
$CH_3NHCO^*CH_3$-$CH_3NH^*COCH_3$	−6.45	−6.84	2.09	1.96
$CH_3NHCO^*CH_3$-$CH_3NH_3^{*+}$	−26.38	−22.83	2.17	2.18
$CH_3NHCO^*CH_3$-pro-imidazole	−24.91	−25.08	1.69	1.53
$CH_3NHCO^*CH_3$-$2H_2^*O$	−12.57	11.98	2.05, 2.10	2.04, 2.07
$CH_3NH^*CO^*CH_3$-$2H_2^*O^*$	−13.45	−12.48	1.98/2.11	1.98/2.01
$CH_3NHCO^*CH_3$- H_2^*O	−6.75	−6.35	1.98	1.97
$CH_3NH^*COCH_3$- H_2O^*	−5.29	−5.23	2.15	1.90
$NH_2CO^*CH_3$-CH_3OH^*	−9.31	−8.20	2.00/2.15	1.98/2.13
$NH_2^*COCH_3$-CH_3S^*H	−2.91	−2.93	2.30	2.28
Phe-H_2^*O	−2.46	−2.35	3.08	3.08
平均误差		0.71		0.06

1) 几何优化及单点能计算在 HF/6-31G** 水平.

注：上标 * 表明原子形成氢键.

2. 丙氨酸残基二肽分子的构象

丙氨酸残基是多肽和蛋白质分子体系的重要单元, 也是最具代表性的分子, 近年来已经有很多的理论和计算化学家对该分子构象进行了模拟, 从精密的从头计算到分子力场方法. 从头计算的结果是拟合力场参数的重要来源, 尤其是对多肽等生物大分子的模拟, 由于实验关于分子构象的数据较少且不全面, 而从头计算方法可以为我们提供非常充分的数据.ABEEMM/MM 模型为了得到多肽骨架二面角扭转势能参数, 在参照 OPLS-AA/L 力场的骨架参数的基础上, 进行了必要的优化, 从而与我们的浮动电荷静电势相一致. 把 NMA、丙氨酸残基二肽分子和甘氨酸残基二肽分子, 尤其是丙氨酸残基二肽分子作为模型分子 (图 3-19), 拟合从头计算 LMP2/cc-PVTZ(d,f) 构象能和 HF/6-31G** 优化的构象结构数据, 来得到该模型的肽骨架二面角扭转势能参数, 其他的参数来源于对小分子的计算.

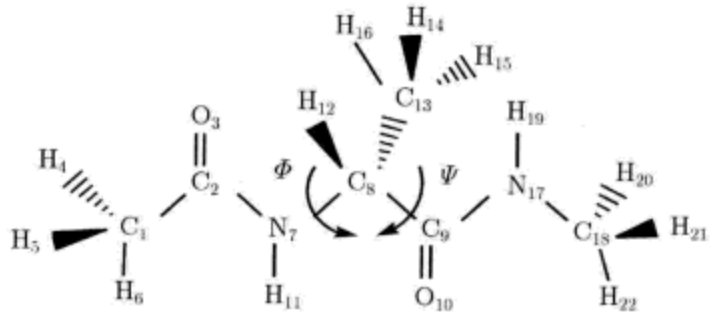


图 3-19 丙氨酸二肽结构的示意图. 图中标号为 ABEEM 原子类别编码

首先列举和讨论一下 ABEEM 模型下的丙氨酸残基二肽分子三种构象的电荷分布, 其结构示意图如图 3-20 所示, 分子中原子编号如图 3-19 所示. 在表 3-19 中可以看到, 由于在 c7eq、c7ax 构象中存在着肽键结构的氢键, 所以在形成氢键的原子或孤对电子电荷区域发生了一定的电荷极化; 在 ABEEM-1 模型下 c7eq、c7ax 构象的 O3 和 H19 原子的电荷分别为: $-0.41e$, $0.44e$ 和 $-0.40e$, $0.44e$, 而 c5 构象的相应电荷只有 $-0.38e$ 和 $0.41e$; 同样在 ABEEM-2 模型下 c7eq、c7ax 构象的 O3 的孤对电子区域和 H19 原子的电荷分别为 $-0.217e$, $-0.199e$, $0.398e$ 和 $-0.203e$, $-0.20e$, $0.402e$, 而 c5 构象的相应电荷只有 $-0.185e$、$-0.181e$ 和 $0.357e$.

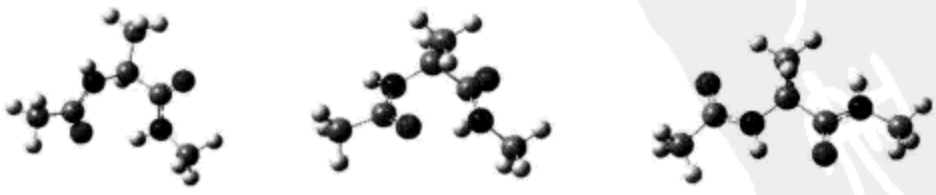


图 3-20 丙氨酸二肽 c7eq、c7ax、c5 三种构象的示意图

表 3-19　丙氨酸二肽三种构象在 ABEEM/MM 模型下的电荷分布/(e)

ABEEM-1				ABEEM-2			
位点	C7eq	C7ax	C5	位点	C7eq	C7ax	C5
C1	0.045	0.045	0.046	C1	0.124	0.123	0.126
C2	0.64	0.64	0.65	C2	0.655	0.651	0.665
O3	−0.41	−0.40	−0.38	O3	0.019	0.019	0.019
H4	0.11	0.11	0.11	H4	0.083	0.084	0.084
H5	0.11	0.11	0.11	H5	0.081	0.079	0.081
H6	0.10	0.10	0.11	H6	0.077	0.078	0.078
N7	−0.37	−0.37	−0.36	N7	−0.262	−0.263	−0.256
C8	0.18	0.18	0.18	C8	0.147	0.147	0.147
C9	0.65	0.66	0.65	C9	0.681	0.682	0.671
O10	−0.37	−0.37	−0.38	O10	0.019	0.019	0.019
H11	0.41	0.41	0.43	H11	0.354	0.352	0.378
H12	0.11	0.11	0.11	H12	0.087	0.087	0.087
C13	0.05	0.05	0.05	C13	0.143	0.144	0.141
H14	0.11	0.11	0.11	H14	0.087	0.090	0.085
H15	0.11	0.11	0.11	H15	0.087	0.086	0.082
H16	0.11	0.11	0.12	H16	0.084	0.086	0.089
N17	−0.34	−0.34	−0.35	N17	−0.249	−0.249	−0.254
C18	0.055	0.055	0.054	C18	0.149	0.149	0.146
H19	0.44	0.44	0.41	H19	0.398	0.402	0.357
H20	0.12	0.12	0.11	H20	0.088	0.089	0.087
H21	0.12	0.12	0.12	H21	0.091	0.093	0.088
H22	0.12	0.12	0.12	H22	0.094	0.092	0.094
C1-C2	−0.12	−0.12	−0.11	C1-C2	−0.111	−0.110	−0.111
C1-H4	−0.096	−0.096	−0.096	C1-H4	−0.095	−0.095	−0.095
C1-H5	−0.096	−0.097	−0.096	C1-H5	−0.095	−0.096	−0.095
C1-H6	−0.097	−0.097	−0.096	C1-H6	−0.096	−0.096	−0.096
C2-O3	−0.13	−0.13	−0.13	C2-O3	−0.116	−0.116	−0.116
C2∼N7	−0.094	−0.094	−0.094	C2∼N7	−0.097	−0.097	−0.097
N7-C8	−0.098	−0.098	−0.097	N7-C8	−0.081	−0.082	−0.081
N7-H11	−0.11	−0.11	−0.11	N7-H11	−0.113	−0.113	−0.115
C8-C9	−0.11	−0.11	−0.11	C8-C9	−0.108	−0.109	−0.109
C8-H12	−0.097	−0.097	−0.097	C8-H12	−0.093	−0.093	−0.093
C8-C13	−0.095	−0.095	−0.095	C8-C13	−0.091	−0.091	−0.091
C9=O10	−0.13	−0.13	−0.13	C9=O10	−0.117	−0.117	−0.116
C9∼N17	−0.094	−0.094	−0.094	C9∼N17	−0.097	−0.097	−0.097
C13-H14	−0.094	−0.094	−0.095	C13-H14	−0.093	−0.093	−0.094
C13-H15	−0.094	−0.095	−0.095	C13-H15	−0.093	−0.094	−0.094
C13-H16	−0.095	−0.094	−0.094	C13-H16	−0.094	−0.093	−0.093
N17-C18	−0.093	−0.093	−0.094	N17-C18	−0.079	−0.079	−0.080
N17-H19	−0.11	−0.11	−0.11	N17-H19	−0.116	−0.117	−0.113

续表

ABEEM-1				ABEEM-2			
位点	C7eq	C7ax	C5	位点	C7eq	C7ax	C5
C18-H20	−0.093	−0.093	−0.093	C18-H20	−0.092	−0.092	−0.092
C18-H21	−0.092	−0.092	−0.093	C18-H21	−0.092	−0.091	−0.092
C18-H22	−0.092	−0.092	−0.092	C18-H22	−0.091	−0.091	−0.091
				LpO3	−0.199	−0.203	−0.185
				LpO3	−0.217	−0.200	−0.181
				LpO10	−0.187	−0.184	−0.202
				LpO10	−0.176	−0.174	−0.179
				πC2	−0.018	−0.018	−0.018
				πC2	−0.018	−0.018	−0.018
				πO3	−0.019	−0.017	−0.016
				πO3	−0.016	−0.020	−0.016
				πN7	−0.019	−0.020	−0.018
				πN7	−0.020	−0.018	−0.018
				πC9	−0.018	−0.018	−0.018
				πC9	−0.018	−0.018	−0.018
				πO10	−0.016	−0.016	−0.016
				πO10	−0.016	−0.016	−0.017
				πN17	−0.017	−0.017	−0.018
				πN17	−0.017	−0.017	−0.018

以上对构象中的重要区域电荷进行了比较和分析, 来探讨电荷极化, 对于不同构象的整体电荷分布情况, 用两种模型计算了六种构象的偶极矩, 结果列于表 3-20 中. ABEEM-1 模型下的 NMA 的偶极矩为 3.82 deb, 几乎与实验值相等; ABEEM-2 模型下的 NMA 的偶极矩为 4.10 deb, 略大于实验值. 丙氨酸二肽分子的五种构象的偶极矩的大小顺序与从头计算 (HF/6-31G*) 的结果相同, 除了 C5 构象的偶极矩偏小外, 其他的构象的偶极矩都与从头计算的结果符合得很好. 从而可以证明, ABEEM/MM 模型无论对电荷的局域极化还是全局的电荷分布和极化, 都能很合理地描述和计算.

表 3-20 丙氨酸二肽构象与 NMA 分子的 ABEEM 模型和从头计算 (HF/6-31G(d,p)) 偶极矩(单位: deb)

构象	ABEEM/MM-2	ABEEM/MM-1	HF/6-31G (d,p)	实验值
C7eq	3.10	3.20	2.87	
C7ax	3.55	3.84	3.91	
C5	1.12	0.82	2.56	
Alphal	6.34		6.26	
Beta2	5.21	4.83	4.94	
Alphap	6.50	5.91	6.59	
NMA	4.10	3.82		3.73

利用拟合的参数计算了丙氨酸二肽构象能, 以从头计算得到的各构象的结构作为我们模型计算的初始结构, 在此基础上进行能量最小化. 在表 3-21 中, 我们列举了 ABEEM/MM 模型构象能和骨架二面角结构相对从头计算 LMP2/cc-pVTZ(-f)//HF/6-31G** 结果的标准偏差, 同时也列举了 OPLS-AA/L、PFF (polarizable force field)、OPLS-FQ 和 FQ-dipole 模型的相应结果, 并作以比较.

表 3-21　ABEEM/MM 模型下丙氨酸二肽构象能和二面角 Φ, Ψ 相对从头计算的平方根误差

构象 (Φ, Ψ)	*ab initio*[1)][91]	ABEEM /MM-2[2)]	ABEEM /MM-1[2)]	OPLS -AA/L[2)]	PFF[2)]	FQ -Dipole[1)]	OPLS -FQ[1)]
C7eq (−85.8,78.5)	0.00	−0.16/7.3	−0.15/9.7	−0.11/9.1	−0.23/9.3	0.00	0.00
C5 (−157.9,160.3)	0.95	0.80/1.5	0.72/1.8	0.82/4.5	0.77/1.2	0.78	0.86
C7ax (75.8,−58.9)	2.67	2.40/1.5	2.43/2.9	2.46/0.5	2.48/6.5	2.48	2.11
β_2 (−128.6,23.2)	2.75	3.26/21.7	2.91/13.1				
α_L (66.9, 29.7)	4.31	3.97/7.6					4.97
α' (−166.4,−40.1)	5.51	5.91/1.5	5.99/6.1	5.97/8.0	6.11/8.6	5.88	4.63
RMS 误差		0.33/9.9 (0.26/4.8)	0.28/7.9	0.27/6.5	0.35/7.1	0.22	0.55

1) 能量误差, 单位 kcal/mol.

2) 能量误差/角度误差, 能量误差单位 kcal/mol, 角度误差单位 (°).

从表 3-21 的结果中可以看出, ABEEM/MM 模型能够很好地重复从头计算的构象能和结构. ABEEM/MM-2 模型能够得到表 3-21 中的所有构象, 而对于其他的力场都只能得到其中的 4 个, OPLS-FQ 模型虽然能够找到 α_L 构象, 但是它的构象能结果是列举的模型中误差最大的. ABEEM/MM-1 和 ABEEM/MM-2 模型相对从头计算的构象能和骨架结构二面角的平方根误差分别为: 0.28 kcal/mol, 7.9° 和 0.33 kcal/mol, 9.9°; 但是如果把 ABEEM/MM-1 和 ABEEM/MM-2 中的 β_2 构象除外, 这一构象在其他模型中是不存在的, 最终得到的结果为: 0.30 kcal/mol, 6.0° 和 0.26 kcal/mol, 4.8°, 这一结果在表 3-21 中所列的所有固定电荷和极化力场中都是最好的. 这里要注意的是, 虽然在 FQ-Dipole 模型中的构象能误差较小, 但是它未提供确切的骨架结构信息, 所以在信息充分的模型中我们的结果是相当令人满意的. 最大的构象能误差发生在具有较高势能垒的 α'.

在表 3-21 中的构象只是在丙氨酸二肽分子势能面中的几个关键点, 为了验证

ABEEM/MM 模型在整个骨架二面角 ϕ, ψ 旋转势能面的合理性, 用 ABEEM/MM-1 模型计算了关于这两个二面角的约束势能面, 二面角 ϕ, ψ 的变化步长为 10°, 这里 $0° \leqslant \phi \leqslant 360°$, $0° \leqslant \psi \leqslant 360°$, 除了这两个转动自由度被约束外, 其他的自由度都是非约束的. 得到的势能面如图 3-21 所示. 从图 3-21 中可以直观地找到在表 3-21 中列举的各个关键构象, 说明该模型能够在整个骨架二面角旋转空间内合理的计算和描述其势能变化.

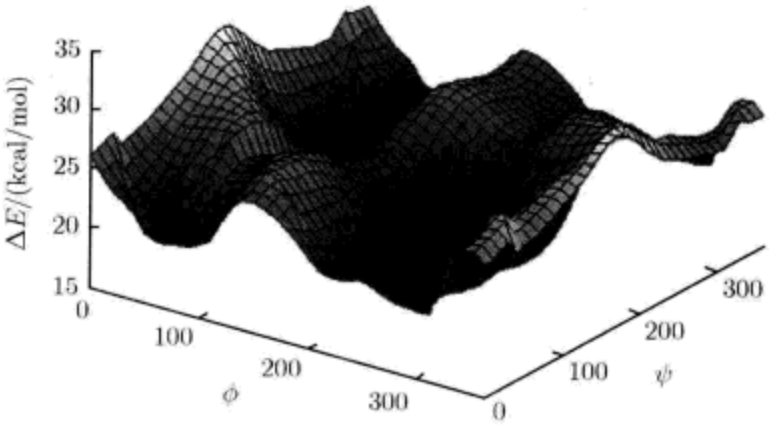


图 3-21 丙氨酸二肽在 ABEEM/MM 模型下的关于二面角 ϕ 和 ψ 的束缚态的势能面.

$$E = E[\phi, \psi],\ 0° \leqslant \phi \leqslant 360°,\ 0° \leqslant \psi \leqslant 360°$$

另一个重要的结构要素就是分子内的氢键长, OPLS-AA/L 力场计算得到的分子内的氢键长比从头计算值大 0.1~0.2 Å, 而 OPLS-FQ 模型的相应值比从头计算的结果短 0.1~0.2 Å, 过高地计算了静电极化. ABEEM/MM-2 模型下计算的 c7eq 和 c7ax 构象分子内氢键长为 2.00 Å 和 1.99 Å, 这一结果与从头计算 (MP2/6-31G(d, p)) 的 2.06 Å 和 1.93 Å符合得很好. 从这个角度来看, ABEEM/MM 浮动电荷模型能够较好地体现和计算多肽分子内的氢键结构和极化.

3. 丙氨酸四肽分子的构象

ABEEM/MM 模型参照从头计算的丙氨酸二肽的结果来拟合骨架二面角扭转势能参数, 为了进一步验证模型和骨架参数的合理性, 仍然完全利用丙氨酸二肽的参数, 不做任何修改直接应用到丙氨酸四肽 (alanine tetrapeptide) 构象的模拟.

表 3-22 中列举了我们模型计算的十个构象的能量和骨架二面角标准偏差, 同时也分列了其他模型的结果进行比较. ABEEM/MM-1 和 ABEEM/MM-2 模型计算丙氨酸四肽构象能和骨架二面角相对 LMP2/cc-pVTZ(-f)//HF/6-31G** 结果的平方根误差分别为: 0.67 kcal/mol, 8.4° 和 0.69 kcal/mol, 6.4°. 对于构象能来说, 除了 OPLS-AA/L 力场的结果外, ABEEM/MM 模型的结果比其他模型更接近从头计算的结果; 而对于各构象的骨架二面角, 我们的两个模型计算得到的结构都是最接近从头计算结果的. 二面角的最大误差出现在构象 8 为 12.7°, 但是 OPLS-AA/L

和 PFF 力场给出的相应值误差更大, 分别为: 18.8° 和 47.2°, 后者的结构与从头计算的结构相差很远. OPLS-FQ 和 FQ-Dipole 模型没有提供确切的骨架二面角的相关数据, 尽管后者的构象能与从头计算符合得很好, 但也不能完全证明其合理性. 两个模型的最大构象能误差都出现在具有最大势能垒的构象 10, 这一能量最小值点附近的能量梯度很大, 如果有很小的结构变化, 就会引起能量很大的变化.

表 3-22　ABEEM/MM 模型下丙氨酸四肽构象能和二面角 ϕ_{1-3}, φ_{1-3} 相对从头计算的平方根误差

构象	*ab initio*[1)][91]	ABEEM/MM-2[2)]	ABEEM/MM-1[2)]	OPLS-AA/L[2)]	PFF[2)]	FQ-Dipole[1)]	OPLS-FQ[1)]
1	2.71	2.62/2.6	2.88/5.6	3.19/4.4	3.31/1.0	2.88	3.03
2	2.84	2.93/5.6	1.94/8.3	3.19/6.5	2.87/4.7	1.84	3.97
3	0.00	−0.28/7.0	0.00/7.8	−0.32/8.4	0.14/7.8	0.22	0.26
4	4.13	3.21/7.7	2.90/8.2	4.40/5.8	3.85/4.0	3.69	2.34
5	3.88	4.50/4.3	4.81/7.3	3.14/9.3	3.24/16.7	3.70	4.62
6	2.20	2.69/4.9	1.80/8.8	0.96/12.7	0.80/13.9	1.45	1.67
7	5.77	5.09/10.3	5.83/11.7	5.82/6.6	6.91/16.0	5.48	6.18
8	4.16	5.15/7.8	4.10/12.7	4.83/18.8	4.12/47.2	5.38	4.39
9	6.92	7.73/5.4	7.21/5.9	7.14/8.2	7.69/8.8	6.74	5.33
10	6.99	6.05/5.0	8.03/4.3	7.25/14.2	6.69/23.0	8.21	7.82
RMS 误差		0.69/6.4	0.67/8.4	0.56/10.4	0.69/19.1	0.71	0.94

1) 能量误差, 单位 kcal/mol.

2) 能量误差/角度误差, 能量误差单位 kcal/mol, 角度误差单位 (°).

4. 多肽分子的构象小结

利用 ABEEM/MM 模型计算了 20 种多肽分子的构象, 进行了系统讨论, 分别列举了各自的构象能和骨架及侧链关键二面角相对从头计算的均方根偏差, 并与其他的力场和模型的计算结果进行比较, 列举和讨论了该模型下和从头计算的分子内氢键键长. 下面为了更加直观地了解和比较 ABEEM/MM 模型和其他模型研究多肽分子构象的结果, 在表 3-23 和表 3-24 中分别列举了中性和非中性多肽的构象能和二面角相对从头计算的均方根误差. 由于目前一些考虑静电极化的模型只对部分氨基酸残基多肽构象进行了初步计算和研究, 所以在表 3-23 中只选择了 4 种多肽分子, 并给出了更多的模型研究结果数据, 以作比较.

在表 3-23 中分列了 ABEEM/MM-1、OPLS-AA/L、PFF 和 MMFF94 模型对 15 种中性多肽分子构象的计算结果, 其中 OPLS-AA/L 和 MMFF94 力场为经典的固定电荷力场, 其他为极化力场. ABEEM/MM-1、ABEEM/MM-2、PFF、OPLS-AA/L 和 MMFF94 模型计算得到的多肽构象能和骨架侧链关键二面角相对 LMP2/cc-

pVTZ(-f)// HF/6-31G** 结果的平均误差分别为：0.38 kcal/mol, 7.5°; 0.34 kcal/mol, 6.2°; 0.43 kcal/mol, 10.5°; 0.47 kcal/mol, 10.1°; 1.04 kcal/mol. MMFF94 力场没有提供确切的骨架和侧链二面角误差数据. 从表 3-23 中的数据可以发现, ABEEM/MM 模型比其他的力场模型, 能够更好地重复从头计算的中性多肽分子构象能和结构; 加入孤对电子和 π 电子区域的 ABEEM/MM-2 模型, 由于能够更好地体现非平面和孤对电子方向的电荷极化和转移, 计算的多肽构象能和二面角误差在 ABEEM/MM-1 模型的基础上有了一定的减小. ABEEM/MM-1、PFF 和 OPLS-AA/L 模型计算得到的 5 种非中性多肽构象能和骨架侧链二面角相对 LMP2/cc-pVTZ(-f)// HF/6-31G** 结果的平均误差分别为：0.84 kcal/mol, 9.3°; 0.92 kcal/mol; 0.94 kcal/mol. 由于 PFF 和 OPLS-AA/L 力场在能量最小化计算中把侧链二面角限制在相应的从头计算结果, 因而它们没有骨架和侧链二面角的误差数据. 尽管对各个构象进行的是完全非约束的计算, 但是 ABEEM/MM 的构象能误差仍低于其他力场. 同时应该看到, 利用该力场方法对非中性多肽的模拟, 其结果相对从头计算误差稍大, 还要进一步改善和发展.

表 3-23 ABEEM/MM 模型下中性氨基酸二肽构象能和骨架二面角相对从头计算的均方根误差

二肽	ABEEM/MM-2[2)]	ABEEM/MM-1[2)]	PFF[2)]	OPLS-AA/L[2)]	MMFF94[1)]
丙氨酸二肽	0.33/9.9	0.28/7.9	0.35/7.1	0.27/6.5	
丙氨酸三肽	0.69/6.4	0.67/8.4	0.69/19.1	0.56/10.4	
丝氨酸	0.33/6.2	0.28/7.4	0.34/8.1	0.44/4.9	0.97
苯丙氨酸	0.03/3.9	0.05/6.9	0.02/9.5	0.15/7.5	0.21
半胱氨酸	0.22/4.4	0.31/5.6	0.27/4.8	0.35/5.8	1.21
天冬酰胺	0.01/9.4	0.06/9.3	0.02/8.7	0.16/19.5	2.25
谷氨酰胺	0.80/6.0	0.76/9.8	0.92/18.0	0.96/13.9	1.00
组氨酸	0.22/7.5	0.68/8.9	0.83/18.2	0.85/18.7	1.60
亮氨酸	0.53/4.8	0.42/5.1	0.35/5.1	0.34/6.1	1.27
异亮氨酸	0.41/6.8	0.46/8.2	0.88/11.8	0.38/5.5	0.66
缬氨酸	0.06/6.0	0.05/5.1	0.01/5.1	0.08/8.4	1.01
蛋氨酸	0.26/6.0	0.46/6.9	0.53/5.4	0.59/5.2	1.05
色氨酸	0.33/5.7	0.26/6.7	0.49/19.4	0.50/24.2	0.83
苏氨酸	0.40/5.6	0.66/10.1	0.75/8.9	0.87/7.1	1.15
酪氨酸	0.52/4.6	0.28/6.1	0.27/8.9	0.39/8.1	0.28
平均值	0.34/6.2	0.38/7.5	0.43/10.5	0.47/10.1	1.04

1) 能量误差, 单位 kcal/mol.

2) 能量误差/角度误差, 能量误差单位 kcal/mol, 角度误差单位 (°).

表 3-24　ABEEM/MM 模型下非中性氨基酸二肽构象能和骨架二面角相对从头计算的均方根误差

二肽	ABEEM/MM-1[2)]	PFF[1)]	OPLS-AA/L[1)]
天冬氨酸	0.15/12.0	0.77	0.16
谷氨酸	1.72/9.6	1.47	1.53
赖氨酸	0.78/10.9	0.59	0.88
质子氨酸	1.15/8.6	0.97	0.97
精氨酸	0.38/5.4	0.79	1.15
平均值	0.84/9.3	0.92	0.94

1) 能量误差, 单位 kcal/mol.

2) 能量误差/角度误差, 能量误差单位 kcal/mol, 角度误差单位 (°).

在力场模型中加入静电极化项, 发展极化力场, 是利用分子力学方法研究和模拟多肽和蛋白质体系的关键和必然趋势. 浮动电荷 OPLS-FQ 和浮动电荷与诱导偶极相结合的 FQ-dipole 模型都是建立较早的蛋白质极化力场. 在表 3-25 中列举了五种模型下 4 种多肽分子的计算结果.ABEEM/MM-1、OPLS-AA/L、PFF、FQ-dipole 和 OPLS-FQ 模型, 计算得到的多肽构象能和骨架侧链二面角相对 LMP2/cc-pVTZ(-f)// HF/6-31G** 结果的平均误差, 分别为: 0.39 kcal/mol, 7.7°; 0.39 kcal/mol, 7.6°; 0.48 kcal/mol, 11.9°; 0.38 kcal/mol; 0.77 kcal/mol. FQ-dipole 和 OPLS-FQ 模型没有提供确切的骨架和侧链二面角误差数据. OPLS-AA/L 和 PFF 力场的结果比其他模型相对从头计算误差较大, OPLS-AA/L 和 ABEEM/MM-1 模型几乎得到了相等的构象能和二面角结构误差, 同时也是所列模型中误差最小的两个.

表 3-25　ABEEM/MM^{-1}、OPLS-AA/L、PFF、FQ-Dipole 和 OPLS-FQ 模型下多肽分子构象能和骨架二面角结果比较

分子	ABEEM /MM-1[2)]	OPLS -AA/L[2)]	PFF[2)]	FQ -Dipole[1)]	OPLS -FQ[1)]
丙氨酸二肽	0.28/7.9	0.27/6.5	0.35/7.1	0.22/	0.55/
丙氨酸三肽	0.67/8.4	0.56/10.4	0.69/19.1	0.71/	0.94/
丝氨酸二肽	0.28/7.4	0.44/4.9	0.34/8.1	0.12/	
苯丙氨酸二肽	0.05/6.9	0.15/7.5	0.02/9.5	0.12/	
平均误差	0.39/7.7	0.39/7.6	0.48/11.9	0.38/	0.77/

1) 能量误差, 单位 kcal/mol.

2) 能量误差/角度误差, 能量误差单位 kcal/mol, 角度误差单位 (°).

从以上的总结中可以得出这样的结论: ABEEM/MM 模型, 不仅考虑原子中心电荷, 而且加入了非原子中心的化学键、孤对电子和 π 电子区域, 从而能够更加合理地描述和计算多肽分子内的静电极化和电荷转移, 并且利用从头计算方法拟合其他力场参数, 从而 ABEEM/MM 模型比其他蛋白质力场能更好地重复从头计算的构象能量和结构.

3.6 实际蛋白质分子 Crambin 结构模拟

这里, 将把 ABEEM/MM-1 模型和其相应的参数应用到研究小的蛋白质分子 Crambin. 另外, 利用已建立的 ABEEM-TIP-7P 水模型[82~87], 讨论单肽小分子在水溶液中的性质, 探讨在浮动电荷力场中溶质与溶剂之间的极化, 进一步检验这个模型和相关参数.

利用实验手段, 能够测定一些实际体系蛋白质和多肽的晶体结构, 从而这也为力场模型的建立和检验提供了有效的数据. 由于我们是利用量子化学从头算方法得到的 ABEEM/MM 力场参数, 对小蛋白质分子 Crambin 在真空中进行模拟, 从而进一步检验 ABEEM/MM 模型和参数, 也是应用范围的扩大[88].

晶体中的蛋白质 Crambin 分子结构, 如图 3-22 所示. 蛋白质 Crambin 是植物种子中的一种小的蛋白质, 它含有 46 个残基和 326 个非氢原子, 它具有两个 α 螺旋 (helix) 和一个小的反平行 β 片层 (sheet) 的二级结构. 采用实验结构, 作为本模型进行在真空中对其进行能量最小化计算的初始结构. 对于长程非键相互作用, 采用截断半径方法, 其数值为 10.0Å, 并且利用开关函数调节非键连相互作用. 计算过程中只考虑原子上受到的力, 把化学键的电荷重新平均回归到相应的原子上. 利用 ABEEM/MM-1 模型计算得到的蛋白质 Crambin 结构信息, 都被列于表 3-26 中[88]. 计算的非氢原子的原子位置, 相对 X 射线衍射数据的平方根误差为 0.20 Å , 键长、键角和二面角相对实验的平方根误差分别为 0.019 Å, 3.82° 和 6.03°. 从结果来看, 相对其他力场, 除了键角以外的其他结构单元, ABEEM/MM 模型的结果都与实验测得的真空状态下蛋白质 Crambin 结构更接近, 如果能够更好的优化和调整现有的键伸缩和键角弯曲势能项参数, 而不直接利用 OPLS-AA/L 力场的参数, 可能会降低键角的误差.

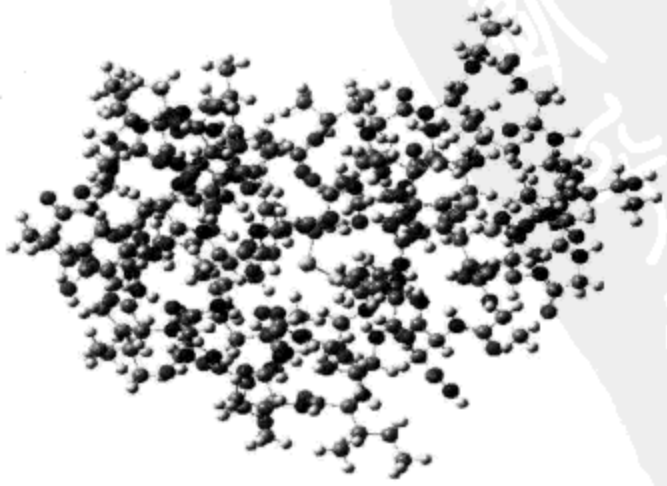


图 3-22 蛋白质 Crambin 晶体结构的示意图

表 3-26　ABEEM/MM-1 模型下蛋白质 Crambin 相对实验结构的平方根误差

RMSD	MM3	AMBER	TRIPOS	ABEEM/MM[1)]
x/Å	0.25	0.35	0.42	0.20
l/Å	0.023	—	0.025	0.019
θ/(°)	2.01	—	2.97	3.82
τ/(°)	8.7	—	13.4	6.03

1) ABEEM/MM 模型的结果包含侧链的数据.

注：x 为非氢原子的 Cartesian 坐标; l、θ 和 τ 分别为骨架中的键长、键角和二面角.

参　考　文　献

[1] Parr R G, Yang W T. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989

[2] Gerrlings P, De Proft F, Langenaeker W. Chem. Rev., 2003, 103: 1793~1873

[3] Hohenberg P, Kohn W. Phys. Rev. B , 1964, 136: B864~B871

[4] Kohn W, Sham L. Phys. Rev. A , 1965 , 140: 1133

[5] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. Ithaca: Cornell University Press, N. Y., 1960

[6] Mulliken R S. J. Chem. Phys., 1934, 2: 782~793

[7] Ken. Electronegativity, Struct, Bonding (Berlin), 1987, 66

[8] Iczkowski R P, Margrave J L. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83: 3547~3551

[9] Hinze J, Jaffe H H. J. Phys. Chem., 1963, 67: 1501~1506

[10] Huheey J E. J. Phys. Chem., 1966, 70: 2086~2092

[11] Sanderson R T. Polar Covalence. New York: Academic Press, 1983; Chemical Bonds and Bond Energy. New. York: Academic Press, 1976

[12] Sanderson R T. Science, 1951, 114: 670~672

[13] Politzer P, Weinstein H. J. Chem. Phys., 1979, 71: 4218~4220

[14] Mortier W J, Ghosh S K, Shankar S. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108: 4315~4320

[15] Mortier W J, Genechten K V, Gasteiger J. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 829~835

[16] Nalewajski R F. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106: 944~945

[17] Bultinck P, Langenaeker W, Lahorte P, et al. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 7887~7894

[18] Bultinck P, Langenaeker W, Lahorte P, et al. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 7895~7901

[19] Rappé A K, Goddard W A. J. Phys. Chem., 1991, 95: 3358~3363

[20] Darrin M Y, Yang W. J. Chem. Phys., 1996, 104: 159~172

[21] Smirnov K S, van de Graaf B. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92: 2469~2474

[22] Chelli R, Procacci P. J. Chem. Phys., 2002, 117: 9175~9189

[23] Yang Z Z, Shen E Z. J. Mol. Struct. (Theochem), 1994, 312: 167

[24] 杨忠志, 沈尔忠. 中国科学 (B 辑), 1995, 25(12): 1233~1239

[25] Yang Z Z, Wang C S. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 6315~6321

[26] Wang C S, Yang Z Z. J. Chem. Phys., 1999, 110: 6189~6197

[27] Yang Z Z, Wang C S, Tang A Q. Science in China (Ser. B), 1998, 41: 331~336

[28] Wang C S, Zhao D X, Yang Z Z. Chem. Phys. Lett., 2000, 330: 132~138

[29] Cong Y, Yang Z Z, Chem. Phys. Lett., 2000, 316: 324~329; Cong Y, Yang Z Z, Wang C S et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 357: 59~64
[30] Yang Z Z, Wang C S. J. Theor. Comput. Chem., 2003, 2: 273~299
[31] Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. New York: Wiley, 1999
[32] Burkert U, Allinger N L. Molecular Mechanics. Washington D. C.: American Chemistry Society, 198
[33] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford University Press, 1987
[34] Haile J M. Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods. New York: John Wiley, 1992
[35] Tannor D J, Marten B, Murphy R et al. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 11875~11882
[36] Yang Z Z, Shen E Z. Science in China (Ser. B), 1996, 39: 20
[37] Rappé A K, Goddard W A. J. Phys. Chem, 1991, 95: 3358~3363
[38] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 10046
[39] Mulliken R S. J. Chem. Phys., 1955, 23:1833
[40] Bader R F W. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990
[41] Lowdin P O. J. Chem. Phys., 1953, 21: 374~375
[42] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. J. Chem. Phys., 1985, 83: 735
[43] Brooks B R, Bruccoleri R E, Olafson B D et al. J. Comp. Chem., 1983, 4: 187~217
[44] Jorgensen W L, Tirado-Rives J. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 1666~1671
[45] Allinger N L, Chen K, Katzenellenbogen J A et al. J. Comp. Chem., 1996, 17: 747~755
[46] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I et al. J. Am. Chem. Soc., 1995,117: 5179~5197
[47] MacKerell, Karplus M, et al. J. Phys. Chem., B, 1998, 102: 3586~3617; Mackerell A D, Wiorkiewiczkuczera J, Karplus M. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 11 946~11 975
[48] Dauber-Osguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J et al. Proteins: Str. Funct. Genetics, 1988, 4: 31~47
[49] Anisimov V M, Vorobyov I V, Roux B, MacKerell A D. J. Chem. Theory. Comput., 2007, 3: 1927
[50] Öhrn A, Karlström G. J. Chem. Theory. Comput. 2007, 3: 1993
[51] Wick C D, Kuo I F W, Mundy C J et al. J. Chem. Theory. Comput., 2007, 3: 2002
[52] Warshel A, Kato M, Pisliakov A V. J. Chem. Theory. Comput., 2007, 3: 2034
[53] Marenich A V, Olson R M, Chamberlin A C et al. Chem. Theory. Comput, 2007, 3: 2055
[54] Bayly C I, Cieplak P, Cornell W D et al. J. Phys. Chem., 1993, 97: 10269
[55] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I et al. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9620
[56] Caldwell J W, Kollman P A. J. Phys. Chem., 1995, 99: 6208~6219
[57] Chialvo A A, Cummings P T. Adv. Chem. Phys., 1999, 109: 115~205
[58] Brodholt J, Samploi M, Vallauri R. Mol. Phys., 1995, 86: 149~158
[59] Dang L X, Chang T M. J. Chem. Phys., 1997, 106: 8149
[60] Jedlovsky P, Richardi J. J. Chem. Phys. 1999, 110: 8019~8031
[61] Chang T M, Dang L X. J. Chem. Phys. 1996, 104: 6772~6783
[62] Dang L X. J. Chem. Phys. 1999, 110: 1526~1532
[63] Dang L X, Feller D. J. Phys. Chem. B. 2000, 104: 4403~4407
[64] Scott W R P, Hunenberger P H, Tironi I G et al. J. Phys. Chem. A 1999, 103: 3596~3607

[65] Gresh N, Guo H, Salahub D R et al. J. Am. Chem. Soc.,1999, 121: 7885~7894
[66] Patel S, Brooks C L III. J. Comput. Chem., 2004, 25:1~15
[67] Patel S, Mackerell A D Jr, Brooks C L III. J. Comput. Chem., 2004, 25: 1504~1514
[68] Ogawa T, Kitao O, Kuiita N et al. Chem-Bio. Informatics J., 2003, 3: 78~85
[69] Weiner S J, Kollman P A, Case D A et al. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106: 765~784
[70] Wang J, Cieplak P, Kollman P A. J. Comput. Chem., 2000, 21: 1049~1074
[71] Stern H A, Kaminski G A, Banks J L et al. Phys. Chem. B, 1999, 103: 4730~4737
[72] Banks J L, Kaminski G A, Ruhong Z et al. J. Chem. Phys., 1999, 110: 741~754
[73] Kaminski G A, Stern H A, Berne B J et al. J. Comput. Chem., 2002, 23: 1515~1531
[74] Ren P, Ponder J W. J. Phys. Chem. B 2003, 107: 5933
[75] Grossfield A, Ren P, Ponder J W. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125: 15 671
[76] Ren P, Ponder J W. J. Comput. Chem. 2002, 23: 1497~1505
[77] Baekelandt B G, Mortier W J, Lievens J L et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 6730~6734
[78] Baekelandt B G, Mortier W J, Schoonheydt R A. Struct. Bonding, 1993, 80: 187
[79] Baekelandt B G, Janssens G O A, Toufar H et al. J. Phys. Chem, 1995, 99: 9784~9794
[80] Cioslowski J, Martinov M. J. Chem. Phys., 1995, 102: 7499~7503
[81] van Duin A C T, Baas J M A, van de Graaf B. J. Chem. Soc., Faraday, Trans., 1994, 90: 2881
[82] Yang Z Z, Wu Y, Zhao D X. J. Chem. Phys., 2004, 120: 2541~2557
[83] Wu Y, Yang Z Z, J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 7563~7576
[84] 钱萍, 杨忠志. 中国科学 (B 辑), 2006, 36(4): 284~298
[85] Yang Z Z, Li X. J. Phys. Chem. A (Letters), 2005, 109: 3517~3520
[86] Li X, Yang Z Z. J. Chem. Phys., 2005, 122: 084514
[87] Li X, Yang Z Z. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 4102~4111
[88] Yang Z Z, Zhang Q. J. Comput. Chem., 2006, 27: 1~10
[89] Zhang Q, Yang Z Z. Chem. Phys. Lett., 2005, 403: 242~247
[90] Yang Z Z, Qian P. J. Chem. Phys., 2006, 125: 064311~064316
[91] Kaminski G A, Friesner R A, Tirado-Rives J, Jorgensen W L. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 6474~6487

第 4 章　耦合簇方法的研究进展

黎书华　帅志刚

4.1　引　　言

对大多数的分子体系, Hartree-Fock (HF) 单行列式波函数是一个好的近似波函数. 虽然 HF 方法通常可以得到分子总能量的 99%以上 (在某一给定基函数下), 但是在 HF 水平上计算的化学反应热、反应势垒或解离能一般达不到定量的精度. 因此, 考虑 HF 方法中忽略由电子瞬时 Coulomb 相关导致的电子相关能对定量描述分子的基态能量和性质是必不可少的. 尽管密度泛函理论在近 10 年来得到极广泛的应用, 但它还依赖于经验性的泛函, 并且对于化学反应势垒、能隙、电荷分布、激发态结构等方面还有很大的困难, 还要经常依赖于 post-HF 的高精度来检验.

基于 HF 单行列式波函数, 目前量子化学中处理电子相关最成功的应用、最广泛的方法就是耦合簇 (coupled cluster, CC) 方法[1~6]. 对小分子和中等大小的分子, 单参考耦合簇方法 (single-reference coupled cluster, SRCC)[1~6] 在描述基态的结构、能量和性质方面取得了巨大的成功. 然而, 由于单参考 CC 方法的计算量随体系的增大呈高次方幂上升, 它们尚不能应用于大分子体系的计算.

近年来, 理论化学家认识到耦合簇方法及多体微扰方法的计算量随体系的增大而急剧上升是源自于求解过程中正则分子轨道 (canonical molecular orbital, CMO) 的使用, 因而是 "非物理" 的. 如果使用局域的原子轨道 (atomic orbital, AO) 或局域的分子轨道 (localized molecular orbital, LMO), 则有可能将电子相关计算的计算标度降低到线性标度. 事实上, 基于局域相关的线性标度电子相关算法是传统量子化学领域中近年来的热门课题之一, 理论化学家已经提出了各种各样的线性标度算法[7~15]. 这些算法的主要差别体现在如何用局域的原子轨道或分子轨道来表示占据轨道和 "虚" 轨道空间. 由于这种差别, 这些线性标度算法使用了完全不同的方程式. 除了这些基于第一性原理的局域相关方法外, 理论化学家还发展了一类基于分子片的简化方法[16~19]. 这类方法的基本思想是希望将一个大分子体系的相关能计算简化为对一些相关的小体系进行相关能计算. 这类方法尽管严格性和适用性不如上述的 "标准" 的局域相关方法, 但是由于其计算简单, 也具有一定的应用前景. 在本章中, 我们将介绍在 SRCC 方法的线性标度化方面所取得的一些进展.

虽然 SRCC 方法已被证明能对分子的平衡结构和性质进行定量精确的描述, 但

是对开壳层的分子或有较强自由基性质的分子, 如化学反应的过渡态, 由于其他组态可能和 HF 组态一样重要, 基于 RHF 波函数的 SRCC 方法的精度将下降, 甚至可能完全失效. 一种通常的解决方案是选择非限制性的 HF 波函数 (即 UHF) 作为 SRCC 方法的零级波函数, 但是这种基于 UHF 的 SRCC 方法有时会遇到严重的自旋污染[20,21]. 对这类体系, 一个比 UHF 更适合的零级波函数是多组态自洽场波函数. 然而, 多组态自洽场波函数只是较好地考虑了由组态近简并导致的非动态电子相关效应. 要想得到定量精确的描述, 还需要计算动态的电子相关效应. 因此, 基于多参考的电子相关方法也是量子化学基础理论领域的热点课题. 特别是基于 SRCC 方法的成功, 人们对多参考耦合簇 (multi-reference coupled cluster, MRCC) 方法寄予厚望. 虽然目前已提出了各种各样的 MRCC 方法[22~38], 但这些方法的计算量随参考组态空间的维数的增大而迅速攀升, 因而尚未获得广泛的应用. 本章中, 我们将介绍一种新的 MRCC 方法 —— 块相关耦合簇方法[39]. 此外, 耦合簇方法也被应用于激发态和电离态结构与光谱计算, 这部分将在 4.4 节有所介绍.

4.2　单参考耦合簇方法的基本原理

耦合簇方法是由 Coester 和 Kümmel 在 1958 年提出的一种用于求解相互作用的多粒子体系的理论方法[40]. 20 世纪 60 年代, Čižek、Paldus、Sinaoglu 和 Nesbet 把耦合簇方法应用于分子的电子结构计算[1,2]. 70~80 年代 Pople 研究组和 Bartlett 研究组进一步改善发展了该方法[3~5].

耦合簇方法的基本方程如下:

$$\psi = \mathrm{e}^{\hat{T}}\Phi_0 \tag{4.1}$$

式中: ψ 为精确的非相对论基态波函数; Φ_0 为归一化的 HF 基态波函数; 算符 $e^{\hat{T}}$ 可以表示成 Taylor 展开的形式:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{\hat{T}^k}{k!} \tag{4.2}$$

簇算符 $\hat{T}$ 定义为

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n \tag{4.3}$$

式中 n 为分子中的电子数; $\hat{T}_n$ 为 n 个电子的激发算符, 如单电子激发算符 $\hat{T}_1$ 和双电子激发算符 $\hat{T}_2$ 分别定义如下:

$$\hat{T}_1 = \sum_{a}^{\mathrm{vir}}\sum_{i}^{\mathrm{occ}} t_i^a a_a^+ a_i, \quad \hat{T}_1\Phi_0 \equiv \sum_{a}^{\mathrm{vir}}\sum_{i=1}^{\mathrm{occ}} t_i^a \Phi_i^a \tag{4.4}$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\substack{i>j\\a>b}} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j, \quad \hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b>a}^{\text{vir}} \sum_{a}^{\text{vir}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_{i=1}^{\text{occ}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \tag{4.5}$$

式中：标号 $i, j, \cdots$ 都表示占据自旋分子轨道, $a, b, \cdots$ 则表示虚轨道; Φ_i^a 表示占据自旋轨道 i 被虚轨道 a 取代的单激发 Slater 行列式; t_i^a 为相应的激发系数; Φ_{ij}^{ab} 和 t_{ij}^{ab} 分别为双激发 Slater 行列式及其激发系数. 耦合簇计算的任务就是找到这些激发系数 $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \cdots$, 从而得到式 (4.1) 中的波函数, 进而计算基态能量和性质.

理论表明, 在耦合簇计算中, 簇算符 $\hat{T}$ 中最重要的是 $\hat{T}_2$ 项, 如果我们近似地取 $\hat{T} \approx \hat{T}_2$, 则相应的近似 CC 方法称为 CCD(coupled cluster doubles) 方法. 如果取 $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, 近似的 CC 方法则称为 CCSD(CC singles and doubles) 方法. 类似地, 当 $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, 则得到更高精度的 CCSDT(CC singles, doubles, and triples) 方法.

下面我们将以 CCD 方法为例, 推导出计算 CCD 激发系数和基态能量的明确表达式. 由前所述, CCD 波函数可表示如下：

$$\Psi_{\text{CCD}} = \mathrm{e}^{\hat{T}_2} \Phi_0 \tag{4.6}$$

通过将 Schrödinger 方程投影到包含 HF 行列式和所有双激发行列式的子空间, 我们可以得到下列方程组：

$$\langle \Phi_0 | H - E | \Psi_{\text{CCD}} \rangle = 0 \tag{4.7}$$

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} | H - E | \Psi_{\text{CCD}} \right\rangle = 0 \tag{4.8}$$

将 CCD 波函数的表达式 (4.6) 代入方程 (4.7) 和 (4.8), 并经过简化后可以获得计算 CCD 相关能的表达式和一组求解激发系数 t_{ij}^{ab} 的非线性方程组[14,15]

$$\Delta E^{\text{CCD}} = E^{\text{CCD}} - E^{\text{HF}} = \sum_{\substack{i>j\\a>b}} \langle ab \| ij \rangle t_{ij}^{ab} \tag{4.9}$$

$$\langle ab \| ij \rangle + \Delta_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} + \mu_{ij}^{ab} + \nu_{ij}^{ab} + \omega_{ij}^{ab} = 0 \tag{4.10}$$

其中

$$\langle ab \| ij \rangle = \iint \phi_a^*(1) \phi_b^*(2)\, r_{12}^{-1} \left[\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_j(1)\phi_i(2)\right] \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \tag{4.11}$$

$$\Delta_{ij}^{ab} = f_{aa} + f_{bb} - f_{ii} - f_{jj} \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^{ab} = & \frac{1}{2} \sum_c \sum_d \langle ab \| cd \rangle t_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \langle kl \| ij \rangle t_{kl}^{ab} \\ & + \sum_k \sum_c \left[\langle ka \| jc \rangle t_{ik}^{bc} + \langle kb \| ic \rangle t_{jk}^{ac} - \langle kb \| jc \rangle t_{ik}^{ac} - \langle ka \| ic \rangle t_{jk}^{bc} \right] \end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\nu_{ij}^{ab} = \frac{1}{4}\sum_{kl}\sum_{cd}\langle kl\,\|cd\rangle\left[t_{ij}^{cd}t_{kl}^{ab} - 2\left(t_{ij}^{ac}t_{kl}^{bd} + t_{ij}^{bd}t_{kl}^{ac}\right) - 2\left(t_{ik}^{ab}t_{jl}^{cd} + t_{ik}^{cd}t_{jl}^{ab}\right)\right.$$
$$\left. +4\left(t_{ik}^{ac}t_{jl}^{bd} + t_{ik}^{bd}t_{jl}^{ac}\right)\right] \tag{4.14}$$

$$\omega_{ij}^{ab} = \sum_{c(\neq b)} f_{bc}t_{ij}^{ac} + \sum_{c(\neq a)} f_{ac}t_{ij}^{cb} - \sum_{k(\neq i)} f_{ki}t_{kj}^{ab} - \sum_{k(\neq j)} f_{kj}t_{ik}^{ab} \tag{4.15}$$

这组耦合非线性方程组可以通过迭代方式求解. 通常迭代的第一步令 μ_{ij}^{ab}、ν_{ij}^{ab}、ω_{ij}^{ab} 值为零. 一旦得到激发系数, CCD 相关能可以由方程 (4.9) 计算得到.

需要指出的是, CCD 方程 (4.10) 对局域轨道和正则轨道都适用, 但在正则轨道表示中 ω_{ij}^{ab} 为零, 因为 Fock 矩阵 f 是对角的. 在传统 CC 计算中, 由于正则轨道的离域性, 所有的激发系数之间都有很强的耦合性, 必须全部考虑. 通过引入一些中间数组简化 ν_{ij}^{ab} 的计算, 可推知计算 ν_{ij}^{ab} 的时间与电子数 N 的平方成正比. 由于激发系数数量正比于 N^4, 所以传统 CCD 计算时间的标度为 N^6.

值得注意的是, MP2 方程是 CCD 方程 (4.10) 中去除 μ_{ij}^{ab} 和 ν_{ij}^{ab} 后的特例. 在正则轨道表示中, 由于 f 是对角矩阵, MP2 激发系数可以直接获得而不需要迭代. 而在局域轨道表示中 MP2 激发系数也必须迭代求解. 下面描述的 CIM 方法[14,15] 不仅适用于 CCD 和 MP2 的计算, 也适用于其他更高级别的 CC 计算.

4.3　单参考耦合簇方法的线性标度算法

4.3.1　基于局域轨道的 CIM 算法

在介绍我们自己发展的线性标度 SRCC 算法以前, 有必要先回顾一下其他线性标度算法的基本原理和出发点. 这些算法的主要差别体现在如何用局域的原子轨道或分子轨道来表示占据轨道和 "虚" 轨道空间. 第一个局域相关方法是由 Pulay 于 1983 年提出来的[41], Pulay 及其合作者首先在微扰理论框架下实现了该算法[42,43], 后来 Werner 研究组将该算法推广应用到 CCSD 和 CCSD(T) 方法[8,9]. 在该算法中, 占据轨道空间是用 LMO 表示, 但 "虚" 轨道空间是用非正交的投影原子轨道 (projected atomic orbitals, PAOs). 第二类局域相关方法是由 Scuseria 和 Ayala 于 1999 年提出的[10]. 他们从 CMO 表示中的 CCD 方程 (传统方法) 出发, 推导了在 AO 表示中的相应方程. 这类方法的一个缺点是无法使用在电子相关计算中常采用的 "冻结核" (frozen core) 近似. 最新的进展表明, 利用双电子积分和双激发系数的衰减性质, 以上两类方法的计算时间、需要的内存和硬盘存储空间均可实现线性标度化. 第三类局域相关方法是由 Head-Gordon 研究组于 1998 年提出的[44,45]. 他们建议使用非正交的 PAO 来表示占据轨道和 "虚" 轨道空间. 已经建议了相应的方法来求解导出的 CCSD 方程, 但是否能发展出线性标度的算法尚不清楚.

另外一种局域相关方法的原始思想是由 Förner 及其合作者于 1985 年提出的[12]. 他们建议采用局域的分子轨道来表示占据轨道和 "虚" 轨道空间. 这种方法的一个优点是 CCSD 方程在 LMO 表示中的公式与其在 CMO 表示中的公式完全相同. 然而, Förner 等最初的方案只能获得传统 CCSD 相关能的 80%~90%, 大大低于上述其他方法的精度. 2002 年, 我们提出了一种改进的算法, 即 "分子中的簇"(cluster-in-molecule, CIM) 算法[14], 来计算重要的双激发系数. 试算表明, 利用该算法可以得到和其他方法相媲美的精度. 最近, 我们引入了一种计算局域的 "虚" 轨道的新方法, 并建议了一种简单的近似方法来计算基于 LMO 的双电子积分, 从而实现了 CIM 算法的线性标度化[15]. 与目前其他的局域相关方法相比, CIM 算法的最大优势是它需要的内存和存储量与所研究的体系的大小无关, 且可以高度并行化. 事实上, 只要一个体系的 HF 计算能实现, 利用 CIM 算法现在就可以对它进行电子相关计算. 这在其他局域相关方案中尚未实现.

1. "Cluster-in-Molecule" 方法的基本步骤

在局域轨道表示中, CCD 方程 (4.10) 可以得到极大的简化. 首先, 空间上距离较远的轨道间的激发对相关能的贡献可以忽略. 这样, 在局域轨道表示中重要的激发系数的数目与分子尺寸的标度仅是线形的. 其次, 从方程 (4.10) 可以看出, 由于变换双电子积分和激发系数的衰减性, 方程 (4.10) 中的右边三项 μ_{ij}^{ab}、ν_{ij}^{ab} 和 ω_{ij}^{ab} 本质上都是局域变量. 以 ν_{ij}^{ab} 为例. 由于 ϕ_k 和 ϕ_l 必须满足在空间上靠近自旋轨道 $\{\phi_a, \phi_b, \phi_i, \phi_j\}$ 中的任一个, 所以尽管方程 (4.14) 的第一项求和遍及所有的占据自旋轨道对, 但是只有这些组合中的一个很小的子集会做出不可忽略的贡献. 类似地, 第二个加和中 ϕ_c 和 ϕ_d 的有效组合也是相当有限的. 显然, 对 μ_{ij}^{ab} 项也有类似的推论. 而对于 ω_{ij}^{ab} 项, 它的局域性来源于 Fock 矩阵的非对角元是随两个局域轨道的距离而快速衰减的. 同样, 可以证明, 用空间轨道表示的 μ_{ij}^{ab}、ν_{ij}^{ab} 和 ω_{ij}^{ab} 也是局域变量. 所以, 从方程 (4.10) 可以看到, t_{ij}^{ab} 的局域性是很明显的. 它可以通过求解由一组空间上相邻的多个局域轨道组成的一个 "簇" 的 CCD 方程组来近似获得. 这就是 CIM 局域方案的物理基础.

CIM 方法的基本步骤包括下面几步: ① 获得占据和非占据局域分子轨道; ② 对所有的占据自旋轨道构建不同的簇; ③ 对选定的簇进行 CCD 或 MP2 计算; ④ 通过累加所有选定簇的贡献, 计算出总的相关能.

在以上四步中, 第①步是进行 CIM 计算的关键. 众所周知, 对常规基组, 利用 Boys[46] 或 Pipek-Mezey 方法[47], 获得占据局域轨道没有太大困难. 然而, 当采用较大的原子轨道基组时, 对于大分子, 利用计算占据局域轨道的方法来获得非占据局域轨道很困难. 为了克服这个难题, Subotnik 等发展了一种基于原子核坐标的计算非占据局域轨道的算法, 这种算法可以用来提供 CIM 需要的虚轨道[48]. 但是, 在

后面的章节中我们将介绍另一种获得非占据局域轨道的简单方法.

现在, 我们将首先描述对给定体系构建不同簇的方法. 为简化起见, 仅考虑闭壳层体系. 通过对 CCD(或 MP2) 方程的自旋坐标积分, 可以得到只与空间局域轨道相关的激发系数和能量表达式. 然而, 为了讨论的方便, 在下述中我们将仍然保留自旋轨道的表示, 下面的步骤应能轻易地扩展到开壳层分子.

对于闭壳层分子, 所有簇的构造包括以下三步.

首先, 为每个占据空间轨道选择一个中心的分子轨道 (MO) 域. 这里一个中心的 MO 域 $[I]$ 是占据局域轨道的一个子集, 由一个给定的占据局域轨道 ϕ_i 以及它的 "紧邻" 局域轨道组成. 由于 t_{ij}^{ab} 的大小随占据局域轨道 ϕ_i 和 ϕ_j 的距离衰减得很快, 对局域轨道 ϕ_i, 我们可以设置一个 "距离" 阈值来挑选那些空间上与它相近的局域轨道. 我们选择用 Fock 矩阵元 f_{ij} 的绝对值来作为衡量两个局域轨道 ϕ_i 和 ϕ_j 距离的指标. 显然, 较小的指标 f_{ij} 值对应于较大的轨道距离. 这种指标与其他一些常用的指标相比, 对基组的依赖更小. 需要注意的是, 如果用 Pipek-Mezey 方法获得局域轨道, 这种指标将不适用于平面分子. 这是因为由这种方法得到的 σ 和 π 局域轨道是分离的. 这将导致 Fock 矩阵元不管轨道距离的大小都趋向于零. 因此, 后面将采用 Boys 局域化方法. 通过设定 f_{ij} 指标的一个阈值 ζ_1(小于它的将被排除于 MO 域 $[I]$ 之外), 可以自动构建 MO 域 $[I]$. 很明显, 每个 MO 域中的占据轨道数都是有限的. 可以简便地将 $[I]$ 表示为 $[I]=(i,j,k,\cdots)$, 它的组成轨道列在圆括号中 (ϕ_i 总是属于 $[I]$). 显然, 依照上面所讨论的, 中心的 MO 域的数量与占据轨道数相等. 然而, 注意到有些 MO 域完全包含于其他的较大 MO 域中, 这样就完全可以去掉它们, 因为它们所对应的相关能的贡献可以在较大 MO 域对应的簇中更精确地计算得到. 例如, 如果 $[I]=(i,j,k,l)$, 而 $[J]=(i,j,k,l,m)$, 显然 $[I]$ 属于 $[J]$, 这样 $[I]$ 就可以被去掉, 但为了表示 $[I]$ 包含在 $[J]$ 中, 我们重新命名 $[J]$ 为 $[IJ]$. 通过分别比较剩余的 MO 域, 最后可以得到一个 "不可约" 的最小 MO 域子集. 通常情况下, 这些不可约 MO 域的数量比占据轨道数要小很多.

其次, 对中心轨道域 $[I]$ 构建一个相应的环境域 $\langle I\rangle$, 它由与 $[I]$ 中一个或几个轨道有很大重叠的那些占据局域轨道组成. 这可以通过设定 f_{ij} 指标的另一个阈值 ζ_2 来实现. 尽管较小的 ζ_2 导致更精确的结果, 但是为了减少计算时间, 通常 ζ_2 应该比 ζ_1 大. 值得注意的是, 在构建环境域时, 应该避免产生冗余轨道. 这样, 中心的 MO 域和它的局部环境域联合构成了整体 MO 域 (或简称 MO 域). 为了后面讨论的方便, 我们用 $\{I\}=[I]\langle I\rangle=(\cdots,\cdots)$ 来表示整体 MO 域, 圆括号中中心和环境域中的所有占据局域轨道用逗号隔开作为分别. 为了区别 ϕ_i 和整体轨道域 $\{I\}$ 中的其他占据局域轨道, 我们称 ϕ_i 为中心轨道. 类似地, 对轨道域 $\{IJ\}$, ϕ_i 和 ϕ_j 都是中心轨道.

最后一步是为给定的分子轨道域构建非占据局域轨道, 这将在稍后讨论. 一旦

完成了这一步, 一个包含一些占据和非占据局域分子轨道的簇就确定了, 这个簇将定域在分子的某一区域. 然后, 我们只要对计算整个体系的 CCD 方程组稍做修改就可以用来求解这些簇的 CCD 方程组. 求解所有选定簇的 CCD 方程后, 整个体系的 CCD 相关能就可由式 (4.16) 和式 (4.17) 近似得到

$$\Delta E^{\mathrm{CCD}} \approx \sum_{\{A\}} \varepsilon_{\{A\}} \tag{4.16}$$

$$\varepsilon_{\{A\}} = \sum_{i\in\{A\}}^{\substack{\text{central}\\ \text{orbitals}}} \left[\frac{1}{4} \sum_{j,a,b\in\{A\}} \langle ab \,\|ij\rangle \, t_{ij}^{ab} \right] \tag{4.17}$$

式 (4.16) 是对所有保留的簇的累加, $\varepsilon_{\{A\}}$ 代表簇 $\{A\}$ 的相关能贡献. 在式 (4.17) 中, 第一个累加仅限制在 $\{A\}$ 的中心轨道, 而第二个累加中, j、a 和 b 分别遍及 $\{A\}$ 中的所有占据和非占据轨道. 这里用到的从多个簇估算总的相关能的方法跟 Flocke 和 Bartlet 在他们的自然线性标度 CC 方法中所使用的方法相似[17], 是一种很有效的方法.

2. 给定轨道域的非占据局域轨道的构建

给定轨道域的非占据局域轨道的构建过程的第一步, 是为给定轨道域内的每个占据分子轨道指定相应的 AO 域. 对于一个给定分子轨道 ϕ_i, 它的 AO 域由对它的 Mulliken 电荷有很大贡献的那些原子所组成, 表示为 $\Omega(i)$. 根据 Hampel 和 Werner 所建议的方法[8], 我们首先按照 Mulliken 电荷递减的顺序排列所有原子, 然后依次将具有较大电荷的原子加入 AO 域, 直到原子电荷的总和超出一个标准阈值 ζ_3. 我们发现阈值 ζ_3=1.98 通常可以给出满意的结果. 接下来, 我们将 MO 域 $\{I\}$ 中的所有轨道的 AO 域组合起来形成簇的 AO 域 $\Omega(I)$ (注意, 大写 I 总是用来表示簇标号), 在组合过程中应避免出现冗余原子.

下面我们给出构建非占据局域轨道的详细步骤:

第一, 对每个簇, 我们在它的 AO 域的基础上添加该域的 "紧邻" 原子 (称为缓冲原子) 形成扩展簇 (在簇标号上加一撇号表示扩展簇). 缓冲原子可以根据阈值 ζ_4 来自动选取, ζ_4 可以定义为簇中原子与相邻原子之间化学键的个数或者距离 (后者用在簇中原子和相邻原子间没有化学键时). 因此, 一个扩展簇 I' 的 AO 域 $\Omega(I')$ 将包括 $\Omega(I)$ 中的所有原子和添加的缓冲原子. 相应地, 扩展簇 I' 的 MO 域 $\{I'\}$ 不但包括 $\{I\}$ 中的所有分子轨道, 还应包括主要局域在缓冲原子上的占据分子轨道. 对总体系中的任一个占据的 LMO, 如果它在 AO 域 $\Omega(I')$ 上的 Mulliken 原子电荷之和超过上面定义的阈值 ζ_3, 就被分配到 $\{I'\}$ 中.

第二, 对扩展簇 I' 中的每个占据 LMOϕ_i, 我们定义它在给定原子轨道域 $\Omega(I')$

上的投影轨道 $\bar{\phi}_i$ 如下：

$$\left|\bar{\phi}_i\right\rangle = \sum_{s\in\Omega(I')} D_{si}\left|\chi_s\right\rangle \tag{4.18}$$

这里对于基函数的加和仅局限于分布在 $\Omega(I')$ 原子上的那些 (假定所有的基函数 χ_r 都是以原子为中心). 根据 Boughton 和 Pulay 的方法[49], 扩展系数 D_{si} 可以由计算下面的泛函来确定,

$$W(\bar{\phi}_i) = \min \int (\phi_i(r) - \bar{\phi}_i(r))^2 \mathrm{d}r \tag{4.19}$$

对泛函 $W(\bar{\phi}_i)$ 的极小化可推导出求解扩展系数的一组线性方程. 获得投影轨道 $\bar{\phi}_i$ 后, 再对它进行归一化. 显然, $\bar{\phi}_i$ 是 LMOϕ_i 在原子轨道域 $\Omega(I')$ 上的一个很好的近似.

第三, 对原子轨道域 $\Omega(I')$ 上的每个基函数 χ_r, 构建它的投影函数 $\tilde{\chi}_r$ 如下：

$$\left|\tilde{\chi}_u\right\rangle = \left(1 - \sum_{i=1}^{m} \left|\bar{\phi}_i\right\rangle \left\langle\bar{\phi}_i\right|\right) \left|\chi_u\right\rangle = \sum_{k\in\Omega(I')}^{K} \left|\chi_k\right\rangle \tilde{C}_{ku} \tag{4.20}$$

显然, $\tilde{\chi}_r$ 与 $\{I'\}$ 的所有投影轨道都正交. 将方程 (4.18) 代入 (4.20), 得到扩展系数 $\tilde{C}_{ku}$ 如下：

$$\tilde{C} = I - PS \tag{4.21}$$

其中

$$P_{uv} = \sum_{i=1}^{m} D_{ui} D_{vi} \tag{4.22}$$

是 AO 域 $\Omega(I')$ 上的 (半) 密度矩阵, 而 $\boldsymbol{S}$ 是初始基函数的重叠矩阵. 投影基函数 $\tilde{\chi}_r$ 通常局域在与相应的初始基函数 χ_r 相同的中心上, 但它们是非正交的, 其重叠矩阵可表示为

$$\tilde{S} = \tilde{C}^{+} S \tilde{C} \tag{4.23}$$

第四, 为扩展的 AO 域 $\Omega(I')$ 构建正交的非占据分子轨道, 它们可以用 $\Omega(I')$ 上的投影基函数的线性组合来表示：

$$\left|\phi_a\right\rangle = \sum_{s\in\Omega(I')} \left|\tilde{\chi}_s\right\rangle X_{sa} = \sum_{k\in\Omega(I')} \left|\chi_k\right\rangle (\tilde{C}X)_{ka} \tag{4.24}$$

这里第二个等式利用了投影基函数的展开公式 (4.20). 通过利用酉矩阵对重叠矩阵 $\tilde{\boldsymbol{S}}$ 进行对角化, 我们可以得到变换矩阵 $\boldsymbol{X}$ (假设使用正则正交化方法)：

$$\boldsymbol{U}^{+}\tilde{\boldsymbol{S}}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{\Lambda} \tag{4.25}$$

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{\Lambda}^{-1/2} \tag{4.26}$$

式中：$\boldsymbol{\Lambda}$ 为由 $\tilde{\boldsymbol{S}}$ 的本征值组成的对角矩阵. 由于投影基函数 $\tilde{\chi}_r$ 是线性相关的, $\tilde{\boldsymbol{S}}$ 会有 m 个零本征值 (m 是 MO 域 $\{I'\}$ 中占据 LMO 的数目). 因此, 矩阵 $\boldsymbol{X}$ 需要去掉 K 列本征矢中对应于零本征值的 m 列. 利用截断的矩阵 $\boldsymbol{X}$ 可以产生扩展原子轨道域 $\Omega(I')$ 上的 $(K-m)$ 个正交的非占据分子轨道 [K 是 $\Omega(I')$ 中的初始基函数的总数].

第五, 将得到的原子轨道域 $\Omega(I')$ 的正交虚轨道用 Boys 方法局域化, 可以产生非占据的 LMO. 由于这些扩展簇不大, 相应的虚轨道的局域化在常规基组下都很容易完成, 但一般需要较多的循环才能收敛.

第六, 从扩展分子轨道域 $\{I'\}$ 中的所有非占据的 LMO 中选取属于相应的未扩展分子轨道域的虚轨道子集. 实现这个过程的一个简便方法描述如下. 首先, 利用式 (4.18) 和式 (4.19) 计算 MO 域 $\{I'\}$ 中的每个非占据 LMOϕ_a 在相应 AO 域 $\Omega(I)$ 上的投影轨道 $\bar{\phi}_a$. 然后比较 ϕ_a 和 $\bar{\phi}_a$ 的相似度, 这可以用泛函 $W(\bar{\phi}_a)$ [见式 (4.19)] 的最小值来度量. 如果这个最小值小于给定的阈值 ζ_5, 那么非占据 LMOϕ_a 就可以看作是分布在 AO 域 $\Omega(I)$ 上的相关轨道, 应被选入 MO 域 $\{I\}$ 中. 通过这种方法, 我们可以确定 MO 域中的所有非占据 LMO. 这些在扩展分子轨道域 $\{I'\}$ 中定义的非占据 LMO 将被保留用来计算公式 (4.12) 和 (4.15) 中相应的 Fock 矩阵元. 我们测试的结果表明, ζ_5=0.20 对大多数体系都适用.

3. 积分变换的近似计算

很明显, CIM 方法中需要计算的簇的数量随分子尺寸的增加是线性增加的. 为了使 CIM 的计算时间实现线性标度化, 则求解每个簇的 CC 方程所需要的时间必须与总体系的大小无关, 因此要求用于每个簇的双电子积分的变换所需要的时间也必须是有限的. 在其他局域相关方法中, 通过各种有效的预筛选技术, 已经实现了积分变换的线性标度化[9,10]. 在这里, 我们建议一种简单的基于轨道的局域性的近似计算积分变换的方法. 首先, 对给定簇 I 中的所有局域轨道, 我们计算它们在相应的簇原子轨道域 $\Omega(I)$ 上的投影轨道. 这些投影轨道可由求解公式 (4.19) 导出的线性方程组得到. 其次, 分子轨道积分 $(pq\,|rs\,)$ 可以用积分 $(\bar{p}\bar{q}\,|\bar{r}\bar{s})$ 来近似, $\bar{p}$、$\bar{q}$、$\bar{r}$ 和 $\bar{s}$ 分别是 p、q、r 和 s 所对应的投影轨道. 然后, 双电子积分 $(\bar{p}\bar{q}\,|\bar{r}\bar{s})$ 就可以通过四次连续的分步变换计算：

$$(\bar{p}\bar{q}\,|\bar{r}\bar{s}) = \sum_{\mu}\bar{C}_{\mu p}\left[\sum_{\nu}\bar{C}_{\nu q}\left[\sum_{\rho}\bar{C}_{\rho r}\left[\sum_{\sigma}\bar{C}_{\sigma s}\,(\mu\nu\,|\rho\sigma\,)\right]\right]\right], \tag{4.27}$$

式中：$\bar{C}_{\mu p}$ 为投影轨道 $\bar{p}$ 在 AO 域的第 μ 个原子上的展开系数. 假设一个任意簇的 AO 域的大小为 M, 则计算相应簇的积分变换所需要的时间标度为 $\mathrm{O}(M^5)$. 由

于对于大分子来说, 给定簇的 AO 域的大小并不依赖于总体系的大小, 因此计算相应簇的 CC 方程所需的积分变换可以通过有限的运算获得.

下面我们通过数值计算来估计一下由近似的积分变换所引起的相关能的误差. 对十六烷及其异构体 3, 7, 11- 三甲基十三烷, 我们分别采用精确和近似的分子轨道积分进行了 CIM-MP2 计算. 计算得到的传统 MP2 和局域 CIM-MP2 相关能列在表 4-1 中. 由于这两个分子相对较小, 其占据和非占据局域分子轨道都采用 Boys 方法对整个体系的正则分子轨道分别做局域化计算得到. 如表 4-1 所示, 对于这两个分子, 由近似的积分计算引起的绝对误差在 6-31G* 水平下低于 2.0 mhartree①, 而在 6-311G* 下也低于 4.0 mhartree. 从两个异构体的相关能的差值看, 采用近似积分变换导致的误差更小. 事实上, 在后面的部分可以看到由近似积分所引起的误差比由各种阈值控制的局域近似所引起的误差要小得多.

表 4-1　十六烷及其异构体 3, 7, 11- 三甲基十三烷的 CIM-MP2 相关能的比较 ($\zeta_1 = 0.01$, $\zeta_2 = 0.05$)

分子	基组[1)]	经典 MP2 /a.u.	CIM-MP2/a.u.			最大簇的基函数
			精确积分	近似积分	能量差	
十六烷	6-31G* (308)	−2.174 950	−2.168 795	−2.170 060	−0.001 265	144
	6-311G* (406)	−2.558 163	−2.551 792	−2.554 546	−0.002 754	188
3, 7, 11- 三甲	6-31G* (308)	−2.188 221	−2.179 418	−2.181 251	−0.001 833	208
基十三烷	6-311G* (406)	−2.573 318	−2.561 853	−2.565 293	−0.003 440	270

1) 括号中是总的基函数的数目.

原则上, 我们可以进一步改进上述的计算积分变换的近似方法. 在各个簇的 AO 域中, 所有的占据局域轨道可以用它们的投影轨道很好地近似, 但有些非占据轨道由于在邻近的其他 AO 域中有一定的成分不能很好地用它们的投影轨道所表示. 如果用扩展的 AO 域中的投影虚轨道来代替相应 AO 域中的投影轨道, 则与这些虚轨道相关的积分的精度将得到改进, 但这必然会增加积分变换所需要的计算时间.

4.3.2　基于分子片的线性标度算法

另一种对大分子进行相关能计算的简便方法是分子片方法. 该方法将一个大分子划分为许多分子片, 然后将这些分子片的悬挂键用氢原子饱和得到相应的子体系. 利用电子相关能在这些子体系与母体系的近似迁移性, 可以证明母体系的相关能可由这些子体系的相关能的组合得到. 这种计算电子相关能的方法有些类似于以前提出的计算大分子体系的 HF 和 DFT 能量的 “divide-and-conquer” (分而歼

① 1hartree= 110.5×10^{-21}J, 下同.

歼之) 方法[50,51], 因此可称之为 "divide-and-conquer local correlation" (DCLC) 方法[18]. 这种 DCLC 方法的优点是不需要对子体系的轨道进行局域化, 可以直接利用传统的量子化学计算程序进行计算, 缺点是它难以应用于开壳层体系, 且需要人为地对体系进行分割. 对闭壳层的大分子体系而言, 这种方法计算简单, 精度高, 可与基于第一性原理的其他局域相关方法相互比较, 相互印证.

对于闭壳层分子, 相关能可以表示成所有轨道内相关能和轨道间相关能的总和, 即

$$E_{\mathrm{corr}} = \sum_{a} e_{aa} + \sum_{a>b} e_{ab} \tag{4.28}$$

式中: e_{aa} 和 e_{ab} 分别为空间轨道 a 的轨道内相关能和轨道 a, b 之间的轨道间相关能. 式 (4.28) 不仅对正则分子轨道成立, 也对局域分子轨道成立. 但在局域分子轨道表象下, 由于轨道间相关能随着轨道之间距离的增加而迅速衰减, 方程 (4.28) 可作为大分子体系电子相关能近似计算的出发点. 设想一个目标大分子被分成若干分子片段: $I, J, K, \cdots, L$, 则总的相关能可以近似表示为

$$E_{\mathrm{corr}} \approx \sum_{I} E_{\mathrm{corr}}(I) + \sum_{I<J} E_{\mathrm{corr}}(I, J) \tag{4.29}$$

$$E_{\mathrm{corr}}(I, J) = E_{\mathrm{corr}}(I - J) + E_{\mathrm{corr}}(CB) + E_{\mathrm{corr}}(I - CB) + E_{\mathrm{corr}}(CB - J) \tag{4.30}$$

式中: $E_{\mathrm{corr}}(I)$ 为片段 I 内的相关能; $E_{\mathrm{corr}}(I - J)$ 为片段 I 内的轨道和片段 J 内的轨道之间的相关能; $E_{\mathrm{corr}}(CB)$ 为与连接两块的化学键相应的局域轨道的轨道内相关能, 该轨道与片段 I, J 内的轨道之间的相关能用 $E_{\mathrm{corr}}(I - CB)$ 和 $E_{\mathrm{corr}}(CB - J)$ 表示. 应注意方程 (4.29) 中连接分子片的化学键相应的局域轨道与远处分子片之间的相关能由于很小已被忽略.

对于方程 (4.29) 和 (4.30) 中的各项相关能, 显然直接计算比较困难. 下面我们将设计一个简单有效的途径来避免直接计算各项相关能. 首先, 对于每个片段, 我们把与它相邻的分子片作为 "帽子" 加在断键处, 如果帽子的末端有未饱和的悬挂键, 则用氢原子饱和. 我们称这些片段为 "中心片段", 加了帽子后所形成的体系为 "饱和子体系". 对于每一个 "断" 键, 在其右边加上用来模拟右边紧邻环境的帽子, 在左边加上模拟左边紧邻环境的帽子, 这样所形成的体系被称为 "共轭帽子". 通过以下的分析, 我们可以看到目标大分子的相关能可以通过计算所有饱和子体系和共轭帽子的相关能得到. 该思想最初来源于计算分子间相互作用能的共轭帽子法[52,53]. 下面我们通过一个示例来说明该方法的基本思想. 设想一个大的体系 A, 可分为 I 和 J 两块, I 又被分为两个子块 I_1 和 I_2, J 被分为 J_1 和 J_2, 即

$$I = I_1 + I_2, \quad J = J_1 + J_2 \tag{4.31}$$

式中: I_2 为与 J 相连的子块; J_1 为与 I 相连的子块.

为了方便讨论, 我们把右端加氢后的子块 J_1 标记为帽子 $\tilde{J}_1$, 左端加氢后的子块标记为帽子 $\tilde{I}_2$, 见图 4-1. 假定块 I 右端加上 $\tilde{J}_1$ 后形成的体系为 X, 块 J 左端加 $\tilde{I}_2$ 后形成的体系为 Y, 两个共轭帽子所形成的体系为 P. 如果假设片段内和片段间的相关能在结构相似的体系间有很好的迁移性, 则可以证明总体系 A 的相关能可由 X、Y 和 P 的相关能近似得到[18]:

$$E_{\mathrm{corr}}(\mathrm{A}) = E_{\mathrm{corr}}(\mathrm{X}) + E_{\mathrm{corr}}(\mathrm{Y}) - E_{\mathrm{corr}}(\mathrm{P}) \tag{4.32}$$

式 (4.32) 可以推广到有三个或更多分子片的体系. 一般来说, 大分子的相关能可以表示为

$$E_{\mathrm{corr}}(\text{总体系}) = \sum E_{\mathrm{corr}}(\text{饱和分子片}) - \sum E_{\mathrm{corr}}(\text{共轭帽子}) \tag{4.33}$$

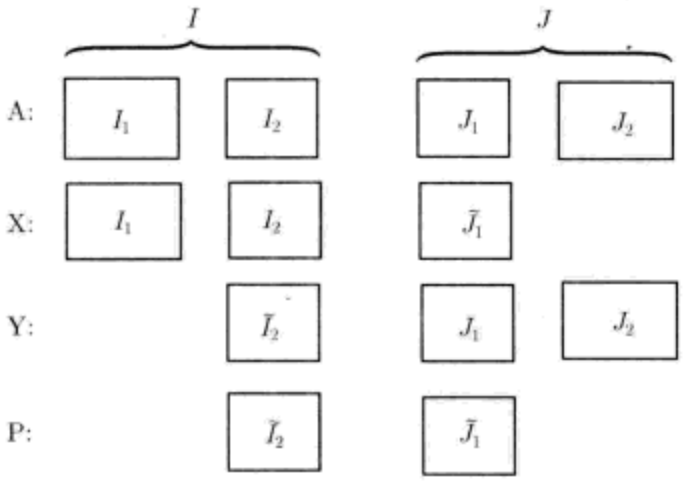


图 4-1　模型体系 A 及其分割得到的子体系

需要指出的是, 对于目标体系的中间分子片, 两边都需要加上帽子, 而对于处于端头的分子片, 只需要在其一边加上帽子. 由于分子片的数目随总体系增加而线性增加, 很明显该方法的计算量随着总体系的增长呈线性增加.

应该指出, 在方程 (4.32) 的推导中, 我们隐含了如下的假设, 即饱和子体系中的中心片段部分的局域轨道和总体系中的相应部分的局域轨道接近, 饱和子体系中的帽子部分的局域轨道和共轭帽子里的相应部分的局域轨道接近. 因此, 利用方程 (4.32) 近似计算体系的相关能的精度依赖于该体系中轨道的局域程度. 对于饱和的闭壳层分子, 如果合理地分块和选择帽子, 该方法一般都能给出比较满意的结果, 但是对于电子强离域的芳环体系, 使用该方法得到的相关能通常有较大的误差. 在后面, 我们将会建议一个指标来预估体系中轨道的局域程度.

下面我们以 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9- 八甲基癸烷为例来说明如何分块和构造 "帽子", 示意图见图 4-2. 在图 4-2(a) 中, 该分子在虚线处被分成四个分子片; (b) 和 (c) 分别表示对末端和中间的分子片加上帽子的过程; 在 (d) 中, 被切断键两端的帽

子形成 “共轭帽子”. 在所形成的子体系中, 每个帽子的不饱和键都用氢原子饱和. 除了这些额外的氢原子之外, 其他所有原子的位置都与它们在目标体系中的位置相同. 设对于一个给定的帽子, 其末端的不饱和非氢原子用 X 表示, 其中某一断键的另一端非氢原子为 Y, 如前所述, 我们需要在 Y 附近用额外的氢原子替代 Y 原子形成 X—H 键. 具体加氢过程为: 将氢原子加在 X—Y 键之间的某一点, 使 X—H 键的键长取为确定的默认值 (与 X 原子有关). 例如, 我们定义的默认值为: C—H 键长 1.07, N—H 键长 1.00, O—H 键长 0.96, 等等. 上述的讨论适应于 X—Y 键为单键的情形, 因此一般应选择在单键处分割体系.

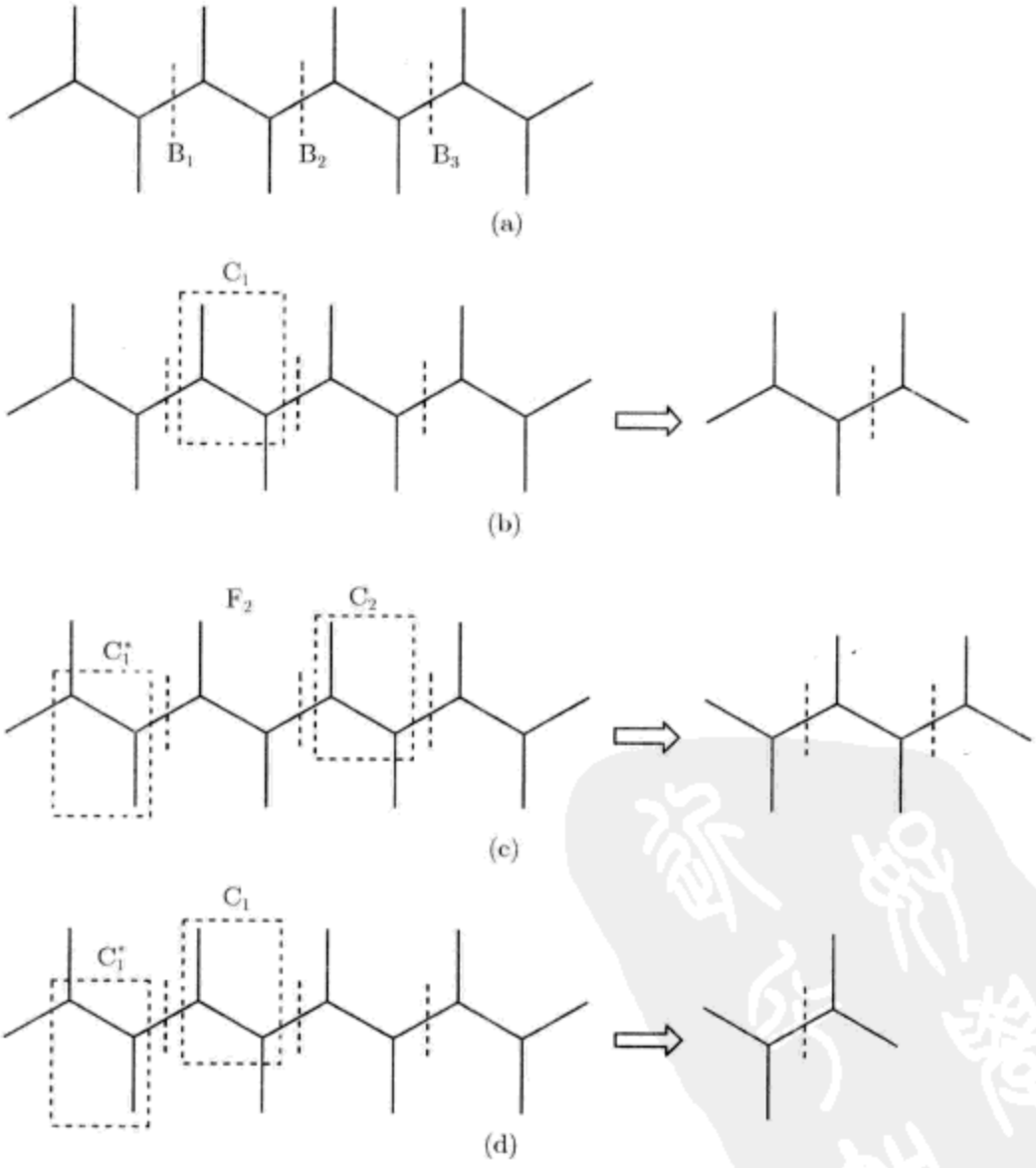


图 4-2 以 $(alk)_4$ 为例的分块和加帽子方案. (a) $(alk)_4$ 在 B_1, B_2 和 B_3 断开的分块; (b) $(alk)_4$ 中左边的块用帽子 $\tilde{C}_1$ 封装; (c) $(alk)_4$ 中中间的块用帽子 $\tilde{C}_1^*$ 和 $\tilde{C}_2$ 封装; (d) $(alk)_4$ 中的共轭帽子体系 $\tilde{C}_1^* - \tilde{C}_2$.. B 表示断键的地方, C 表示未饱和的帽子, $\tilde{C}$ 表示饱和的帽子, 某个帽子及其对应的帽子分别用加星号和不加星号表示

很明显, 我们需要一个指标来定性判别分块是否合理, 并且希望该指标能够基本反映相关能的计算精度. 我们建议采用密立根电荷平均偏差 (mean deviation of Mulliken atomic charges, MDMAC) 作为这样一个指标. 该指标定义为在 HF 水平上, 对目标体系通过整体计算得到的密立根电荷 $q_i(i=1,\cdots,N)$ 和取自饱和子体系中的中心片段部分的密立根电荷 $\tilde{q}_i(i=1,\cdots,N)$ 的平均偏差, 其表达式如下:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{N} |q_i - \tilde{q}_i|}{N} \tag{4.34}$$

显然, 对于 MDMAC 较小的体系, 饱和子体系中的电荷密度分布和目标体系中相应部分的电荷密度分布非常接近, 也即饱和子体系中的局域轨道和目标体系中的局域轨道相似. 因此, 小的 MDMAC 值反映了较好的局域性, 大的 MDMAC 值意味着体系中的局域轨道有较强的离域性. 对于某个体系的计算, 在相关能计算之前我们可以预先计算其 MDMAC 值, 如果该值比较大, 我们需要重新分块或者重新选择帽子以得到较小的 MDMAC 值; 如果得不到较小的 MDMAC 值, 说明该方法可能不适合该体系的计算.

该方法的一个最大优点是, 它可适用于任何基于 HF 波函数的电子相关方法, 如 MP2、CCSD 等, 且计算简单. 在 4.3.3 节, 该方法将被应用于一些中等大小体系的耦合簇计算, 以与基于第一性原理的 CIM 方法进行比较.

4.3.3　两种线性标度方法的数值计算比较

为了验证分子片方法和 CIM 方法的有效性, 我们在 6-31G*(极化基组使用 6d Cartesian 函数) 或 6-31G 基组下分别计算了一些典型分子的传统和局域 CCD 相关能 (核轨道不冻结). 所选体系包括: 十二烷、十六烷、二十四烷、六聚乙炔、八聚乙炔、十二聚乙炔、水簇 $(H_2O)_{12}$、水簇 $(H_2O)_{16}$ (图 4-3). 传统的耦合簇计算是用 MOLPRO2006 量子化学软件完成的[54].

在 CIM 计算过程中, 所有的单电子和双电子积分, 正则轨道和 Fock 矩阵都从 GAMESS 程序包[55] 中获得, 所有的占据局域轨道都根据 Boys 方法[46] 用自编程序计算得到, 由于这些分子不大, 我们通过对整个分子的轨道进行局域化来获得非占据局域轨道 (没有构建扩展簇). 如前所述, CIM 方法的精度在很大程度上依赖于上面所定义的五个阈值, 这些阈值的最优值可以通过对一系列中等大小的分子进行测试来决定. 一旦这些阈值确定下来, CIM 方法就可以作为黑匣子程序执行. 用 CIM 处理有些小分子时, 有时会出现一个簇等于整个分子的情形, 这时 CIM 将等价于传统的 CCD 计算. 我们的测试表明, 四个阈值 $\zeta_2 = 0.05$, $\zeta_3 = 1.98$, $\zeta_4 = 3$ (键数) 或 3 (Å), 以及 $\zeta_5 = 0.20$ 对很多分子都是适用的, 这些阈值将在以后的计算中

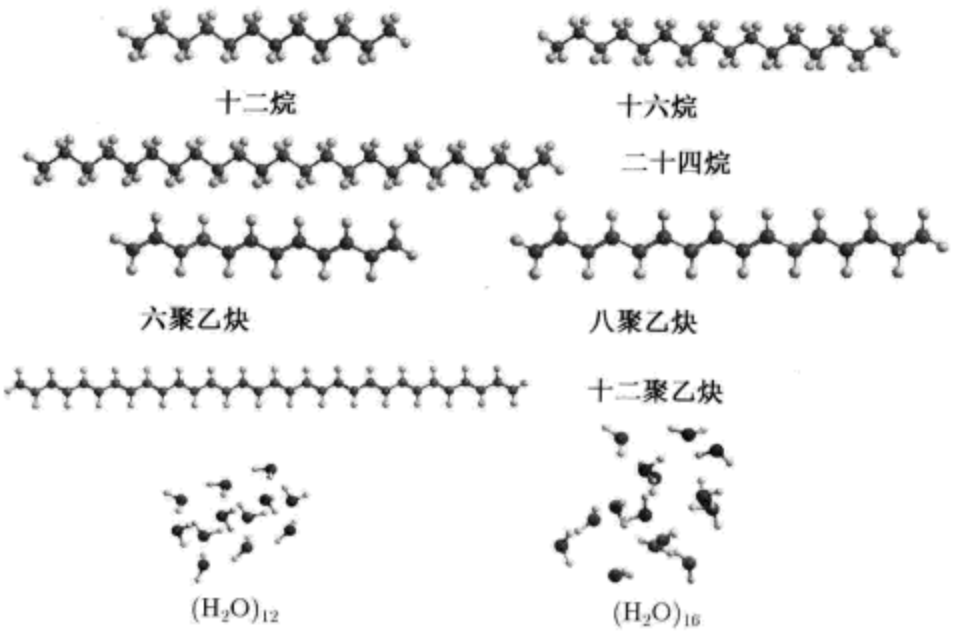


图 4-3 CCD 计算所选分子

采用 (除非特殊声明). 对于参数 ζ_1, 我们发现 $\zeta_1 = 0.01$ 适用于那些大多数键是共价键的体系, 而对于有氢键的体系 (如水簇), 为得到较高的精度应使用 $\zeta_1 = 0.002$.

在分子片方法计算中, 分块和加帽子的方案如下: 对于烷烃和烯烃, 依次取两个相连的碳原子及其相邻的氢原子作为一个分子片, 对于每一分子片, 取与其相连的片段作为帽子; 对于水簇, 取每个水分子作为一个分子片, 对于每个水分子, 取与其氢键相连的水分子作为帽子. 所有子体系的计算是用 GAUSSIAN03 程序[56] 实现的.

对于图 4-3 中所有体系, 传统的 CCD 计算和 CIM 方法及分子片方法计算的结果在表 4-2 列出. 从表 4-2 中可以看出, CIM 方法和分子片方法都能获得传统 CCD 相关能的 99%以上. 对比 CIM 和分子片两种方法, 我们发现 CIM 中的参数选择和分子片方法中的分子片选择使得两种方案中最大子体系 (或簇) 的基函数差不多. 对于烷烃和聚炔, 分子片方法的结果比 CIM 结果稍好, 前者得到的相关能都在 99.9%以上, 而后者得到的相关能略低于 99.9%, 对聚炔两种方法的计算精度都略低于它们对类似的烷烃所得到的精度, 这主要是由于聚炔中的轨道比烷烃中的更加离域的缘故. 对于结构复杂的水簇, CIM 方法能给出令人满意的计算结果, 对两个水簇分子分别得到了 99.8%和 99.9%的相关能, 但分子片方法计算得到的相关能比传统的 CCD 相关能更多, 这可能是因为在现在的分子片方法中未对远处的水分子对每个子体系的极化和静电作用加以考虑的缘故. 从 MDMAC 值我们也可以看出, 水簇的 MDMAC 值在 $0.01e$ 左右, 要比烷烃和烯烃的 MDMAC 值大得多.

由于在分子片方法中, 子体系的计算可以用现有的任何量子化学软件完成, 因此该方法能够很容易地推广到更高级别的相关能计算, 如 CCSD、CCSD(T) 等. 在

表 4-2　传统方法、CIM 方法以及分子片方法计算得到的 CCD 相关能比较

分子	基组 [1]	CCD 相关能/a.u.			MDMAC [3]	最大子体系 (簇) 基函数 [4]
		传统方法	CIM[2]	分子片 [2]		
	6-31G*		−1.765 56	−1.767 56		
十二烷		−1.767 65			0.0004	144/118
	(232)		(99.88%)	(99.99%)		
	6-31G*		−2.349 66	−2.352 50		
十六烷		−2.352 66			0.0005	144/118
	(308)		(99.87%)	(99.99%)		
	6-31G		−2.498 11	−2.500 23		
二十四烷		−2.500 52			0.0013	122/82
	(316)		(99.90%)	(99.99%)		
	6-31G*		−1.642 46	−1.647 71		
六聚乙炔		−1.648 04			0.0013	132/106
	(208)		(99.66%)	(99.98%)		
	6-31G*		−2.184 08	−2.192 50		
八聚乙炔		−2.193 08			0.0013	132/106
	(276)		(99.59%)	(99.97%)		
	6-31G		−2.277 18	−2.295 21		
十二聚乙炔		−2.296 06			0.0014	84/70
	(268)		(99.18%)	(99.96%)		
	6-31G*		−2.417 06	−2.425 20		
$(H_2O)_{12}$		−2.422 42			0.0100	129/95
	(228)		(99.78%)	(100.11%)		
	6-31G		−2.177 46	−2.198 20		
$(H_2O)_{16}$		−2.179 39			0.0134	117/104
	(208)		(99.91%)	(100.86%)		

1) 括号中是总的基函数的数目.

2) 括号中表示 CIM 或分子片方法的相关能占传统方法得到的相关能的百分比.

3) 分子片方法计算的 MDMAC.

4) 斜杠前表示 CIM 计算中最大簇包含的基函数, 斜杠后表示分子片方法中最大子体系包含的基函数.

注: 对于 CIM 计算, 一般取 $\zeta_1 = 0.01$, $\zeta_2 = 0.05$, 但对于水簇 $\zeta_1 = 0.002$.

表 4-3 中, 我们在 6-31G 下用分子片方法以及传统方法计算了图 4-3 中烷烃和聚炔的 CCSD(T) 相关能. 从表 4-3 中可以看出, 在 CCSD(T) 水平上的计算精度与在 CCD 水平上的相近, 对于这些体系, 分子片方法也可以获得传统 CCSD(T) 相关能的 99.9%. 在表 4-3 中, 我们还列出了分子片方法与传统计算方法所需要的 CPU 时间. 对于表 4-3 中最小的烷烃和聚炔, 两种方法所需要的 CPU 时间差不多, 但随着体系的增大, 传统计算方法所需要的 CPU 时间迅速增加 [CCSD(T) 的计算标度是电子数的七次方], 而分子片方法的计算时间随着体系的增长基本呈线性增长.

表 4-3 传统方法和分子片方法在 6-31G 基组下计算得到的 CCSD(T) 相关能比较

分子	基函数		CCSD(T) 相关能/a.u.		MDMAC	CPU 时间/min	
	总体系	最大子体系	传统方法	分子片方法 1)		传统方法	分子片方法
十二烷	160	82	−1.274 02	−1.273 90 (99.99%)	0.0009	37	22
十六烷	212	82	−1.695 13	−1.694 92 (99.99%)	0.0011	221	34
二十四烷	316	82	−2.537 34	−2.536 96 (99.99%)	0.0013	2156	57
六聚乙炔	136	70	−1.190 47	−1.189 98 (99.96%)	0.0016	14	13
八聚乙炔	180	70	−1.583 28	−1.582 40 (99.94%)	0.0015	69	21
十二聚乙炔	268	70	−2.368 80	−2.367 12 (99.93%)	0.0014	785	40

1) 括号中表示分子片方法所得相关能占传统方法得到的相关能的百分比.

4.3.4 线性标度算法小结

通过对一系列体系的测试计算, 我们发现, 这两种算法都能够实现耦合簇 (或其他相关方法) 计算的线性标度化, 并且能给出令人满意的计算精度, 从而为大分子的高精度电子相关计算提供了两种新的途径. 其中 CIM 方法是基于局域分子轨道的第一性原理方法, 它不但适用于烷烃烯烃等有机分子, 也可以适用于无机分子和原子簇化合物等, 并且能够很容易地推广到开壳层体系的计算. 只要事先确定几个阈值, CIM 方法是一个 "黑匣子" 方法. 分子片方法是通过直接计算一些饱和子体系来确定大分子相关能的方法. 该方法简单有效, 可利用现成的量子化学程序进行计算, 但它难以应用于开壳层体系的计算, 对于强极性的体系也尚需改进. 另外, 该方法在计算之前需要人为地对大分子进行 "分割". 但是, 这两种方法对于强离域的芳环体系的计算精度都难以令人满意. 综上所述, 这两种方法各有特色, 可以互相补充, 但是都还需要进一步发展和完善. 相信在不久的将来它们能成为对大分子进行高精度量子化学计算的强有力理论工具.

4.4 一种新的多参考耦合簇理论 —— 块相关耦合簇方法

4.4.1 多参考耦合簇理论的现状

为了处理具有简并或近简并电子态的分子体系, 理论化学家在耦合簇理论的框架下已经发展了几种多参考耦合簇方法[22~38]. 这些方法的参考波函数一般选为多

组态自洽场波函数. 目前已经报道的 MRCC 方法可分为三类：价普适法 (valence universal approach)[22~27]、态普适法 (state universal approach)[28~31] 和特定选择态法 (state-specific state-selective approach)[32~38]. 这些方法的区别主要在于用来产生耦合簇波函数的波算符不同. 由于这些 MRCC 方法的计算量和所需要的计算机内存随模型空间的维数增加而线性增加, 现在这些方法还只能用来处理较小的模型体系.

下面将介绍我们发展的块相关耦合簇 (block-correlated coupled cluster, BCCC) 方法[39]. 在 BCCC 方法中, 参考态是每个块中最重要的多电子态的张量积 (假设整个体系可划分为许多块, 每个块由一些正交的局域轨道组成), 而簇展开算符可看成是由块内的激发算符与多个块之间的相关算符的加和. 将簇展开算符截断到某一相关水平, 如 n 块相关, 则定义了近似的 BCCCn 方法. 由于 BCCC 方法中, 参考态可展开为许多行列式的线性组合, 因此 BCCC 可看成是一种多参考态耦合簇方法. 如果每一个块只含有一个自旋轨道, 则 BCCC 方法回归为传统的单参考态耦合簇方法.

4.4.2　块相关耦合簇理论和计算细节

1. *精确波函数的块相关组态相互作用展开*

假设所研究的体系为含有 $2N$ 电子的闭壳层体系. 对这个体系, 在进行通常的 RHF 计算后, 将正交归一的正则轨道用 Boys 方法[46] 或其他方法[47] 得到一组正交归一的局域化轨道 (localized MO, LMO). 基于某种判据, 可将所有 LMO 划分为 M 块. 假设组成第 u 块的 LMO 的 $\{\varphi_{ui}, i = 1, 2, \cdots, n_u\}$ $(u = 1, 2, \cdots, M)$. 按照定义, 每子块是由一些正交归一的 LMO 组成, 但每个轨道只属于一个特定的块. 下面用大写字母 I, J, K 等表示不同的块. 由几个块组成的单元称为一个 superblock.

对于一个特定的块 I, 它的第 i 个电子态记为 $|i_I\rangle$, 它的所有正交归一的多电子态可记为集合 $\{|i_I\rangle, i = 1, 2, \cdots, n_I\}$, 这里 n_I 代表电子态的总数. 一般而言, 电子态 $|i_I\rangle$ 是一些行列式的线性组合. 通过定义块电子态的产生算符 $A^+_{i_I}$, $|i_I\rangle$ 可表示为

$$|i_I\rangle = A^+_{i_I}|0\rangle \tag{4.35}$$

式中：$|0\rangle$ 表示真空态; 算符 $A^+_{i_I}$ 可以表示为第 I 块中一些自旋轨道产生算符的乘积的线性组合. 利用块电子态的定义, 整个体系的任意电子态可以写成下述形式：

$$\Psi = \sum_{i(I)}^{n_I}\sum_{j(J)}^{n_J}\cdots\sum_{m(M)}^{n_M} c^{i_I j_J \cdots m_M}|i_I\rangle|j_J\rangle\cdots|m_M\rangle \tag{4.36}$$

$$|i_I\rangle|j_J\rangle\cdots|m_M\rangle = A^+_{i_I}A^+_{j_J}\cdots A^+_{m_M}|0\rangle \tag{4.37}$$

为了叙述方便, 方程 (4.36) 中求和式中的每一项称为一个组态函数. 一般而言, 对每个块, 存在一个主要的多电子态 (后面将会讨论如何得到这个态). 而由所有块的主要多电子态的张量积得到的组态函数可以看成是整个体系的零级波函数, 也称为参考态. 假设第 I 块的主要多电子态记为 $|1_I\rangle$, 则参考态可以用式 (4.38) 描述:

$$\Phi_0 = |1_I\rangle\,|1_J\rangle\cdots|1_M\rangle \tag{4.38}$$

需要指出的是, 这个参考态可以看成是由组成整个体系的一些自旋轨道的产生算符的乘积的线性组合作用在真空态上产生的波函数. 显然, 它就是许多 $2N$ 电子行列式的线性组合. 定义了参考态后, 所有其他组态函数可称为激发组态函数. 如果 $A^-_{i_I}$ 定义为消灭块电子态 $|i_I\rangle$ 的算符, 则相对于参考组态函数的单激发、双激发和叁激发组态函数可以定义如下:

$$\Phi^{i_I} = A^+_{i_I}A^-_{1_I}\Phi_0 \tag{4.39}$$

$$\Phi^{i_Ij_J} = A^+_{i_I}A^-_{1_I}A^+_{j_J}A^-_{1_J}\Phi_0 \tag{4.40}$$

$$\Phi^{i_Ij_Jk_K} = A^+_{i_I}A^-_{1_I}A^+_{j_J}A^-_{1_J}A^+_{k_K}A^-_{1_K}\Phi_0 \tag{4.41}$$

因此, 整个体系的任意电子态的精确波函数可以表示为

$$\begin{aligned}\Psi = C_0\Phi_0 &+ \sum_I\sum_{i\in I}C^{i_I}\Phi^{i_I} + \sum_I\sum_{J>I}\sum_{i\in I}\sum_{j\in J}C^{i_Ij_J}\Phi^{i_Ij_J}\\ &+\sum_I\sum_{J>I}\sum_{K>J}\sum_{i\in I}\sum_{j\in J}\sum_{k\in K}C^{i_Ij_Jk_K}\Phi^{i_Ij_Jk_K}+\cdots\end{aligned} \tag{4.42}$$

式 (4.42) 中对于每块的电子态的求和, 不包含主要的块电子态. 为了更好地理解上述展开式, 应当提醒, 对一给定的块, 其电子态可能含有不同的电子数. 每块中的一个空间轨道有 4 种不同的状态, 即单占据 (α 或 β 自旋)、双占据或未占据. 例如, 如果一个块中有两个空间轨道 (在 HF 组态中一个为占据, 另一个为非占据), 则这个块的主要电子态将含有 2 个电子, 而根据我们的定义, 其他电子态可能有 0, 1, 3, 4 个电子 (一个含有两个空间轨道的块其总的多电子态的数目是 4^2=16). 基于上述讨论, 可以看出涉及两个这样的块的同时激发将允许 4 个电子有不同于参考组态的多种分布. 例如, 除了 (2)(2) 分布外, 还存在 (1)(3)、(3)(1)、(0)(4) 和 (4)(0) 分布 (这里括号中明确给出了每个块内的电子数). 因此, 涉及两个块的同时激发能够考虑两个块之间的电子转移. 类似地, 涉及三个块的同时激发将允许电子在三个块内的转移. 综上所述, 可以看出方程 (4.42) 的展开式既考虑了块内的电子相关, 也考虑了多个块之间的电子关联效应. 显然, 如果方程 (4.42) 的展开不作截断, 它将完全等同于传统的全组态相互作用展开 (在 Fock 空间). 方程 (4.42) 的展开, 不同于传统的基于轨道的组态函数展开, 可称为基于块电子态之上的块相关组态相互作用

(BCCI) 展开. 为了在计算上实现 BCCI 方法, 还必须知道如何计算任两个组态函数之间的哈密顿矩阵元. 首先, 在二次量子化表象中, 整个体系的电子哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^+ a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|\, rs\rangle\, a_p^+ a_q^+ a_s a_r \tag{4.43}$$

式中: a_p^+ (或 a_p) 为一个电子在自旋轨道 p 上的产生或湮灭算符. 对每个块, 显然可以写出它单独的哈密顿量 (其中所有轨道指标限于该块). 因此, 整个体系的哈密顿量可以写为

$$H = \sum_I H_I + \sum_{I>J} H_{IJ} + \sum_{I>J>K} H_{IJK} + \sum_{I>J>K>L} H_{IJKL} \tag{4.44}$$

式中: H_I 为第 I 块内的哈密顿量; H_{IJ} 为块 I 和块 J 之间的相互作用哈密顿. 类似地, 式 (4.44) 中第三项和第四项表示三个块和四个块之间的相互作用. 例如, H_{IJ} 可写为

$$H_{IJ} = \sum_{p\in I\ q\in J} h_{pq} \left(a_p^+ a_q + a_q^+ a_p\right) + \frac{1}{2} \sum_{pq\in I\ rs\in J} \langle pq|\, rs\rangle\, a_p^+ a_q^+ a_s a_r + \cdots \tag{4.45}$$

由于每个块可用一组正交归一的多电子态描述, 该块内的每个产生算符或湮灭算符的矩阵表示很容易获得. 由于一个任意的组态函数可表示为每个块内一个特定的多电子态的张量积, 所以任两个组态函数的哈密顿矩阵元可由式 (4.46) 计算获得

$$\begin{aligned}
&\langle {}_M m\cdots {}_C c_B b_A a|\, H\, |a'_A b'_B c'_C \cdots m'_M\rangle \\
=&\langle {}_A a|\, H_A\, |a'_A\rangle\, \delta_{bb'}\cdots\delta_{mm'} + \langle {}_B b|\, H_B\, |b'_B\rangle\, \delta_{aa'} p\,({}_A a, H_B)\cdots\delta_{mm'} + \cdots \\
&+\langle {}_B b_A a|\, H_{AB}\, |a'_A b'_B\rangle\, \delta_{cc'}\cdots\delta_{mm'} + \cdots \\
&+\langle {}_C c_B b_A a|\, H_{ABC}\, |a'_A b'_B c'_C\rangle\cdots\delta_{mm'} + \cdots \\
&+\langle {}_D d_C c_B b_A a|\, H_{ABCD}\, |a'_A b'_B c' d'_D\rangle\cdots\delta_{mm'} + \cdots
\end{aligned} \tag{4.46}$$

显然, 矩阵元可以表示为一些涉及 $n(n = 1 \sim 4)$ 个块指标的项的加和. 在第二项中 $p({}_A a, H_B)$ 可能等于 1 或 (-1), 它取决于 $\langle {}_A a|\, H_B \to H_B\, \langle {}_A a|$ 的算符交换过程. 这个值显然由块电子态 $\langle {}_A a|$ 中的电子数和 H_B 中产生和湮灭算符的数目共同决定. 类似的情形可能会出现在方程 (4.46) 中未列出的其他项中. 下面我们以 $\langle {}_B b_A a|\, H_{AB}\, |a'_A b'_B\rangle$ 为例说明如何计算方程 (4.46) 中涉及多个块指标的项. 因为 H_{AB} 可以表示为一些 $O_A O_B$ 项的加和 (O_A 表示为块 A 内的任意算符), 只需给出明确计算 $\langle {}_B b_A a|\, O_A O_B\, |a'_A b'_B\rangle$ 的表达式即可

$$\begin{aligned}
\langle {}_B b_A a|\, O_A O_B\, |a'_A b'_B\rangle &= \langle {}_B b_A a|\, O_A\, |a'_A O_B b'_B\rangle\, p\,(a'_A, O_B) \\
&= [O_A]_{aa'}\, [O_B]_{bb'}\, p\,(a'_A, \ {}_B)
\end{aligned} \tag{4.47}$$

式中：$[O_A]$ 表示为算符 O_A 的矩阵表示; $p(a'_A, O_B)$ 等于 (± 1), 取决于算符交换过程 $O_B|a'_A\rangle \to |a'_A\rangle O_B$. 因此, 只要已知每个块内的算符的表示矩阵, 则涉及两个或两个以上块指标的复合算符的矩阵元就可通过相关算符的矩阵元的乘积得到.

像传统的组态相互作用方法一样, 实际应用中 BCCI 展开也必须作截断近似. 然而, 截断的 BCCI 近似方法, 像传统 CI 方法中的 CISD 一样, 也不具有大小一致性.

2. 块相关耦合簇展开

基态波函数的 BCCI 展开也可写为块相关耦合簇展开的形式 (假设该波函数为中间归一化, 即 $\langle \Phi_0 | \psi \rangle = 1$, Φ_0 为参考态波函数)

$$\Psi = \mathrm{e}^{\hat{T}} \Phi_0 \tag{4.48}$$

此处簇展开算符 $\hat{T}$ 被定义为相连的几块相关算符的加和, 即

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots \tag{4.49}$$

上述的 BCCC 展开式非常类似于传统的单参考耦合簇展开式, 除了参考波函数和簇展开算符的定义不同外. 假设定义 Φ_0 为新的真空态, 则 n 块相关算符 $\hat{T}_n$ 可以由式 (4.50)~ 式 (4.52) 明确定义

$$\hat{T}_1 = \sum_I \sum_{i(I)} t^{i_I} A^+_{i_I} A^-_{1_I} \tag{4.50}$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2!} \sum_I \sum_{J(\neq I)} \sum_{i(I)} \sum_{j(J)} t^{i_I j_J} A^+_{i_I} A^-_{1_I} A^+_{j_J} A^-_{1_J} \tag{4.51}$$

$$\hat{T}_3 = \frac{1}{3!} \sum_I \sum_{J(\neq I)} \sum_{K(\neq J,I)} \sum_{i(I)} \sum_{j(J)} \sum_{k(K)} t^{i_I j_J k_K} A^+_{i_I} A^-_{1_I} A^+_{j_J} A^-_{1_J} A^+_{k_K} A^-_{1_K} \tag{4.52}$$

上述表达式中对某个块内电子态的求和应将主要的电子态排除在外. 上述表达式中 t^{i_I}、$t^{i_I j_J}$ 和 $t^{i_I j_J k_K}$ 被称为单、双及叁激发系数. 显然, 当 $\hat{T}_n$ 相关算符作用在参考波函数上时将产生所有的 n 重激发组态函数的组合. 如果方程 (4.48) 中 BCCC 展开中簇展开算符不作近似, BCCC 展开将完全等同于不作截断的 BCCI 展开. 然而, 在实际应用中我们必须只保留簇展开中的少数几项. 如将 $\hat{T}$ 截断为 $(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)$, 将得到近似的 BCCC 方法, 即 BCCC2. 而将 $\hat{T}$ 近似为 $\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3\right)$ 将得到 BCCC3 方法.

现在我们需要计算 BCCC 方法中激发系数和基态能量的明确公式. 下面我们以 BCCC2 方法为例推导出相应的计算公式. 将 Schrödinger 方程投影到以 Φ_0 和

所有单激发和双激发组态函数构成的空间, 可以获得计算 BCCC2 中所有激发系数和基态能量的方程组:

$$\langle \Phi_0 | H | \Psi_{\mathrm{BCCC2}} \rangle = E_{\mathrm{BCCC2}} \langle \Phi_0 | \Psi_{\mathrm{BCCC2}} \rangle \tag{4.53}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi^{i_I} \right| H | \Psi_{\mathrm{BCCC2}} \rangle &= E_{\mathrm{BCCC2}} \left\langle \Phi^{i_I} | \Psi_{\mathrm{BCCC2}} \right\rangle, \\ I &= 1,\ 2,\ \cdots, M; i = 2,\ 3,\ \cdots, n_I \end{aligned} \tag{4.54}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi^{i_I j_J} \right| H | \Psi_{\mathrm{BCCC2}} \rangle &= E_{\mathrm{BCCC2}} \left\langle \Phi^{i_I j_J} | \Psi_{\mathrm{BCCC2}} \right\rangle, \\ I, J &= 1, 2, \cdots, M\,(J > I); i = 2, 3, \cdots, n_I; j = 2, 3, \cdots, n_J \end{aligned} \tag{4.55}$$

利用组态函数空间的正交归一性及计算任意两个组态函数之间哈密顿矩阵元的公式, 上述方程组可以被大大简化. 由方程 (4.46) 可知, 如果两个组态函数之间有五个或五个以上块电子态指标不同, 则这两个组态函数之间的哈密顿矩阵元为 0. 通过展开 Ψ_{BCCC2} 中的指数算符及 $T \approx T_1 + T_2$, 并利用上述简化条件, 我们可以将方程组 (4.53)~(4.55) 简化为下述形式:

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_0 | H | \Omega_1 \Phi_0 \rangle = E_{\mathrm{ECCC2}} \\ &\Omega_1 = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_2 T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2 T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4 \end{aligned} \tag{4.56}$$

$$\begin{aligned} &\left\langle \Phi^{i_I} \right| H | \Omega_2 \Phi_0 \rangle = E_{\mathrm{BCCC2}} t^{i_I} \\ &\Omega_2 = \Omega_1 + \frac{1}{2}T_1 T_2^2 + \frac{1}{6}T_2 T_1^3 + \frac{1}{120}T_1^5 \end{aligned} \tag{4.57}$$

$$\begin{aligned} &\left\langle \Phi^{i_I j_J} \right| H | \Omega_3 \Phi_0 \rangle = E_{\mathrm{BCCC2}} \left(t^{i_I j_J} + t^{i_I} t^{j_J} \right) \\ &\Omega_3 = \Omega_2 + \frac{1}{6}T_2^3 + \frac{1}{4}T_1^2 T_2^2 + \frac{1}{24}T_2 T_1^4 + \frac{1}{720}T_1^6, \\ &I, J = 1,\ 2,\ \cdots, M\ (J > I); i = 2,\ 3,\ \cdots, n_I; j = 2,\ 3,\ \cdots, n_J \end{aligned} \tag{4.58}$$

将 T_1 和 T_2 的表达式 (见方程 (4.50) 和 (4.51)) 代入方程 (4.56), 我们可以获得计算 BCCC2 基态能量的明确表达式. 显然, 它只依赖于所有单激发和双激发系数及一些组态函数之间的哈密顿矩阵元. 如果将导出的基态能量的表达式代入方程组 (4.57) 和 (4.58), 则可以获得求解所有单激发和双激发系数的一组耦合的非线性方程组. 由于方程中含有一些像 $\left(t^{i_I}\right)^6$ 和 $\left(t^{i_I j_J}\right)^3$ 之类的项, 这些方程组只能用迭代的方式求解. 一旦获得所有的激发系数, BCCC2 基态能量就可确定.

应该指出的是, BCCC2 方程 (4.58) 中左边表达式中最后一项的计算是计算机用时最多的步骤, 该步骤的计算量与 M 的四次方幂成正比 (M 为体系中块的数

目). 由于 BCCC2 方法中双激发组态函数的数目与 M 的平方成正比, BCCC2 方法总的计算量与 M 的六次方幂成正比.

根据类似的步骤并利用 $\hat{T} \simeq \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, 可以容易地推导出确定 BCCC3 基态能量和激发系数的相应方程组. 与传统的单参考耦合簇方法相类似, 截断的 BCCCn 方法也满足大小一致性 (如果所有 LMO 轨道被正确地划分为不同的块). 相关的证明可以参见原始文献 [39].

3. 块中电子态的优化选择: 约化密度矩阵途径

在某些情况下, 一个块可能含有较多的轨道, 因而包含了大量的块电子态. 用大量的块电子态来描述一个块将使 BCCC 方法的计算量急剧上升. 如何选择一组数量较少的优化的块电子态无疑是一个十分重要的课题. 一个自然的选择是选用该块的哈密顿算符的一些能级较低的本征态, 但是除非该块与周围其他块之间相互隔离, 否则这些本征态并不是最优的选择. 当一个块与其他块相互作用时, White 证明了该块的约化密度矩阵的具有较大本征值的本征态才是一组优化的电子态[57,58].

对一给定的块 (如 A), 要得到它的约化密度矩阵, 首先必须构建包含 A 块及它的紧邻块 (统称为环境 "块" B) 的子体系. 假设该子体系的精确基态波函数可用矩阵对角化方法获得. 设 $|a_A\rangle$ $(a = 1, 2, \cdots, n_A)$ 表示块 A 的一组完备的多电子态, $|b_B\rangle$ $b = 1, 2, \cdots, n_B$ 表示环境 "块" B 的多电子态, 则子体系 $A \cup B$ 的基态波函数可以写为

$$\Psi_{AB} = \sum_{a \in A}^{n_A} \sum_{b \in B}^{n_B} c^{a_A b_B} |a_A\rangle |b_B\rangle \tag{4.59}$$

块 A 的约化密度矩阵由式 (4.60) 定义 (设 $c^{a_A b_B}$ 为实数):

$$\rho_{aa'} = \sum_{b \in B} c^{a_A b_B} c^{a'_A b_B} \tag{4.60}$$

假设 ρ 的本征值和本征矢用 ω_v 和 u^v 表示, 则最优的 m 个电子态是 ρ 的具有最大本征值的那些本征态. 由于 ω_v 表示块 A 处在电子态 u^v 的概率 $\left(\text{因此} \sum_{v=1}^{n_A} \omega_v = 1\right)$, $P_m = \left(1 - \sum_{v=1}^{m} \omega_v\right)$ 的数值可以用来表征将块 A 的 n_A 电子态约化为 m 个电子态的截断误差.

4. BCCCn $(n = 2, 3)$ 方法在 Heisenberg 模型哈密顿中的实现

根据上述介绍的步骤, 我们对 $S = 1/2$ 的反铁磁自旋格点体系, 实现了 BCCC2 和 BCCC3 方法的程序化. 所用的 Heisenberg 模型哈密顿由式 (4.61) 定义

$$H = J \sum_{i \sim j} S_i \cdot S_j \tag{4.61}$$

式中：J 为一个正的交换参数, 且求和是对所有的紧邻原子对进行的. 这个只与自旋有关的哈密顿可以转化为下面的等价形式：

$$H = (-J)\sum_{i-j}\left(a_{\bar{i}}^{+}a_{j}^{+}a_{j}a_{\bar{i}} + a_{i}^{+}a_{\bar{j}}^{+}a_{\bar{j}}a_{i}\right) + J\sum_{i-j}\left(a_{\bar{i}}^{+}a_{j}^{+}a_{\bar{j}}a_{i} + a_{i}^{+}a_{\bar{j}}^{+}a_{j}a_{\bar{i}}\right) \tag{4.62}$$

式中：$a_{\bar{i}}^{+}$ 为在格点 i 上一个自旋向下电子的产生算符. Heisenberg 哈密顿被固体物理学家广泛用来处理各种磁性体系. 在化学界, 它等价于 Pauling 和他的合作者提出的经典价键 (classical valence bond) 模型[59]. 许多化学家也采用这个模型哈密顿来研究平面共轭体系的结构–性质关系, 因为这类体系的特殊性质主要由 π 电子决定, 而 π 电子行为可以近似用 Heisenberg 哈密顿来描述.

Heisenberg 哈密顿含有多体相互作用, 它的本征态可以表示为中性 Slater 行列式或共价 VB 组态的线性组合. 一个中性 Slater 行列式是指该行列式中的每个空间轨道只允许为单占据 (占据的电子自旋向上, 或自旋向下). 因此, 在 Heisenberg 哈密顿下总的 Slater 行列式的数目是 2^N(N 是体系中格点的数目). 在通常的电子哈密顿下, 对一个含有 N 个空间轨道的体系, 其总的行列式数目为 4^N(在 Fock 空间中), 这是因为如前所述, 每个空间轨道可以有 4 种不同的状态. 因此, Heisenberg 哈密顿和通常的电子哈密顿之间的主要区别是 Heisenberg 哈密顿矩阵的维数比通常哈密顿矩阵的维数大大减少. 使用 Heisenberg 哈密顿带来的另一个简化是其矩阵元简单且哈密顿矩阵为非常稀疏的矩阵.

另外, 如果将整个体系分成许多块, Heisenberg 哈密顿只包含块内和两块间的相互作用, 而通常的电子哈密顿还包括三块及四块之间的相互作用项. 因此, 在 Heisenberg 哈密顿下, 如果任意两个组态函数之间有 3 个 (或更多) 块电子态指标不同, 则它们之间的矩阵元为零. 这样, 方程组 (4.56)~(4.58) 中 BCCC2 的基态能量和激发系数的表达式将会大大简化. 相应地, 在 Heisenberg 哈密顿下 BCCCn 方法的计算标度较之在普通的电子哈密顿下也大为降低. 例如, 在 Heisenberg 哈密顿框架内 BCCC3 方法的计算量只与体系中块的数目的三次方成正比.

总之, 使用 Heisenberg 哈密顿的主要好处是此时 BCCCn 方法可用来处理相对较大的体系, 从而有可能对 BCCCn 方法的有效性进行全面的评估. 然而, 由于在从头算电子哈密顿和 Heisenberg 哈密顿下求解 BCCCn 方程的基本过程是类似的, 可以直接将本节中介绍的 BCCCn 方法应用于从头算电子哈密顿的计算.

4.4.3　数值计算结果

首先, 我们利用 BCCC2 和 BCCC3 方法计算一条含有 24 个格点的自旋链的基态能量. 由于这个体系的精确基态能量可用 Lanczos 对角化方法获得, 因此可用

来验证 BCCC2 和 BCCC3 方法的有效性. 由上所述, BCCCn 方法的精度取决于 "块" 的大小及每块中的块电子态的数目. 为了简化, 我们将研究的体系划分为相等大小的 "块". 如果将每块中格点的数目记为 M, 且每块中保留的电子态的数目记为 m, 相应的 BCCCn 方法则可用 BCCC$n(M,m)$ 来缩写. 对含 24 个格点的一维开链, 我们将探讨 M 和 m 的变化对 BCCCn 精度的影响. 然后, 我们将 BCCCn 的应用拓展到更长的一维自旋链 (闭合链或开链) 及闭合的自旋 "梯子". 在每种情况下, 我们将通过与密度矩阵重整化群 (density matrix renormalization group, DMRG) 或精确的解析值的比较, 来测试 BCCCn 方法的适用性和有效性. 为下面讨论的方便, 我们将略去能量的单位 J. 对研究的所有自旋晶格体系, 计算表明 BCCC2 和 BCCC3 方程组的求解通常需要 20~30 次的迭代才能收敛.

表 4-4 中给出了不同 M 和 m 组合下 BCCCn 方法计算的一维开链 ($L = 24$) 的基态能量. 对这个体系, 我们选择了含有 3 个块的子体系来构建每块的优化电子态. 对终端的块, 它的紧邻和次紧邻的块被选为环境块, 而对中间的块, 它的两个紧邻的块被选为环境块. 从表 4-4 中可以看出, 如果每块中只含有 4 个格点, 且每块中所有电子态都保留, BCCC2 方法可以获得精确基态能量的 98.8%. 当每块中格点数目增加时, BCCC2 的精度显著提高. 当块的大小一定时, BCCC2 能量随每块中电子态数目的增加而迅速收敛, 如 BCCC2(8,24) 已非常接近 BCCC2(8,256) 的值. 正如预期的那样, BCCC3 方法的精度比 BCCC2 方法有显著提高. 即使选择最小的块 ($M = 4$), BCCC3 方法也能获得精确基态能量的 99.8%. 当选用最大的块 ($M = 8$), 但每块中 256 态只保留 32 个时, BCCC3 方法可得到几乎精确的基态能量 (到第五位有效数字). 需要指出的是, 对 $L = 24$ 的格点体系, BCCC3(8,256) 方法应获得精确的基态能量, 这是因为 BCCC3(8,256) 计算此时等价于全组态相互作用计算. 当 $M = 8$ 时, 通过比较 BCCC3(8,256) 和 BCCC2(8,256) 的基态能量差, 可以估计三块之间的三体相互作用对基态能量的贡献. 计算表明, 三体相互作用贡献为 $-0.001\ 74$, 占基态能量的 0.4%. 如果 $M = 4$, 则三体相互作用的贡献是 $-0.004\ 351$. 一般而言, 当选择的块逐渐变大时, 三体相互作用的贡献将逐渐变小. 综上所述, 对 $L = 24$ 的一维开链的计算结果表明, 选用 $M = 8$ 的 BCCC3 方法应该能对一维或准一维的自旋格子体系提供非常精确的基态能量. 对 $L = 24$, 32 和 64 的开链和闭合链格子体系, 表 4-5 给出了用 BCCC3 方法计算的基态能量. 这里每个块是一个含有 8 个格点的链段. 对开链体系 $L = 32$ 和 64, 每个块的环境块的选择与在 $L = 24$ 中是相同的. 而对所有闭合链, 每块的两个紧邻块被选为它的环境块. 由表 4-5 可知, 对 $L = 24$ 的闭合链, BCCC3(8,32) 的基态能量与精确结果也非常接近, 误差在 0.002% 以内. 这表明每块中 256 个电子态的确可用约化密度矩阵的 32 个本征态来有效描述. 事实上, 对 $L = 24$ 的闭合链, $m = 24$ 时的截断误差 P_m 是 1.4×10^{-4}, 而当 $m = 32$ 时, 其截断误差变为 3.0×10^{-5}. 可喜的是, 对闭合

链 $L=32$ 和 64 的体系 BCCC3(8,32) 可获得精确基态能量的 99.6% 以上 (这类体系的精确能量的解析式已由 Bethe 获得)[60]. 对开链体系 $L=32$ 和 64, 与非常精确的 DMRG 结果比较, 可以看出 BCCC3(8,32) 的精度甚至更高 (相比它处理相应的闭合链). 显然, 在 BCCCn 框架内, 如要获得更高精度的结果, 需要发展更复杂的 BCCC4 方法.

表 4-4　长度 $L=24$ 的 $S=1/2$ 自旋链 (非闭合) 每个格点的平均基态能量

方法	M=4	M=6	M=8
BCCC2	−0.430 459($m=16$)	−0.432 583 ($m=16$)	−0.433 830($m=24$)
		−0.432 615($m=24$)	−0.433 831($m=32$)
		−0.432 617($m=32$)	−0.433 836($m=256$)
BCCC3	−0.434 810($m=16$)	−0.435 218($m=16$)	−0.435 566($m=24$)
		−0.435 257($m=24$)	−0.435 571($m=32$)
		−0.435 261($m=32$)	−0.435 574($m=256$)

注: 由精确对角化得到的基态能量是 −0.435 574. M 为每块中格点的数目, m 为每块中保留的电子态的数目.

表 4-5　$S=1/2$ 自旋链每个格点的平均基态能量 (开链或闭合链)

E_0/L	$L=24$	$L=32$	$L=64$
开链			
BCCC3(8,24)	−0.435 566	−0.437 117	−0.439 503
BCCC3(8,32)	−0.435 571	−0.437 125	−0.439 514
DMRG	−0.435 574	−0.437 416	−0.440 241
闭合链			
BCCC3(8,24)	−0.444 535	−0.442 192	−0.441 894
BCCC3(8,32)	−0.444 573	−0.442 211	−0.441 909
Bethe ansatz	−0.444 584	−0.443 954	−0.443 348

注: 体系被划分为相等大小的块, 每块为含 8 个格点的链段.

利用 BCCC3 方法, 对闭合的 $2\times L$ 自旋梯子 ($L=12$, 24 和 32), 我们也计算了它们的基态能量, 计算结果列于表 4-6 中. 这里, 每个块被取为一截 2×4 的梯子, 每个块的两个紧邻块被选为环境块. 由表 4-6 可知, 即使对 $L=32$ 的梯子, BCCC3(8,32) 也能获得几乎精确的 DMRG 基态能量的 99.7%. 因此, 我们的计算表明, BCCC3 方法应能成功地计算其他准一维自旋格点体系的基态能量.

表 4-6　闭合的 $2\times L$ 自旋梯子每个格点的平均基态能量

$E_0/2L$	$L=12$	$L=24$	$L=32$
BCCC3(8,24)	−0.577 974	−0.576 231	−0.576 229
BCCC3(8,32)	−0.578 132	−0.576 332	−0.576 330
DMRG	−0.578 372	−0.578 040	−0.578 037

注: 体系被划分为相等大小的块, 每块为一截 2×4 的梯子.

4.4.4 小结

在本节中我们介绍了块相关耦合簇方法的理论基础和编程思路. 与其他多参考耦合簇方法不同, BCCC 波函数是由体系中所有块的完备多电子态的张量积来构建的, 如果体系中块的定义是合适的, 截断的 BCCCn 方法具有大小一致性. 为了减少计算量 (但近似保持精度), 我们引进了约化密度矩阵方法来产生每块的一组最优多电子态. 在 Heisenberg 哈密顿框架下, 我们实现了 BCCC$n(n=2,3)$ 方法的程序化, 并利用它们计算了一些一维和准一维自旋格点体系的基态能量. 通过与这些体系的精确基态能量或高精度的 DMRG 结果的比较, 证实了 BCCC3 方法可以获得非常满意的基态能量. 对其他的准一维或二维的自旋格点体系, BCCC3 或更高精度的 BCCC4 方法, 可以期望会成为定量计算基态能量和其他性质的有前途的理论工具. 由于 BCCCn 方法中对块的定义有多种可能性, BCCC 方法也可发展为对分子的局部区域用多组态方法处理, 对其他区域用单参考耦合簇方法处理的类似于 CAS-CCSD 的方法. 在未来的工作中, 我们将在从头算电子哈密顿的水平上实现各种类型的 BCCC 方案.

4.5 运动方程耦合簇方法

激发态和电离态是量子化学中的难题. 组态相互作用 (configuration interaction, CI) 方法是量子化学中描述分子激发态最常用、最直接的理论方法之一. 单激发组态相互作用方法 (single configuration interaction, SCI)[61,62] 广泛地被用于计算线性吸收光谱. 从原理上讲, 在 SCI 近似基础上不断增加多重激发组态, CI 波函数很容易就能得到改善. 这样可以更大程度地包含关联效应, 然而也带来了大小不一致 (size-inconsistency) 的问题. 虽然完全组态相互作用方法 (Full CI, FCI) 是精确的, 但是其计算量随着体系大小呈指数增长, 因而受到严格的限制, 只适用于小分子体系. 最近密度泛函理论 (DFT) 在描述及优化中等及大尺寸分子的基态结构及性质方面取得很大的进展. 建立于 Hartree-Fock 或者 DFT 基态的含时密度泛函方法 (time dependent DFT, TDDFT)[63] 等价于二粒子 Green 函数的随机相近似 (random phase approximation, RPA) 方法 [64~66]. 随机相近似方法是一种十分有效的激发态方法, 近来该方法取得线性标度 [67]. 但是该方法由于其单粒子激发的特性在描述更为一般的激发态, 尤其是具有共价本质的激发态时陷入困境[68,69].

运动方程耦合簇方法 (equation of motion-coupled cluster method, EOM-CC) 是基于基态耦合簇方法 (CC) 描述激发态的一种有效方法 [70]. 该方法具有大小一致的特性. 1968 年, Rowe 等提出了该方法的基本思想 [71], 后来 Dunning 与 McKoy、Simons 与 Smith, 以及 McCurdy 等将该思想引入到量子化学领域[72~74],

Bartlett 等进一步将该方法发展壮大得更为实用[75~82]. 目前该方法已应用到中性以及带电分子的激发态计算[83~89]. 类似 CI 方法, EOM-CC 的激发态表示为以 CC 基态为参考的激发组态的线性组合. 因而根据激发的电子数也分为不同理论层级, 理论层级越高, 计算量越大. 目前只考虑单双激发的情况 (EOM-CCSD), 由于其计算量适中, 精确度又高而得到广泛应用. 下面我们就以 EOM-CCSD 为例对该方法进行介绍.

4.5.1　EOM-CCSD 激发态理论

基于 CCSD 基态, 通过从占据轨道激发一个和两个电子到虚轨道我们可以构建一个 Hilbert 子空间, 在该子空间内建立 Heisenberg 运动方程. 基于该框架, EOM-CCSD 激发态波函数构建为在 CCSD 基态波函数基础上单双激发的线性组合:

$$|ex\rangle = \sum_{\mu} R_{\mu}\mu\,|CC\rangle \tag{4.63}$$

式中: 符号 μ 代表激发算符 (包括恒等和单双激发算符), 后面我们还将使用符号 ν 代表该算符; 相应的 R_{μ} 表示该激发对应的系数. 将式 (4.1)CC 基态波函数代入式 (4.63) 可得

$$|ex\rangle = \sum_{\mu} R_{\mu}\mu \exp(T)\,|0\rangle \tag{4.64}$$

因为所有的激发算符 (包括所有的 μ 和 T) 是对易的, 所以式 (4.64) 可以变换为

$$|ex\rangle = \sum_{\mu} R_{\mu} \exp(T)\mu\,|0\rangle = \sum_{\mu} R_{\mu} \exp(T)\,|\mu\rangle = \exp(T)\sum_{\mu} R_{\mu}\,|\mu\rangle \tag{4.65}$$

式中: $|\mu\rangle = \mu\,|0\rangle$ 代表以 Hartree-Fock 基态为参考的激发行列式. 因而求解激发态波函数的 Schrödinger 方程演变为

$$H\,|ex\rangle = E\,|ex\rangle\,, \quad H\exp(T)\sum_{\nu} R_{\nu}\,|\nu\rangle = E\exp(T)\sum_{\nu} R_{\nu}\,|\nu\rangle \tag{4.66}$$

式中: E 为激发态的能量. 将式 (4.66) 左乘 $\exp(-T)$ 得到

$$\bar{H}\sum_{\nu} R_{\nu}\,|\nu\rangle = E\sum_{\nu} R_{\nu}\,|\nu\rangle \tag{4.67}$$

式中: $\bar{H}$ 为相似变换的哈密顿量. 因为 H 包含的粒子数目最多的算符是双电子算符, 因而 $\bar{H}$ 由著名的 Hausdorff 展开可准确表示为

$$\begin{aligned}\bar{H} =& \exp(-T)H\exp(T)\\ =& H + [H,T] + \frac{1}{2}[[H,T],T] + \frac{1}{6}[[[H,T],T],T]\\ &+\frac{1}{24}[[[[H,T],T],T],T]\end{aligned} \tag{4.68}$$

将式 (4.67) 投影到左矢组态 $\langle\mu|$ 得到求解激发态的本征方程为

$$\sum_{\nu} R_{\nu} \langle\mu| \bar{H} |\nu\rangle = E \sum_{\nu} R_{\nu} \langle\mu|\nu\rangle, \quad \sum_{\nu} R_{\nu} \bar{H}_{\mu\nu} = E R_{\mu} \tag{4.69}$$

其中

$$\langle\mu|\nu\rangle = \delta_{\mu\nu}, \quad \bar{H}_{\mu\nu} = \langle\mu|\bar{H}|\nu\rangle$$

激发态能量 E 可表示为基态能量 E_{cc} 与激发能 ΔE 的和, 即

$$E = E_{cc} + \Delta E \tag{4.70}$$

将其代入式 (4.69), 得

$$\sum_{\nu} \left(\langle\mu|\bar{H}|\nu\rangle - E_{cc} \langle\mu|\nu\rangle \right) R_{\nu} = R_{\mu} \Delta E \tag{4.71}$$

注意到: $\bar{H}|0\rangle = E_{cc}|0\rangle$, 将其结合式 (4.71) 推导可得

$$\sum_{\nu} \langle\mu|[\bar{H}, \nu]|0\rangle R_{\nu} = R_{\mu} \Delta E \tag{4.72}$$

式 (4.72) 即是有效哈密顿量的 Heisenberg 运动方程, 该有效哈密顿矩阵元素为

$$\Delta \bar{H}_{\mu\nu} = \langle\mu|[\bar{H}, \nu]|0\rangle \tag{4.73}$$

相似变换后哈密顿矩阵不再是厄米的, 以实函数为基组时就不再是对称矩阵. 因此对于每个本征值, 都对应一个右矢同时还有一个左矢本征向量. 激发态左矢波函数表示为

$$\langle ex| = \sum_{\mu} \langle\mu| L_{\mu} \exp(-T) \tag{4.74}$$

类似求解 R_{μ} 过程, 激发态左矢波函数的各个激发组态的系数 L_{μ} 可通过求解下面方程得出:

$$\sum_{\mu} \langle\mu|[\bar{H}, \nu]|0\rangle L_{\mu} = L_{\nu} \Delta E \tag{4.75}$$

由式 (4.72) 与式 (4.75) 可知, 通过求解有效哈密顿矩阵 $\Delta \bar{\boldsymbol{H}}$ 的本征左、右矢可得激发态的左、右矢波函数. 通过进一步的推导, 矩阵 $\Delta \bar{\boldsymbol{H}}$ 可划分成下面的形式:

$$\cdot \Delta \bar{\boldsymbol{H}} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\eta}^{\mathrm{T}} \\ 0 & \boldsymbol{A} \end{pmatrix} \tag{4.76}$$

式中: T 表示对列向量 η 做转置. η 向量由式 (4.77) 给出

$$\eta_{\mu} = \langle 0|\bar{H}|\mu\rangle \tag{4.77}$$

$\boldsymbol{A}$ 是耦合簇 Jacobian 矩阵, 矩阵元素为

$$A_{\mu\nu} = \langle \mu \big| [\bar{H}, \nu] \big| 0 \rangle \tag{4.78}$$

式 (4.77) 与式 (4.78) 中的 μ 和 ν 只代表单、双激发情况, 不含参考态情况.

通过考查式 (4.76), 有效哈密顿矩阵 $\Delta\bar{\boldsymbol{H}}$ 的最低本征向量就是 CCSD 的基态波函数. 为了保证归一化, CCSD 基态左矢波函数向量可表示为 $\begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \end{pmatrix}$, 将其代入有效哈密顿量的本征方程并考虑 $\Delta E = 0$ 可得

$$(1 \;\; \lambda^{\mathrm{T}}) \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\eta}^{\mathrm{T}} \\ 0 & \boldsymbol{A} \end{pmatrix} = (0 \;\; 0) \tag{4.79}$$

将其展开即可得到求解激发态左矢波函数的未知组态系数的线性方程:

$$\lambda^{\mathrm{T}} \boldsymbol{A} = -\boldsymbol{\eta}^{\mathrm{T}} \tag{4.80}$$

同样地将激发态的左、右矢波函数的参考态系数与激发组态系数分开表示, 我们可以分别得到求解它们的系数的本征方程或表达式.

下面以半经验 PPP 模型 (详见第 6 章) 为例讨论数值计算结果. 表 4-7 给出了在 PPP 模型下, 利用 EOM-CCSD 方法与密度矩阵重整化群方法 (density matrix renormalized group, DMRG) 计算多烯和反式均二苯乙烯分子的基态及激发态的能量的结果比较 (PPP 模型参数: U =11.13eV, 碳–碳双键 $t = -2.6$eV, 碳–碳单键 $t = -2.2$eV, 苯环碳–碳双键 $t = -2.4$eV). 我们知道在该模型下, DMRG 方法给出的结果几乎是精确的. 比较发现, EOM-CCSD 的结果与 DMRG 的计算结果吻合得很好, 虽然对于多烯的 $2\mathrm{A}_g$ 态的能量二者相差较大, 但是其相对 $^1\mathrm{B}_\mathrm{u}$ 态的能级顺序是一致的.

表 4-7　EOM-CCSD 与 DMRG 方法计算基态及激发态的能级比较

		$^1\mathrm{A}_\mathrm{g}$	$^1\mathrm{B}_\mathrm{u}$	$^2\mathrm{A}_\mathrm{g}$	$^m\mathrm{A}_\mathrm{g}$	$^n\mathrm{B}_\mathrm{u}1$	$^n\mathrm{B}_\mathrm{u}2$
多烯	DMRG	−43.731 75	3.450	2.727	5.422	7.205	5.439
	EOM-CCSD	−43.623 29	3.360	3.270	5.415	7.830	5.715
反式均二苯乙烯	DMRG	−33.320 32	4.419	4.180	7.248	8.077	6.235
	EOM-CCSD	−33.245 50	4.343	4.090	7.233	7.887	6.173

注: 激发态的能量相对基态给出. 多烯 (polyene) 含 20 个碳原子, 其 HF 基态能量是 −40.7979eV, MP2 能量为 −42.0602eV. 反式均二苯乙烯 (*trans*-stilbene) 的 HF 基态能量是 −30.507 685eV, MP2 能量为 −32.479 550eV.

4.5.2　EOM-CCSD 带电态

应用 EOM-CCSD 方法处理带一个正电荷的离子时, 其本征态可构建于这样的

激发组态空间：

$$|\sigma\rangle = \{k,\ c^+ik\} \tag{4.81}$$

式中：i, k 为占据轨道; c 为虚轨道. 因此那些带正电荷的本征态可表示为

$$|p\rangle = \sum_\sigma X_\sigma \exp(T)\,|\sigma\rangle \tag{4.82}$$

$$\langle p| = \sum_\sigma \langle\sigma|\exp(-T)Y_\sigma \tag{4.83}$$

将式 (4-82) 代入 Schrödinger 方程并消去 CCSD 基态能量即得

$$(H - E_{cc})\sum_\sigma X_\sigma \exp(T)\,|\sigma\rangle = (E - E_{cc})\sum_\sigma X_\sigma \exp(T)\,|\sigma\rangle \tag{4.84}$$

将式 (4.84) 左乘 $\exp(-T)$ 后, 再将其投影到左矢组态 $\langle\sigma|$ 得到求解离子化势能的本征方程

$$\sum_\rho (\bar{H}_{\sigma\rho} - E_{cc}\delta_{\sigma\rho})X_\rho = \Delta E X_\sigma \tag{4.85}$$

式中：$\Delta E = E - E_{cc}$ 即为离子化势能 (ionization potential, IP). 因而上述的 EOM-CCSD 方法也常称为 IP-EOM-CCSD 方法.

依照上述过程可以类似推导出求解正电态左矢的本征方程, 表示为

$$\sum_\sigma Y_\sigma(\bar{H}_{\sigma\rho} - E_{cc}\delta_{\sigma\rho}) = \Delta E Y_\rho \tag{4.86}$$

在单双激发的行列式组态空间内, 对于 $S_z = 1/2$ 有 6 种类型的行列式组态. 将它们线性组合成自旋匹配的基组时, 可以产生 2 个 $S = 3/2$ 的基矢和 4 个 $S = 1/2$ 的基矢. 4 个低自旋基矢表示为

$$|k_\beta\rangle \tag{4.87a}$$

$$\left|c_\alpha^+ k_\alpha k_\beta\right\rangle \tag{4.87b}$$

$$\left(2\left|c_\beta^+ k_\beta i_\beta\right\rangle + \left|c_\alpha^+ k_\alpha i_\beta\right\rangle + \left|c_\alpha^+ k_\beta i_\alpha\right\rangle\right)/\sqrt{6},\quad i > k \tag{4.87c}$$

$$\left(\left|c_\alpha^+ k_\alpha i_\beta\right\rangle - \left|c_\alpha^+ k_\beta i_\alpha\right\rangle\right)/\sqrt{2},\quad i > k \tag{4.87d}$$

将 $S_z = 1/2$ 的自旋匹配基矢的 α 和 β 标号交换即可获得由 $S_z = -1/2$ 行列式组态构建的自旋匹配基组.

当一个分子吸附一个电子成为负离子时, EOM-CCSD 的本征态可由下面激发组态空间展开

$$|\nu\rangle = \{c^+, c^+a^+k\} \tag{4.88}$$

因此带负电荷的本征态可以表示为

$$|n\rangle = \sum_{\nu} U_{\nu} \exp(T) |\nu\rangle \tag{4.89}$$

$$\langle n| = \sum_{\nu} \langle \nu| \exp(-T) V_{\nu} \tag{4.90}$$

仿照正电态的方法, 我们可以推导出系数 U_ν 和 V_ν 的本征方程

$$\sum_{\nu} (\bar{H}_{\mu\nu} - E_{cc}\delta_{\mu\nu}) U_{\nu} = \Delta E' U_{\mu} \tag{4.91}$$

$$\sum_{\mu} V_{\mu} (\bar{H}_{\mu\nu} - E_{cc}\delta_{\mu\nu}) = \Delta E' V_{\nu} \tag{4.92}$$

式中: $\Delta E' = E - E_{cc}$ 为电子亲和能 (electron affinity, EA). 因而上述 EOM-CCSD 方法也常称为 EA-EOM-CCSD 方法.

考虑 $S_z = 1/2$ 的负电荷行列式组态组成自旋匹配基组, 4 类 $S = 1/2$ 的基矢为

$$|c_\alpha\rangle \tag{4.93a}$$

$$\left|c_\alpha^+ c_\beta^+ k_\beta\right\rangle \tag{4.93b}$$

$$\left(2\left|c_\alpha^+ a_\alpha k_\alpha\right\rangle + \left|c_\alpha^+ a_\beta k_\beta\right\rangle + \left|c_\beta^+ a_\alpha k_\beta\right\rangle\right)/\sqrt{6}, \quad a > c \tag{4.93c}$$

$$\left(\left|c_\alpha^+ a_\beta^+ k_\beta\right\rangle - \left|c_\beta^+ a_\alpha k_\beta\right\rangle\right)/\sqrt{2}, \quad a > c \tag{4.93d}$$

类似正电荷的情况, 将上面基矢的自旋标号全部翻转即得到 $S_z = -1/2$ 的 4 类 $S = -1/2$ 的基组.

带电共轭分子在高分子电子学及光电子学中起着至关重要的作用. 在发光和场效应器件中, 电荷从电极注入共轭分子链. 一旦这些分子带上正负电荷, 分子的局部几何构形发生变化, 导致很强的电声子相互作用, 从而产生极化子. 极化子是带电共轭分子的一个显著特征[90~93], 它的形成使得分子的电子结构发生变化: 在原来中性分子的最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的能级空隙间新增两个局域单电子能级, 即一个靠近 HOMO 的较低的极化子能级 (POL1) 和一个靠近 LUMO 的较高的极化子能级 (POL2)(图 4-4). 对于一个带单个正 (负) 电荷态, 在较低 (高) 的极化子能级上只占据一个电子. 根据上述单电子图像, 可以发现带电共轭分子将会出现两个明显的光学跃迁允许的子带, 即 HOMO → POL1 (POL2 → LUMO) 及 POL1 → POL2. 结合半经验的 INDO 参数化方法, 我们应用 IP(EA)-EOM/CCSD 方法研究了一系列共轭体系分子的极化子光学吸收性质.

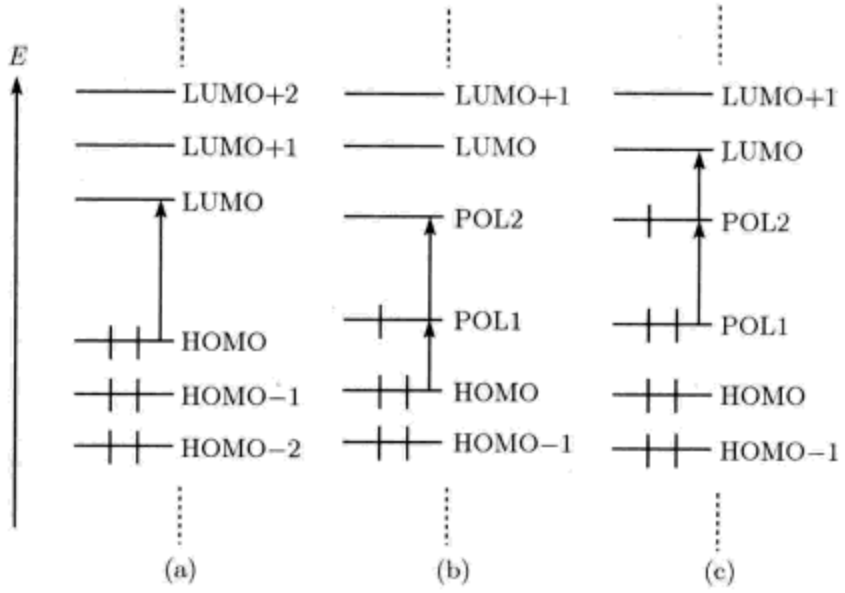
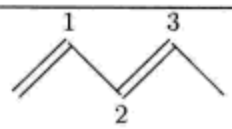
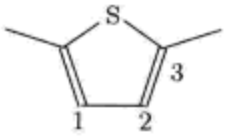
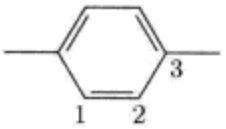
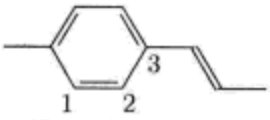


图 4-4 分子的光学吸收过程的单粒子表示图像. (a) 中性电子态 (neutral state); (b) 空穴极化子态 (hole polaron state); (c) 电子极化子态 (electron polaron state). 短的竖直线表示电子占据在轨道上; 箭头表示吸收光子后的电子跃迁

我们计算的体系包括多个单元的齐聚物: polyenes、oligothiophenes(OT)、oligoparaphenylenes(OP) 及 oligoparaphenylenevinylenes(OPV)[89]. 研究分子的中性态及带电态的几何构形全部用半经验的 AM1 方法得到优化. 额外增加一个电荷, 分子的几何构形弛豫发生变化. 表 4-8 给出了其中一些分子的中间部分的键长变化.

表 4-8 AM1 方法优化的不同齐聚物分子 ($C_{20}H_{22}$、OT5、OP5 及 OPV5) 的中间部分从中性态到带电极化子态的几何构型变化

齐聚物	中间部分	键长	中性态	极化子	Δ
$C_{20}H_{22}$		1 − 2	1.444	1.395	−0.049
		2 − 3	1.347	1.392	0.045
OT5		1 − 2	1.419	1.383	−0.036
		2 − 3	1.390	1.430	0.04
OP5		1 − 2	1.391	1.373	−0.018
		2 − 3	1.402	1.426	0.024
OPV5		1 − 2	1.390	1.372	−0.018
		2 − 3	1.406	1.429	0.023

注: C—C 键长的单位为Å; Δ 表示极化子与中性态的键长之差.

在 AM1 方法优化好的分子构形的基础上, 我们结合半经验的 INDO 参数化方法进行分子的电子结构和 EOM-CCSD 激发态性质计算. 库仑排斥项用 Mataga- Nishimoto 势函数拟合参数化.

通过计算分子的线性极化率的虚部可以导出分子的光学吸收谱, 吸收强度 I 与极化率张量 α 的关系可表示为

$$I(\omega) \sim \frac{\omega}{3}\mathrm{Im}\left(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}\right) \tag{4.94}$$

式中: ω 为吸收光子的频率. 极化率张量的对角元素 α_{xx}、α_{yy} 及 α_{zz} 可表示为

$$\begin{aligned}\alpha_{xx}(\omega) = & \sum_{m\neq g}\frac{\langle g|\mu_x|m\rangle\langle m|\mu_x|g\rangle}{\langle m|m\rangle} \\ & \times\left(\frac{1}{E_m-E_g-\hbar\omega-\mathrm{i}\Gamma}+\frac{1}{E_m-E_g+\hbar\omega+\mathrm{i}\Gamma}\right)\end{aligned} \tag{4.95}$$

式中: $m(g)$ 代表激发态 (基态) 的标号; μ 表示电子跃迁偶极算符; Γ 是展宽因子, 在下面的计算中设定为 0.05eV. 基态与激发态之间的跃迁偶极矩可表示为

$$\langle g|\mu|m\rangle = \sum_{\sigma\nu}L_\sigma^g R_\nu^m\langle\sigma|\mathrm{e}^{-T}\mu\mathrm{e}^{T}|\nu\rangle = \sum_{\sigma\nu}L_\sigma^g R_\nu^m\bar{\mu}_{\sigma\nu} \tag{4.96a}$$

$$\langle m|\mu|g\rangle = \sum_{\sigma\nu}L_\sigma^m R_\nu^g\langle\sigma|\mathrm{e}^{-T}\mu\mathrm{e}^{T}|\nu\rangle = \sum_{\sigma\nu}L_\sigma^m R_\nu^g\bar{\mu}_{\sigma\nu} \tag{4.96b}$$

图 4-5~ 图 4-8 给出了一系列不同链长的齐聚物分子的模拟极化子吸收光谱. 从计算的谱图可以发现: ① 谱图总是呈现两个吸收峰; ② 对于长链分子, polyene 和 OT 分子的高能峰的吸收强度大于低能峰的强度, 而 OP 和 OPV 分子的情况与之相反. 产生两个子带吸收峰的根源在前面通过图 4-4 已经分析过. 相对吸收强度的变化印证了电子关联与电声子相互作用的竞争. 这些计算结果和 Bally 等[94] 的实验结果是完全一致的. 在单电子图像中, 低能峰的强度比高能峰的更为显著. 但是一旦考虑电子间相互作用, 光学跃迁的量子相干效应就显得重要了. 计算结果表明:

(1) 对于空穴极化子, 基态主要由 HOMO 失去一个电子的组态决定 ($L_1^g \sim 0.95$); 对于电子极化子, 基态主要由 LUMO 增加一个电子的组态决定, 因此基态到激发态的跃迁偶极矩可近似为

$$\langle g|\mu|m\rangle \approx \sum_{\nu}R_\nu^m\bar{\mu}_{1\nu} \tag{4.97}$$

(2) 空穴 (电子) 极化子吸收光谱的高能峰和低能峰对应的两个激发态主要由 HOMO → POL1(POL2 → LUMO) 和 POL1 → POL2 两个组态决定, 因此对于空

穴极化子来说, 式 (4.97) 进一步简化为

$$\langle g\,|\mu|\,m\rangle \approx -R_{\mathrm{HOMO}\to\mathrm{POL1}}\mu_{\mathrm{HOMO,POL1}} + R_{\mathrm{POL1}\to\mathrm{POL2}}\mu_{\mathrm{POL1,POL2}} \tag{4.98}$$

对于电子极化子来说, 式 (4.97) 可简化为

$$\langle g\,|\mu|\,m\rangle \approx R_{\mathrm{POL2}\to\mathrm{LUMO}}\mu_{\mathrm{POL2,LUMO}} + R_{\mathrm{POL1}\to\mathrm{POL2}}\mu_{\mathrm{POL1,POL2}} \tag{4.99}$$

因而极化子吸收光谱的低能峰相对高能峰的强弱取决于组态系数 R 的正负号以及大小, 正是这些相干效应降低了低能峰的强度.

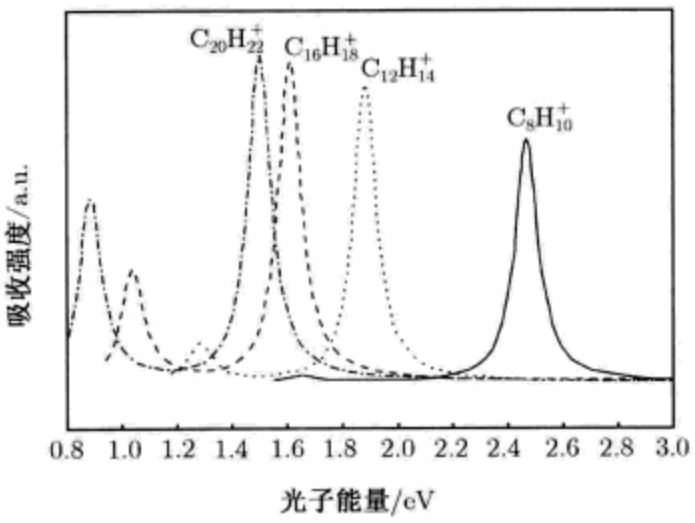


图 4-5 EOM-CCSD 方法计算的 polyene 的空穴极化子的吸收光谱

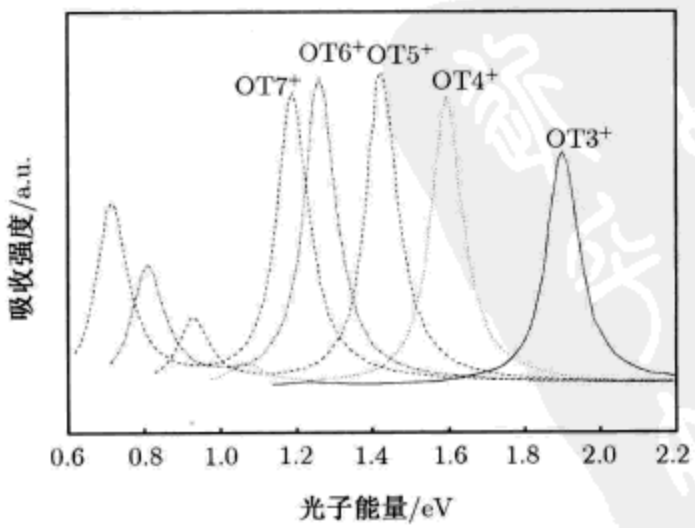


图 4-6 EOM-CCSD 方法计算的 oligothiophene 的空穴极化子吸收光谱

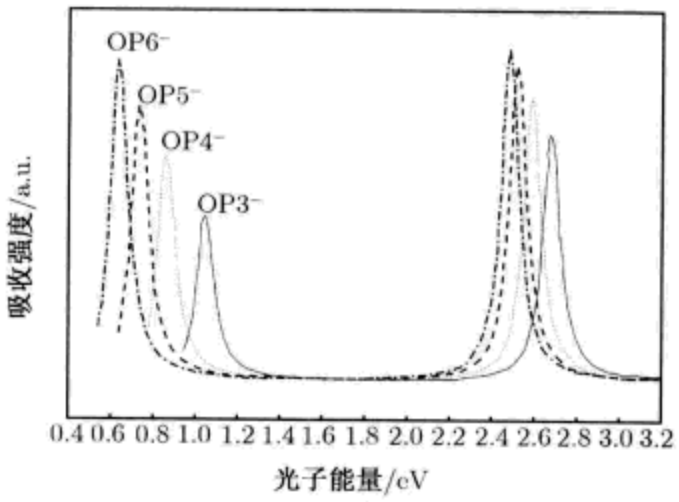


图 4-7　EOM-CCS 方法计算的 oligophenylene 的电子极化子吸收光谱

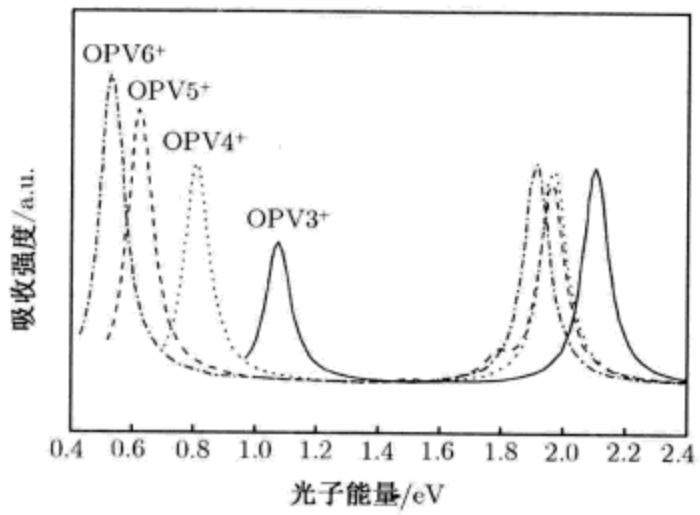


图 4-8　EOM-CCSD 方法计算的 oligophenylenevinylene 的空穴极化子吸收光谱

4.6　总结与展望

在本章中, 我们从几个方面介绍了在耦合簇理论和计算方法方面所取得的一些进展. 在传统的基态耦合簇方法的计算方法方面, 我们介绍的基于局域轨道的 CIM 方法和分子片方法在大分子的单点能量计算方面实现了线性标度化, 未来的发展是将这些算法推广到能量导数和分子性质的计算. 唯有如此, 才能将高精度的单参考耦合簇方法真正推广应用于各种大分子体系. 对于块相关耦合簇理论, 尽管它的前景已在 Heisenberg 哈密顿框架下通过数值计算得到了展示, 但在从头算电子哈密顿水平上实现 CAS-CCSD 或对相关耦合簇计算则是该方法迈向实用化的关键. 我们还针对中性和电离态的激发态问题, 介绍了耦合簇运动方程的基本原理及其在共轭体系的一些应用. 由于篇幅所限, 没有讨论局域化方案以及非线性响应理论在处

理大体系的一些发展, 这将是今后该领域的一个重要方向.

参 考 文 献

[1] Čížek J. J. Chem. Phys., 1966, 45: 4256
[2] Čížek J. Adv. Chem. Phys., 1969, 14: 35
[3] Pople J A, Krishnan R, Schlegel H B et al. Int. J. Quantum Chem., 1978, 14: 545
[4] Bartlett R J. Annu. Rev. Phys. Chem., 1981, 32: 359
[5] Bartlett R J. J. Phys. Chem., 1989, 93: 1697
[6] Scuseria G E, Scheiner A C, Lee T J et al. J. Chem. Phys., 1987, 86: 2881
[7] Lecszsynski. J. Computational chemistry: review of current trends. Singapore: World Scientific Publishing, 2002. 7
[8] Hampel C, Werner H J. J. Chem. Phys., 1996, 104: 6286
[9] SchützM, Werner H J. J. Chem. Phys., 2001, 114: 661
[10] Scuseria G E, Ayala P Y. J. Chem. Phys., 1999, 111: 8330
[11] Christiansen O, Manninen P, Jøgensen P et al. J. Chem. Phys., 2006, 124: 084103
[12] Förner W, Ladik J, Otto P et al. Chem. Phys., 1985, 97: 251
[13] Förner W. Chem. Phys., 1987, 114: 21
[14] Li S, Ma J, Jiang Y. J. Comput. Chem., 2002, 23: 237
[15] Li S, Shen J, Li W et al. J. Chem. Phys., 2006, 125: 074109
[16] Flocke N, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 2003, 118: 5326
[17] Flocke N, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 2004, 121: 10935
[18] Li W, Li S. J. Chem. Phys., 2004, 121: 6649
[19] Fedorov D G, Kitaura K. J. Chem. Phys., 2005, 122: 134103
[20] Bartlett R J, Purvis G D. Int. J. Quant. Chem., 1978, 14: 561
[21] Krylov A I. J. Chem. Phys., 2000, 113: 6052
[22] Lindgren I. Int. J. Quantum Chem. Symp., 1978, 12: 33
[23] Mukherjee D, Moitra R K, Mukhopadhyay A. Mol. Phys., 1975, 30: 1861
[24] Kutzelnigg W. J. Chem. Phys., 1984, 80: 822
[25] Kaldor U. J. Chem. Phys., 1987, 87: 467
[26] Mukherjee D, Pal S. Adv. Quantum Chem., 1989, 20: 291
[27] Bernholdt D E, Bartlett R J. Adv. Quantum Chem., 1999, 34: 271
[28] Jeziorski B, Monkhorst H. J. Phys. Rev. A, 1981, 24: 1668
[29] Jeziorski B, Paldus J. J. Chem. Phys., 1988, 88: 5673
[30] Meissner L, Kucharski S A, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1989, 91: 6187
[31] Balková A, Kucharski S A, Meissner L et al. Theor. Chim. Acta, 1991, 80: 335
[32] Mahapatra U S, Datta B, Bandyopadhyay B et al. Adv. Quantum Chem., 1998, 30: 169
[33] Mahapatra U S, Datta B et al. J. Chem. Phys., 1999, 110: 6171
[34] Laidig W D, Bartlett R J. Chem. Phys. Lett., 1984, 104: 424
[35] Oliphant N, Adamowicz L. J. Chem. Phys., 1991, 94: 1229
[36] Ivanov V V, Adamowicz L. J. Chem. Phys., 2000, 112: 9258
[37] Li X, Paldus J. J. Chem. Phys., 1994, 101: 8812
[38] Mášik J, Hubač I. Adv. Quantum Chem., 1999, 31: 75
[39] Li S. J. Chem. Phys., 2004, 120: 5017

[40] Coester F, Kummel H. Nucl. Phys., 1960, 17: 477
[41] Pulay P. Chem. Phys. Lett., 1983, 100: 151
[42] Saebø S, Pulay P. J. Chem. Phys., 1988, 88: 1884
[43] Saebø S, Pulay P. Annu. Rev. Phys. Chem., 1993, 44: 213
[44] Maslen P E, Head-Gordon M. Chem. Phys. Lett., 1998, 283: 102
[45] Maslen P E, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 1998, 109: 7093
[46] Boys S F. Rev. Mod. Phys., 1960, 32: 296
[47] Pipek J, Mezey P G. J. Chem. Phys., 1989, 90: 4916
[48] Subotnik J E, Dutoi A D, Head-Gordon M. J. Chem. Phys., 2005, 123: 114108
[49] Boughton J W, Pulay P. J. Comput. Chem., 1993, 14: 736
[50] Yang W. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 1438
[51] Yang W, Lee T S. J. Chem. Phys., 1995, 103: 5674
[52] Zhang D W, Xiang Y, Zhang J Z H. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 12039
[53] Zhang D W, Zhang J Z H. J. Chem. Phys., 2003, 119: 3599
[54] Werner H J, Knowles P J et al. MOLPRO, version 2006.1, http://www.molpro.net.
[55] Schmidt M W, Baldridge K K, Boatz J A. et al. J. Comput. Chem., 1993, 14: 1347
[56] Frisch M J et al. Gaussian 03; Revision B.04 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
[57] White S R. Phys. Rev. Lett., 1992, 69: 2863
[58] White S R. Phys. Rev. B, 1993, 48: 10345
[59] Pauling L. The nature of the chemical bond. Ithaca: Cornell University Press, 1960
[60] Bethe H. Z. Phys., 1931, 71: 205
[61] Abe S, Schreiber M, Su W P et al. Phys. Rev. B, 1992, 45: 9432
[62] Chandross M, Mazumdar S, Liess M et al. Phys. Rev. B, 1997, 55: 1486
[63] Runge E, Gross E K U. Phys. Rev. Lett., 1984, 52: 997
[64] Oddershede J, Jorgensen P, Yeager D L. Comput. Phys. Rep., 1984, 2: 33
[65] Chen G, Mukamel S. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 4945
[66] Mukamel S, Tretiak S, Wagersreiter T et al. Science, 1997, 277: 781
[67] Yokojima S, Chen G H. Chem. Phys. Lett., 2002, 355: 400
[68] Tavan P, Schulten K. Phys. Rev. B, 1987, 36: 4337
[69] Soos Z G, Ramasesha S, Galvão D S. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 1609
[70] Bartlett R J, MusiałM. Rev. Mod. Phys., 2007, 79: 291
[71] Rowe D J. Rev. Mod. Phys., 1968, 40: 153
[72] Dunning T H, McKoy V. J. Chem.Phys., 1967, 47: 1735
[73] Simons J, Smith W D. J. Chem.Phys., 1973, 58: 4899
[74] McCurdy C W, Resigno T N, Yeager D L et al. The equation of motion method: an approach to the dynamical properties of atoms and molecules. Webb G A ed. New York: Academic, 1982, 229
[75] Purvis G D, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1982, 76: 1910
[76] Sekino H, Bartlett R J. Int. J. Quantum Chem. Symp., 1984, 18: 255
[77] Stanton J F, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1993, 98: 7029
[78] Nooijen M, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1995, 102: 3629
[79] Gwaltney S R, Nooijen M, Bartlett R J. Chem. Phys. Lett., 1996, 248: 189
[80] Piecuch P, Kucharski S A, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1999, 110: 6103

[81] Geertsen J, Rittby M, Batlett R J. Chem. Phys. Lett., 1989, 164: 57
[82] Hirata S, Nooijen M, Bartlett R J. Chem. Phys. Lett., 2000, 326: 255
[83] Stanton J F, Gauss J. J. Chem. Phys., 1994, 101: 8938
[84] Nooijen M, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1997, 107: 6812
[85] Musial M, Kucharski S A, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 2003, 118: 1128
[86] Musial M, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 2003, 119: 1901
[87] Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 2000, 62: 15452
[88] Ye A, Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 2002, 65: 045208
[89] Ye A, Shuai Z, Kwon O et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 5567
[90] Reierls R E. Quantum theory of Solids. Clarendon: Oxford, 1955, 108
[91] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R et al. Rev. Mod. Phys., 1988, 60: 781
[92] Su W P, Schieffer J R, Heeger A. J. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1698
[93] Brédas J L, Street G B. Acc. Chem. Res., 1985, 18: 309
[94] Bally T, Roth K, Tang W et al. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 2440

第 5 章　多参考态组态相互作用

文振翼　王育彬

5.1　引　　言

基于独立粒子模型的 Hartree-Fock 方法中, 电子经历的是一种平均的非瞬时的相互作用势场, 不能反映电子运动瞬时相关效应, 因此精确的理论化学计算必须应用考虑了电子相关效应的后 Hartree-Fock 方法. 在众多的后 Hartree-Fock 方法中, 组态相互作用 (CI) 是概念最简单、应用最广泛的方法之一. 如果将组态理解为某种多电子波函数, 如 Hylleraas 函数[1]、James-Coolidge 函数[2]、Kolos-Wolniewicz 函数[3] 等, 则 CI 方法也是最早的、最精确的计算电子相关能的方法. 现代的价键 (VB) 理论也可以归结为 CI 方法, 因为 VB 函数实际上是一类非正交的组态函数. 但是本章关心的是基于分子轨道 (MO) 理论的 CI 方法, 即在 Hartree-Fock 近似下, 通过 SCF 计算找到分子轨道和 HF 态, 后者写成满足一定对称性的占据分子轨道的乘积, 组态函数则由 HF 态 (称为参考态) 中电子从占据轨道到非占据轨道的激发 [通常只考虑 1 个或 (和)2 个电子的激发] 而产生, 系统的波函数写成组态函数的线性组合, 组合系数利用变分法确定. 这一方法的一般计算方案是由 Boys[4] 在 1950 年建立起来的, 不久即得到广泛应用. 最早应用电子计算机完成 CI 计算的是 Meckler 关于 O_2 分子的计算[5]. 1960 年, Allen 和 Karo[6] 所引用的 80 个*ab initio* 算例中, 近一半采用了 CI 计算.

以上从一个参考态产生单、双电子激发组态, 然后完成 CI 计算称为单参考态 CISD 计算, 当参考态在波函数中占有绝对大的权重时, CISD 是一个不错的选择, 因为当分子处于基态且邻近平衡构型时, CISD 计算常常能够获得相当高的相关能份额. 但是, 当需要处理激发态和化学键的破坏和重建 (如构建化学反应势能面) 时, CISD 计算不能得到满意的结果, 这时, 更好的选择是多参考态的 CI(MRCISD) 计算. 20 世纪 70 年代中期以后, MRCISD 的算法和程序相继出现[7~10].

在早期的 MRCISD 计算中, 参考态的选择常常是一个困难问题, 而且更重要的是分子轨道仅是针对一个参考态 (HF 态) 优化得到的, 没有照顾到其他参考态, 然而几个参考态能量可能简并或近似简并, 仅仅针对一个态优化得到的分子轨道是不合理的. F_2 分子是一个最典型的例子, 从 SCF 计算得到的键能竟然是一个大的负值[11], 与 F_2 分子的稳定性相矛盾. 为了避免这类错误, 可以应用多组态自洽场

(MCSCF) 方法[12~15], 即同时对若干个组态和轨道优化的 SCF 方法. MCSCF 中的组态或其中的一部分在后面的 CI 计算中可以作为参考态. 目前最常用的 MCSCF 方法是所谓 CASSCF (complete active space SCF)[16], CAS 的意义是在选定的一定数目的电子 (活性电子) 在一定数目的轨道 (活性轨道) 上任意可能的分配产生的组态函数, 于是, 参考组态的选择变成活性轨道和活性电子的选择, 后者相对要容易一些.

相关效应或相关能可以分为两个部分: 非动力学相关和动力学相关. 前者来源于组态能量的简并或近似简并, 通过 MCSCF 计算可以获得非动力学相关能; 后者是由于单电子的平均场模型忽略了电子运动的瞬时排斥作用, MRCI 计算可以得到动力学相关能. 应该指出, 动力学与非动力学相关不可能严格分开, 因为 MCSCF 计算已经包括了部分动力学相关. 实际上, 区分动力学与非动力学相关并不重要, 重要的是通过 MCSCF 和 MRCI 计算能够获得精确的总能量.

CI 方法的特点之一是需要求解高维哈密顿矩阵的本征值问题. 传统的方法是首先计算矩阵元并保存在外设中, 然后完成矩阵对角化得到本征值和本征函数. 传统方法的应用显然更容易受到计算机资源的限制, 只能处理小规模的 CI 问题. 走出此困境的方法是采用 Roos 建议的直接 CI[17,18], 即不保存也不完整地计算矩阵元, 直接从矩阵元片段确定新的 CI 系数. 然而, Roos 的建议并未得到太多的响应, 直到一些新的特别适合于直接 CI 算法的出现. 新的算法中, 最重要的是图形酉群方法 GUGA(graphical unitary group approach)[19~24] 和置换群图形方法 SGGA(symmetric group graphical approach)[25~26]. 其中 GUGA 出现在许多程序包的 CI 或 MCSCF 程序中, 如 HONDO、GAMESS、MOLCAS 和 GAUSSIAN 等.

本章我们着重介绍 MRCISD 的主要理论和算法, 包括一些近似的算法. 也要简要介绍几个完全 CI 的标志性 (benchmark) 计算结果, 目的是为了与多参考态方法以及某些高水平的单参考态方法比较, 这些比较将有助于我们在特定的计算要求下正确地选用理论方法.

关于 CI 方法的评述很多, 最重要的有 Shavitt[27]、Siegbahn[28]、Karmowski[29] 以及最近 Sherrill 等[30] 的工作.

5.2 组态函数和组态相互作用方法

假定我们所考虑的体系有 N 电子, 选定的基组有 n 个基函数, 从 SCF 计算可以获得波函数 Φ_0 和 n 个互相正交的分子轨道. N 个电子在 n 个分子轨道 ($2n$ 个自旋轨道) 上的一个分配产生一个组态 (函数), Φ_0 是其中之一. 体系的电子波函数可以写成组态的线性组合

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I \tag{5.1}$$

体系的能量期望值为

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{5.2}$$

CI 计算的目的是应用变分原理确定能量 E 和组态系数 C_I. 根据变分原理, 为使能量期望值取极值, 需要求解如下本征方程:

$$HC = EC \tag{5.3}$$

或

$$\sum_J H_{IJ} C_J = E C_I \tag{5.4}$$

在获得方程 (5.3) 和 (5.4) 时, 假定波函数已归一化. 矩阵元 H_{IJ} 定义为

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle$$

组态 Φ_I 都从函数 Φ_0 中的电子激发而来. 在函数 Φ_0 中, MO 可分为占据轨道 (记为 i, j, k, l) 和空轨道 (虚轨道, 记为 a, b, c, d). 一个电子从 $i \to a$, 得到单激发组态 Φ_i^a; 两个电子的激发 $i \to a, j \to b$, 得到双激发组态 Φ_{ij}^{ab}, 等等. 故方程 (5.1) 可明显地写成

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i<j, a<b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{i<j<k, a<b<c} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \cdots \tag{5.5}$$

如果允许全部 N 个电子激发到任意轨道, 即式 (5.5) 中包括所有可能的组态, 则叫做完全 CI(full CI) 计算. 对于给定的基组, 完全 CI 是分子轨道理论中最精确的计算方法. 然而, 完全 CI 的计算工作量极其繁重, 对计算机资源的要求极高, 在目前的计算机水平, 只能完成十多个电子和几十个轨道的完全 CI 计算. 但是, 我们可以截断式 (5.5) 的激发级. 例如, 我们仅取式 (5.5) 的前三项作为 CI 组态, 即单、双激发组态完成 CI 计算 (CISD). 由于只有一个参考态, 故称为单参考态 (SR)-CISD 计算. 当参考组态与激发组态分离较好, 如对于许多闭壳层的基态分子, 在平衡几何附近, 非动力学相关效应不明显, CISD 计算即能满足一般的精度要求; 但远离平衡构型, 特别是有化学键的破坏或重建时, 必须应用 MRCISD 计算才能保证态的正确描述和精度.

组态函数应该满足以下要求:

(1) 反对称性, 即必须满足 Pauli 原理.

(2) 自旋对称匹配. 因为哈密顿算符不含自旋, 组态函数应该是总自旋平方算符 $\hat{S}^2$ 及其分量算符 $\hat{S}_z$ 的本征函数.

(3) 空间对称性匹配. 若分子有空间对称性, 组态函数应有与该分子的对称群相应的变换性质.

反对称性是最严格的, 也最容易得到满足, 自旋轨道的 Slater 行列式

$$\Phi = \hat{A}[\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\cdots\phi_k(x_N)] \tag{5.6}$$

就符合反对称性要求. 式中 $\hat{A}$ 是反对称化算符,

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_p (-1)^P P \tag{5.7}$$

P 是电子指标的置换, $(-1)^p$ 是置换 P 的奇偶性. 容易看出, Slater 行列式有确定的自旋分量, 这是因为每一个自旋轨道有确定的 m_s 值 (α 自旋或 β 自旋), Slater 行列式的每一项, 从而总自旋分量等于

$$M_S = \sum_{t=1}^{N} m_s(t) = \frac{1}{2}(N_\alpha - N_\beta) \tag{5.8}$$

式中: $N_\alpha(N_\beta)$ 为有 $\alpha(\beta)$ 自旋的电子数. 但 Slater 行列式一般不是 $\hat{S}^2$ 的本征函数, 在这个意义上, Slater 行列式不是自旋匹配的. 为了更清楚地看出这一点, 我们注意到 n 个轨道自旋分量为 M_S 的 Slater 行列式的数目为

$$D_{n,M_S} = \begin{pmatrix} n \\ N_\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} n \\ N_\beta \end{pmatrix} \tag{5.9}$$

对于 4 个轨道 4 个电子的体系, $M_S = 0$ 的 Slater 行列式的数目为

$$C_4^2 C_4^2 = 36$$

而从 5.3 节的公式可以看出, $S = 0$ 的态 (单重态) 只有 20 个, $S = 1$ 的态 (三重态) 有 15 个, $S = 2$ 的态 (五重态) 有 1 个, 即从 36 个 Slater 行列式可以组合出 20 个单重态、15 个三重态和 1 个五重态. 有确定 S 值的函数称为组态函数 CSF (configuration state function), 其数目一般只有 Slater 行列式的 1/2~1/6, 如果组态函数取 CSF, CI 空间显然要小得多. 另外, $\hat{S}^2$ 与 H 可对易表明, 不同的多重态能量一般不相同. 因此构造自旋匹配的 CSF 在 CI 计算中常常是必要的, 特别是对截断的 CI 计算.

由于哈密顿算符不含自旋, 多电子波函数可以写成空间函数与自旋函数的乘积[31], 即

$$\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N) = \hat{A}\Phi(r_1, r_2, \cdots, r_N)\Theta(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N) \tag{5.10}$$

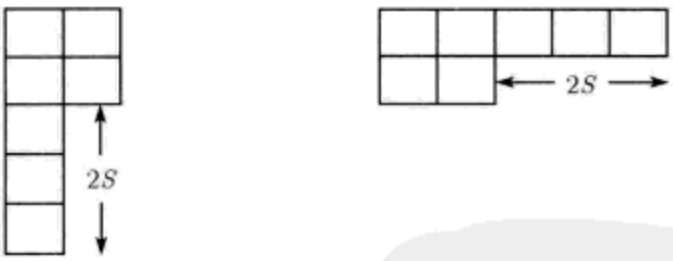
空间函数 $\Phi(r_1, r_2, \cdots, r_N)$ 和自旋函数 $\Theta(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N)$ 分别写成单电子空间轨道和自旋变量的乘积. 例如, 首先将空间轨道写成

$$\Phi(r_1, r_2, \cdots, r_N) = \phi_i(r_1)\phi_j(r_2)\cdots\phi_k(r_N) \tag{5.11}$$

对称化可以对函数 Φ 也可以对函数 Θ 执行, 可以对电子指标也可以对轨道指标进行, 最后都可以写成 Slater 行列式的线性组合. 20 世纪 60~70 年代, 大量的理论工作讨论构造 CSF 的方法[27], 其中最有效的是群论方法. 例如, 置换群 S_N[32~35]、酉群 $U(n)$[19,36~38] 和单模酉群 $SU(2)$[39~41], 三种群论方法之间存在密切的联系. 实际上, 对函数 Φ 和 Θ 中电子指标的对称化得到的是置换群 S_N 的表示, 对函数 Φ 中轨道指标对称化得到酉群 $U(n)$(空间轨道) 的表示, 而对函数 Θ 中轨道指标对称化得到 $SU(2)$ 的表示, Young 图可以作为这三种群不可约表示的标记[35,42~44]. 例如, 单列 Young 图 $[1^N]$ 既是 S_N 的全反对称表示, 又是 $U(2n)$ 的全反对称表示, 而且类似于 S_N 表示 $[1^N]$ 的 Clebsch-Gordan 分解, $U(2n)$ 的全反对称表示 $[1^N]$ 可以按 $U(2n) \supset U(n) \times U(2)$ 约化为

$$[1^N] \longrightarrow \sum [\lambda] \times [\tilde{\lambda}] \tag{5.12}$$

式中: $[\lambda]$ 是 $U(n)$ 的表示; $[\tilde{\lambda}]$ 是 $U(2)$ 或 $SU(2)$ 的表示, 二者互相共轭. 因为只有两个自旋变量, 后者的 Young 图只有两行, 前者必须是两列 Young 图, Young 图中 S 为总自旋量子数.



$[\lambda]$　　$[\tilde{\lambda}]$

$$[\lambda] = \left[\frac{N}{2} + S, \frac{N}{2} - S\right] \qquad [\tilde{\lambda}] = [2^{N/2-S}, 1^{2S}]$$

Young 图

群论方法不仅提供了构造 CSF 的简便方法, 也为有效地计算 CI 矩阵元提供了多种可能性. 本章将以图形酉群方法 (GUGA) 为主要框架介绍 CI 的有关算法[20~24,42,45~48].

5.3　CI 的酉群算法

5.3.1　酉群的生成元

我们已经看到, 多电子函数 (5.10) 包含两套指标: 电子指标 $t = 1, 2, \cdots, N$ 和

轨道指标 $i=1,2,\cdots,n$. n 个单电子轨道 ϕ_i 是一组正交归一的分子轨道, 它们是 $U(n)$ 群表示的基矢, 因为在任意酉变换 U 作用下

$$U|\phi_i\rangle=|\phi_i'\rangle=\sum_{j=1}^{n}|\phi_j\rangle U_{ji}=\sum_{j=1}^{n}|\phi_j\rangle\langle\phi_j|U|\phi_i\rangle$$

产生了 $U(n)$ 的一个表示, 表示空间为 n 维, 表示的矩阵元 U_{ji} 满足

$$U_{ji}^{*}=U_{ij}^{-1} \tag{5.13}$$

乘积函数 (5.11) 的集合 ω_I(指标 $i,j,\cdots,k$ 任意可能地排列) 是完备集合, 也是 $U(n)$ 群表示的基矢, 因为

$$\begin{aligned}U|\omega_I\rangle=&\sum_{i',j',\cdots,k'}^{n}\phi_{i'}(r_1)\phi_{j'}(r_2)\cdots\phi_{k'}(r_N)U_{i'i}U_{j'j}\cdots U_{k'k}\\=&\sum_{\omega_J}|\omega_J\rangle\langle\omega_J|U|\omega_I\rangle\end{aligned} \tag{5.14}$$

其中

$$\begin{aligned}|\omega_I\rangle&=\phi_i(r_1)\phi_j(r_2)\cdots\phi_k(r_N)\\|\omega_J\rangle&=\phi_{i'}(r_1)\phi_{j'}(r_2)\cdots\phi_{k'}(r_N)\end{aligned}$$

表示空间为 n^N 维. 这样得到的表示一般是可约的, 但总可以约化成不可约表示 (标记为 Young 图 $[\lambda]$) 的直和. 酉群的表示矩阵 $\boldsymbol{U}$ 是非常复杂的, 但是我们真正关心的不是酉群的表示, 而是酉群的代数表示, 即酉群生成元的表示. 酉群的生成元指的是单位元邻近的无穷小变换算符, 对于 $U(n)$, 独立的无穷小变换算符只有 n^2 个, 它们在对易运算下是封闭的, 构成 $U(n)$ 群的 Lie 代数. 对我们目前的应用, 生成元可以定义为轨道指标的替代算符:

$$e_{ij}=|\phi_i\rangle\langle\phi_j| \tag{5.15}$$

在 e_{ij} 的作用下, 单电子轨道的变换为

$$e_{ij}|\phi_k\rangle=|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\phi_k\rangle=|\phi_i\rangle\delta_{jk}$$

于是它们的对易关系为

$$\begin{aligned}[e_{ij},e_{kl}]=&|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\phi_k\rangle\langle\phi_l|-|\phi_k\rangle\langle\phi_l|\phi_i\rangle\langle\phi_j|\\=&\delta_{jk}e_{il}-\delta_{il}e_{kj}\end{aligned}$$

引入粒子指标 t 和 u, 则有

$$\langle\phi_i(t)|\phi_j(u)\rangle=\delta_{ij}\delta_{tu}$$

多粒子生成元定义为

$$E_{ij}=\sum_{t=1}^{N}|\phi_i(t)\rangle\langle\phi_j(t)|\equiv\sum_{t=1}^{N}|i(t)\rangle\langle j(t)| \tag{5.16}$$

容易验证

$$[E_{ij},E_{kl}]=\delta_{jk}E_{il}-\delta_{il}E_{kj} \tag{5.17}$$

和

$$E_{ij}^{+}=E_{ji}$$

如果应用自旋轨道, 我们可以类似地定义 $U(2n)$ 群的生成元

$$E_{ij}^{\sigma\tau}=\sum_{t=1}^{N}|i\sigma(t)\rangle\langle j\tau(t)| \tag{5.18}$$

并验证类似的对易关系

$$[E_{ij}^{\sigma\tau},E_{kl}^{\mu\nu}]=\delta_{jk}\delta_{\tau\mu}E_{il}^{\sigma\nu}-\delta_{il}\delta_{\sigma\nu}E_{kj}^{\mu\tau} \tag{5.19}$$

当哈密顿算符不含自旋, 我们可以恢复 $U(n)$ 群原来的生成元定义

$$E_{ij}=\sum_{\sigma}E_{ij}^{\sigma\sigma} \tag{5.20}$$

生成元定义 (5.16) 和它们之间的对易关系 (5.17) 是我们需要的最基本的关系式, 酉群生成元的表示指的是在给定的基矢下 E_{ij} 的矩阵.

5.3.2　多电子体系的哈密顿算符

多电子体系自旋无关的哈密顿算符为

$$H=\sum_{t=1}^{N}h_t+\sum_{t<u}^{N}h_{tu} \tag{5.21}$$

式中：单电子算符为

$$h_t=-\frac{1}{2m_e}\nabla_t+\sum_{A}\frac{Z_A}{|R_A-r_t|}$$

双电子算符为

$$h_{tu}=\frac{1}{|r_t-r_u|}$$

我们需要轨道空间哈密顿算符的形式, 为此, 将完备性关系

$$\sum_{i=1}^{n}|i(t)\rangle\langle i(t)|=1$$

插入到方程 (5.21) 中, 得到

$$\begin{aligned}H=&\sum_{i,j}\sum_{t}\langle i(t)|h_t|j(t)\rangle|i(t)\rangle\langle j(t)|\\&+\sum_{i,j,k,l}\sum_{t<u}\langle i(t)k(u)|h_{tu}|j(t)l(u)\rangle|i(t)\rangle|k(u)\rangle\langle j(t)|\langle l(u)|\\=&\sum_{i,j}\sum_{t}\langle i(t)|h_t|j(t)\rangle|i(t)\rangle\langle j(t)|\\&+\frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\sum_{t,u}\langle i(t)k(u)|h_{tu}|j(t)l(u)\rangle[|i(t)\rangle\langle j(t)|k(u)\rangle\langle l(u)|\\&-\delta_{kj}\delta_{tu}|i(t)\rangle\langle l(u)|]\\=&\sum_{i,j}\langle i|h_1|j\rangle E_{ij}+\frac{1}{2}\sum_{i,j,k,l}\langle ik|h_{12}|jl\rangle(E_{ij}E_{kl}-\delta_{jk}E_{il})\end{aligned}\tag{5.22}$$

式中: $\langle i|h_1|j\rangle$ 和 $\langle ik|h_{12}|jl\rangle$ 分别为单电子和双电子积分. 选定组态函数, 即可计算 H 的矩阵元.

5.3.3 $U(n)$ 的 Gelfand 基作为 CSF

从单电子轨道构造的多电子 CSF 有多种形式, $U(n)$ 的正则基 ——Gelfand 基是理想的候选之一. 所谓正则基就是与下列子群链

$$U(n)\supset U(n-1)\supset\cdots\supset U(2)\supset U(1)\tag{5.23}$$

对称匹配的基函数, 与子群链 (5.23) 的对称匹配保证了不同 Gelfand 函数的正交性, 而约化 (5.12) 保证了 Gelfand 基的反对称性和自旋匹配.

Paldus 证明了[19], 对于电子体系, Gelfand 基可以写成,

$$\left|\begin{array}{ccc}a_n & b_n & c_n\\ a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1}\\ \vdots & \vdots & \vdots\\ a_r & b_r & c_r\\ \vdots & \vdots & \vdots\\ a_1 & b_1 & c_1\end{array}\right\rangle\tag{5.24}$$

Paldus 盘

式中: a_r、b_r 和 c_r 分别为到达轨道级 r 时, 双占、单占和非占轨道数, 即对于表中的第 r 行, 下列关系成立

$$a_r+b_r+c_r=r$$

$$a_r = \frac{N_r}{2} - S_r$$

$$b_r = 2S_r$$

其中

$$N_r = 2a_r + b_r$$

是占据前 r 个轨道的总电子数, S_r 是前 r 个轨道产生的总自旋量子数. 由于 a_r、b_r 和 c_r 与电子数及总自旋的关系, $(a_r b_r c_r)$ 也可作为 $U(r)$ 群表示的标记. 实际上, $(a_r b_r c_r)$ 比上面的 $[\lambda]$ 包含更多的信息, 除了群表示外还包含基组的大小. 定义

$$\Delta a_r = a_r - a_{r-1}, \quad \Delta b_r = b_r - b_{r-1}, \quad \Delta c_r = c_r - c_{r-1}$$

和

$$a_0 = b_0 = c_0 = 0$$

得到

$$\Delta a_r + \Delta b_r + \Delta c_r = 1$$

并可推出

$$0 \leqslant \Delta a_r \leqslant 1, \quad 0 \leqslant \Delta c_r \leqslant 1$$

再定义

$$d_r = 3\Delta a_r + \Delta b_r \tag{5.25}$$

则我们可以用一个符号 d_r 代替 Paldus 盘中一行. d_r 只能取 4 个值

$$d_r = 0,\ 1,\ 2,\ 3$$

对应轨道 r 的占据数：　　$n_r = 0,\ 1,\ 1,\ 2$

$d_r = 1, 2$ 都只有一个电子占据, 分别对应于 α 和 β 自旋. 于是

$$|(d_r)\rangle = |d_1 d_2 \cdots d_n\rangle \tag{5.26}$$

可以代替 Paldus 盘作为 Gelfand 基和 CSF 的标记, 称为步矢 (step vector). 可以证明[42,49~50], $U(n)$ 不可约表示的维数计算公式, 即 CSF 的数目为

$$\begin{aligned} D^{[2^{N/2-S}1^{2S}]} &= D^{[2^{a_n}1^{b_n}]} \\ &= \frac{2S+1}{n+1}\begin{pmatrix} n+1 \\ N/2-S \end{pmatrix}\begin{pmatrix} n+1 \\ n-N/2-S \end{pmatrix} \\ &= \frac{b_n+1}{n+1}\begin{pmatrix} n+1 \\ a_n \end{pmatrix}\begin{pmatrix} n+1 \\ c_n \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.27}$$

例如, 对于 5.2 节 $N=n=4$ 的体系, 单重态 ($S=0$) 的维数等于 20, 三重态 ($S=1$) 的维数等于 15, 五重态 ($S=2$) 的维数等于 1.

如果必要, 式 (5.26) 的 CSF 可以转化为 Slater 行列式的组合, 组合系数可以利用 Patterson 和 Harter 的 '组装' 公式计算[42,51~52], 但当电子数多时, 转化手续并不简单.

5.3.4 不同行表 DRT

用步矢代替 Paldus 盘大大简化了 CSF 的标记, 更重要的是由于每一步数 d_i 至多取 4 个值, 即从 Paldus 盘的任意一行 (a_r b_r c_r) 至多可以产生下一轨道级的 4 个不同行, 从顶行 (a_n b_n c_n) 开始, 所有可能的不同行的总数等于[20]

$$N(\text{row})=(a+1)(c+1)\left(b+1+\frac{ac}{2}\right)-\frac{1}{6}ac(ac+1)(ac+2) \tag{5.28}$$

其中

$$ac=\min(a,c)$$

因此, 我们可以用一个表或图, 即 DRT 或 Shavitt 图, 将所有可能的 CSF 直观地表示出来. 图 5-1 是一个 6 个电子 7 个轨道的体系 (如 BeH_2)A_1 态在最小基下的 DRT 或 Shavitt 图. 图 5-1 中每个方框 (称为结点) 代表不同行, 方框中的数字是 ($a_rb_rc_r$) 值, r 是轨道指标, 自下而上排列, 写在图的左侧. 最上的一个结点 ($a_nb_nc_n$)= (304) 叫做 DRT 的头, 最下面的结点 ($a_0b_0c_0$)=(000) 叫做 DRT 的尾. 联结结点的线叫做弧 (arc), 即步数 d_r, 依 d_r= 0, 1, 2 和 3 从左到右线的斜率增大, 有些 d_r 不允许存在, 故未画出. 方框右上侧的数字叫做结点权 (vertex weight), 尾的结点权定义为 1, 其他结点权是与该点联结的下级结点权之和, 因此每一结点的权表示从图的尾到达该点的通道数. 弧上的数是弧权 (arc weight), 也由结点权递推确定, 弧权为 CSF 提供了一种编序方式. 图 5-1 中从尾结点到头结点的每一条通道代表一个 CSF, 即 $|(d_r)\rangle=|d_1d_2\cdots d_n\rangle$. 按定义, 头结点的权代表通道总数, 即 CI 空间的维数, 通道上各步弧权之和再加 1 可以作为该 CSF 的序号. 例如, 图 5-1 中最右侧的一条通道: $|0000333\rangle$ 的 CSF 序号为 385+90+14+1=490. 这种编序方式不是唯一的, 我们的程序中还采用了其他编序方式.

以上构成的 DRT 是 6 电子 7 轨道 C_1 对称下的完全 CI 空间, 没有做任何近似或截断, 也没有考虑分子的空间对称性. 如果去掉图中某些结点和弧, 将得到截断的 CI 空间, 其中最重要的是仅允许相对于一个或多个参考组态激发 1 个和 2 个电子的 CISD 或 MRCISD 空间. 为了产生 MRCISD 的 DRT, 首先将轨道分为内、外两个部分, 内轨道 (内空间) 包括参考态中占据轨道和选定的部分未占轨道, 外轨道 (外空间) 则由参考态中的未占轨道组成. 内轨道 (外空间) 又可根据需要分为双占和活性轨道两个部分. 轨道指标按外、活性和双占自下而上编序, 最下 (上) 面的

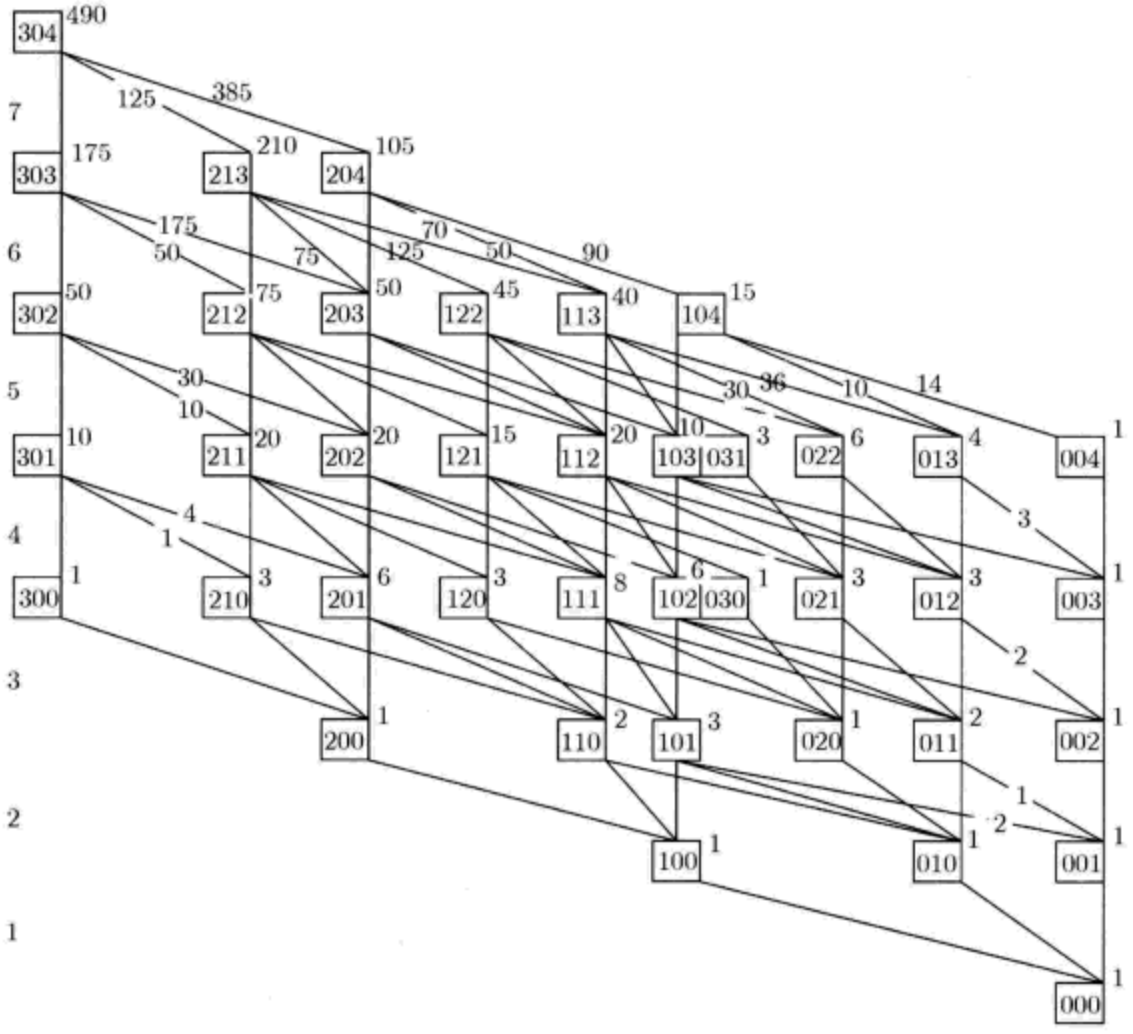


图 5-1　$U(7)$ 群表示 (304) 的 DRT

是空 (双占) 轨道, 活性轨道置于中间. 电子允许从内轨道激发到外轨道, 但仅允许 1 个或 2 个电子激发, 即在外轨道空间仅允许有 0 个、1 个和 2 个电子, 根据以上限制产生的 DRT 就是 MRCISD 所需要的. 可以预期, 在内外空间交界处的结点仅有 4 个 (或 4 种, 若体系有空间对称性), 分别对应零激发 (V)、单激发 (D)、自旋平行双激发 (T) 和自旋反平行双激发 (S)[22], 这样的激发可以在外空间的任一轨道处发生, 因此外空间的 DRT 结构非常简单而有规律. 图 5-2(a) 是 $U(7)$ 表示 (304) 单参考态的 DRT, 虚线是参考态, 但只画出了内空间; 图 5-2(b) 是结构简单的外空间 DRT. 下面我们将看到, 双占轨道空间的 DRT 有类似的简单结构.

如果分子有点群对称性, DRT 的构造过程稍许复杂一些, 除每个轨道都需附加一个对称指标外, 每个结点也需附加一个对称指标. 为了使每个结点的对称指标是唯一确定的, 点群必须是 D_{2h} 群及其子群, 因为这些群的所有不可约表示是一维的且是实的. 和确定结点的 $(a_r\ b_r\ c_r)$ 值一样, 结点的对称指标也是由头结点的对称指标递推确定, 这样产生的 DRT 中, 每个 CSF 都与头结点的对称性相同, 头结点

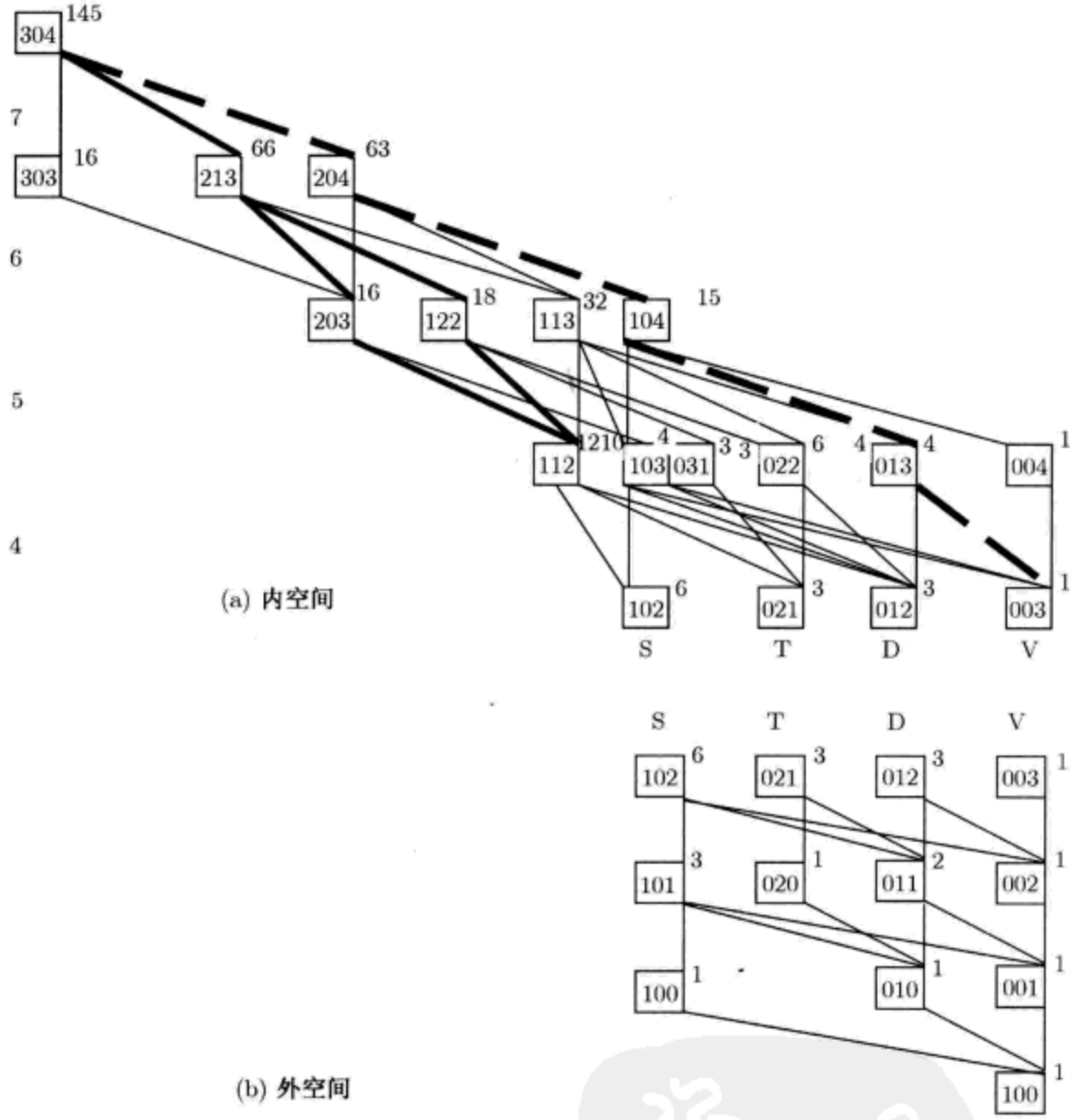


图 5-2 $H_2O^1A_1$ 的 DRT

虚线为参考态

的权就是有该对称性的 CSF 的数目. 应该指出, 虽然在 GUGA 中实现非 Abelian 群对称匹配不现实, 但在 UGA 中是可能的, 如在配位场理论中[53].

总之, DRT 是组态相互作用空间的一种紧凑的描述方式, 通过它很好地完成了自旋匹配和空间对称匹配, 而且很容易对 CI 空间做近似处理. 不仅如此, 下面我们还将看到, DRT 为 CI 矩阵元的计算提供了十分有效的途径.

与 GUGA 的 DRT 相对应, 在置换群图形方法 (SGGA) 中, 除了使用类似于 DRT 的图形外, 还引入了一种三斜率图[54~57], 这样的图实际上是由 DRT 中步数 1 和 2 的弧合并而来. 三斜率图更简洁一些, 图中的通道是轨道的乘积, 而非 CSF,

但计算矩阵元真正需要的是 CSF, 还需要应用自旋分支图获取与自旋匹配有关的信息, 因此应用三斜率图并不能保证高的计算效率.

5.3.5　哈密顿矩阵元

根据方程 (5.22), 在 CSF 基下的哈密顿矩阵元为

$$H_{d'd}=\sum_{p,q}\langle p|h_1|q\rangle\langle d'|E_{pq}|d\rangle+\frac{1}{2}\sum_{p,q,r,s}\langle pr|h_{12}|qs\rangle\langle d'|e_{pq,rs}|d\rangle \tag{5.29}$$

其中

$$e_{pq,rs}=E_{pq}E_{rs}-\delta_{qr}E_{ps} \tag{5.30}$$

与单 (双) 电子积分相乘的因子是生成元 (生成元乘积) 的矩阵元

$$C_{pq}^{d'd}=\langle d'|E_{pq}|d\rangle \tag{5.31}$$

$$C_{pq,rs}^{d'd}=\langle d'|e_{pq,rs}|d\rangle \tag{5.32}$$

又称为耦合系数, CI 计算的关键一步就是计算耦合系数. 在酉群方法中, 经过详尽的推导, 可以证明二电子耦合系数的计算公式为

$$C_{pq}^{d'd}=\prod_{r=\min(p,q)}^{\max(p,q)}W(Q_r,d'_rd_r,\Delta b_r,b_r) \tag{5.33}$$

$$C_{pq.rs}^{d'd}=W_0(pq,rs)+\omega W_1(pq,rs) \tag{5.34}$$

$$W_J(pq,rs)=\sum_{r=M}^{M'}W_J(Q_r,d'_rd_r,\Delta b_r,b_r) \tag{5.35}$$

在式 (5.35) 中, $M=\min(p,q,r,s)$, $M'=\max(p,q,r,s)$. 在 M 和 M' 之间的每个轨道贡献一个因子 $W_J(Q_r,d'_rd_r,\Delta b_r,b_r)$, 称为片段因子. 片段因子的值取决于左、右组态的步数 d'_rd_r, b_r, $\Delta b_r=b_r-b'_r$,

$$\omega=\begin{cases}1, & (p-q)(r-s)\geqslant 0\\ -1 & (p-q)(r-s)<0\end{cases}$$

Q_r 代表因子的类型. 所有非零片段因子已经推算出来, 文献 [42]、[45]、[58] 和 [59] 中给出了 CI 计算需要的片段因子列表. 有了耦合系数, 与对应的分子积分结合即可确定哈密顿矩阵元以及 CI 能量表达式

$$\begin{aligned}E&=\sum_{d',d}c_{d'}\left[\sum_{p,q}^{n}C_{pq}^{d'd}\langle p|h_1|q\rangle+\frac{1}{2}\sum_{p,q,r,s}^{n}C_{pq,rs}^{d'd}\langle pr|h_{12}|qs\rangle\right]c_d\\&=\sum_{p,q}^{n}\gamma_{pq}\langle p|h_1|q\rangle+\frac{1}{2}\sum_{p,q,r,s}^{n}\boldsymbol{\Gamma}_{pq,rs}\langle pr|h_{12}|qs\rangle\end{aligned} \tag{5.36}$$

其中

$$\gamma_{pq} = \sum_{d',d} c_{d'} c_d C_{pq}^{d'd} \tag{5.37}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_{pq,rs} = \sum_{d',d} c_{d'} c_d C_{pq,rs}^{d'd} \tag{5.38}$$

是单、双电子约化密度矩阵. 但是, 能量不能直接从方程 (5.36) 获得, 因为系数 c_d 必须通过 CI 矩阵对角化得到, 而得到 c_d 的同时, 也得到了能量 E.

从上面的讨论可以看出, CI 计算有 3 个大数据块需要处理, 它们是: 分子轨道积分、耦合系数和 CI 矩阵元. 一般情况下, 数据块的大小依分子轨道积分 — 耦合系数 —CI 矩阵元递增. 怎样在 CI 矩阵对角化过程中合理安排这几组数据的计算方法和计算次序产生了各种各样的 CI 算法和程序.

5.3.6 计算策略

1. 组态驱动模式

传统的 CI 计算方法是首先构造组态函数 CSF, 然后依次取一对 CSF 计算和保存 CI 矩阵元, 最后对角化 CI 矩阵求得能量和 CI 波函数[8~10], 这样的 CI 算法叫做组态驱动. 为了计算矩阵元, 早期的方法是将 CSF 还原成 Slater 行列式的线性组合, 再利用 Slater-Condon 规则在一对 Slater 行列式之间计算矩阵元. 但在酉群方法中, 我们可以直接在 CSF 对之间计算矩阵元[60,42].

(1) d' 与 d 的占据轨道完全相同.

对角元

$$\begin{aligned} H_{dd} = & \sum_{i(occ)} \langle i|h_1|i\rangle n_i + \frac{1}{2} \sum_{i(occ)} \langle ii|h_{12}|ii\rangle n_i(n_i-1) + \sum_{\substack{i<j \\ (occ)}} \langle ij|h_{12}|ij\rangle n_i n_j \\ & + \langle ij|h_{12}|ji\rangle \langle d'|E_{ij}E_{ji} - E_{ii}|d\rangle. \end{aligned} \tag{5.39}$$

非对角元

$$H_{d'd} = \sum_{\substack{i<j \\ (occ)}} \langle ij|h_{12}|ji\rangle \langle d'|E_{ij}E_{ji}|d\rangle \tag{5.40}$$

(2) d' 与 d 相差一个占据轨道, i 属于 d', j 属于 d, 则

$$\begin{aligned} H_{d'd} = & \langle i|h_1|j\rangle \langle d'|E_{ij}|d\rangle + \sum_{r(occ)} \langle ir|h_1|jr\rangle (n_r - \delta_{jr}) \langle d'|E_{ij}|d\rangle \\ & + \sum_{\substack{r\neq p,q \\ (occ)}} \langle ij|h_{12}|rr\rangle \langle d'|E_{rj}E_{ir}|d\rangle \end{aligned} \tag{5.41}$$

(3) d' 与 d 相差两个占据轨道, i,r 属于 d', j,s 属于 d, 则

$$H_{d'd}=2^{-\delta_{ir}\delta_{js}}\langle ir|h_{12}|js\rangle\langle d'|E_{ij}E_{rs}|d\rangle \\ +(1-\delta_{ir})(1-\delta_{js})\langle ir|h_{12}|sj|\rangle\langle d'|E_{is}E_{rj}|d\rangle \tag{5.42}$$

(4) d' 与 d 占据轨道相差两个以上, 则

$$H_{d'd}=0 \tag{5.43}$$

在以上各式中, 求和均对占据轨道进行, n_i 是轨道 i 上的电子数. 如果组态函数换成 Slater 行列式, n_i 仅允许等于 1, 则以上各式转换为熟知的 Slater-Condon 规则.

组态驱动目前仍然用于基于 Slater 行列式的完全 CI 程序中, 在 MRCISD 程序中很少使用.

2. Loop 和外 loop 形驱动模式

在酉群和置换群的图形方法中, 耦合系数在 DRT(或类似的三斜率图) 中围成一个回路 (loop), 这是因为组态函数 d' 与 d 对应的两条通道一定在 DRT 中首尾相交, 如图 5-2 中用粗线围起的部分形成一个 loop, 对应的耦合系数为 $\langle d'|E_{46}|d\rangle$,$d'$ 和 d 是左右两侧的路径. 两条路径的上交点称为 loop 头, 下交点称为 loop 尾. 两条重合通道形成对角 loop, 对应的耦合系数为 $\langle d|E_{ii}|d\rangle$, $\langle d|e_{ii,ii}|d\rangle$. 因此, 在 DRT 中搜寻 loop 即能确定耦合系数. 由于 DRT 中包含全部 CSF, 搜寻出所有可能的 loop 意味着找到了全部耦合系数, loop 驱动的含义即在于此. 为了便于搜寻 loop, 有必要进一步分析耦合系数与 loop 的关系. 从式 (5.33) 中可以看出, 耦合系数只与界于 loop 头尾之间的轨道有关, 如左右两侧步数 (弧)d'_rd_r, b 值等, 而 d'_rd_r 同时确定了片段因子的类型 Q_r. 片段因子的类型包括:

头因子　　$A_R, A_L, D_{RR}, D_{LL}, D_{RL}, A_{RW}$

尾因子　　$A^R, A^L, D^{RR}, D^{LL}, D^{RL}, A^{RW}$

连接因子　　$B^R, B_R, B^L, B_L, D^R_L, D^L_R, D^R_R, D^L_L, C', C''$

权因子　　C_W, C_{WW}

头 (尾) 指的是 loop 头的因子类型, 其中 $A_R(A^R)$ 是升算符 (即 $E_{ij}, i<j$) 的头 (尾) 片段因子, $A_L(A^L)$ 是降算符的头 (尾) 片段因子; 权因子是权算符 E_{ii} 的因子, 连接因子是形成 loop 时需要的. 除 C' 和 C'' 外, 其他因子与生成元算符的指标及积分指标有关. 关于片段因子的更多细节可参见文献 [61]、[42].

一个 loop 是头–尾因子或头–连接–尾因子的序列, 权因子可以作为头、连接和尾因子出现在 loop 中. 由于 CI 矩阵是实对称矩阵, loop 型之间的联系构成所有 loop 型的片段因子序列只有 18 种. 除对角 loop 外, 其他 16 个 loop 序列号并无特

殊含义. 这些 loop 序列可以分为两组：一组以 A_R(包括 A_{RW}) 为头; 另一组以 D_{RR} 和 D_{RL} 为头. 在 DRT 中分别完成 loop 搜寻, 而图 5-3 中允许 loop 序列的树结构在很大程度上简化了搜寻过程. 搜寻到的 loop 包含以下信息：loop 的形式 (即片段因子组合), 头、尾结点, 两侧的分支权 (即两侧路径的弧权之和) 和 loop 值. 这些信息将用来确定组态的序号, 所需要的分子积分及最终的 CI 矩阵元. 与分子积分的结合根据 loop 和积分中的轨道指标按下列公式计算：

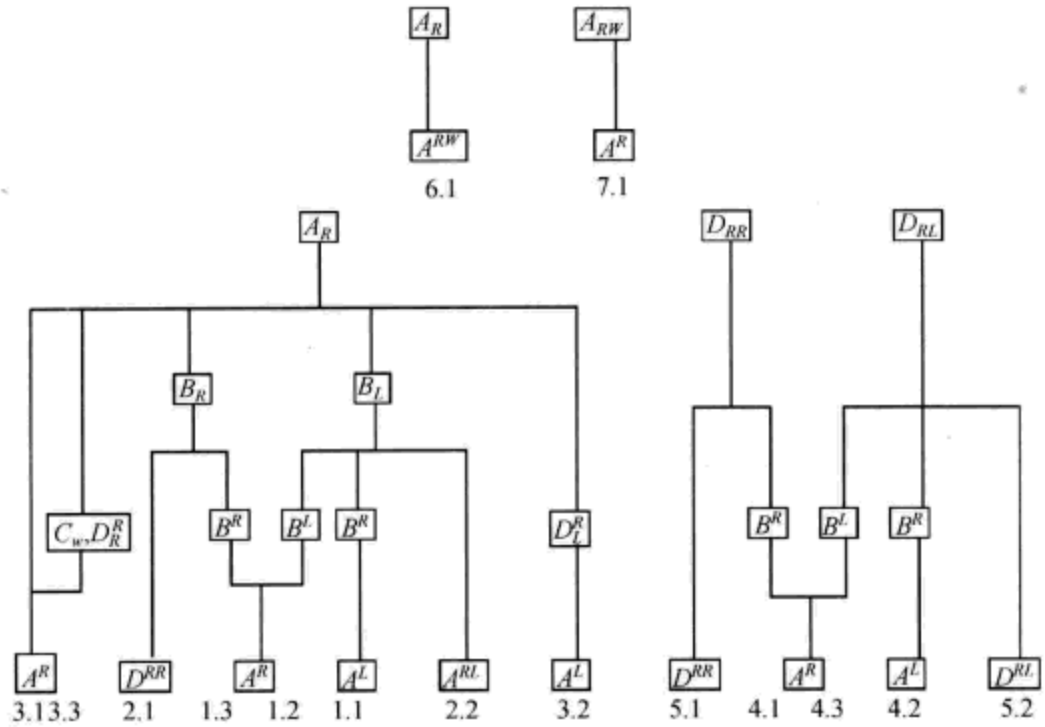


图 5-3 允许 loop 的片段因子序列

Class 1. $p < q < r < s$

1.1 $A_R - B_R - B^R - A^R$

$$W_0(ps, qr)\{[ps, qr] + [pr, qs]\} - W_1(ps, qr)\{[ps, qr] - [pr, qs]\}.$$

1.2 $A_R - B_L - B^R - A^L$

$$W_0(qs, rp)\{[pr, qs] - 2[pq, rs]\} - W_1(qs, rp)[pr, qs].$$

1.3 $A_R - B_L - B^L - A^R$

$$W_0(ps, rq)\{[ps, qr] - 2[pq, rs]\} - W_1(ps, rq)[ps, qr].$$

Class 2. $p = q < r < s$

2.1 $A_R - B_R - D^{RR}$

$$\{W_0(ps,pr)+W_1(ps,pr)\}[ps,pr]$$

2.2 $A_R-B_L-D^{RL}$

$$W_0(ps,rp)\{[ps,pr]-2[rs,pp]\}-W_1(ps,rp)[rs,pp]$$

Class 3. $p<q=r<s$

3.1 $A_R-C_W(D_R^R)-A^R$

$$W(p,s)\{[p,s]+N(q)[ps,qq]\}+W_0(pq,qs)[pq,qs]$$

3.2 $A_R-D_L^R-A^L$

$$W_0(qs,qp)[pq,qs]$$

Class 4 $p<q<r=s$

4.1 $D_{RR}-B^R-A^R$

$$\{W_0(ps,qs)+W_1(ps,qs)\}[ps,qs]$$

4.2 $D_{RL}-B^L-A^R$

$$W_0(ps,sq)\{[ps,qs]-2[pq,ss]\}-W_1(ps,sq))[ps,qs]$$

4.3 $D_{RL}-B^R-A^L$

$$\{W_0(qs,sp)-W_1(qs,sp)\}[ps,qs]$$

Class 5 $p=q<r=s$

5.1 $D_{RR}-D^{RR}$

$$\frac{1}{2}W_0(ps,ps)[ps,ps]$$

5.2 $D_{RL}-D^{RL}$

$$\{W_0(ps,sp)-W_1(ps,sp)\}[ps,ps]-2W_0(ps,sp)[pp,ss],\ \text{对角元}$$

$$\{W_0(ps,sp)-W_1(ps,sp)\}[ps,ps],\ \text{非对角元}$$

Class 6 $p=q=r<s$

6.1 A_R-A^{RW}

$$W_0(ps,pp)[pp,ps]$$

Class 7 $p<q=r=s$

7.1 $A_{RW}-A^R$

$$W_0(ps,ss)[ps,ss]$$

Class 8 $p=q=r=s$

8.1 C_W

$$N(p)[p,p]$$

8.2 C_{WW}

$$\frac{1}{2}N(p)(N(p)-1)[pp,pp]$$

在以上公式中

$$W(p,q)=C_{pq}^{d'd},$$

而

$$[p,q]=\langle p|h_1|q\rangle,\quad [pq,rs]=\langle pr|h_{12}|qs\rangle$$

为单电子和双电子分子轨道积分.

Loop 驱动的优点是搜寻到一个 loop 常常可以得到几个耦合系数和几个矩阵元, 以图 5-2 中用粗线围起的 loop 为例, 其片段因子序列为 A_R-A^R, 它的尾 (112) 结点权等于 12, 即从该结点到 DRT 的尾有 12 条路径, 这些路径对 d' 与 d 是共同的. 因此, 这个 loop 不只对应一个耦合系数, 而是 12 个耦合系数和 12 个矩阵元. 酉群方法应用于 CI 的早期, 只是将上述计算耦合系数的方法用于计算矩阵元, 保存的不是矩阵元, 而是耦合系数. 然而, 利用 loop 驱动方案编写的程序[21,62,63] 有明显的弱点, 该程序即使用于 CISD 计算, 需要储存的数据量仍然很大, 效率也不高, 但是它已经未加改进地移植到如 HONDO[64]、GAMESS[65] 等程序中.

Loop 驱动程序存储量大、效率低的原因之一是没有充分利用外空间 DRT 的简单结构. 由于外空间的 DRT 结构简单而有规律, 我们可以预先计算出外空间的所有片段因子及其对完整 loop 的贡献, 于是, 在外空间不再搜寻和保存片段因子, 而是直接与内空间的不完整 loop 结合, 产生完整的 loop. 外空间的片段因子称为外 loop 形, 故这一方案称为 loop 形驱动. 当然为了减少外 loop 形的反复使用, 内空间的不完整 loop 必须进行细致的分类. 在实现外 loop 形驱动方案时, 准确无误地推导出所有可能的外 loop 形是关键. 本章作者充分利用直接型与交换型 loop 之间关系获得了必要的外 loop 形, 包括完整和不完整的外 loop 形共计 51 种 118 个[42,62]. 在一个新的 CI 程序中, 我们采用内空间 loop 驱动, 外空间 loop 形驱动模式降低了存储需要和提高了计算效率[48,66~68]. 在此以前, 一套独立的不完全相同的外 loop 形出现在 Shavitt 的未发表工作中[69], 并在 COLUMBUS[70,71] 程序中得以实现. 外 loop 形驱动模式是 MRCISD 算法的一个重大进展, 目前最好的 MRCISD 程序都采用这一模式和类似的模式. 与传统的 MRCI 程序, 如 MRD-CI 和 MELD 比较, 新模式的计算效率可能提高 2 个数量级.

3. 积分驱动模式[22,72]

积分驱动也应用外空间的简单结构, 将耦合系数写成内、外两个因子的乘积, 即

$$C_{pq}^{d'd} = B_{pq}^{d'd} D_{pq}^{d'd},\ C_{pq,rs}^{d'd} = B_{pq,rs}^{d'd} D_{pq,rs}^{d'd}$$

式中: B 和 D 分别为内、外耦合系数, 利用外空间 DRT 的简单结构, 外耦合系数 D 很容易被确定, 是一些非常简单的数值, 如 1, $\sqrt{2}$ 等. 与 loop 及外 loop 形驱动不同的是, 积分驱动程序按积分 $[p,q]$, $[pq,rs]$ 组织. 为此, 首先根据积分中外轨道数将积分划分为 5 类, 对应的外轨道数分别为 0 个, 1 个, 2 个, 3 个和 4 个, 然后根据积分的类别预先计算出外耦合系数 D, 驻留在内存随时调用. 从积分类型可以确定可能的组态相互作用类型和外耦合系数 D, 再算出内耦合系数, 就能计算 CI 矩阵元. Saunders 和 Lenthe[72] 还对积分驱动的几个主要计算步骤转化为矢量–矢量或矢量–矩阵乘法, 首次将 CI 程序在 Cray 机上运行. 在 MOLCAS[73] 程序中采用了积分驱动的 CI 算法, 从运行情况看, 效率并不十分理想.

4. 空穴–粒子对应

空穴–粒子对应不是一个新的概念, 在量子力学多体理论中早被用于简化态的描述和矩阵元的计算. 例如, Racah 在 20 世纪 40 年代一组著名论文的第 II 和 III 篇[74] 就提到利用 l^N 和 l^{4l+2-N} 壳层波函数以及矩阵元之间的关系简化 "几乎满壳层" 体系矩阵元的计算. 配位场理论中的所谓 "补态定理"[75,76] 也是空穴–粒子对应的应用.

可以认为, 电子从内空间到外空间的激发是粒子的激发, 而电子从双占轨道空间的激发是空穴的激发. 两种激发显然是对应的, 如对于 MRCISD, 外空间仅允许至多两个电子, 双占 (空穴) 空间至多仅允许两个空穴, 电子的耦合和空穴的耦合的态也互相对应. 然而这种对应并未得到充分揭示和应用, 特别是未利用空穴–粒子对应改进 MRCISD 的算法. 我们注意到, 外 loop 形驱动就是利用外空间的简单结构明显地改进了 MRCISD 的计算规模和效率, 空穴空间也有简单结构, 应该也可以用来改进 MRCISD 计算. 这样的改进是必要的, 因为外 loop 形驱动虽然明显降低了存储需要和提高了效率, 但保留了一个公式带用以保存内空间产生的不完整 loop(P-loop). 公式带的大小随电子数的增加而快速增大. 例如, 对于 CH_2Br_2 分子, 即使是一个仅有 4 个活性电子和 4 个活性轨道的参考态空间, 产生的公式带需占用硬盘 1.5Gb, 同时大量的 I/O 也将影响效率. 尽管可以采用随用随算 (on the fly) 获得 P-loop, 附加的 loop 搜寻将降低计算效率. 如果像外空间一样, 预先推导出所有可能的空穴 loop 形, 写入代码, 就可省去空穴空间的 loop 搜寻和完整的空穴 loop 形的保存, 进一步降低存储需要和提高效率. 这里面临着处理外空间同样的问题: 准确无误地推导出所有可能的空穴 loop 形. 当然, 应用空穴–粒子对应, 可以将外 loop

形转化为空穴 loop 形, 但是当总自旋 S 不等于零时, 空穴空间与外空间的 DRT 结构不完全相同. 我们已经指出, 活性轨道与外轨道边界只有 4 类结点: V、D、T 和 S, 而在活性轨道与空穴轨道边界可存在 6 类结点: $\bar{V}$、$\bar{D}_{1/2}$、$\bar{T}_1$、$\bar{S}_0(\bar{T}_0)$、$\bar{D}_{-1/2}$ 和 $\bar{T}_{-1}$, 下标是自旋分量 S_z 的值. 当 $S=0$ 时, 只有前 4 类, 与外空间的 V、D、T 和 S 对应; 当 $S=1/2$, 增加 $\bar{D}_{-1/2}$; 当 $S>1/2$, 再增加 $\bar{T}_0$ 和 $\bar{T}_{-1}$. 其中 $\bar{T}_0$ 与 $\bar{S}_0$ 占同一个结点. 图 5-4 是 C_4H_6 分子 $^1A_1$ 态的活性空间部分, 基组为 cc-pVDZ, 共 90 个轨道, 其中内空间 17 个轨道 (包括 4 个冻结、9 个空穴和 4 个活性轨道), 外空间 73 个轨道. 参考态为 CAS (4,4). 图 5-4 中的结点记为 $(a\ b)$, 而非 $(a\ b\ c)$, 图下端的 4 个结点是活性空间与外空间的边界, 结点下的数是结点权, 图上端的 4 个结点是活性空间与空穴空间的边界, 结点上的数是结点权. 从 $\bar{S}$、$\bar{T}$、$\bar{D}$ 和 $\bar{V}$ 到 DRT 头的通道数分别为 45、36、9 和 1, 因此本例中完整 CI 空间的维数等于

$$94\ 910\times 45+136\ 881\times 36+119\ 667\times 9+44\ 258=10\ 319\ 927$$

如果对称性取 C_{2h}, 则维数降为 3 546 022(表 5-1).

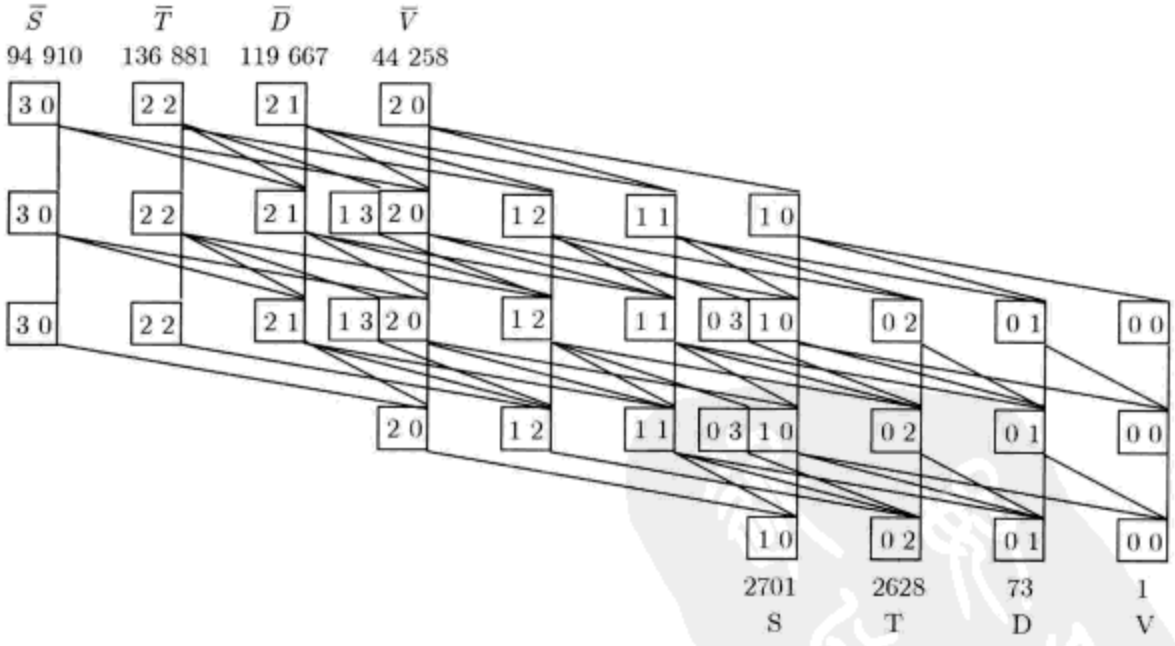


图 5-4 C_4H_6 单重态的活性空间 CAS(4,4). 基组: cc-pVDZ,(6 个 d 轨道), 对称性: C_1

空穴空间边界结点数的增加导致空穴 loop 形数量的增加. 例如, 外空间的一个 loop 形 $A_R(02)B_R(01)B^R(20)A^R(10)$ 将对应 4 个空穴 loop 形: $A_R(23)B_R(13)B^R(32)A^R(31)$、$A_R(23)B_R(13)B^R(31)A^R(32)$、$A_R(13)B_R(23)B^R(32)A^R(31)$ 和 $A_R(13)B_R(23)B^R(31)A^R(32)$. 详细的推导共得到 244 个空穴 loop 形, 几乎是外 loop 形数量的 1 倍[78](见章后附录 1 和附录 2).

空穴轨道分离出来后, 组态函数可按外、活性和空穴轨道三个部分写成

$$|(d)\rangle = |(d)_e(d)_a(d)_d\rangle \tag{5.44}$$

其中

$$(d)_e = d_1 d_2 \cdots d_{n_e}$$
$$(d)_a = d_{n_e+1} d_{n_e+2} \cdots d_{n_e+n_a}$$
$$(d)_d = d_{n_e+n_a+1} d_{n_e+n_a+2} \cdots d_n$$

式中：n_e、n_a 和 n_d 分别为外、活性和空穴轨道数. 耦合系数也分解成三个因子, 即

$$\begin{aligned} C^{\mu\nu}_{pq,rs} &= \langle (d)^\mu_d (d)^\mu_a (d)^\mu_e | (E_{pq}E_{rs} - \delta_{qr}E_{ps}) | (d)^\nu_e (d)^\nu_a (d)^\nu_d \rangle \\ &= E \cdot A \cdot D \end{aligned}$$

其中

$$E = \sum_{J=0,1} \prod_{r=1}^{n_e} W_J(Q_r, d'_r d_r, \Delta b_r, b_r) \tag{5.45}$$

$$D = \sum_{J=0,1} \prod_{r=n_e+n_a+1}^{n} W_J(Q_r, d'_r d_r, \Delta b_r, b_r) \tag{5.46}$$

因子 A 有类似的公式. E 和 D 分别是外 loop 形和空穴 loop 形的值, 因子 A 通过活性空间的 loop 搜寻确定, 其中 P-loop 形需保存在公式带.

表 5-1　C_4H_6(cc-pVDZ)CAS/MRCISD 计算比较

CAS	组态数	不完整 loop 数		P-loop 文件大小/Kb		一次迭代时间/s[1)]	
		A	B	A	B	A	B
(4,3)	912 794	194 502	4 127	8 283	221	76	35
(4,4)	3 546 022	1 852 609	30 906	82 587	1 145	470	209
(4,5)	5 050 663	4 105 663	79 900	189 359	2 673	618	281
(4,6)	10 049 072	13 967 094	257 343	654 130	7 402	1 270	646

1) CPU: P-4-1.6 GHz, memory: 512 Mb.

注：A. 未应用空穴–粒子对应; B. 应用空穴–粒子对应.

表 5-1 是应用与不应用空穴–粒子对应计算结果的比较. 数据显示, 存储需求随活性空间增大 (双占轨道数不变) 降低更多, 迭代时间几乎减为原时间的一半. 显然, 双占轨道增多将带来存储空间的更大节约. 例如, 上面提到的 CH_2Br_2 分子, 双占轨道数达到 37, 保存 P-loop 的硬盘空间从 1.5Gb 降到 3.4Mb, 约为原存储量的 1/450[78].

5.3.7　积分变换和分类

在 SCF 或 MCSCF 计算中, 需要的是基函数或原子轨道积分：$\langle \chi_p | h_1 | \chi_q \rangle$ 和 $\langle \chi_p \chi_r | h_{12} | \chi_q \chi_s \rangle$；CI 计算需要的是分子轨道积分：$[p,q]$ 和 $[pq,rs]$. 利用 SCF 或

MCSCF 计算提供的分子轨道系数, $\phi_p = \sum_{q=1}^{n} \chi_q c_{qp}$ 可以将原子轨道积分转换为对分子轨道的积分, 即

$$[p,q] = \sum_{p'}^{n}\sum_{q'}^{n} \langle \chi_{p'}|h_1|\chi_{q'}\rangle c_{p'p}c_{q'q} \tag{5.47}$$

$$[pq,rs] = \sum_{p'}^{n}\sum_{q'}^{n}\sum_{r'}^{n}\sum_{s'}^{n} \langle \chi_{p'}\chi_{r'}|h_{12}|\chi_{q'}\chi_{s'}\rangle c_{p'p}c_{q'q}c_{r'r}c_{s's} \tag{5.48}$$

分子轨道积分显然满足以下对称性:

$$[p,q] = [q,p]$$

$$[pq,rs] = [qp,rs] = [pq,sr] = [qp,sr]$$

$$[rs,pq] = [sr,pq] = [rs,qp] = [sr,qp]$$

不考虑单电子积分, 积分总数约为 $(1/8)n^4$, 若直接按式 (5.46) 变换, 运算次数为 $\propto n^8$ 量级. n 很大时, 计算量很大. 但若采取分步变换或其他技巧[72], 运算次数降为 $(25/24)n^5$. 为使积分容易存取, 积分总是以一维正则序列数组保存. 积分 $[pq,rs]$ 的正则序列的意义是

$$N_{\text{cano}} = [pq]([pq]-1)/2 + [rs] \tag{5.49}$$

或

$$\begin{aligned} N_{\text{cano}} = &(p^4 - 2p^3 + 4p^2q - 4pq + 4q^2 - p^2 \\ &+2p - 4q + 4r^2 - 4r + 8s)/8 \end{aligned} \tag{5.50}$$

其中

$$[pq] = \frac{1}{2}p(p-1) + q \tag{5.51}$$

并满足

$$p \geqslant q,\ r \geqslant s, \quad [pq] \geqslant [rs] \tag{5.52}$$

几乎所有的程序都用正则序列保存二电子积分. 此外, 由于在 CI 计算时, 分子轨道一般需要重新编号, 故分子积分的指标需重新处理和分类. 在完成分类时, 一种更简便的保存积分[66] 的方法被采用了. 定义

$$WYB_1(p) = \sum_{q=1}^{p} q$$

$$WYB_t(p) = \sum_{q=1}^{p} WYB_{t-1}(q)$$

$$p = 0, 1, 2, \cdots$$

则单电子和二电子积分的正则序列为

$$N^1_{\text{cano}} = WYB_1(q-1) + p \tag{5.53}$$

$$N^1_{\text{cano}} = WYB_1[WYB_1(s-1) + r] + WYB_1(q-1) + p \tag{5.54}$$

式 (5.54) 和式 (5.49) 是等价的, 但后一方法更普遍且只有加法运算.

如果分子有点群对称, Γ_p、Γ_q、Γ_r 和 Γ_s 分别是轨道 p、q、r 和 s 的不可约表示, 则积分非零的条件为,

$$\Gamma_p \times \Gamma_q \times \Gamma_r \times \Gamma_s = \text{恒等}$$

对于 D_{2h} 及其子群, 积分类型仅有 4 种:

$$\begin{aligned}
&[\Gamma_p\Gamma_p, \Gamma_p\Gamma_p] \text{ 积分数 } = (1/8)n_p(n_p+1)[n_p(n_p+1)+2] \\
&[\Gamma_p\Gamma_q, \Gamma_p\Gamma_q] \text{ 积分数 } = (1/8)[n_p(n_p-1)+2n_q][n_p(n_p-1)+2n_q+2] \\
&[\Gamma_p\Gamma_p, \Gamma_q\Gamma_q] \text{ 积分数 } = (1/4)n_p(n_p+1)n_q(n_q+1) \\
&[\Gamma_p\Gamma_q, \Gamma_r\Gamma_s] \text{ 积分数 } = n_p n_q n_r n_s
\end{aligned}$$

积分变换在 CI 计算中是重要的一步, Bunge 等提供了考虑点群对称的二电子积分变换程序[79].

5.3.8　矩阵对角化

CI 的 H 矩阵是实对称的、对角元为主的、维数很高的稀疏矩阵, 目前实际应用的 H 矩阵维数一般都在 10^6 以上, 如此高维数矩阵的对角化常常是 CI 计算的瓶颈问题. 但通常 CI 计算仅需要得到几个最低的本征值和本征向量, 因此多用迭代方法求解, 如 Lanczo 方法[80,81] 和 Davidson 方法[82~84]. 两类方法有类似之处, 主要差别在于更新近似矢量的方法不同, 但在 MRCI 中广泛采用的是 Davidson 方法及其改进[85,86]. 关于矩阵对角化更加详细的讨论可以参见文献 [87]. 文献 [88]、[89] 公布了矩阵对角化的源代码.

迭代方法求解的基本思想是: 设第 k 次迭代的近似本证向量 $\boldsymbol{c}^k$ 是在一个 CI 空间的子空间的投影, 则第 $k+1$ 迭代的近似向量为

$$\boldsymbol{\sigma}_I^{(k+1)} = \sum_J \boldsymbol{H}_{IJ} c_J^{(k)} \tag{5.55}$$

向量 $\boldsymbol{\sigma}^{(k+1)}$ 必须与子空间前 k 次迭代的近似向量正交并归一化, 得到第 $k+1$ 迭代的近似向量 $\boldsymbol{c}^{(k+1)}$. 如果相邻两次迭代的近似向量和近似本征值相差在设定的阈值范围内, 则找到了所需的本征向量和本征值, 否则做下一次迭代, 直至收敛. 式 (5.55) 的基本运算是矩阵–向量乘法, 这是大规模 CI 计算最费机时的部分, 向量 $\boldsymbol{\sigma}^{(k+1)}$ 的归一化及与小空间其他向量的正交化需要不断从硬盘中读取向量的信息, 涉及大量 I/O 操作.

传统 CI 和直接 CI 使用相同的对角化公式, 不同的是传统 CI 预先算好 $\boldsymbol{H}$ 矩阵并保存在硬盘再带入式 (5.55) 计算新的迭代向量, 而直接 CI 无需得到完整的 $\boldsymbol{H}_{IJ}$ 矩阵元, 只要得到矩阵元的一部分, 立即应用式 (5.55) 计算它对新迭代向量的贡献, 因此不需要完整地算出和保存 $\boldsymbol{H}$ 矩阵. 但一般情况下, 直接 CI 计算仍需将新、旧两个大的近似向量驻留在内存, 这是制约 CI 计算规模的主要因素.

5.3.9 大小一致性修正

一个方法的大小一致性指的是, 对足够远离的两子体系 A 和 B 用该方法计算的能量应该等于 $E_A + E_B$, 其中 E_A 和 E_B 是用该方法得到的孤立两子体系的能量. 严格的多体理论, 如微扰理论 (PT) 和耦合簇理论 (CC) 是大小一致的. 完全 CI 也满足大小一致性, 因为 A 和 B 中各自的任意级激发全部包含在 A-B 任意级激发中. 截断的 CI 方法不满足严格的大小一致性, 以 CISD 为例, A 和 B 中各自的二级激发在 A-B 中属四级激发, 两种情况下激发水平的不一致导致了计算能量的大小不一致性. 为了减少截断 CI 方法的大小不一致性, 已经提出了许多方法, 最简单的下面的 Davidson 修正[90]

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = (1 - C_0^2)(E_{\mathrm{CISD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{5.56}$$

式中: C_0 为参考态在 CI 波函数的系数. Davidson 等还给出了另外两个修正公式[91,92], 即

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = \frac{(1 - C_0^2)}{C_0^2}(E_{\mathrm{CISD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{5.57}$$

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = \frac{(1 - C_0^2)}{2C_0^2 - 1}(E_{\mathrm{CISD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{5.58}$$

注意到二电子体系的 CISD 实际上就是完全 CI, 不必做 Davidson 修正, 故可在式 (5.58) 中引入一个因子 (1-2/N), 即

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = \frac{(1 - C_0^2)}{C_0^2}\left(1 - \frac{2}{N}\right)(E_{\mathrm{CISD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{5.59}$$

Pople 等通过模型计算证明了式 (5.59) 成立[93]. 实际上, 正如 Luker 和 Meissner 指出[94], 三电子体系也不需要做这类修正, 并引入一个更复杂的因子, 得到

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = \frac{(1-C_0^2)}{C_0^2}\frac{(N-2)(N-3)}{N(N-1)}(E_{\mathrm{CISD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{5.60}$$

式 (5.60) 应用于某些小分子得到了很好的结果. 类似于对式 (5.57) 的修正, Duch 和 Diercksen[95] 利用类氦模型体系计算修正了式 (5.58)

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = \frac{(1-C_0^2)}{2\dfrac{N-1}{N-2}C_0^2 - 1}(E_{\mathrm{CISD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{5.61}$$

推导这些修正公式时大都以耦合簇或微扰等方法的模型体系单参考态计算作参照, 特别是计算中引入非连通的激发算符. Pople 等提出的二次组态相互作用 (QCISD)[96] 就是将三级和四级激发算符 $\hat{C}_1\hat{C}_2$ 和 $1/2\hat{C}_2^2$ 引入到 CISD 中, 使其成为大小一致的, 然而究其本质, QCISD 与 CCSD 是等价的.

总的说来, 对于小的模型体系 (10 个电子以内), CISD 计算修正后 (例如, 应用式 (5.58), 与完全 CI 比较, 精度一般在 2mhartree 之内.

MRCISD 计算可以改进大小不一致性, 但仍需要做大小一致性修正. MRCISD 的修正只需在上述公式中作替代, 如式 (5.54) 变为

$$\Delta E_{\mathrm{DC}} = \left(1 - \sum_{i\in ref} C_i^2\right)(E_{\mathrm{MRCISD}} - E_{\mathrm{MR}}) \tag{5.62}$$

式 (5.62) 是势能面计算中普遍采用的修正公式.

除了以上简单的修正公式外还有一些将 CI 计算与耦合簇或微扰理论结合起来的方法, 例如, 变分微扰理论 (VPT、QDVPT)[97,98]、平均耦合对泛函理论 (CPF、ACPF)[99,100] 等. 相对于完全 CI 的结果, ACPF 的多参考态版本 MR ACPF 的精度常常在 1mhartree 之内. 然而, 当参考态较多时, 对 F_2 和 CH_2^+ 等分子的计算, 不能保证 MR ACPF 的结果比 MRCISD 的更好[100].

5.4　近似 MRCI 方法

由于计算机技术的快速发展和算法的不断改进, 目前在一台普通配置的家用计算机上几小时内就可以运行一次 10^7 个 CSF 的 CI 计算. 但是这样的计算速度对于 MRCI 的应用仍远远不够, 这是因为 MRCI 最重要的应用是构建化学反应势能面, 为了使计算点覆盖有意义的区域, 即使对于 3~4 个原子的体系, 计算点就需达到 10^3 ~10^4. 走出这一困境的途径除了改进硬件外就是采用近似方法. 多年来许多

近似的 CI 方法被提出, 如组态选择、内收缩 CI、外收缩 CI 及其改进、双收缩 CI、基于组态的二级微扰和定域化 CI 等.

5.4.1 组态选择[8,10,101~114]

保留对相关能贡献大, 舍弃对相关能贡献小的组态是最简单的组态选择原则, 贡献大小通常由二阶微扰能确定. 假定参考态函数为

$$|0\rangle = \sum_{R\in ref} C_R \Phi_R \tag{5.63}$$

则激发组态 $\Phi_I(\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab})$ 的能量贡献为

$$\Delta E_I = \frac{|H_{0I}|^2}{E_0 - H_{II}} = |C_I|^2(E_0 - H_{II}) \tag{5.64}$$

其中

$$E_0 = \langle 0|H|0\rangle = \sum_{R,R'} C_R H_{RR'} C_{R'}$$

$$H_{0I} = \langle 0|H|\Phi_I\rangle = \sum_R C_R H_{RI}$$

$$H_{II} = \langle \Phi_I|H|\Phi_I\rangle$$

$$C_I = \frac{H_{0I}}{E_0 - H_{II}} \tag{5.65}$$

设定一个阈值 η, 如果组态 I 的能量贡献 $\Delta E_I \geqslant \eta$, 则组态 I 保留, 否则舍弃, 但舍弃组态的能量贡献 ΔE_η 可以估算出来. 20 世纪 90 年代以前, 微扰选态主要应用在传统 CI 计算[8,10]. 组态选择程序有两个严重缺点: 一是速度慢; 二是当阈值较大时, 微扰选态常常带来相当大的相关能损失[67]. 关于后者, Buenker 等[103] 建议, 从两个阈值下得到的 CI 能量 E_η 和 ΔE_η 可以外推到零阈值的 CI 能量, 即

$$E_{CI}(0) = E_{CI}(\eta_1) + \frac{E_{CI}(\eta_2) - E_{CI}(\eta_1)}{\Delta E(\eta_1) - \Delta E(\eta_2)} \Delta E(\eta_1) \tag{5.66}$$

并建议二阈值最好选为 $\eta_1 = 10\mu h$ 和 $\eta_2 = 20\mu h$. 90 年代以后, 出现了一些新的效率更高的组态选择 MRCI 程序[104,105]. 微扰选态的 MRCISD 是研究电子激发态, 光谱参量和势能面计算的最重要的方法之一, 积累了大量文献, 包括黄明宝小组的许多工作[106~111] 和本小组的部分工作[112~115].

5.4.2　内收缩 MRCI[116~121]

MRCISD 波函数可以写成

$$\Psi = \sum_{I(V)} c_{I(V)} \Phi_{I(V)} + \sum_{I(D)} \sum_{a} c^{a}_{I(D)} \Phi^{a}_{I(D)} + \sum_{I(S,T)} \sum_{a,b} c^{ab}_{I(S,T)} \Phi^{ab}_{I(S,T)} \tag{5.67}$$

式中：$\Phi_{I(V)}$、$\Phi^{a}_{I(D)}$ 和 $\Phi^{ab}_{I(S,T)}$ 分别为通过结点 V、D 和 S、T 的步矢量, 分别对应文献 [121] 中的 Ψ_I, Ψ^{a}_{S} 和 Ψ^{ab}_{P}. 通过结点 V 的 $\Phi_{I(V)}$ 是内函数, 它的一部分, 即活性空间 $\bar{V}$-V 块是参考态 (Φ_0), 而 $\bar{D}$-V 和 $\bar{S}-V, \bar{T}$-V 是有一个和两个空穴的函数, $\bar{D}$-V 常常比 $\bar{S}-V, \bar{T}$-V 之和还大. 但从内函数到外空间的单激发, 即 Ψ^{a}_{S} 远少于双激发函数 Ψ^{ab}_{P}. 因此降低 Ψ^{ab}_{P} 的数目对于降低 CI 空间的维数和提高效率是很有意义的. 为此, Werner 和 Knowles 对单激发函数保持原有的形式, 对双激发函数重新处理, 但不是考察个别的内函数, 而是考虑从内轨道到外轨道的双激发. 他们定义双外轨道激发函数为

$$\begin{aligned} \Phi^{ab}_{ijp} &= \frac{1}{2}(e_{ai,bj} + p e_{bi,aj})\Phi_0 \\ &= \frac{1}{2}(E_{ai}E_{bj} + pE_{bi}E_{aj})\Phi_0 \end{aligned} \tag{5.68}$$

$P = 1$ 对应外轨道的单重态耦合 (通过 S); $P = -1$ 为三重态耦合 (通过 T). 给定 a, b, 组态的外轨道部分唯一确定, 只有一个单重态或三重态组合；但给定一对 (i, j), 可能激发的函数不是唯一的, 定义 (5.68) 相当于取通过结点 $S(T)$ 的步矢量收缩成一个函数, 由于收缩只涉及内轨道函数, 故称为内收缩. 双激发函数的重叠矩阵为

$$\begin{aligned} \langle \Phi^{ab}_{ijp} | \Phi^{cd}_{klq} \rangle &= \frac{1}{4}\langle 0|(E_{ia}E_{jb} + E_{ib}E_{ja})(E_{kc}E_{ld} + qE_{lc}E_{kd})|0\rangle \\ &= \frac{1}{2}\delta_{pq}(\delta_{ac}\delta_{bd} + p\delta_{ad}\delta_{bc})S^{(p)}_{ij,kl} \end{aligned}$$

其中

$$S^{(p)}_{ij,kl} = \langle 0|e_{ik,jl} + p e_{il,jk}|0\rangle$$

上式表明, 内收缩双激发函数一般是不正交的. 内收缩 CI 波函数可以写成

$$\Psi = \sum_{I(V)} c_{I(V)} \Phi_{I(V)} + \sum_{I(D)} \sum_{a} c^{a}_{I(D)} \Phi^{a}_{I(D)} + \sum_{i>j} \sum_{a,b} \sum_{p} c^{ab}_{ijp} \Phi^{ab}_{ijp} \tag{5.69}$$

Werner 和 Knowles 强调, 内收缩 CI (ICMRCI) 方法的优越性在于, 内收缩的组态数基本上与参考态数无关, 在通常的应用中, 收缩比 (未收缩与内收缩组态数之比) 可达 1~2 个数量级或更多, 而相关能的损失一般为几毫哈特里 (mhartree). 虽然, ICMRCI 方法存在双激发函数不正交和收缩矩阵元计算相对较慢等问题, 但对

效率影响不大, 与非收缩 CI 相比, 迭代时间常常减少 1 个数量级以上. 因此, ICMRCI(在程序 MOLPRO 中[122]) 是目前研究激发态和构建势能面的主要方法之一. 国内不少学者应用 ICMRCI 在构建反应势能面、研究激发态电子结构、光化学和光物理学等领域做了有影响的工作, 如 Bian(边文生)[123]、Fang(方维海)[124~128]、Xie(谢代前)[129,130] 和 Zou(邹文力)[131] 等.

应该指出, 内收缩的组态数基本上与参考态数无关有一个先决条件, 即活性空间必须给定. 活性空间指定后, CAS 是最大的参考态空间, 如果组态数与参考态数无关, 则从 CAS 选出部分组态作为参考态, 内收缩组态数将基本相同, 这时 ICMRCI 的这一优点将不再是优点. 因为从 CAS 选出少量贡献大的组态作为参考态直接做 MRCISD 计算, 可能比 ICMRCI 效率更高, 且相关能损失更少. 表 5-2 列出的结果说明, 当取 CAS 中系数大于 0.018 的组态为参考态, MRCISD 计算的相关能损失已经低于 ICMRCI 计算, 但效率却提高了 5 倍, 这在构建全局反应势能面是有意义的.

表 5-2 C_4H_6(^1A_g 态, 基组 cc-pVDZ, CAS 中有 6 个电子, 7 个轨道)

方 法	能量/a.u.	能量差/a.u.	总时钟时间/s
MRCISD (CAS)	−155.462 718[1)]	0.0	10373(16)[2)]
ICMRCI (CAS)	−155.459 378[1)]	0.003 34	3475(10)[3)]
MRCISD (0.01)	−155.460 756[1)]	0.001 96	990(14)[2)]
MRCISD (0.018)	−155.459 406[1)]	0.003 31	618(14)[2)]
MRCISD (0.03)	−155.458 394	0.00432	262(14)[2)]

1) 组态数自上至下为: 24 255 498, 977 805, 3 352 746, 2 158 611.

2) CPU: Xeon 2.8 Gh.

3) CPU: Xeon 2.66 Gh. 括号内为迭代次数.

5.4.3 外收缩 CI(ECCI) 及其改进[131~136]

与内收缩仅对双激发函数 $\Phi^{ab}_{I(S,T)}$ 的内轨道部分收缩不同, 外收缩对 $\Phi^{a}_{I(D)}$ 和 $\Phi^{ab}_{I(S,T)}$ 的外轨道部分做收缩, 内轨道部分保持原有的形式, 即保持完整步矢中 DRT 的头到达结点 D、T 和 S 的部分. 从 D、T 或 S 进入外空间后, 各自收缩成一个函数, 故外收缩 CI 空间的维数等于 DRT 的头到达结点 D、T 和 S 的通道数. 外收缩后的波函数可以写成

$$\Psi_{ECCI}=\sum_{I(V)} c_{I(V)}\Phi_{I(V)}+\sum_{I(D)} c_{I(D)}\sum_{a} C^{a}_{I(D)}\Phi^{a}_{I(D)}+\sum_{I(S,T)} c_{I(S,T)}\sum_{a,b} C^{ab}_{I(S,T)}\Phi^{ab}_{I(S,T)}$$

式中: $\sum_{a} C^{a}_{I(D)}\Phi^{a}_{I(D)}$ 和 $\sum_{a,b} C^{ab}_{I(S,T)}\Phi^{ab}_{I(S,T)}$ 是外收缩函数, 其中的系数不参与变分,

而是由一阶微扰理论确定

$$C^a_{I(D)} = \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi^a_{I(D)} \rangle}{E_0 - \langle \Phi^a_{I(D)} | H | \Phi^a_{I(D)} \rangle} \tag{5.70}$$

$$C^{ab}_{I(S,T)} = \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi^{ab}_{I(S,T)} \rangle}{E_0 - \langle \Phi^{ab}_{I(S,T)} | H | \Phi^{ab}_{I(S,T)} \rangle} \tag{5.71}$$

对于大的外空间, 外收缩 CI 空间的维数比内收缩更低, 但收缩函数之间的矩阵元计算更复杂. 目前 ECCI 还只能做传统 CI 计算, 而且相关能损失比内收缩更大. 尽管如此, ECCI 关于 CH_2 和 SiH_2 单重态和三重态的能差分别为 2.74kJ/mol 和 1.12kJ/mol[137], 应该是很不错的结果. 文献 [137] 也提出了一种改进的外收缩 CI 方法, 目的是为了降低相关能损失, 但效率也随之降低. 翟高红等应用外收缩 CI 计算了 H_2O^+ 的全域势能面[138].

5.4.4　双收缩 CI[139,140]

上面已经看到, 根据空穴–粒子对应, 双占轨道空间与外空间的 DRT 结构相似, 因此组态函数在双占轨道空间部分可以像在外空间一样, 到达每一个边界结点时收缩成一个函数, 即双占空间与外空间同时收缩, 结果将使 CI 空间的大小进一步降低. 实际上, 双收缩 CI 空间的维数为

$$\mathrm{Dim(DCCI)} = \sum_{x,y} P(x,y)$$

式中: $x(y)$ 为活性空间的上 (下) 结点; $P(x,y)$ 为连接上、下结点的通道. 双收缩 CI 波函数可写成

$$\Psi_{\mathrm{DCCI}} = \sum_R c_R \Phi_R + \sum_{P(x,y)} c_{P(x,y)} \Phi_{P(x,y)}$$

式中: Φ_R 为参考态函数; $\Phi_{P(x,y)}$ 为双收缩组态函数. 表 5-3 是 C_4H_6 分子完成双收缩和不收缩计算的比较. 基组取 cc-pVDZ, 总轨道数 $n = 90$, 点群对称为 C_{2h}. 可以看出, 相关能损失都在 0.02 a.u. 以下, 这是比较大的损失. 但是 DCCI 与 MRCI 能量有相当好的平行关系. 例如, 从 N_2 和 F_2 分子势能曲线拟合, 两种计算方法得到非常接近的光谱常数[139,140].

5.4.5　基于组态的二级微扰 (MRPT2)[141~159]

以 HF 波函数为零级微扰函数的微扰理论 MPn 是处理动力学相关的有效方法之一[141]. 对于闭壳层基态以及不涉及化学键断裂和重建的分子, 最简单的 MP2 计算就能得到可靠的结果. 但是, MP2 不能处理非动力学相关效应. 为了保持 MP2

表 5-3 C_4H_6 分子完成双收缩和未收缩 CI 计算的比较 1)

参考空间	MRCISD			DCCI		
	组态数	相关能/a.u.	计算时间/s 2)	组态数	相关能/a.u.	计算时间/s
CAS(2,4)	2 580 686	0.4549	1452 (14)	349	0.4358	82
CAS(4,4)	5 172 616	0.4548	5940 (18)	676	0.4348	282
CAS(4,5)	12 100 136	0.4549	20 809 (21)	1820	0.4358	662
CAS(6,6)	44 208 052	0.4549	81 227 (21)	7020	0.4358	2865

1) CPU: P-4-2.4 GHz, 内存: 1 Gb. 基组: 6-31G*(6d).

2) 括号内的数字为迭代次数.

的简单性, 又能包括非动力学相关, 很容易想到用 MCSCF(如 CASSCF) 波函数代替 HF 波函数作为零级函数[142~145]. 同样应用 CASSCF 波函数作为零级函数, Andersson 等[146,147] 选取更大的相互作用空间并定义新的零级哈密顿, 通过求解线性方程组获得一级波函数和二级微扰能. 他们的方法被命名为 CASPT2. CASPT2 是目前应用最广泛的多参考态微扰理论方法, 和 MRCI 一样, CASPT2 也是研究激发态有力的工具[148~151]. 在以上方法中, 二级微扰能公式中的分母是轨道能量之差, 而轨道能量常常需要重新定义, 因此可称这类方法为基于轨道的二阶微扰理论方法. 另一种方法的微扰能公式中, 分母是零级能量与组态能量之差, 其主要的计算步骤和 CI 计算相同, 是 MRCI 计算的一种近似, 故称为基于组态的微扰方法. Wenzel[152], Cimiraglia[153] 和王育彬等[154] 提出的方法属于后一种微扰方法, 其原理简述如下: 组态空间可以分割为模型空间 $\boldsymbol{P}$ 及其补空间 $\boldsymbol{Q}$, 定义投影算符

$$P = \sum_{\alpha \in P} |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|, \quad Q = \sum_{\beta \in Q} |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta| \tag{5.72}$$

$$P + Q = 1$$

根据 Lowdin[155], 可以将 Schrödinger 方程写成如下等价的形式

$$H_{\text{eff}}(P\Psi) = E(P\Psi) \tag{5.73}$$

式中: Ψ 和 E 分别为精确波函数和精确能量; H_{eff} 为有效哈密顿算符

$$H_{\text{eff}} = PHP + PHQ(E - QHQ)^{-1}QHP \tag{5.74}$$

方程 (5.73) 表明, 模型空间的波函数是有效哈密顿算符的本征函数, 本征值是精确能量. 在微扰理论中, 哈密顿算符写为零级哈密顿和微扰算符之和, 即

$$H = H_0 + V$$

零级哈密顿可以定义为

$$H_0 = \sum_{\alpha \in P} E_\alpha |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha| + \sum_{\beta \in Q} E_\beta |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta| \tag{5.75}$$

式中：$E_\alpha(E_\beta)$ 为组态能量; H_0 为组态空间的对角算符. 有效哈密顿算符或者微扰理论有多种形式, 其中常用的有 Brillouin-Wigner 微扰理论即

$$H_{\text{eff}} = P(H_0 + VR_{\text{BW}}V + VR_{\text{BW}}VR_{\text{BW}}V + \cdots)P \tag{5.76}$$

其中

$$R_{\text{BW}} = \frac{Q}{E - H_0} = \sum_{\beta \in Q} \frac{|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|}{E - E_\beta} \tag{5.77}$$

和 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论

$$H_{\text{eff}} = P(H_0 + VR_{\text{RS}}V + VR_{\text{RS}}VR_{\text{RS}}V + \cdots)P \tag{5.78}$$

其中

$$R_{\text{RS}} = \frac{Q}{E' - H_0} = \sum_{\beta \in Q} \frac{|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|}{E' - E_\beta} \tag{5.79}$$

式中：E' 为已知的零级能量或某种修正能量.

模型空间 P 的选择对于零级哈密顿, 从而对微扰理论的精度和实现的难易程度是至关重要的. 最简单的一种选择是取模型空间等同于参考态空间, 即

$$H_0 = \sum_{R \in M_R} E_R |\Phi_R\rangle\langle\Phi_R| + \sum_{I \in Q} E_I |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I| \tag{5.80}$$

式中：M_R 为参考态空间; Q 为 M_R 在 MRCISD 组态空间的补. 在式 (5.76) 或式 (5.78) 中仅保留前两项, 则从式 (5.80) 和式 (5.73) 得到考虑二级微扰后的能量表达式为

Brillouin-Wigner 微扰

$$E_{\text{BW}}^{(0-2)} = E_0 + \sum_{I \in Q} \frac{|\langle\Phi_0|H|\Phi_I\rangle}{E - E_I} \tag{5.81}$$

Rayleigh-Schrödinger 微扰

$$E_{\text{RS}}^{(0-2)} = E_0 + \sum_{I \in Q} \frac{|\langle\Phi_0|H|\Phi_I\rangle}{E' - E_I} \tag{5.82}$$

式中：E_0 为参考态 (CASSCF) 能量. RS 能量公式中的 E' 可取 E_0^0, BW 公式中的 E 是未知的精确能量, 因此 BW 能量必须通过迭代自洽求解. RS 能量的可靠性 (即与 MRCISD 能量接近的程度) 依赖于 CAS 的大小, CAS 越大, 零级波函数和零

级能量越好, RS 能量越可靠. 例如, 对于表 5-3 中的 C_4H_6 分子, 当参考态空间为 CAS(4,4) 时, RS 能量比 MRCISD 能量低约 0.1 a.u., 而当参考态空间为 CAS(6,7) 时, RS 能量与 MRCISD 能量相差仅为 0.0022a.u., 甚至比内收缩 CI 还好. 一般说来, BW 能量比 RS 能量更为可靠, 因为当 RS 能量与 MRCISD 计算偏离较远时, 以 RS 能量作为初始猜测, 通过自洽迭代总能校正到更接近 MRCISD 能量.

如果 CASSCF 取多个根, 从上面的 MRPT2 方法可以得到基态和激发态等多个能量, 这时方程 (5.82) 改写为

$$\sum E^{(i)} = E_0^{(i)} + \sum_{I \in Q} \frac{|\langle \Phi_0^{(i)} | H | \Phi_I \rangle}{E - E_I} \tag{5.83}$$

式中: $E_0^{(i)}$ 和 $\Phi_0^{(i)}$ 分别为 CASSCF 的第 i 个本征值及对应的本征矢量.

应用 5.3.6 节 4 中的概念, 以上 MRPT2 方案的模型空间与 DRT 图 $\bar{V} - V$ 中的组态空间对应, 微扰能的计算仅涉及 S-V、T-V、D-V 及 V-V 态之间的相互作用, 没有考虑 D-D、T-T、S-S、S-T 和 S-D 等组态的相互作用. 不过, 如果考虑所有这些相互作用, 那就不是二级微扰而是完整的 MRCISD 计算. 但是, 模型空间也可以另外选择. 例如, 取 DRT 的头到 V 的全部组态, 即不仅包括 $\bar{V} - V$, 还包括 $\bar{D} - V$, $\bar{T} - V$ 和 $\bar{S} - V$ 空间的组态, 模型空间的扩大显然可以改进零级能量. 文献 [154] 还提出了其他模型空间方案, 目的主要是为了防止入侵态 (能量接近零级能量的组态) 的出现, 但增加了计算工作量.

应该指出, 这里的 MRPT2 方案与 Shavitt 的 A_k 方法[156] 及 Malrieu 等的 CIPSI (configuration interaction with perturbation selection iteratively) 方法[157] 有相似之处, 但零级函数的选择及算法不同.

MRPT2 方法已被用于 HBO[158] 和 SO_2[159] 的基态和许多激发态的势能面计算, 在同样的计算机配置下, 采用非近似的 MRCISD 不可能获得这些势能面.

5.4.6 定域化 MRCI 及其他近似方法[160~164]

在原子分子物理中, 电子间的库仑势可看成是短程作用, 故一对远离电子的运动仅有很弱的关联. 依据这一事实, Saebø 和 Pulay[160] 引入弱对近似可以用来降低 CI 计算的工作量. 为了定义弱对近似, 首先需要将占据分子轨道定域化, 然后计算一对定域分子轨道中心间的距离, 如果此距离超过某个设定的大小, 则占据在该对轨道上的电子是弱关联的, 它们之间的电子相关可以忽略, 一对电子从该对轨道上同时激发的 CSF 可以消除, 但激发到非弱相关轨道仍保留, 这就是定域化 CI 方法中 Reynold 等对弱对的定义[161]. 2001 年, Walter 和 Carter 提出弱对的另一定义[162]: 首先对每个定域内轨道做 Mulliken 布居分析, 确定轨道有最高布居的原子, 按布居大小将原子分类. 然后, 选出那些对总电荷贡献超过某个阈值 (如 0.75,

如果轨道已归一化) 的原子, 计算任意两原子间的最大距离 $r_{\max}$ 和原子电荷权重的平均位置 r_c, 最后定义一个中心在 r_c, 半径为 $\alpha r_{\max}$ 的球同该轨道相联系, α 是一个接近 1.0 的可调参量. 如果与二轨道相联系的球不重叠, 则称二轨道为弱对轨道. 对 core 轨道和 virtue 轨道需另外定义. 表 5-4 是反式 -4- 辛烯分子定域 CI 计算的结果, 基组为 DZP, 但只取 68 个轨道, 非定域 SDCI 包括 2 370 753 个 CSF. 我们看到, 尽管反式 -4- 辛烯是长链分子, α 参量降低了 10 倍, 但组态数的减少和计算时间的节约均不到 3 倍, 相关能损失并不严重.

表 5-4　α 对相关能的影响

α	组态数	一次迭代时间/s	相关能分数/%
0.30	789 345	2800	96.45
1.00	978 929	3100	98.88
2.00	1 677 153	4800	99.95
3.00	2 042 449	6100	99.99

注: 计算机为: Compaq DEC ES40.

近几年又出现了一些新的近似 MRCI 方法, 其中一个称为 SORCI (spectroscopy oriented configuration interaction)[163], 这个方法将一级相互作用空间划分为强和弱的微扰组态, 对前者实行变分计算, 对后者做微扰处理, 基函数取近似自然轨道. 实际上, 这一方法与 5.4.5 节的 MRPT2 类似. SORCI 程序已包含在程序包 ORCA 中[164].

5.5　Xi'an-CI 程序

Xi'an-CI 是西北大学研发的一个量子化学程序包. 目前它有以下功能:

(1) 多参考态一级和二级组态相互作用计算 (MRCISD), 作为特例, 包括 MR-CIS.

(2) 外收缩和改进的外收缩组态相互作用计算 (ECCI, ACCI), 后者通过调节参考态空间, 减少相关能的损失, 见 5.4.3 节.

(3) 双收缩组态相互作用计算 (DCCI), 见 5.4.4 节.

(4) 多参考态二级微扰理论计算 (MRPT2), 见 5.4.5 节.

(5) 利用所有上述算法完成构型优化. 但目前只能实现数值优化, 三个原子以上的构型优化效率较低.

(6) MRCISD 的并行化计算.

(7) 拟在近期增加 MRCISD 水平下的旋–轨耦合计算.

程序的第一版于 1990 年 6 月发布, 后经多次改进和增补. 新的版本采用了空

穴–粒子对称 (5.3.6 节 4), 大大减低了公式带长度, 提高了计算效率, 特别是在电子数超过 100, 相关轨道超过 50 的情况下, Xi'an-CI 仍能正常运行. Xi'an-CI 已用于构建基态和激发态的局域和全域势能面, 拟合分子的振动光谱等[138~140,158,159,165].

Xi'an-CI 的源代码已经公开[166].

5.6 基于 Slater 行列式的 CI 方法

CSF 和 Slater 行列式都可以用来表示组态函数, 两者的区别是前者为 S^2 的本征函数, 后者仅是 S_z 的本征函数. 由于通常哈密顿不显含自旋, 两者都可以选为 CI 空间的基, 但计算耦合系数的方法不同. 在截断的 CI 方法如 MRCISD 中, 基于 CSF 的算法是主流, 目前有实用价值的截断 CI 程序几乎都是基于 CSF. 原因是显然的, 因为若以 Slater 行列式为基, CI 空间的维数是 CSF 数量的 2~4 倍, 而且光谱实验数据直接对应的多是 S^2 守恒的态. 然而, 对于完全 CI 计算, 基于 Slater 行列式的算法显示出优越性, Handy[167] 将 Slater 行列式写成 α 链和 β 链是行列式算法的一个重要进展.

5.6.1 α 链和 β 链

一个 $\alpha(\beta)$ 链定义为 $\alpha(\beta)$ 自旋轨道的有序乘积, 即

$$I_\alpha = \prod_{p=1}^{n_\alpha} a_{p,\alpha}^+, \quad I_\beta = \prod_{p=1}^{n_\beta} a_{p,\beta}^+ \tag{5.84}$$

则 Slater 行列式可以写为

$$|I\rangle = |I_\alpha I_\beta\rangle \tag{5.85}$$

同时位移算符 (生成元) 也分裂成两部分, 即

$$E_{pq} = E_{pq}^\alpha + E_{pq}^\beta \tag{5.86}$$

迭代对角化时, 更新向量 (式 (5.55)) 则写为

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha, J_\beta} c_{J_\alpha J_\beta} \left[\sum_{p,q}^{n} (p,q) C_{pq}^{JI} + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s}^{n} (pq,rs) C_{pq,rs}^{JI} \right] \tag{5.87}$$

其中耦合系数定义见方程 (5.31) 和 (5.32), $JI{=}J_\alpha J_\beta$, $I_\alpha I_\beta$. 利用中间态求和, 双电子耦合可以写成单电子耦合系数的乘积[168], 即

$$\begin{aligned} C_{pq,rs}^{IJ} &= \langle I|(E_{pq}E_{rs} - \delta_{qr}E_{ps})|J\rangle \\ &= \sum_K \langle I|E_{pq}|K\rangle\langle K|E_{rs}|J\rangle - \delta_{qr}\langle I|E_{ps}|J\rangle \end{aligned}$$

$$=\sum_K C_{pq}^{IK}C_{rs}^{KJ}-\delta_{qr}C_{ps}^{IJ} \tag{5.88}$$

将式 (5.79) 和式 (5.81) 代入式 (5.80), 经过整理后得到[169]

$$\sigma_I=\sigma_{1,I}+\sigma_{2,I}+\sigma_{3,I}+\sigma_{4,I}+\sigma_{5,I}+\sigma_{6,I} \tag{5.89}$$

其中

$$\sigma_{1,I}=\sum_J\left\{\sum_p(p,p)C_{pp}^{\alpha,IJ}+\sum_{p<q}[(pp,qq)-(pq,qp)]C_{pp}^{\alpha,IJ}C_{qq}^{\alpha,IJ}+\sum_{p,q}(pp,qq)C_{pp}^{\alpha,IJ}C_{qq}^{\beta,IJ}\right.$$
$$\left.+\sum_p(p,p)C_{pp}^{\beta,IJ}+\sum_{p<q}[(pp,qq)-(pq,qp)]C_{pp}^{\beta,IJ}C_{qq}^{\beta,IJ}\right\}c_J$$

$$\sigma_{2,I}=\sum_J\left\{\sum_{p\neq q}(p,q)C_{pq}^{\alpha,IJ}+\sum_{pqr,p<q}[(pq,rr)-(pr,rq)]C_{pq}^{\alpha,IJ}C_{rr}^{\alpha,IJ}\right.$$
$$\left.+\sum_{pqr,p<q}(pq,rr)C_{pq}^{\alpha,IJ}C_{rr}^{\beta,IJ}\right\}c_J$$

$$\sigma_{3,I}=\sum_J\left\{\sum_{p\neq q}(p,q)C_{pq}^{\beta,IJ}+\sum_{pqr,p<q}[(pq,rr)-(pr,rq)]C_{pq}^{\beta,IJ}C_{rr}^{\beta,IJ}\right.$$
$$\left.+\sum_{pqr,p<q}(pq,rr)C_{pq}^{\beta,IJ}C_{rr}^{\alpha,IJ}\right\}c_J$$

$$\sigma_{4,I}=\sum_J\left\{\sum_{p\neq q\neq r\neq s,pq<rs}[(pq,rs)-(ps,qr)]\sum_K C_{pq}^{\alpha,IK}C_{rs}^{\alpha,KJ}\right\}c_J$$

$$\sigma_{5,I}=\sum_J\left\{\sum_{p\neq q\neq r\neq s,pq<rs}[(pq,rs)-(ps,qr)]\sum_K C_{pq}^{\beta,IK}C_{rs}^{\beta,KI}\right\}c_J$$

$$\sigma_{6,I}=\sum_J\left\{\sum_{p\neq q\neq r\neq s}(pq,rs)\sum_K C_{pq}^{\alpha,IK}C_{rs}^{\beta,KJ}\right\}c_J$$

式中：$\sigma_1\sim\sigma_6$ 分别为对角项、α 和 β 单替代项、α 和 β 双替代项及 α 和 β 单激发项组合. 在上面的公式中, 非零矩阵元用分子轨道积分和耦合系数明确地写出. 由于行列式之间的耦合系数计算特别简单, 只要调入非零积分就能很容易地确定矩阵元和更新向量. 自从 Handy 引入 α 链和 β 链, 在 FCI 中更新向量 σ 的计算多采用链驱动模式[167,170,171] 和积分驱动模式[172]. 甘正汀等则采用两种模式的结合, 并注意安排一次任务需要的数据互相邻近, 提高了缓存区的使用效率, 既可以提高单

机的计算效率, 又有利于并行化任务的分配[169]. 在迭代对角化过程中, 需要一个指标向量 I 标记激发得到的行列式. 当分裂成 α 和 β 链后, 指标向量的长度不必等于 CI 空间维数, 这是因为在 S_z 不变的条件下, α 自旋电子的激发只能使 α 链变成另一条 α 链, β 自旋电子的激发也是如此, 于是完整的 CI 向量不需要都驻留在内存, 更新向量的计算可以简化. 例如, 当 $M_S = 0$, σ_3 和 σ_5 可以消除, σ_6 的工作量可以减半[170].

在 FCI 计算中, 也可以采用类似于 5.3 节的图形方法产生和记录 α 链或 β 链. 例如, Olsen 等[170] 和 Sherrill 等[30] 使用了一种二斜率图, 两个斜率分别对应轨道的占据和非占. 除了记录链的信息, 二斜率图在 FCI 计算中所起的作用似乎不如 DRT 在 MRCISD 计算中那么重要.

FCI 计算的进展得益于计算机技术飞速进步的推动, 在 FCI 中广泛应用的向量化和并行化技术只是在现代超级计算机出现后才能实现. 1990 年, Olsen 等[172] 应用当时的超级计算机首次实现了突破 10^9 个行列式的 FCI(Be 原子) 计算, 但没有得到收敛的结果; 2000 年, Ansaloni 等[171] 应用 CRAY-T3E 超级机, 使 FCI 计算规模超过了 10^{10} 个行列式; 目前已知最大规模的 FCI 计算, 行列式数已超过 6.4×10^{10}[174], 这是一个关于 C_2 分子的计算, 基组为 cc-pVTZ+s(0.4422)+p(0.3569), 共 68 个相关轨道, 计算机为 432MSP Cray-X1. 虽然, 这还不是当前计算机水平下 FCI 计算规模的极限, 但在一段相当长的时间内, FCI 作为一种常规计算仍不现实.

5.6.2 近似 FCI 方法

Knowles 和 Handy 提出直接 FCI 算法[175,176] 后, 又提出了近似的 FCI 算法[177,178]. 他们的近似 FCI 与 5.4.1 节的微扰选择组态方案基本相同, 即应用方程 (5.64) 挑选出能量贡献大于某个阈值的行列式, 否则舍弃. 对于 NH_3 分子, 取 ANO DZP 基组和阈值 4.0×10^{-5}, 他们从 FCI 的 209×10^6 个行列式中保留 665 247 个行列式, 与 FCI 能量相差仅有 0.0004 hartree. 与 Knowles 等的方法类似的有 Mitrushenkov 的近似 FCI 方案[179], 两者的区别仅在于后者用系数, 即方程 (5.65) 代替前者用能量, 即方程 (5.64) 作为组态的选择依据. 应该说, 近似 FCI 就像 FCI 一样在实际中难以实现, 因此在实际体系的计算中, 没有见到上述近似 FCI 的应用.

5.7 单参考态与多参考态方法的比较

单组态方法, 从最简单的 RHF 到考虑了相关能的 MPn、CISD、CISDTQ、CCSD、CCSD(T)、CCSDT、CCSDTQ 以及与它们对应的非限制性方法, 如 UHF、UMPn、UCCSD、UCCSD(T) 等由于没有包含非动力学相关, 故不能正确地处理激发态、键断裂等问题. 单组态方法的上述缺点早已被人们所认识, 大量文献报道

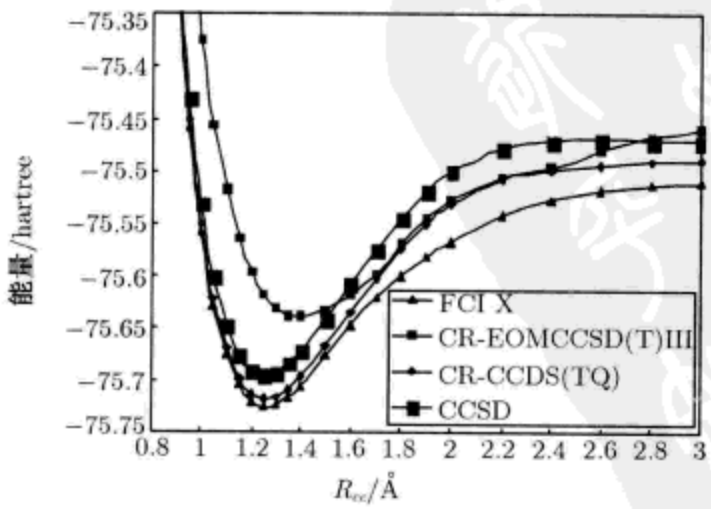
了不同的情况下单组态方法的失败及其原因. 上面列出的单参考态方法中包括一些在基态平衡位置附近非常精确的耦合簇 (CC) 方法, QCISD[180] 和 SAC-CI[181] 虽然以 CI 名义出现, 实际上也属于 CC 方法. 对于激发态, Bartlett 等[182,183] 和 Kowalski 等[184,185] 提出可以用运动方程 CC(EOMCC) 改进垂直激发能的计算, 但是当双激发组态的贡献较大时, EOMCC, 即使是精确的 EOM-CCSDT(单、双和三耦合簇的 EOMCC)[185] 都不能很好地描述激发态. 为了减少和消除 CC 和 EOMCC 方法处理键断裂时的错误, 引入多参考态 CC 应该是一个必然的选择, 但经过多年的努力, 多参考态 CC 仍不够成熟. 为此, Kowalski 等提出完全重整化 (completely renormalized) 的 CR-CC 和 CR-EOMCC 方法[186~188], 希望在单参考态框架内降低 CC 和 EOMCC 方法处理键断裂时的错误. 这类方法中的 CR-CCSD(T)、CR-EOMCCSD(T) 等在处理某些激发态和键断裂过程十分成功. 然而, 这些新的单参考态高相关性方法需要更严格的考验. 多参考态方法主要指多参考态 CI 和多参考态微扰, 目前只考虑达到二级激发和二级微扰的方法, 即 MRCISD 和 MRPT2(CASPT2). 评价这些方法精度和可靠性最直接的办法是将这些方法的计算结果与公认的标准值比较. 公认的标准值有两种: FCI 计算值和经过确认的实验值.

5.7.1　与 FCI 计算比较

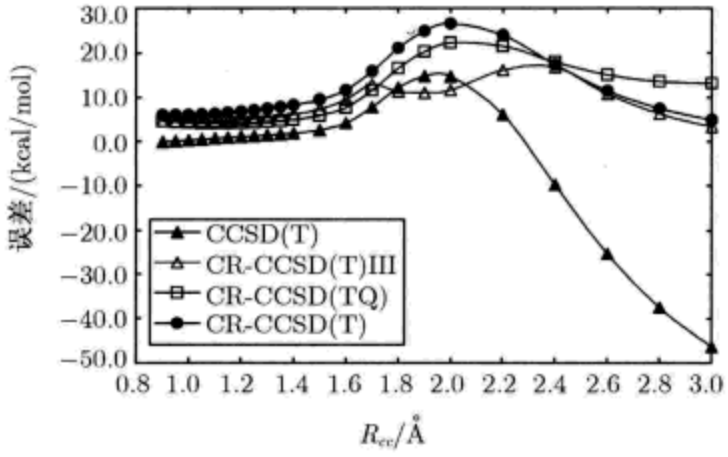
FCI 是给定基组下最精确的方法, 因此是检验和评价其他理论方法的依据. 这里我们将各种理论方法得到的势能曲线与 FCI 的结果加以比较, 而不只是比较垂直激发能等个别值. 最近, Sherrill 等应用 FCI/631-G* 计算了 C_2 分子的基态 $X^1\Sigma_g^+$ 以及激发态 $B^1\Delta_g$ 和 $B'^1\Sigma_g^+$ 的势能曲线[189], 并以 FCI 计算结果为标准对目前常用的单、多参考态方法进行了系统的比较[189~191]. 选择 C_2 是因为它是一个奇特的分子, 在它的基态 $X^1\Sigma_g^+$, 二碳原子间有两个 π 键而没有 σ 键, 当 C—C 键长大于 1.6Å, 上述三个态的能量非常接近, 最后到达同一个离解极限 $C(^3P)$. C_2 分子的这些特点使它成为检验量子化学方法的 "试金石".

图 5-5(a) 是关于 C_2 分子基态几种精确的单参考态方法和 FCI 势能曲线的比较, 图 5-5(b) 是这些方法在势能曲线各点相对于 FCI 的计算误差. 可以看出, 单参考态方法在平衡位置附近都相当精确, 但远离平衡位置时偏差增大, 特别是三级微扰修正的方法 CCSD(T) 在接近离解极限时定性和定量上都是错误的. 图 5-5(b) 是势能曲线上各点这些单参考态相对于 FCI 的计算误差, 其中各方法的最大误差与最小误差的差值定义为该方法的非平行误差 NPE(non-parallelity error). 一个方法的 NPE 越小, 说明该方法与 FCI 势能曲线的平行度越好, 拟合得到的光谱参数将越接近, 因此常用 NPE 评价一个理论方法的精度和可靠性. 表 5-5 列出了部分单、双参考态方法的 NPE 值. 虚线以上是单参考态方法, 虚线以下是多参考态方法. 可

以看出, 单参考态方法的 NPE 普遍都高于多参考态方法, 计算工作量最大、应该是目前最精确的单参考态方法 CCSDTQ, 其基态的 NPE(16.6 kcal/mol) 也远高于 CASSCF 计算的 NPE(5.4 kcal/mol). 完全重整化方法 CR-(EOM)CCSD(T),III 的计算精度并不如预期的好, 三个态的 NPE 分别为 13.5kcal/mol、35.9kcal/mol 和 30.9 kcal/mol. 如果键长范围限制在平衡位置附近的 1.1~1.8Å, 激发态的 NPE 有明显改进, 基态的 NPE 虽有所改进, 但仍不能令人满意. 原因是在平衡位置附近, 单组态在二激发态中有很高的权重, 非动力学相关的影响不大, 在远离平衡时, 单组态不能正确描述二激发态, 非动力学相关影响很大, 因此不计入远离平衡的 NPE, 二激发态的 NPE 明显降低; 而对于基态, 不论是在平衡位置附近还是远离平衡位置, 非动力学相关的贡献都很大. 与单参考态方法相比, 表 5-5 下端多参考态方法的 NPE 明显地小于单参考态方法. 最精确的是 MRCI, 三个态的 NPE 都在 1kcal/mol 以下. 表 5-5 中列有两个 MRCI 计算结果, 二者都是在运行态平均的多参考态自洽场 ((SA)-CASSCF) 计算后, 再完成 MRCI 计算. 为了区分, 一个记为 (SA)-CASSCF/MRCI, 另一个简记为 MRCI. 前者应用基于 Slater 行列式的程序 DETCI[192] 计算; 后者则应用 Xi'an-CI 程序得到. 此外, 二者对激发态 $^1\Delta_g$ 的处理也不相同. 由于在计算时取 $D_{\infty h}$ 的子群 D_{2h}, 在子群 D_{2h} 下, $^1\Delta_g$ 分裂为 (A_g+B_{1g}). DETCI 计算取对称性 A_g, 通过追踪行列式 $|\cdots 1\pi_x^2 3\sigma_g^2|$ 和 $|\cdots 1\pi_y^2 3\sigma_g^2|$ 的系数而确定是 $^1\Delta_g$(二行列式的系数相等, 符号相反), 或是 $B'^1\Sigma_g^+$(二行列式的系数相等, 符号相同); 应用 Xi'an-CI 程序时, 则取 B_{1g} 计算, 不需追踪行列式 $|\cdots 1\pi_x^2 3\sigma_g^2|$ 和 $|\cdots 1\pi_y^2 3\sigma_g^2|$ 的系数, 当然结果完全相同. 除了 MRCI, 表 5-5 还包括 Xi'an-CI 中的双收缩 CI(DCCI) 的计算结果. 图 5-6 和图 5-7 分别是 MRCI 和 DCCI 沿势能曲线相对于 FCI 的计算差值. DCCI 的 $B'^1\Sigma_g^+$ 态的误差曲线中, 1.7Å的误差为 6.46 kcal/mol, 图中未标出, 由此可计算 NPE = 4.01 kcal/mol.



(a)



(b)

图 5-5　(a) C_2 分子基态单参考态方法和 FCI 势能曲线; (b) 沿势能曲线的计算误差

表 5-5　各种方法相对于 FCI/631-G* 的非平行误差(单位：kcal/mol)

方法	$X^1\Sigma_g^+$	$B^1\Delta_g$	$B'^1\Sigma_g^+$
RHF (UHF)	132.9 (48.7)		
MP2 (UMP2)	81.3 (40.7)		
CCSD (UCCSD)	24.3 (27.0)		
CCSD(T)(UCCSD(T))	61.3 (21.6)		
CCSDT	31.5		
CCSDTQ	16.6		
CR-CCSD(T)	21.7		
(EOM)-CCSD	24.3	34.1	44.9
CR-(EOM)CCSD(T),III	13.5	35.9	30.9
CR-(EOM)CCSD(T),III[1)]	8.3	1.3	2.1
CR-(EOM)CCSD(T),IIA	21.2	37.3	33.4
(SA)-CASSCF	5.4	11.3	11.0
SA-CASPT2	3.8	3.6	4.0
(SA)-CASSCF/MRCI	0.4	0.6	0.7
DCCI	1.10	1.65	4.01
MRCI	0.46	0.65	0.63

1) 键长范围 R =1.1∼1.8Å.

5.7.2　与实验值比较

由于目前有 FCI 计算结果的体系非常有限, 而且基组都非常小, 基组的不完备性可能带来较大的误差, 因此以准确的实验值代替 FCI 计算值作为判据检验量子

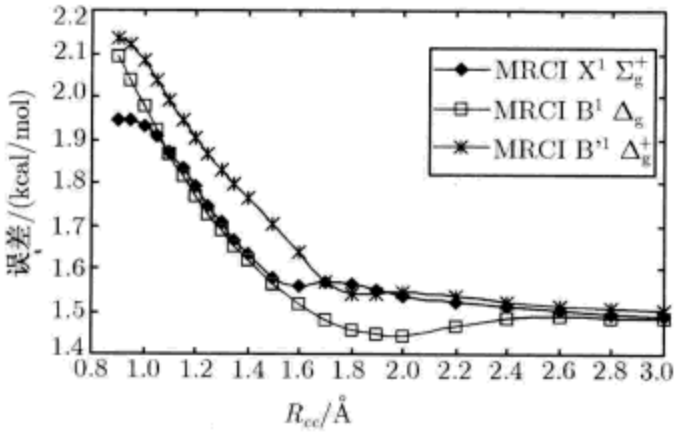


图 5-6 MRCISD 相对于 FCI 的计算误差

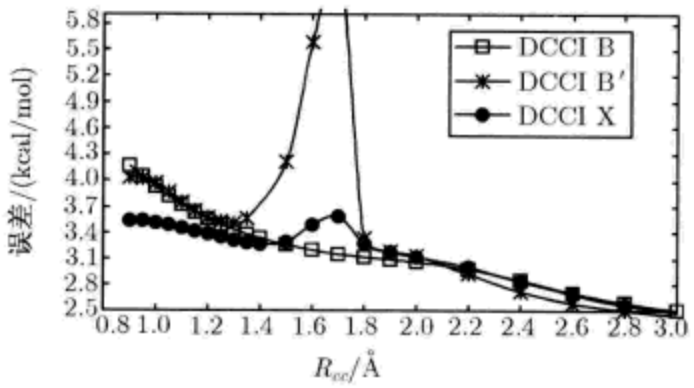


图 5-7 DCCI 相对于 FCI 的计算误差

化学方法的精度更容易实现, 也更具权威性. 可以应用的实验值很多, 如平衡几何、离解能、电离能、各种光谱参量等. 图 5-8 是用各种方法 (基组取 aug-cc-pVTZ) 算得的 N_2 分子基态势能曲线, 这些曲线按广义 Rydberg 函数 (ER)

$$V = -D_0\left(1+\sum_{k=1}^{3}a_k\rho^k\right)\exp(-\gamma\rho) \tag{5.90}$$

拟合成解析形式, 式中 $\rho = r - r_e$, r_e 为平衡键长. 离解能 D_0 直接从曲线的最高点与 $E(r_e)$ 之差确定, 并令 $\gamma = a_1$, 因此参与拟合的变量只有 3 个. 表 5-6 是从曲线拟合得到的 N_2 分子基态光谱参量, FCI 的参量取自文献 [193].

正如所料, 多参考态方法 CASSCF、MRPT2、DCCI、MRCI 的光谱参量除离解能偏低外与实验值符合良好; 单参考态方法 QCISD、QCISD(T)、B3LYP 和 B3PW91 的结果则与实验值相去甚远. 值得注意的是, 由于 FCI 计算只能取小的基组 DZP, 算得的光谱参量也不理想. 这一结果说明, 如果基组太小, 即使是最精确的方法也不能保证精确的定量结果.

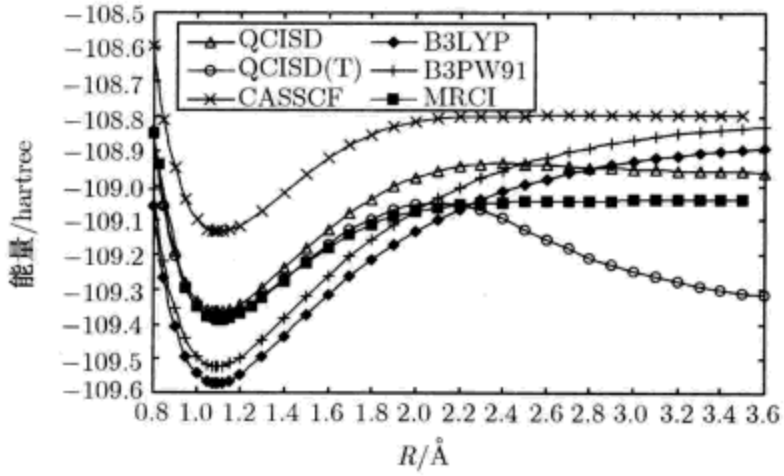


图 5-8　N_2 分子基态基态的势能曲线

表 5-6　不同方法得到的 N_2 分子基态的光谱参量比较

方法	R_e	D_e	ω_e	$\omega_e\chi_e$	B_e	α_e
CASSCF	1.105	9.20	2379.20	15.31	1.972	0.017
MRCI	1.105	9.43	2360.59	15.67	1.972	0.017
DCCI	1.105	9.47	2361.37	15.52	1.972	0.017
MRPT2	1.10	10.67	2412.63	15.10	1.990	0.017
QCISD	1.10	11.02	2466.70	12.86	1.990	0.014
B3LYP	1.09	20.23	2497.50	14.04	2.026	0.016
B3PW91	1.09	20.58	2507.07	13.74	2.026	0.016
FCI/DZP[193]	1.123	8.750	2333			
Exp[194]	1.098	9.91	2358.57	14.32	1.998	0.017

注：R_e 的单位为Å; D_e 的单位为 eV; 其他光谱参量的单位是 cm^{-1}.

5.8　MRCI 方法展望

5.8.1　MRCI 程序的并行化

大基组 MRCI 的巨大计算工作量是该方法应用的一大障碍. 虽然算法的改进取得了一定的进展, 但如果仍要保持原有 MRCI 的精度, 采用并行计算是唯一途径. 程序并行化的主要目的是利用多 CPU 协同完成计算任务, 提高程序运行速度, 并利用分布式存储来扩大可用内存, 使程序可计算问题的规模得到扩展. 20 世纪 90 年代以来, 一些主要的 MRCI 计算程序, 如 COLUMBUS[195,196]、MOLPRO[197] 等相继实现了并行化. 然而, 这些程序的并行化几乎都在昂贵的超级计算机上实现的. 近年来, 由于廉价的工作站集群和 PC 集群出现, 并行化程序的开发和应用更加容易. Xi'an-CI 的并行化就是在 PC 集群开发的, 而且就程序结构而言, Xi'an-CI 中的 MRCI 非常适合在机群上实现并行化. 已经实现的 Xi'an-CI 并行化工作平台为

深腾 −1800, 包含 12 个结点, 每个结点有两个 CPU (XION 2.4GM), 内存为 3Gb, 硬盘大小为 36Gb. 我们以分子 C_2PH_3 的基态 $^1A'$ 为例说明并行计算的情况. 取基组 aug-cc-pVDZ, 轨道数为 106, 参考态空间为 CAS(6,6), 组态数等于 86 387 627. 表 5-7 是分子 C_2PH_3 并行计算结果[198]. 在该机群上能够运行的最大规模的算例为 C_6H_5N 分子的 MRCISD/CAS(8,8)(约 5.8×10^8 个 CSFs) 计算[199], 使用了全部 12 个节点, 一次完整计算需要 105 026 s. 目前已见报道的最大 MRCISD 计算组态数达到 1.3×10^9, 计算机为 IBM-SP2, 使用了 128 个结点[200].

表 5-7 分子 C_2PH_3 并行计算结果

使用节点数	一次迭代时间/s	完整计算时间/s
1	7 820	149 851
2	4 144	78 869
3	2 875	53 147
4	2 208	40 625
12	818	14 429

注: 计算机: 联想深腾 −1800 集群, 共 12 个计算节点, 通过 Gigabyte 以太网互联.

5.8.2 MRCI 与 DFT 的结合

另一个有趣的进展是 CI 与 DFT 的结合. 开始是 DFT 与单参考态 SCI 结合, 在 Grimme 提出的 DFT/SCI 方法中[201], 将传统的 HF 轨道能用 KS (Kohn-Sham) 轨道能替代, 并修改有关的 CI 矩阵元. 这一方案已经推广为 DFT/MRCI[202], 基本思想是利用 MRCI 计算得到 DFT 难以得到的非动力学相关能, 而用 DFT 计算代替 "昂贵" 的 MRCI 计算得到动力学相关能. 为了快速地得到正确的结果, 此方案在修改的矩阵元表达式中引入了少量可调参量和衰减因子, 并采用 DIESEL 程序的算法[105] 改进 MRCI 计算. 利用 DFT/MRCI 计算 15 个分子的 37 个单重态–单重态垂直激发能, 与实验比较的均方差仅为 0.15 eV, 与之对应的 TDDFT 计算, 均方差为 0.58 eV; 9 个分子 13 个单重态 - 三重态垂直分裂能, DFT/MRCI 计算的均方差为 0.14 eV, TDDFT 计算的均方差为 0.72 eV, DFT/MRCI 的结果明显优于 TDDFT. 然而, 这里有一个问题, 在传统的 MRCI 中, 轨道的优化 (用 MCSCF 计算) 对非动力学相关也起了重要作用, 但在目前的 DFT/MRCI 方案中, 没有看到轨道的优化. 虽然 KS 轨道代替 HF 轨道能够提高主参考态的权重[203], 轨道的优化仍然不能忽视, 这一问题可能在处理分子离解能时能显现出来.

5.8.3 半经验 MRCI 方法

除了*ab initio* 水平的近似 MRCI 方法外, 半经验水平的 MRCI 方法也取得了很大进展. 目前仍在使用的半经验方法、MNDO、AM1 和 PM3 都基于忽略二原

子微分重叠 NDDO, 这些方法在忽略微分重叠的同时, 也忽略了原子轨道基的非正交性, 而忽略原子轨道非正交性正是产生许多误差的原因[204,205]. 基于这一认识, Thiel 和 Weber 分别对共振积分和实–价轨道积分进行了正交化修正, 提出了一个新的 NDDO 方法 ——Orthogonalization Model 2 (OM2)[205]. 其后, Strodel 和 Tavan 应用置换群方法完成了 OM2 水平的 MRCI 程序 ——OM2/MRCI[206]. Koslowski、Beck 和 Thiel 则采用酉群方法完成了 OM2/MRCI[207], 这些程序已收录在 MNDO97[208] 和 MNDO99 中. 最近, OM2/MRCI 用于某些蛋白质分子的计算, 如绿色荧光蛋白的顺–反光异构化路径[209] 和视网膜蛋白的光谱位移[210], 取得了很好的结果.

5.8.4　非绝热跃迁

核运动和电子运动的分离 (Born-Oppenheimer 近似) 是绝热态和势能面等概念的基础, 所谓绝热动力学过程指的是原子核运动必须限制在单一的势能面之内, 许多动力学计算都是基于这一近似完成的. 然而, 当两个或多个势能面靠近时, Born-Oppenheimer 近似或绝热近似可能不再成立, 核的振动或自旋–轨道耦合可能导致不同势能面之间的量子跃迁–非绝热跃迁. 实际上, 非绝热跃迁是十分普遍的, 预解离、电子激发态的化学反应 (如光解离)、电子转移和碰撞时电子猝灭等都属于此类, 这是当前实验和理论工作者都很关心的问题[211].

理论上, 非绝热跃迁可以采用绝热描述和透热描述两种表述方式. 这两种表述的最新进展都是基于 MRCI. 在绝热表述中, 绝热态函数取为电子波函数的基, 绝热态之间的电子哈密顿矩阵是对角的, 原子核的运动通过非绝热耦合实现. 因此, 非绝热耦合矩阵元 $d_{ij} = \langle \Psi^I(r;R)|\dfrac{\partial}{\partial R_\alpha}|\Psi^J(r;R)\rangle$($\Psi^I(r;R)$ 是 MRCI 波函数; R_α 是核坐标) 的精确、快速计算是其关键[212~214], 其中包括计算量很大的能量一阶及二阶梯度的计算. 除非应用半经验方法, 这一方法的严格处理显然只适用于少数原子的体系. 对于大的体系以及其他因素的考虑, 透热表述也许是更好的选择. 在透热表述中, 绝热耦合矩阵元近似为零, 透热态之间的电子哈密顿矩阵不再是对角的, 原子核的运动从一个绝热势能面光滑地过渡到另一个势能面, 正是这种光滑性要求成为构建透热波函数的一种途径. 透热表述已经积累了大量文献, 较新的有文献 [215]、[216].

5.8.5　自旋–轨道耦合

自旋–轨道耦合在化学、物理和生物学的某些领域有重要应用. 例如, 在光离解、光合成等光化学反应, 在药物的光生物活性和分子的发光现象等中, 自旋–轨道耦合起了关键性的作用.

自旋–轨道耦合起源于相对论效应, 20 世纪 20 年代, Pauli 第一次给出了自旋–

轨道耦合算符. 目前, Breit-Pauli 自旋–轨道哈密顿算符得到广泛应用, 虽然它不是最好的[217,218].

自旋–轨道耦合计算的近期发展也和 MRCI 有关, 但在算法上, 多数工作是展开成 Slater 行列式, 然后应用 Slater-Condon 规则在 Slater 行列式之间计算自旋–轨道耦合矩阵元. 正如 Spin-free 的 CI 计算一样, 基于 Slater 行列式的计算效率不够理想, 而直接应用 CSF 计算自旋–轨道耦合矩阵元也是可行的, 将 Spin-free 的图形酉群方法 (GUGA) 应用于自旋–轨道耦合计算就是这类方法之一[219~221]. 然而, 目前基于 GUGA 的方法仅包括了单电子自旋–轨道耦合[221], 完全二电子的自旋–轨道耦合贡献, 在理论方法和程序实现方面还有困难问题有待解决. 但是部分二电子自旋–轨道耦合贡献可以通过平均场近似包括进来, 时下流行的 MOLPRO 和 GAMESS 程序包中都有这部分功能. 最近, Marian 等采用 MRCI 水平的平均场近似得到一个新的旋–轨耦合程序 SPOCK[222], 如果与上述的 DFT/MRCI 结合, 可以处理较大体系的旋–轨耦合计算.

致谢　感谢国家自然科学基金委员会对本章的资助 (批准号: 20073032, 200473060) 以及甘正汀、索兵和李安阳等对本章的贡献.

附　录

附录 A　空穴空间的完整 loop

编号	类型	结点	片段值序列	w_0	w_1
1-1	1	(V)S-S	$A_R(01)A^R(A^{RW})(32)$	$\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-2	1	(V)S-S	$A_R(02)A^R(31)$	$\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-3	1	(V)S-S	$A_R(13)A^R(20)$	$\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-4	1	$(D_{1/2})$S-S	$A_R(13)A^R(31)$	1	0
1-5	1	(V)S-S	$A_R(23)A^R(10)$	$\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-6	1	$(D_{-1/2})$S-S	$A_R(23)A^R(32)$	1	0
1-7	1	(V)S-S	$A_R(13)C'(C_w)(22)A^R(31)$	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
1-8	1	(V)S-S	$A_R(13)D_R^R(22)A^R(31)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
1-9	1	(V)S-S	$A_R(13)C'(C_w)(21)A^R(32)$	$1/(b+1)$	0
1-10	1	(V)S-S	$A_R(13)D_R^R(21)A^R(32)$	$b/(b+1)$	0
1-11	1	(V)S-S	$A_R(23)C'(C_w)(12)A^R(31)$	$-1/(b+1)$	0
1-12	1	(V)S-S	$A_R(23)D_R^R(12)A^R(31)$	$(b+2)/(b+1)$	0
1-13	1	(V)S-S	$A_R(23)C'(C_w)(11)A^R(32)$	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0

续表

编号	类型	结点	片段值序列	w_0	w_1
1-14	1	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{D}_R^R(11)\mathrm{A}^R(32)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
1-15	2	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{D}_L^R(30)\mathrm{A}^L(23)$	$\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-16	2	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{D}_L^R(30)\mathrm{A}^L(13)$	$\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-17	3	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_R(23)\mathrm{D}^{RR}(30)$	$-\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-18	3	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_R(13)\mathrm{D}^{RR}(30)$	$-\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-19	4	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_R(23)\mathrm{B}^R(31)\mathrm{A}^R(32)$	$\frac{b}{2(b+1)}$	$\frac{b+2}{2(b+1)}$
1-20	4	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_R(23)\mathrm{B}^R(32)\mathrm{A}^R(31)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{2(b+1)}$	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{2(b+1)}$
1-21	4	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_R(13)\mathrm{B}^R(31)\mathrm{A}^R(32)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{2(b+1)}$	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{2(b+1)}$
1-22	4	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_R(13)\mathrm{B}^R(32)\mathrm{A}^R(31)$	$\frac{b+2}{2(b+1)}$	$\frac{b}{2(b+1)}$
1-23	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(01)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$-\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-24	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(02)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$-\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-25	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(20)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$-\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-26	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{D}^{RL}(22)$	$-1/2$	$\frac{b-1}{2(b+1)}$
1-27	5	$(\mathrm{D}_{1/2})$S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{D}^{RL}(33)$	-1	0
1-28	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{C}'(22)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
1-29	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{C}''(22)\mathrm{D}^{RL}(33)$	-1	0
1-30	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{D}^{RL}(21)$	0	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-31	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{C}'(21)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$-1/(b+1)$	0
1-32	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(10)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$-\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-33	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{D}^{RL}(12)$	0	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-34	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{C}'(12)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$1/(b+1)$	0
1-35	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{D}^{RL}(11)$	$-1/2$	$\frac{b+3}{2(b+1)}$
1-36	5	$(\mathrm{D}_{-1/2})$S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{D}^{RL}(33)$	-1	0
1-37	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{C}'(11)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{D}^{RL}(33)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
1-38	5	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{C}''(11)\mathrm{D}^{RL}(33)$	-1	0
1-39	6	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{B}^R(32)\mathrm{A}^L(23)$	$-1/2$	$-\frac{b-1}{2(b+1)}$
1-40	6	(V)S-S	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{B}^R(31)\mathrm{A}^L(23)$	0	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$

续表

编号	类型	结点	片段值序列	w_0	w_1
1-41	6	(V)S-S	$A_R(23)B_L(31)B^R(32)A^L(13)$	0	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-42	6	(V)S-S	$A_R(23)B_L(32)B^R(31)A^L(13)$	$-1/2$	$-\frac{b+3}{2((b+1)}$
1-43	7	(V)S-S	$A_R(13)B_L(31)B^L(23)A^R(32)$	$-1/2$	$-\frac{b-1}{2(b+1)}$
1-44	7	(V)S-S	$A_R(13)B_L(32)B^L(23)A^R(31)$	0	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-45	7	(V)S-S	$A_R(23)B_L(31)B^L(13)A^R(32)$	0	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-46	7	(V)S-S	$A_R(23)B_L(32)B^L(13)A^R(31)$	$-1/2$	$-\frac{b+3}{2(b+1)}$
1-47	8	(V)S-S	$D_{RR}(03)D^{RR}(30)$	2	0
1-48	9	(V)S-S	$D_{RL}(12)D^{RL}(21)$	0	$-\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-49	10	(V)S-S	$D_{RR}(03)B^R(31)A^R(32)$	$-\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-50	10	(V)S-S	$D_{RR}(03)B^R(32)A^R(31)$	$-\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-51	12	(V)S-S	$D_{RL}(11)B^L(23)A^R(32)$	$-1/2$	$\frac{b-1}{2(b+1)}$
1-52	12	(V)S-S	$D_{RL}(12)B^L(23)A^R(31)$	0	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-53	12	(V)S-S	$D_{RL}(21)B^L(13)A^R(32)$	0	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
1-54	12	(V)S-S	$D_{RL}(22)B^L(13)A^R(31)$	$-1/2$	$\frac{b+3}{2(b+1)}$
1-55	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(01)A^R(32)$	$-\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-56	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(02)A^R(31)$	$-\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-57	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(13)A^R(20)$	$-\sqrt{b/(b+1)}$	0
1-58	12	$(D_{1/2})$S-S	$D_{RL}(33)B^L(13)A^R(31)$	-1	0
1-59	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)C''(22)B^L(13)A^R(31)$	-1	0
1-60	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(13)C'(22)A^R(31)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
1-61	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(13)C'(21)A^R(32)$	$-1/(b+1)$	0
1-62	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(23)A^R(10)$	$-\sqrt{(b+2)/(b+1)}$	0
1-63	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(23)C'(12)A^R(31)$	$1/(b+1)$	0
1-64	12	$(D_{-1/2})$S-S	$D_{RL}(33)B^L(23)A^R(32)$	-1	0
1-65	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)C''(11)B^L(23)A^R(32)$	-1	0
1-66	12	(V)S-S	$D_{RL}(33)B^L(23)C'(11)A^R(32)$	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$	0
2-1	1	$(D_{1/2})$ T_1-T_1	$A_R(23)A^R(32)$	1	0

续表

编号	类型	结点	片段值序列	w_0	w_1
2-2	1	(V)T_1-T_1	$A_R(23)C'(C_w)(22)A^R(32)$	1	0
2-3	4	(V)T_1-T_1	$A_R(23)B_R(23)B^R(32)A^R(32)$	0	1
2-4	5	(V)T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)D^{RL}(22)$	$-1/2$	$-1/2$
2-5	5	($D_{1/2}$) T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)D^{RL}(33)$	-1	0
2-6	5	(V)T_1-T_1	$A_R(23)C'(22)B_L(32)D^{RL}(33)$	-1	0
2-7	5	(V)T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)C''(22)D^{RL}(33)$	-1	0
2-8	6	(V)T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)B^R(32)A^L(23)$	$-1/2$	$1/2$
2-9	7	(V)T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)B^L(23)A^R(32)$	$-1/2$	$1/2$
2-10	12	(V)T_1-T_1	$D_{RL}(22)B^L(23)A^R(32)$	$-1/2$	$-1/2$
2-11	12	($D_{1/2}$) T_1-T_1	$D_{RL}(33)B^L(23)A^R(32)$	-1	0
2-12	12	(V)T_1-T_1	$D_{RL}(33)C''(22)B^L(23)A^R(32)$	-1	0
2-13	12	(V)T_1-T_1	$D_{RL}(33)B^L(23)C'(22)A^R(32)$	-1	0
3-1	1	($D_{-1/2}$) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)A^R(31)$	1	0
3-2	1	(V) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)C'(C_w)(11)A^R(31)$	1	0
3-3	4	(V) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)B_R(13)B^R(31)A^R(31)$	0	1
3-4	5	(V) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)D^{RL}(11)$	$-1/2$	$-1/2$
3-5	5	($D_{-1/2}$) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)D^{RL}(33)$	-1	0
3-6	5	(V)T_1-T_1	$A_R(13)C'(11)B_L(31)D^{RL}(33)$	-1	0
3-7	5	(V)T_1-T_1	$A_R(13)B_L(31)C''(11)D^{RL}(33)$	-1	0
3-8	6	(V) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)B^R(31)A^L(13)$	$-1/2$	$1/2$
3-9	7	(V) T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)B^L(13)A^R(31)$	$-1/2$	$1/2$
3-10	12	(V) T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(11)B^L(13)A^R(31)$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
3-11	12	($D_{-1/2}$) T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(33)B^L(13)A^R(31)$	-1	0
3-12	12	(V) T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(33)C''(11)B^L(13)A^R(31)$	-1	0
3-13	12	(V) T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(33)B^L(13)C'(11)A^R(31)$	-1	0
4-1	1	(V)$D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$A_R(23)A^R(32)$	1	
4-2	5	(V)$D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$A_R(23)B_L(32)D^{RL}(33)$	-1	0
4-3	12	(V)$D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^L(23)A^R(32)$	-1	0
5-1	1	(V)$D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$A_R(13)A^R(31)$	1	
5-2	5	(V)$D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$A_R(13)B_L(31)D^{RL}(33)$	-1	0
5-3	12	(V)$D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^L(13)A^R(31)$	-1	0

附录 B　空穴空间的部分 loop

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
1-1	5	(V)S-S	$A_R(01)B_L(32)$-	$\phi\sqrt{\frac{b}{2(b+1)}}$	$\phi\sqrt{\frac{b+2}{2(b+1)}}$
1-2	5	(V)S-S	$A_R(02)B_L(31)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+2}{2(b+1)}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b}{2(b+1)}}$
1-3	5	(V)S-S	$A_R(13)B_L(20)$-	$\phi\sqrt{\frac{b}{2(b+1)}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b+2}{2(b+1)}}$
1-4	5	(V)S-S	$A_R(23)B_L(10)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+2}{2(b+1)}}$	$\phi\sqrt{\frac{b}{2(b+1)}}$
1-5	5	$(D_{1/2})$S-S	$A_R(13)B_L(31)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$-\phi\sqrt{\frac{b}{2(b+2)}}$
1-6	5	$(D_{-1/2})$S-S	$A_R(23)B_L(32)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$\phi\sqrt{\frac{b+2}{2b}}$
1-7	5	(V)S-S	$A_R(13)C'(21)B_L(32)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}(b+1)}$	$\frac{\phi}{b+1}\sqrt{\frac{b+2}{2b}}$
1-8	5	(V)S-S	$A_R(13)C'(22)B_L(31)$-	$-\phi\frac{1}{b+1}\sqrt{\frac{b(b+2)}{2}}$	$\phi\frac{b}{\sqrt{2}(b+1)}$
1-9	5	(V)S-S	$A_R(23)C'(11)B_L(32)$-	$-\phi\frac{1}{b+1}\sqrt{\frac{b(b+2)}{2}}$	$-\phi\frac{b+2}{\sqrt{2}(b+1)}$
1-10	5	(V)S-S	$A_R(23)C'(12)B_L(31)$-	$-\frac{\phi}{\sqrt{2}(b+1)}$	$\frac{\phi}{b+1}\sqrt{\frac{b}{2(b+2)}}$
1-11	5	(V)S-S	$A_R(13)B_L(31)C''(22)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$-\phi\frac{b-1}{b+1}\sqrt{\frac{b+2}{2b}}$
1-12	5	(V)S-S	$A_R(13)\ B_L(32)C''(21)$-	0	$-\phi\frac{\sqrt{2}}{b+1}$
1-13	5	(V)S-S	$A_R(23)\ B_L(31)C''(12)$-	0	$-\phi\frac{\sqrt{2}}{b+1}$
1-14	5	(V)S-S	$A_R(23)\ B_L(32)C''(11)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$\phi\frac{b+3}{b+1}\sqrt{\frac{b}{2(b+2)}}$
1-15	9	$(D_{1/2})$S-S	$D_{RL}(11)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$\phi\sqrt{\frac{b}{2(b+2)}}$
1-16	9	$(D_{-1/2})$S-S	$D_{RL}(22)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$-\phi\sqrt{\frac{b+2}{2b}}$
1-17	9	(S)S-S	$D_{RL}(33)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
1-18	9	(V)S-S	$D_{RL}(11)C''(22)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$\phi\frac{b-1}{b+1}\sqrt{\frac{b+2}{2b}}$
1-19	9	(V)S-S	$D_{RL}(12)C''(21)$-	0	$\phi\frac{\sqrt{2}}{b+1}$

续表

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
1-20	9	(V)S-S	$\mathrm{D}_{RL}(22)\mathrm{C}''(11)$-	$\phi/\sqrt{2}$	$-\phi\dfrac{b+3}{b+1}\sqrt{\dfrac{b}{2(b+2)}}$
1-21	9	(V)S-S	$\mathrm{D}_{RL}(33)\mathrm{C}''(00)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
1-22	9	$(\mathrm{D}_{1/2})$S-S	$\mathrm{D}_{RL}(33)\mathrm{C}''(11)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
1-23	9	$(\mathrm{D}_{-1/2})$S-S	$\mathrm{D}_{RL}(33)\mathrm{C}''(22)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
1-24	9	(V)S-S	$\mathrm{D}_{RL}(33)\mathrm{C}''(11)\mathrm{C}''(22)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
1-25	9	(V)S-S	$\mathrm{D}_{RL}(33)\mathrm{C}''(22)\mathrm{C}''(11)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
2-1	5	(V)S-T_1	$\mathrm{A}_R(02)\mathrm{B}_L(32)$-	0	1
2-2	5	$(\mathrm{D}_{1/2})$S-T_1	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(32)$-	0	$\sqrt{\dfrac{b+1}{b+2}}$
2-3	5	(V)S-T_1	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{C}'(22)\mathrm{B}_L(32)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{b}{b+1}}$
2-4	5	(V)S-T_1	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{C}''(22)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{b}{b+1}}$
2-5	5	(V)S-T_1	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{C}'(12)\mathrm{B}_L(32)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{1}{(b+1)(b+2)}}$
2-6	5	(V)S-T_1	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{C}''(12)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{1}{(b+1)(b+2)}}$
2-7	9	$(\mathrm{D}_{1/2})$S-T_1	$\mathrm{D}_{RL}(22)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{b+1}{b+2}}$
2-8	9	(V)S-T_1	$\mathrm{D}_{RL}(22)\mathrm{C}''(12)$-	0	$\sqrt{\dfrac{1}{(b+1)(b+2)}}$
2-9	9	(V)S-T_1	$\mathrm{D}_{RL}(12)\mathrm{C}''(22)$-	0	$\sqrt{\dfrac{b}{b+1}}$
3-1	5	(V)T_1-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(20)$-	0	$\sqrt{\dfrac{b+3}{b+1}}$
3-2	5	$(\mathrm{D}_{1/2})\mathrm{T}_1$-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(31)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{b+3}{b+2}}$
3-3	5	(V)T_1-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{C}'(22)\mathrm{B}_L(31)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{b+3}{b+2}}$
3-4	5	(V)T_1-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(31)\mathrm{C}''(22)$-	0	$\dfrac{\sqrt{b(b+3)}}{b+1}$
3-5	5	(V)T_1-S	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(32)\mathrm{C}''(21)$-	0	$\dfrac{1}{b+1}\sqrt{\dfrac{b+3}{b+2}}$
4-1	5	(V)S-T_{-1}	$\mathrm{A}_R(01)\mathrm{B}_L(31)$-	0	-1
4-2	5	$(\mathrm{D}_{-1/2})$S-T_{-1}	$\mathrm{A}_R(23)\mathrm{B}_L(31)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{b+1}{b}}$
4-3	5	(V)S-T_{-1}	$\mathrm{A}_R(13)\mathrm{C}'(21)\mathrm{B}_L(31)$-	0	$-\sqrt{\dfrac{1}{b(b+1)}}$

续表

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
4-4	5	(V)S-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)C''(21)$-	0	$-\sqrt{\frac{1}{b(b+1)}}$
4-5	5	(V)S-T_{-1}	$A_R(23)C'(11)B_L(31)$-	0	$\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$
4-6	5	(V)S-T_{-1}	$A_R(23)B_L(31)C''(11)$-	0	$\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$
5-1	5	(V)T_{-1}-S	$A_R(13)B_L(10)$-	0	$-\sqrt{\frac{b-1}{b+1}}$
5-2	5	($D_{-1/2}$)T_{-1}-S	$A_R(13)B_L(32)$-	0	$\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
5-3	5	(V)T_{-1}-S	$A_R(13)B_L(31)C''(12)$-	0	$\frac{1}{b+1}\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
5-4	5	(V)T_{-1}-S	$A_R(13)C'(11)B_L(32)$-	0	$\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
5-5	5	(V)T_{-1}-S	$A_R(13)B_L(32)C''(11)$-	0	$\frac{-\sqrt{(b-1)(b+2)}}{b+1}$
5-6	9	($D_{-1/2}$)T_{-1}-S	$D_{RL}(12)$-	0	$-\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
5-7	9	(V)T_{-1}-S	$D_{RL}(11)C''(12)$-	0	$-\frac{1}{b+1}\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
5-8	9	(V)T_{-1}-S	$D_{RL}(12)C''(11)$-	0	$\frac{\sqrt{(b-1)(b+2)}}{b+1}$
6-1	1	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(02)$-	1	
6-2	1	($D_{1/2}$)S-$D_{1/2}$	$A_R(13)$-	$\sqrt{\frac{b+1}{b+2}}$	
6-3	1	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(13)C'(22)$-	$-\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	$-\sqrt{\frac{b}{b+1}}$
6-4	1	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(23)C'(12)$-	$-\sqrt{\frac{1}{(b+1)(b+2)}}$	$-\sqrt{\frac{1}{(b+1)(b+2)}}$
6-5	4	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(23)B_R(13)B^R(32)$-	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	$\frac{b}{2}\sqrt{\frac{1}{(b+1)(b+2)}}$
6-6	4	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(13)B_R(23)B^R(32)$-	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{b+1}}$
6-7	7	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(13)B_L(32)B^L(23)$-	0	$-\sqrt{\frac{b}{b+1}}$
6-8	7	(V)S-$D_{1/2}$	$A_R(23)B_L(32)B^L(13)$-	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b+1}{b+2}}$	$-\frac{b+3}{2}\sqrt{\frac{1}{(b+1)(b+2)}}$
6-9	10	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RR}(03)B^R(32)$-	-1	0
6-10	12	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(12)B^L(23)$-	0	$\sqrt{\frac{b}{b+1}}$

续表

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
6-11	12	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(22)B^{L}(13)$-	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b+1}{b+2}}$	$\frac{b+3}{2}\sqrt{\frac{1}{(b+1)(b+2)}}$
6-12	12	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(02)$-	-1	0
6-13	12	($D_{1/2}$)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(13)$-	$-\sqrt{\frac{b+1}{b+2}}$	0
6-14	12	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)C''(22)B^{L}(13)$ -	$-\sqrt{\frac{b+1}{b+2}}$	0
6-15	12	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(13)C'(22)$-	$\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	0
6-16	12	(V)S-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(23)C'(12)$-	$\sqrt{\frac{1}{(b+1)(b+2)}}$	0
7-1	2	(V)$D_{1/2}$-S	$A_{R}(23)D_{L}^{R}(30)$-	$-\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	0
7-2	6	(V)$D_{1/2}$-S	$A_{R}(23)B_{L}(31)B^{R}(32)$-	0	$\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
7-3	6	(V)$D_{1/2}$-S	$A_{R}(23)B_{L}(32)B^{R}(31)$-	$\frac{1}{2}$	$\frac{b+3}{2(b+1)}$
8-1	1	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(01)$-	ϕ	
8-2	1	($D_{-1/2}$)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(23)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+1}{b}}$	
8-3	1	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(13)C'(21)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{b(b+1)}}$	$\frac{\phi}{\sqrt{b(b+1)}}$
8-4	1	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(23)C'(11)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$
8-5	4	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(13)B_{R}(23)B^{R}(31)$-	$\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	$\frac{\phi}{2}\frac{b+2}{\sqrt{b(b+1)}}$
8-6	4	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(23)B_{R}(13)B^{R}(31)$-	$\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	$-\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$
8-7	7	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(13)B_{L}(31)B^{L}(23)$-	$-\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+1}{b}}$	$-\frac{\phi(b-1)}{2\sqrt{b(b+1)}}$
8-8	7	(V)S-$D_{-1/2}$	$A_{R}(23)B_{L}(31)B^{L}(13)$-	0	$-\phi\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$
8-9	10	(V)S-$D_{-1/2}$	$D_{RR}(03)B^{R}(31)$-	$-\phi$	0
8-10	12	(V)S-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(11)B^{L}(23)$-	$-\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+1}{b}}$	$\phi\frac{b-1}{2}\sqrt{\frac{1}{b(b+1)}}$
8-11	12	(V)S-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(01)$-	$-\phi$	0
8-12	12	($D_{-1/2}$)S-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(23)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+1}{b}}$	0
8-13	12	(V)S-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(13)C'(21)$-	$-\phi\sqrt{\frac{1}{b(b+1)}}$	0

续表

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
8-14	12	(V)S-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)C''(11)B^{L}(23)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+1}{b}}$	0
8-15	12	(V)S-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^{L}(23)C'(11)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	0
9-1	2	(V)$D_{-1/2}$-S	$A_R(13)D_L^R(30)$-	$\phi\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	0
9-2	6	(V)$D_{-1/2}$-S	$A_R(13)B_L(31)B^{R}(32)$-	$-\frac{\phi}{2}$	$-\phi\cdot\frac{b-1}{2(b+1)}$
9-3	6	(V)$D_{-1/2}$-S	$A_R(13)B_L(32)B^{R}(31)$-	0	$-\phi\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
9-4	11	(V)$D_{-1/2}$-S	$D_{RL}(12)B^{R}(31)$-	0	$\phi\frac{\sqrt{b(b+2)}}{b+1}$
10-1	3	(V)S-V	$A_R(13)B_R(23)$-	$\sqrt{\frac{b}{2(b+1)}}$	$\sqrt{\frac{b+2}{2(b+1)}}$
10-2	3	(V)S-V	$A_R(23)B_R(13)$-	$\sqrt{\frac{b+2}{2(b+1)}}$	$-\sqrt{\frac{b}{2(b+1)}}$
10-3	8	(V)S-V	$D_{RR}(03)$-	$-\sqrt{2}$	0
11-1	5	($D_{1/2}$)T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b+4}{2(b+2)}}$
11-2	5	(V)T_1-T_1	$A_R(23)C'(22)B_L(32)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b+4}{2(b+2)}}$
11-3	5	(V)T_1-T_1	$A_R(23)B_L(32)C''(22)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b+4}{2(b+2)}}$
11-4	9	($D_{1/2}$)T_1-T_1	$D_{RL}(22)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b+4}{2(b+2)}}$
11-5	9	(V)T_1-T_1	$D_{RL}(22)C''(22)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b+4}{2(b+2)}}$
11-6	9	(T_1)T_1-T_1	$D_{RL}(33)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
11-7	9	($D_{1/2}$)T_1-T_1	$D_{RL}(33)C''(22)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
11-8	9	(V)T_1-T_1	$D_{RL}(33)C''(22)C''(22)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
12-1	5	($D_{-1/2}$)T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)\ B_L(31)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b-2}{2b}}$
12-2	5	(V)T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)C'(11)B_L(31)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b-2}{2b}}$
12-3	5	(V)T_{-1}-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)C''(11)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b-2}{2b}}$
12-4	9	($D_{-1/2}$)T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(11)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b-2}{2b}}$

续表

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
12-5	9	(V)T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(11)C''(11)$-	$\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b-2}{2b}}$
12-6	9	(T_{-1})T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(33)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
12-7	9	($D_{-1/2}$)T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(33)C''(11)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
12-8	9	(V)T_{-1}-T_{-1}	$D_{RL}(33)C''(11)C''(11)$-	$\phi\sqrt{2}$	0
13-1	1	($D_{1/2}$)T_1-$D_{1/2}$	$A_R(23)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	
13-2	1	(V)T_1-$D_{1/2}$	$A_R(23)C'(22)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$
13-3	4	(V)T_1-$D_{1/2}$	$A_R(23)B_R(23)B^R(32)$-	0	$\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$
13-4	7	(V)T_1-$D_{1/2}$	$A_R(23)B_L(32)B^L(23)$-	$-\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	$\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$
13-5	12	(V)T_1-$D_{1/2}$	$D_{RL}(22)B^L(23)$-	$-\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	$-\frac{\phi}{2}\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$
13-6	12	($D_{1/2}$)T_1-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^L(23)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	0
13-7	12	(V)T_1-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)C''(22)B^L(23)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	0
13-8	12	(V)T_1-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)B^L(23)C'(22)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+2}}$	0
14	6	(V)$D_{1/2}$-T_1	$A_R(23)B_L(32)B^R(32)$-	$-\frac{\phi}{2}$	$\frac{\phi}{2}$
15-1	1	($D_{-1/2}$)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$A_R(13)$-	$\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	
15-2	1	(V)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$A_R(13)C'(11)$-	$\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	$\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
15-3	4	(V)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$A_R(13)B_R(13)B^R(31)$-	0	$\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
15-4	7	(V)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$A_R(13)B_L(31)B^L(13)$-	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
15-5	12	(V)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(11)B^L(13)$-	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b-1}{b}}$
15-6	12	($D_{-1/2}$)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^L(13)$-	$-\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	0
15-7	12	(V)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)C''(11)B^L(13)$-	$-\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	0
15-8	12	(V)T_{-1}-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)B^L(13)C'(11)$-	$-\sqrt{\frac{b-1}{b}}$	0

续表

编号	类型	结点类型	片段值序列	w_0	w_1
16	6	(V)$D_{-1/2}$-T_{-1}	$A_R(13)B_L(31)B^R(31)$-	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
17	3	(V)T_1-V	$A_R(23)B_R(23)$-	0	$-\phi\sqrt{\frac{b+3}{b+1}}$
18	3	(V)T_{-1}-V	$A_R(13)B_R(13)$-	0	$\phi\sqrt{\frac{b-1}{b+1}}$
19-1	5	(V)$D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$A_R(23)B_L(32)$-	$-\phi/\sqrt{2}$	$-\phi\sqrt{\frac{b+3}{2(b+1)}}$
19-2	9	(V)$D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$D_{RL}(22)$-	$-\phi/\sqrt{2}$	$\phi\sqrt{\frac{b+3}{2(b+1)}}$
19-3	9	$(D_{1/2})D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)$-	$-\phi\sqrt{2}$	0
19-4	9	(V)$D_{1/2}$-$D_{1/2}$	$D_{RL}(33)C''(22)$-	$-\phi\sqrt{2}$	0
20-1	5	(V)$D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$A_R(13)B_L(31)$-	$-\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$\phi\sqrt{\frac{b-1}{2(b+1)}}$
20-2	9	(V)$D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(11)$-	$-\frac{\phi}{\sqrt{2}}$	$-\phi\sqrt{\frac{b-1}{2(b+1)}}$
20-3	9	$(D_{-1/2})D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)$-	$-\phi\sqrt{2}$	0
20-4	9	(V)$D_{-1/2}$-$D_{-1/2}$	$D_{RL}(33)C''(11)$-	$-\phi\sqrt{2}$	0
21	5	(V)$D_{1/2}$-$D_{-1/2}$	$A_R(23)B_L(31)$-	0	$-\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$
22-1	5	(V)$D_{-1/2}$-$D_{1/2}$	$A_R(13)B_L(32)$-	0	$\sqrt{\frac{b}{b+1}}$
22-2	9	(V)$D_{-1/2}$-$D_{1/2}$	$D_{RL}(12)$-	0	$-\sqrt{\frac{b}{b+1}}$
23-1	1	(V)$D_{1/2}$-V	$A_R(23)$-	$-\phi\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	
23-2	12	(V)$D_{1/2}$-V	$D_{RL}(33)B^L(23)$-	$\phi\sqrt{\frac{b+2}{b+1}}$	0
24-1	1	(V)$D_{-1/2}$-V	$A_R(13)$-	$\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	
24-2	12	(V)$D_{-1/2}$-V	$D_{RL}(33)B^L(13)$-	$-\sqrt{\frac{b}{b+1}}$	0
25	9	(V)V-V	$D_{RL}(33)$-	$\phi\sqrt{2}$	0

注：表中 $\phi=(-1)^b$，b 为 DRT 头的 b 值.

参 考 文 献

[1] Hylleraas E A. Z. Physik, 1928, 48: 469, 1929, 54: 347, 1930, 85: 209

[2] James H M, Coolidge A S. J. Chem. Phys., 1933, 1: 825

[3] Kolos W, Wolniewitcz L. J. Chem. Phys., 1968, 49: 404
[4] Boys S F. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1950, 200: 529
[5] Meckler A. J. Chem. Phys., 1953, 21: 1750
[6] Allen L C, Karo A M. Rev. Mod. Phys., 1960, 32: 275
[7] Buenker R J, Peyerimhoff S D. Theor. Chim. Acta, 1974, 35: 33, 1975, 39: 217
[8] Buenker R J. MRD-CI Program. Proc. of the Workshop on Quantum Chemistry and Molecular Physics, Wollongong, Australia, 1980
[9] Davidson E R. Int. J. Quantum. Chem., 1974, 8: 83
[10] Davidson ER. MELD Program Description in MOTECC, New York: ESCOM, 1990, 553
[11] Wahl A C. J. Chem. Phys., 1964, 41: 2600
[12] Das G, Wahl A C. J. Chem. Phys., 1972, 56: 1769
[13] Hinze J. J. Chem. Phys., 1973, 59: 6424
[14] Werner H J. In: *Ab Initio* Methods in Quantum Chemistry-II'. Lawley K P ed. John Wiley & Sons Ltd, 2
[15] Shepard R. In: *Ab Initio* Methods in Quantum Chemistry-II'. Lawley K P ed. John Wiley & Sons Ltd, 64
[16] Siegbahn PerEM, Almlöf J, Heiberg A, Roos BO. J. Chem. Phys., 1981, 74: 2384
[17] Roos B O. Chem. Phys. Lett., 1972, 15: 153
[18] Roos B O, Siegbahn P E M. In: Methods of Electronic Structure Theory. Schaefer III H F ed. New York: Plenum, 1977
[19] Paldus J. J. Chem. Phys., 1974, 61: 5321
[20] Shavitt I. Int. J. Quant. Chem., 1978, S12: 5
[21] Brooks B R, Laidig W D, Goddard J D et al. J. Chem. Phys., 1979, 70: 5092, 1980, 72: 3837
[22] Siegbahn PEM. J. Chem. Phys., 1980, 72: 1647
[23] Lischka H, Shepard R, Brown F B et al. Int. J. Quant. Chem., 1981, S15: 91
[24] Saxe P, Fox D J, Schaefer H F et al. J. Chem. Phys., 1982, 77: 5584
[25] Duch W, Karwowski J. Theor. Chim. Acta, 1979, 51: 175
[26] Duch W, Karwowski J. Int. J. Quant. Chem., 1982, 22: 783
[27] Shavitt I. In: Methods of Electronic Structure Theory. New York: Plenum Press, 1977, 189
[28] Siegbahn P E M. In: Lecture Notes in Chemistry. Vol. 58. New York: Springer-Verlag, 1992, 255
[29] Karwowski J. In: Methods in Computational Physics. Wilson S, Diercken G H F eds. New York: Plenum Press, 1992, 65
[30] Sherrill C D, Schaefer III H F. In Advance in Quantum Chemistry. Vol. 34. New York: Academic Press, 1999
[31] Landau L D, Lifshitz E M. Quantum Mechanics. Oxford:Pergamon Press, 1958. 60
[32] Matsen F A. Advan. Quant. Chem., 1964, 1: 60
[33] Yamanouchi T. Proc. Phys. Math. Soc. Jan., 1937, 19: 436
[34] Ruedenberg K, Poshusta R D. Advan. Quant. Chem., 1972, 6: 533
[35] Kaplan L G. Symmetry of Many-Electron Systems. New York: Academic Press, 1975
[36] Gouyet J F. Phys. Rev., 1970, A2: 139

[37] Patera J. J. Chem. Phys., 1972, 56: 1400

[38] Harter W G. Phys. Rev. 1973, A8: 2819

[39] Pauncz R. Spin eigenfunctions. New York: Plenum, 1979

[40] Kotani M, Amemiya A, Kimura T. Table of Molecular Integrals. Tokyo: Maruzen, 1963

[41] Grabenstetter J E, Tzeng T J, Grein F. Int. J. Quant. Chem., 1976, 10: 143

[42] 文振翼, 王育彬. 酉群方法的理论和应用. 上海: 上海科技出版社, 1994

[43] Elliott J P, Dawber P G. Symmetry in physics. Vol.2. London and Basingstock: Macmillan Press, 1979

[44] Hamermesh M. Group Theory and its Application to Physical Problems. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1962

[45] Payne P W. Int. J. Quant. Chem., 1982, 22: 1085

[46] Robb M A, Niaze U. Comput. Phys. Reports, 1984, 1: 127

[47] Shavitt I. In: Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics. Truhlar D G. ed. New York: Springer-Verlag, 1988. 299

[48] Wang Y, Wen Z, Dou Q et al. J. Comput. Chem., 1992, 13: 187

[49] Holman W J, Biedenhavn L C. Group Theory and its Applications. Vol. 2. Loebl E M ed. New York: Academic Press 1975, 1

[50] Robinson G. Representation Theory of the Symmetric Group. Toronto: University of Toronto Press, 1961

[51] Patterson C W, Harter W G. Phys. Rev., 1977, A15: 2772

[52] Patterson C W, Harter W G. Int. J. Quant. Chem., 1977, S11: 445

[53] Wen Z. Int. J. Quant. Chem., 1983, 23: 999

[54] Duch W, Karwowski J. Comput. Phys. Rep., 1985, 2: 93

[55] Duch W. GRMS or Graphical Representation of Model Space. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1986

[56] Guldberg A, Rettrup S, Bandazzoli G L et al. Int. J. Quant. Chem., 1986, 29: 119, 1987, S21: 513

[57] Rettrup S. PEDICI 程序, Copenhagen University, 1988

[58] Shavitt I. In: The Unitary Group for the Evaluation of the Electronic Energy Matrix Elements. Hinze ed. 1981. 51

[59] Paldus J. In: The Unitary Group for the Evaluation of the Electronic Energy Matrix Elements. Hinze ed. 1981. 1

[60] 文振翼. 物理学报, 1979, 28: 88

[61] Wang Y, Wen Z, Du Q et al. J. Comput. Chem., 1992, 13: 187

[62] Brooks B R, William W D, Laidig D et al. Physica Scripta, 1980, 21: 312

[63] Brooks B R, Laidig D, Saxe P S et al. In: The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements. Hinze J ed. Berlin: Springer, 1981. 158

[64] Dupuis M. HONDO 程序. In: MOTECC. Clemeni E ed. ESCOM, 1990, 277

[65] Schmidt M W, Baldridge K K, Boatz J A et al. GAMESS 程序. J. Comput. Chem., 1993, 14: 1347

[66] Gan Z, Su K, Wang Y et al. Science in China, 1999, B42: 43

[67] 甘正汀, 苏克和, 文振翼等. 化学学报, 2000, 58:1471
[68] Gan Z, Su K, Wang Y et al. J. Comput. Chem., 2001, 22: 560
[69] Shavitt I. Annual Report on New Methods in Computational Chemistry and Their Application on Modern Super-Computers. Battelle Columbus Laboratories, 1979
[70] Ahlrichs R, Böhm H-J, Erhard C et al. J. Comput. Chem., 1985, 6: 200
[71] Shepard R, Shavitt I, Pitzer R M et al. Int. J. Quant. Chem., 1988, S22: 149
[72] Saunders V B, Lenthe J H. Mol. Phys., 1983, 48: 923
[73] Roos B D et al. MOLCAS 程序. In MOTECC. Clemeni E ed. ESCOM, 1990, 533
[74] Racah G. Phys. Rev., 1942, 62: 438, 1943, 63: 367
[75] Griffith J S. The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge: Cambridge University Press, 1961
[76] Wen Z. Theor. Chim. Acta, 1982, 61: 335
[77] Wang Y, Zhai G, Suo B et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 375: 134
[78] Wilson S. In: Methods in Computational Chemistry. Vol.1 Wilson S ed. New York: Plenum, 1987
[79] Bunge A V, Bunge C F, Cisneros G et al. Computer and Chemistry, 1988, 12: 91
[80] Lanczos C. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1950, 45: 255
[81] 蒋尔雄. 对称矩阵计算. 上海: 上海科技出版社, 1984
[82] Davidson E R. J. Comput. Phys., 1975, 17: 87
[83] Davidson E R. Comput. Phys. Comm., 1989, 53: 49
[84] Murry C W, Racine S, Davidson E R. J. Comput. Phys. 1992, 103: 382
[85] Olsen J, Jørgensen P, Simons J. Chem. Phys. Lett., 1990, 169: 463
[86] van Lenthe H J H, Sleijpen G L G, van der Vorst H A. J. Comput. Chem., 1996, 17: 267
[87] Malmqvist P Å. Mathematic tools in quantum chemistry, in Lecture Notes in Quantum Chemistry. Roos B O ed. New York: Springer-Verleg, 1992. 1∼35
[88] Weber J, Lacrdix R, Wanner G. Computer and Chemistry, 1980, 4: 55
[89] Cisneros G, Bunge G. Computer and Chemistry, 1984, 8: 157
[90] Langhoff S R, Davidson E R. Int. J. Quant. Chem., 1974, 8: 61
[91] Davidson E R, Silver D W. Chem. Phys. Lett., 1977, 52: 403
[92] Siegbahn P E M. Chem. Phys. Lett., 1978, 58: 421
[93] Pople J A, Seeger R, Krishnan R. Int. J. Quant. Chem., 1977, S11: 149
[94] Meissner L. Chem. Phys. Lett., 1988, 146: 204
[95] Duch W, Diercksen G H F. J. Chem. Phys., 1994, 101: 3018
[96] Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K. J. Chem. Phys., 1987, 87: 968
[97] Care R J, Davidson E R. J. Chem. Phys., 1988, 88: 5770
[98] Care R J, Davidson E R. J. Chem. Phys., 1988, 88: 6798
[99] Ahlrichs R, Scharf P, Ehrhardt C. J. Chem. Phys., 1985,. 82: 890
[100] Gdanitz R J, Ahlrichs R. Chem. Phys. Lett., 1988, 143: 413
[101] Buenker R J, Peyerimhoff S D, Butscher W. Mol. Phys., 1978, 35: 771
[102] Buenker R J, Peyerimhoff S D. Advance in Chem. Phys., 1987, 67: 1

[103] Buenker R J, Knowles D B, Rai S N et al. In: Quantum chemistry-basic aspects, actual trends. Carbo ed. Amsterdam: Elsevier, 1989. 181
[104] Harrison R J. J. Chem. Phys., 1991, 94: 5021
[105] Hanrath M, Engels B. Chem. Phys., 1997, 225: 197
[106] Liu Y, Huang M, Zhou X et al. Chem. Phys. Letters, 2001, 345: 505
[107] Mao W, Li Q, Kong F et al. Chem. Phys. Lett., 1998, 283: 114
[108] Huang M, Suter H U, Engels B et al. J. Phys. Chem., 1995, 99: 9724
[109] Suter H U, Huang M, Engels B. J. Chem. Phys., 1994, 101: 7686
[110] Xie F Q, Xia Y X, Huang M. Chem. Phys. Letters, 1993, 203: 598
[111] Huang M, Lunell S. J. Chem. Phys., 1990, 92: 6081
[112] Wang Y, Hong X, Liu J et al. Theochem, 1996, 369: 173
[113] Gan Z, Su K, Wang Y et al. Chem. Phys., 1998, 228: 31
[114] Wang Y, Hong X, Wen Z. Chinese Chem. Lett., 1995, 6: 41
[115] Wang Y, Wen Z, Hong X. J. Mol. Sci., 1995, 11: 108
[116] Schaefer H F. Methods of Electronic Structure Theory. New York: Plenum Press, 1977, 413
[117] Siegbahn P S M. Int. J. Quant. Chem., 1980, 18: 1229
[118] Werner H J, Reinsch E A. J. Chem. Phys., 1982, 76: 3144
[119] Werner H J, Knowles P J. J. Chem. Phys., 1988, 89: 5803.
[120] Werner H J, Knowles P J. Chem. Phys. Lett., 1988, 145: 514
[121] Werner H J, Knowles P J. Theor. Chim. Acta, 1992, 84: 95
[122] Werner H J, Knowles P J. J. Chem. Phys., 1988, 89: 5803
[123] Bian W, Werner H J. J. Chem. Phys., 2000, 112: 220
[124] Lin L, Zhang F, Ding W et al. J. Phys. Chem., 2005, 109: 554
[125] Li Q, Fang W, Chem. Phys., 2005, 313: 71
[126] Zhang F, Lin L, Fang W. J. Chem. Phys., 2004, 121: 6830
[127] Fang W, Liu R. J. Org. Chem., 2002, 67: 8407
[128] Ding W, Fang W, Liu R et al. J. Chem. Phys., 2002, 117: 8745
[129] Xie D, Guo H, Peterson K A. J. Chem. Phys., 2001, 115: 10404
[130] Xie D, Guo H, Peterson K A. J. Chem. Phys., 2000, 112: 8378
[131] Zou W, Lin M, Yang X et al. J. Chem. Phys., 2003, 119: 3721
[132] Carbo R. In: Quantum chemistry-basic aspects, actual trends. Carbo ed. Amsterdam: Elsevier, 1981. 65
[133] Siegbahn S M. Int. J. Quant. Chem., 1983, 23: 1869
[134] Lee T J. J. Chem. Phys., 1987, 87: 2885
[135] Rohlfing C M, Hay P J. J. Chem. Phys., 1987, 86: 4518
[136] Wang Y, Gan Z, Su K et al. Science in China, 1999, 42B: 43
[137] Wang Y, Gan Z, Su K et al. Chem. Phys, Lett., 1999, 312: 277
[138] 翟高红, 王育彬, 石婷等. 高等学校化学学报, 2003, 24: 2039
[139] Wang Y, Suo B, Zhai G et al. Chem. Phys. Lett., 2004, 389: 315
[140] Wang Y, Han H, Zhai G et al. Science in China, 2004, 47B, 276
[141] Miller C, Plesset M S. Phys. Rev., 1934, 46: 618

[142] Roos B O, Linse P, Siegbahn P E M et al. Chem. Phys., 1982, 66: 197
[143] Wolinski K, Sellers H L, Pulay P. Chem. Phys. Lett., 1987, 140: 225
[144] Dyall K G. J. Chem. Phys., 1995, 102: 4909
[145] Hirao K. Chem. Phys. Lett., 1992, 190: 374; 1992, 196: 397
[146] Andersson K, Malmqvist P Å, Roos B O et al. J. Phys. Chem., 1990, 94, 5483
[147] Andersson K, Malmqvist P Å, Roos B O. J. Chem. Phys., 1992, 96: 1218
[148] Yu S, Huang M, Li W. J. Phys. Chem. A, 2006, 110: 1078
[149] Xi H, Huang M, Chen B et al. J. Phys. Chem. 2005, A109: 9149; 2005, A109: 4381
[150] Li W, Huang M, Chen B. J. Chem. Phys., 2004, 120: 4677
[151] Li W, Huang M. J. Phys. Chem. 2004, A108: 6901
[152] Wenzel W, Steiner M. J. Chem. Phys., 1998, 108: 4714
[153] Cimiraglia R. Int. J. Quant. Chem., 1996, 60: 167
[154] 王育彬, 甘正汀, 苏克和, 文振翼, 中国科学, 1998, B30: 543
[155] Lowdin P O. J. Math. Phys., 1962, 3: 969
[156] Shavitt I. Chem. Phys. Lett., 1992, 192: 135
[157] Huron B, Rancurel P, Malrieu J P. J. Chem. Phys., 1973, 58: 5745
[158] Peng Q, Wang Y, Suo B et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 778
[159] 李安阳, 索兵, 文振翼, 王育彬, 中国科学, 2006, 36: 36
[160] Saebø S, Pulay P. Ann. Rev. Phys. Chem., 1993, 44: 213
[161] Reynolds G, Masrtinez T J, Carter E A. J. Chem. Phys., 1996, 105: 6455
[162] Walter D, Carter E A. Chem. Phys. Lett., 2001, 346: 177
[163] Neese F. J. Chem. Phys., 2003, 11: 8428
[164] Neese F. ORCA-An *ab initio*, density functional and semi-empirical program package, version 2.3, Mülheim: Max Plank Institut für Strahlenchemie, 2004
[165] 韩慧仙, 彭谦, 文振翼, 王育彬. 物理学报, 2005, 54: 78
[166] http//www.sccas.cn/gb/cooper/cooper15/index.html.
[167] Handy N C. Chem. Phys. Lett., 1980, 74: 289
[168] Siegbahn P E M. Chem. Phys. Lett., 1984, 109: 417
[169] Gan Z, Alexeev Y, Kendall R A et al. J. Chem. Phys., 2003, 119: 47
[170] Olsen J, Roos B O, Jorgensen P et al. J. Chem. Phys., 1988, 89: 2185
[171] Ansaloni R, Bendazzoli G L, Evangelisti S et al. Comput. Phys. Commu., 2000, 128: 496
[172] Olsen J, Jørgensen P, Simons J. Chem. Phys. Lett., 1990, 169: 463
[173] Rossi E, Bendazzoli G L, Evangelisti S. J.Comput. Chem., 1998, 19: 658
[174] Gan Z. 私人通信
[175] Knowles P J, Handy N C. Chem. Phys. Lett., 1984, 111: 315
[176] Knowles P J, Handy N C. Computer Phys. Commun., 1989, 54: 75
[177] Knowles P J. Chem. Phys. Lett., 1989, 155: 513
[178] Knowles P J, Handy N C. J. Chem. Phys., 1989, 91: 2396
[179] Mitrushenkov A O. Chem. Phys. Lett., 1994, 217: 559
[180] Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K. J. Chem. Phys.,1987, 87: 5968
[181] Nakatsuji H, Ehara M. J. Chem. Phys.,1993, 98: 7179

[182] Geertsen J, Rittby M, Bartlett R J. Chem. Phys. Lett., 1989, 164: 57
[183] Kucharski S A, Wloch N, Musial M et al. J. Chem. Phys.,2001, 115: 8263
[184] Kowalski K, Piecuch P. J. Chem. Phys., 2000, 113: 8490
[185] Kowalski K, Piecuch P. J. Chem. Phys., 2001, 115: 643
[186] Kowalski K, Piecuch P. J. Chem. Phys., 2000, 113: 18
[187] Kowalski K, Piecuch P, Pimienta I S O. Theor. Chem. Acc., 2004, 112: 349
[188] Piecuch P, Kowalski K. J. Chem. Phys., 2004, 120: 1715
[189] Abrams M L, Sherrill C D. J. Chem. Phys., 2004, 121: 9211
[190] Sherrill C D, Piecuch P. J. Chem. Phys., 2005, 122: 124104
[191] Chaudhuri R K, Freed K F. J. Chem. Phys., 2005, 122: 154310
[192] Crawford T D, Sherrill C D. J. Comput. Chem., (To appear)
[193] Charles W, Bauschlicher J r, Stephen R et al. In: Advances in Chemical Physics. Prigogine I, Rice S A eds. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 103
[194] Huber K P, Herzberg G. Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979
[195] Schüler M, Konver T, Lischka H et al. Theor. Chim. Acta, 1993, 84: 489
[196] Dachsel H, Lischka H, Shepard R et al. J. Comput. Chem., 1997, 18: 430
[197] Dobbyn A J, Knowles P J, Harrison R J. J. Comput. Chem. 1998, 19: 1215
[198] Suo B, Zhai G, Wang Y, et al. J. Comput. Chem., 2005, 26: 88
[199] 索兵, 翟高红, 王育彬等. 化学学报, 2004, 62: 2131
[200] Dachsel H, Harrison R J, Dixon D A. J. Phys. Chem., 1999, 103A: 152
[201] Grimme S. Chem. Phys. Lett., 1996, 259: 128
[202] Grimme S, Waletzke M. J. Chem. Phys., 1999, 111: 5645
[203] Bour B. Chem. Phys. Lett., 2001, 345: 331
[204] Nanda D N, Jug K. Theor. Chim. Acta, 1980, 57: 95
[205] Weber W, Thiel W. Theor. Chem. Acc., 2000, 103: 495
[206] Strodel P, Tavan P. J. Chem. Phys., 2002, 117: 4667; 2002, 117: 4677
[207] Koslowski A, Beck M E, Thiel W. J. Comput. Chem., 2003, 24: 714
[208] Thiel W, MNDO97, Version 5.0 MPI für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Germany, 1997
[209] Weber W, Helms V, McCammon J A et al. Proc. Natl. Sci. USA, 1999, 96: 6177
[210] Wanko M, Hoffmann M, Strodel P et al. J. Phys. Chem., 2005, B109: 3606
[211] Nakamura H. Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications. Singapore: World Scientific, 2002
[212] Lengsfield B H, Saxe P, Yarkony D R. J. Chem. Phys., 1984, 81: 4549
[213] Lischka H, Dallos M, Szalay P G et al. J. Chem. Phys., 2004, 120: 7322
[214] Dallos M, Lischka H, Shepard R et al. J. Chem. Phys., 2004, 120: 7330
[215] Nakamura H, Truhlar D G. J. Chem. Phys., 2001, 15: 10353
[216] Jasper A W, Zhu C, Nangia S et al. Faraday Discuss, 2004, 127: 1
[217] Marian C M. Reviews in Computational Chemistry. Vol.17. Chapt.3. Lipowitz K B, Boyd D B eds. New York: John Wiley & Sons Inc, 2001

[218] Fedorov D G, Koseki S, Schmidt M W et al. Int. Reviews in Physical Chemistry, 2003, 22: 551

[219] Drke G W F. Lecture notes in chemistry. Vol. 22. Berlin: Springer, 1981. 243

[220] Wen Z, Wang Y, Lin H. Chem. Phys. Letters, 1994, 230: 41

[221] Zhang Z. Doctor al Dissertation, Ohio: The Ohio State University, 1998

[222] Kleinschmidt M, Tatchen J, Marian C M. J. Comput. Chem., 2002, 23: 824

第 6 章　密度矩阵重整化群与半经验价键理论

刘春根　武　剑　帅志刚

6.1　引　　言

电子关联问题是理论物质科学的核心问题, 也是理论量子化学发展的难点. 实际上, 量子力学发展初期所提出的 Hartree-Fock 自洽场理论已经为现代量子化学提供了基本框架, 但是在近 50 年, 研究的重点一直是电子关联效应. 20 世纪 60 年代提出了全新的密度泛函理论框架, 跳出了传统的 post-Hartree-Fock 体系, 总关联能被表达为密度的函数, 取得了重要成就. 但这并不是最后的答案, 因为准确的关联泛函形式是无从得到的, 这就导致了密度泛函理论的 "半经验" 性. 虽然关联能占总能量的份额很小, 但其带来的效应却经常是决定性的. 凝聚态物理学理论的发展在近几十年中心问题就是电子关联效应, 如在高温超导、磁性、量子相变以及近几年热门的量子信息与量子计算, 无不与电子关联密切相关. 同时, 量子化学从来都没有停止探索发展更好、更快、更准确的处理电子关联的新方法. 本章将讨论建立在近似哈密顿量基础上, (几乎是) 精确求解电子关联的两个方法, 即价键理论和密度矩阵重整化群理论.

现代化学与材料科学强调计算方法的第一性, 即不依赖于任何外来参数, 使得计算化学变得越来越复杂, 同时也越来越精确. 物理学则常常从抓住关键问题基本模型出发, 给出图像和过程. 化学家早就于 20 世纪 30 年代提出了单电子的精确可解的 Hückel 模型[1], 为理解一大类碳氢化合物的电子结构和化学性质打下了基础. 特别值得一提的是, 基于 Hückel 模型上发展的 Su-Schrieffer-Heeger 模型[2]抓住链状多烯共轭体系的键交错特征, 建立了拓扑性元激发的孤子模型, 为导电聚合物的发展打下理论基础. 当然, 理论化学家 Pople 和 Walmsley 早在 1962 年就已经提出了与中性孤子相同的概念, 即 Pople-Walmsley 缺陷[3]: 许多有机共轭分子在室温下是绝缘态, 但却有可观的顺磁共振信号, Pople-Walmsley 提出了单双键交错失配的缺陷态是基本元激发, 没有电荷但有自旋. 今天, 我们知道, 这就是中性孤子. Pople 等在 20 世纪 50 年代提出了 Pariser-Parr-Pople(PPP) 模型抓住了电子–电子相互作用的本质[4,5], 直到现在仍被广泛应用于描述共轭分子体系. 最为广泛的 Hubbard 模型是由 Kanamori[6]、Gutzwiller[7] 和 Hubbard[8]在 1963 年和 1964 年先后独立提出的. 值得注意的是, 在量子力学早期, Heisenberg[9]、Dirac[10]等就提出了自旋相互

作用的 Heisenberg 模型. 这三类电子关联描述模型如下：

PPP 模型

$$H=\sum_{\langle ij\rangle}-t_{ij}a_{i\sigma}^{+}a_{j\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\gamma_{ij}\left(Z_i-\sum_{\sigma}a_{i\sigma}^{+}a_{i\sigma}\right)\left(Z_j-\sum_{\sigma'}a_{j\sigma'}^{+}a_{j\sigma'}\right)-\sum_{i,\sigma}I_i a_{i\sigma}^{+}a_{i\sigma} \tag{6.1}$$

式中：Z_i 为 i 轨道所属原子的点电荷; I_i 为轨道 i 中电子的电离能; γ_{ij} 为轨道 i 和轨道 j 的双中心电子排斥积分; $\langle ij\rangle$ 代表对化学键 ij 求和.

Hubbard 模型

$$H=\sum_{\langle ij\rangle}-t_{ij}a_{i\sigma}^{+}a_{j\sigma}+\sum_{i}U_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} \tag{6.2}$$

其中跃迁积分 t_{ij} 表示着原子 i 和 j 上 π 电子的成键能力, 一般情况下 i 和 j 取为近邻对. $n_{i\uparrow}=a_{i\uparrow}^{+}a_{i\uparrow}$ 代表碳原子 i 的 $2p_z$ 轨道上自旋向上的电子占据数, U_i 为原子 i 的电子排斥能, 表示将分布在两个不同原子轨道上的电子并入一个轨道时所需要的能量.

Heisenberg 自旋耦合模型

$$H=J\sum_{\langle ij\rangle}(2S_i\cdot S_j-1/2) \tag{6.3}$$

J 表征了 i 轨道上电子和 j 轨道上电子的自旋耦合系数, 经典模型下, i 和 j 取为近邻碳原子上的 $2p_z$ 轨道. 实际上, 在强关联极限下, Hubbard 模型等价于 Heisenberg 模型.

对于 Hubbard 模型, 半满时, 即平均每个格点占据电子数为 1 时, 在强关联极限下, $U/t\to\infty$, 格点双占据的构型能量太大, 因此可以忽略, 此时, 每个格点占据一个电子, 可以证明 Hubbard 模型与 S=1/2 的 Heisenberg 模型等价, 所有电子都局域在格点不能运动. 对于偏离半满, 同样在强关联极限下, 排除双占据, 则 Hubbard 模型过渡到 t-J 模型[11], 在氧化物高温超导研究中发挥了重要作用.

对于一维无限长链, Heisenberg 模型和当 t, U 都是常数时的 Hubbard 模型可以通过 Bethe-Ansatz[12,13]精确求解. 精确解给出的一个重要结论是, 对于任意非零 U, 半填充体系具有有限能隙, 因此是绝缘体, 该模型对于解释过渡金属氧化物有些是绝缘体取得了重要成功, 而单电子能带图像却给出金属的错误结论. 对于半填充, Hubbard 模型的基态是单线态.Ovchinnikov 用 Bethe-Ansatz 给出了 Hubbard 模型的光学能隙的精确解[14]：

$$E_g=U-4t-8t\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\left[\left(1+\frac{1}{4}n^2U^2\right)^{1/2}-\frac{1}{2}nU\right] \tag{6.4}$$

遗憾的是, 只有在这样简单的情况下, 才有精确解, 即使对于一维模型, 如果 t 有交错如长–短键, 或有长程库仑项, 则至今没有精确解, 更别提高于一维的情况. 因此, 数值求解仍然是主要的研究手段.

Bethe-Ansatz 精确解成为所有近似求解更复杂哈密顿量计算方案的试金石, 即一个方法提出来后, 都要先看看在一维 Hubbard 模型中与精确解到底相差多少.

实际上, 困难在于这些量子模型的 Hilbert 空间维数随体系的增大而指数增加. 对于自旋模型, 维数为 $(2S+1)^N$, 而对于电子模型, 维数是 4^N, N 是格点数. 当然实际数值计算中, 需要考虑各种对称性来降低总维数, 但即使用世界上最大的计算机, 考虑所有对称性, 所能精确处理的体系也低于 40 个格点, 或 π 轨道.

本章介绍两种方法: 价键 (valence bond) 理论和密度矩阵重整化群 (density matrix renormalization group, DMRG) 方法.6.2 节介绍精确求解 Heisenberg 哈密顿量的办法, 即将完备的 Hilbert 空间利用自旋对称性分解为低维度的子空间. 价键理论不仅可以用于自旋模型, 也可以用于费密子模型, 普林斯顿大学 Soos 教授[15] 成功地利用图形价键理论 (diagramatic valence bond) 精确计算了 18 个格点的 PPP 模型, 等价于 36 个格点的自旋 $-1/2$ 模型的计算量. 6.3 节将介绍近年来发展的密度矩阵重整化群 (DMRG) 理论, 该方法的出现基本解决了一维量子模型的问题, 在非常高的精度下, 近似求解 Heisenberg 和 Hubbard 模型.1997 年, 帅志刚等发展了量子化学中的 DMRG 方法, 近乎精确地求解了长链多烯分子 (PPP 模型) 的基态与激发态[16], 根据文献所列, 这是第一个量子化学 DMRG 研究工作[17]. 经过 10 年, 量子化学 DMRG 取得了重要的进展, 已经从半经验模型走向从头计算, 在本章最后一节, 我们会做个简短的总结. 6.4 节介绍 DMRG 在价键模型中的应用, 6.5 节介绍 DMRG 方法求解 PPP 模型在共轭分子体系的一些应用. 6.6 节介绍对称化 DMRG 方法以及针对共轭体系激发态问题的几个应用.

6.2 价键理论在半经验模型中的应用

6.2.1 半经验价键理论方法简介

半经验价键理论的发展多建立在 Pauling-Wheland 的价键模型上, 该模型利用共振概念探讨了苯和苯型烃的芳香性[18,19]. 在半经验价键中, 有如下三个方面的问题被经常讨论且仍需要深入研究[20~22]: 第一, 价键基组 (或价键图形) 的选取与构建, 主要是如何构建更符合传统化学键图形的价键基组; 第二, 有效的价键 (哈密顿) 模型的构建; 第三, 价键波函数的求解及其性质. 通常, 价键基组由自旋配对的轨道 (特别是定域轨道) 构成, 当体系总自旋为单态时, 所有自旋轨道两两配对, 对高自旋态, 一定数量的自旋轨道将不再配对. 如果用点来代替自旋轨道, 用两点间

的边来表示两个自旋轨道间的配对, 则构造的价键基组往往与经典的价电子结构图像吻合. 例如, 苯分子的 6 个 π 电子, 如果它们按自旋两两相反的方式分别占据 6 个碳原子的 $2p_z$ 轨道, 且自旋相反的电子两两配对, 此时定域的 π 自旋轨道构成的基组会出现如下两个主要构型:



上述构型和经典的苯分子的化学结构 (Kekulé结构) 相似. 进一步的计算表明, 上述两个结构在苯 π 电子的价键波函数中占据了相当大的比例, 并且它们的贡献相同. 可见, 价键理论对经典化学结构有直观且正确的描述. 完备的价键基组还存在其他一些构造方式, 如 Rumer-Weyl 基组、Young-Yamanouchi 基组和键表方法等. 已选定的价键基组和在此基础上建立的有效哈密顿模型, 一般被称为价键模型. 对于同一模型哈密顿, 可以有多种形式的基组, 半经验价键的基组大多由定域的单占据的原子轨道构成. 例如, Pauling 和 Wheland 对苯和萘分子 π 电子的价键计算, 其共轭基组就是由单占据的原子轨道组成.

6.2.2　Slater 行列式基组下的价键计算

对于上述常见的三个半经验价键哈密顿, 我们可以用已提及的各种价键基组做计算, 也可以用 Slater 行列式基组做计算. 前面提及的各种价键基组均建立在电子总自旋 S 守恒的空间, 而 Slater 行列式基组则建立在总自旋 Z 方向 S_Z 守恒的空间. 相对于 S 守恒的空间, S_Z 空间的维数要大很多, 但是在 Slater 行列式基组上, 能量矩阵元的计算相对简单了许多, 耗时较少. 对于价电子和价轨道数均为 N, 并且每个轨道均是单占据时, 在 S_Z 本征值为 M 的空间, 其中性行列式的个数为

$$n^c(N,M)=\begin{pmatrix} N \\ N/2-M \end{pmatrix} \tag{6.5}$$

式 (6.5) 表示在 N 个价轨道中, 取出 $N/2-M$ 个轨道的各种可能. 可以理解为 $N/2-M$ 个 β 电子填充到 N 个轨道, 剩余 $N/2+M$ 个轨道则填充 α 电子的可能. 对于全组态空间, 即中性和离子行列式共同张开的空间, 每个轨道都有可能同时被 α 和 β 电子占据, 也就是说 $N/2-M$ 个 β 电子和 $N/2+M$ 个 α 电子是分别独立地填充 N 个轨道, 故其维数表达式为

$$n^f(N,M)=\begin{pmatrix} N \\ N/2-M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} N \\ N/2+M \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} N \\ N/2-M \end{pmatrix}^2 \tag{6.6}$$

在表 6-1 中, 我们列举了 Hubbard 模型和 Heisenberg 模型在不同的 S_Z 空间的行列式基组的维数. 可见, 随着电子数的增加, 价键空间的维数按指数形式快速增加.

表 6-1 Habbard 模型及 Heisenberg 模型的维数

价电子数	$n^f(N,0)$	$n^c(N,0)$	$n^c(N,1)$
6	400	20	15
8	4900	70	56
10	63 504	252	210
12	853 776	924	792
14	11 778 624	3 432	3 003
16	165 636 900	12 870	11 440
18	2 363 904 400	48 620	43 758
20	34 134 779 536	184 756	167 960
22		705 432	646 646
24		2 704 156	2 496 144
26		10 400 600	9 657 700
28		40 116 600	37 442 160
30		155 117 520	145 422 672
32		601 080 384	565 722 752

对于半经验价键来说, 由于哈密顿矩阵元的计算被参数化, 而且价轨道被假设是相互正交的, 故其计算的最大困难是: 如何处理如此庞大的基组, 并对角化哈密顿. 为此, 我们将从如下三个方面给出方案, 达到计算含有更多价电子体系的目的[23].

第一个方面, 可以采用编码的方式来存储和搜寻 Slater 行列式. 在中性态行列式张开的空间, 编码的具体步骤如下:

(1) 从每个行列式中抽取出具有 α 自旋的轨道, 构成一个单调有序数列. 例如, 在 $M=0$ 空间中, 该数列为$\{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2}\}$, 其中 $\alpha_i(i=1,\cdots,N/2)$ 满足 $\alpha_1<\alpha_2<\cdots<\alpha_i\cdots<\alpha_{N/2}$. 表 6-2 列出了 6 个价电子的 $M=0$ 空间中, 20 个行列式对应的 α 自旋数列$\{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\}$, 它们都是单调有序的. 根据该数列的排布方式, 可知必有: $i\leqslant\alpha_i\leqslant N/2+i$. 因为如果 $\alpha_i<i$, 根据 $\alpha_1<\alpha_2<\cdots<\alpha_i\cdots<\alpha_i$ 的要求, α_{i-1} 取的最大值应小于 $i-1$, 依次类推, α_1 选取的最大值为 0. 但编号为 0 的原子是不存在的, α_1 最小只能选取 1. 说明 α_i 取值不能小于 i. 同理可以证明 α_i 最大只能选取 $N/2+i$, 否则可以导出 $\alpha_{N/2}$ 的最小取值为 $N+1$, 这也是不合理的.

(2) 对上述所有的 α 自旋数列排序, 其排序的法则是从 α_1 到 $\alpha_{N/2}$ 依次比较大小. 同一位上, α_i 值小的数列排在较大的前面; 如果 α_i 上的取值相同, 则比较 α_{i+1} 位的取值大小. 依此类推, 就可以将所有的 α 数列排序. 例如, 表 6-2 中任两个数列$\{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\}$和$\{\alpha'_1\alpha'_2\alpha'_3\}$, 当 $\alpha_1<\alpha'_1$ 时, 或者 $\alpha_1=\alpha'_1$ 但 $\alpha_2<\alpha'_2$, 或者 $\alpha_1=\alpha'_1$,

$\alpha_2 = \alpha_2'$ 但 $\alpha_3 < \alpha_3'$, 数列$\{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\}$将排在数列$\{\alpha_1'\alpha_2'\alpha_3'\}$前.

表 6-2　六个价电子张开 S_Z=0 空间的 Slater 行列式的编码

Slater 行列式	自旋数列 $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	自然数序号	Slater 行列式	自旋数列 $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	自然数序号
$\lvert 123\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	123	1	$\lvert\bar{1}23\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	234	11
$\lvert 12\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	124	2	$\lvert\bar{1}2\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	235	12
$\lvert 12\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	125	3	$\lvert\bar{1}23\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	236	13
$\lvert 12\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	126	4	$\lvert\bar{1}2\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	245	14
$\lvert 1\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	134	5	$\lvert\bar{1}2\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	246	15
$\lvert 1\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	135	6	$\lvert\bar{1}2\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	256	16
$\lvert 1\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	136	7	$\lvert\bar{1}\bar{2}3\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	345	17
$\lvert 1\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	145	8	$\lvert\bar{1}2\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	346	18
$\lvert 1\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	146	9	$\lvert\bar{1}2\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	356	19
$\lvert 1\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	156	10	$\lvert\bar{1}\bar{2}\bar{3}\bar{4}\bar{5}\bar{6}\rvert$	456	20

(3) 在排序的基础上, 对 α 自旋数列编码. 例如, 我们可以寻求该序列与自然数列一一对应的关系, 即把此序列依次用自然数$\{1, 2, \cdots, n^c(N, 0)\}$标定, 从而实现计算机对行列式的自动编码过程. $n^c(N, M)$ 个 α 自旋的有序数列$\{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2-M}\}$组与自然数序号一一对应的公式可归纳推导为

$$\delta\{\alpha\} = \delta\left\{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2-M}\right\} = \sum_{i=1}^{N/2-M}\sum_{j}\begin{pmatrix} N-\alpha_{i-1}-j \\ \dfrac{N}{2}-M-i \end{pmatrix} + 1 \qquad (6.7)$$

式中: $\delta\{\alpha\}$ 为该数列对应的序号, 其中 $1 \leqslant j \leqslant \alpha_i - \alpha_{i-1} - 1$. 为了表示方便, 引入 α_0, 定义其值恒为零. 例如, 含 6 个价电子的体系, 其 $M = 0$ 空间含有 20 个中性态的行列式, 这些行列式的编码方式如表 6-2 所示. 表 6-2 中 1,2, $\cdots$, 6 分别代表了 1,2, $\cdots$, 6 个价轨道的标号, 标号上的横线表示此轨道上的电子具有 β 自旋, 否则为 α 自旋.

对含有 N 个价电子的体系, 在任一 S_Z 守恒的空间中, 中性态的 Slater 行列式均可由 α 自旋位 (或等同效果的 β 自旋位) 组成的数列$\{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2-M}\}$表征, $\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2-M}$ 总共有 $n^c(N, M)$ 个数列$\{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2-M}\}$, 相应的序号可以用自然数来表征. 无论 $n^c(N, M)$ 有多大, 必可建立自然数 (1, 2, 3, $\cdots$, M) 与 α 自旋数列$\{\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_i\cdots\alpha_{N/2-M}\}$的一一对应, 从而由行列式的形式就能确定它属于哈密顿空间的哪个分量; 反之, 从哈密顿空间的任一分量也可以很方便地推算出其行列式的形式. 对于具有特定 M 值的全组态空间, 由于其 $N/2-M$ 个 β 电子和 $N/2+M$ 个 α 电子是分别独立地填充 N 个轨道, 故此时 Slater 行列式的编码序号 (δ^f) 由 α 自旋和 β 自旋数列的序号共同决定,

$$\delta^f = (\delta\{\alpha\} - 1)\delta\{\beta\} \tag{6.8}$$

式中：$\delta\{\alpha\}$和 $\delta\{\beta\}$分别为 α 自旋数列和 β 自旋数列的序号.

如上所述, 我们可以方便地实现 Slater 行列式序列与自然数列的一一对应, 并实现它们相互间的快速转化. 在实际计算中, 由于计算机能自动生成自然数列, 所以我们并不需要存储每个行列式的具体形式, 当需要讨论哈密顿空间的某一分量时, 我们可以通过上述关系式来唯一确定其对应行列式的形式. 当哈密顿作用到行列式上生成新的行列式时, 我们只需要对新的行列式进行重新编码, 就能决定它属于哈密顿空间的哪个分量. 同时, 这种解码与编码的计算量是建立在二项式组合系数计算的基础上, 对二项式系数的计算只有 $N/2$-M 次, 也不会占用很多计算时间. 总之, 通过编码方法, 我们可以摆脱存储行列式形式带来的两大麻烦：一是对内存的大量占用; 二是对行列式形式搜寻和对比耗费的大量 CPU 时间.

第二个方面, 在基态能量的计算过程中, 通过开列两个 Lanczos 矢量的数组来对角化大型能量矩阵. 由于半经验价键的能量矩阵具有庞大的维数, 故这种大型矩阵的对角化过程可以使用 Lanczos 方法或 Davidson 方法. 如果我们只考察价键基态, 经典的 Lanczos 方法已经完全可以达到目的. 经典的 Lanczos 方法如下[24]:

(1) 选择一初始的已归一化的 Lanczos 矢量 φ_0.

(2) 按照下式得到新的 Lanczos 矢量 φ_1.

$$\varphi_1 = (H\varphi_0 - a_0\varphi_0)/b_1 \tag{6.9}$$

其中常数 a_0 和 b_1 由 $\langle\varphi_0|\varphi_1\rangle$=0 和 $\langle\varphi_1|\varphi_1\rangle$=1 确定的两个方程求得

$$a_0 = \langle\varphi_0|H|\varphi_0\rangle \tag{6.10}$$

$$b_1^2 = \langle(H\varphi_0 - a_0\varphi_0)|(H\varphi_0 - a_0\varphi_0)\rangle \tag{6.11}$$

(3) 由 φ_0 和 φ_1 可以得到一系列的正交归一化的 Lanczos 矢量 $\{\varphi_2\varphi_3\cdots\varphi_n\}$, 其构造方法如下：

$$\varphi_i = (H\varphi_{i-1} - a_{i-1}\varphi_{i-1} - b_{i-1}\varphi_{i-2})/b_i \tag{6.12}$$

其中

$$a_{i-1} = \langle\varphi_{i-1}|H|\varphi_{i-1}\rangle \tag{6.13}$$

$$b_i^2 = \langle(H\varphi_{i-1} - a_{i-1}\varphi_{i-1} - b_{i-1}\varphi_{i-2})|(H\varphi_{i-1} - a_{i-1}\varphi_{i-1} - b_{i-1}\varphi_{i-2})\rangle \tag{6.14}$$

$i = 2, 3, 4, \cdots$, 这组新的正交归一化基函数 φ_i $(i = 0, 1, 2, \cdots, n)$ 将能量矩阵转化成了一个三对角矩阵, 其对角元为 $a_i(i = 0, 1, 2, \cdots, n)$, 次对角元为 $b_i(i = 1, 2, \cdots, n)$.

对于半经验的价键计算, 在一定的精度范围内, 少数几次的 Lanczos 迭代就能使基态的本征值收敛, 也就是说 $n \ll n(N,M)$. 如果初始的 Lanczos 矢量具有一定的对称性, 则在迭代过程中该对称性保持不变.

在上述经典 Lanczos 迭代过程中, 为了求出下一步的 Lanczos 矢量, 则需要保留前两步的 Lanczos 矢量, 而且每一个 Lanczos 矢量的维数都等于哈密顿空间的维数. 在计算中好像需要三个数组来实现这个过程, 每个数组都具有 $n(N,M)$ 个分量, 但在实际计算中, 我们其实可以使用两个数组来实现以上的迭代结算, 且每个数组具有的分量个数不变. 这个过程的实现, 主要是因为在使用计算机计算时, 可以先定义 $\varphi_i = b_{i-1}\varphi_{i-2}$, 而后再令 $\varphi_i = \varphi_i + H\varphi_{i-1} - a_i\varphi_{i-1}$. 具体的计算流程如下:

(1) 构造 φ_1, 并令 φ_2 为零.

(2) 做循环 $i = 1, 2, \cdots$ 直到迭代收敛.

(3) $\{a_i = \langle\varphi_1|H|\varphi_1\rangle$

(4) $\varphi_2 = \varphi_2 + H\varphi_1 - a_i\varphi_1$

(5) $b_i^2 = \langle\varphi_2|\varphi_2\rangle$

(6) $\varphi_2 = \varphi_2/b_i$

(7) 做循环 $j = 1, 2, \cdots, n(N,M)$

(8) $\{c = \varphi_2(j)$

(9) $\varphi_2(j) = -b_i\varphi_1(i)$

(10) $\varphi_1(j) = c\}$

(11) $\}$

可见, 两个一维数组 φ_1 和 φ_2 足够进行 Lanczos 迭代, 比常见的形式节省了一个数组, 而对于大规模的价键能量矩阵来说, 意味着将节省一个具有 $n(N,M)$ 个分量的数组, 这对于大体系的价键计算意味着节省数 Gbytes 的内存.

第三个方面, 利用对称性, 不但能约化能量矩阵, 同时能简化能量矩阵元的计算. 如果我们讨论的体系具有对称性, 如分子的点群对称性, 那么通过投影算符方法构造对称性匹配的基能方块化能量矩阵以减少该矩阵的维数. 有关群论方面的书籍对上述约化过程有比较详细的介绍, 但是, 基于这种对称匹配基组的能量矩阵元的简化运算却几乎无人提及. 下面我们将先介绍不变子空间及子空间中生成子概念, 然后给出能量矩阵元简化计算的公式[25].

对于哈密顿空间 V 中基组 B, 如果其存在如下一些子集合, 该子集合中的元素在群 G 操作的作用下是封闭的, 即群的所有操作作用到该子集合中的任一元素都会得到集合自身, 则可以定义这种基组子集合 B^ν 张开了一个不变子空间 V^ν. 即

在群操作下, 若基组 B 被划分成这样一些相互不重叠的极小子集合

$$B = \sum_{\nu} \oplus B^{\nu} \tag{6.15}$$

式中: ν 为各个子集合, 则哈密顿空间会分解成相应不变子空间的直和.

$$V = \sum_{\nu} \oplus V^{\nu} \tag{6.16}$$

对于每个不变子空间 ν 的任何一个元素 $|i\nu\rangle$, 总是存在群 G 的一个子群 $F_{i\nu}$, 在群 $F_{i\nu}$ 的作用下生成自身:

$$F_{i\nu} \equiv \{G|i\nu\rangle = x^{i\nu}(G)|i\nu\rangle : G \in G\}$$

在异构体计数方法中, $F_{i\nu}$ 也常被称为稳定群 (stabilizer group), 而且 $x^{i\nu}$ 大多为 $+1$. 对于行列式空间, 当 G 操作为奇置换时, $x^{i\nu}$ 可以为 -1. 而在 π 电子的 Hückel 计算中, $F_{i\nu}$ 就是各个碳原子的在位对称性 (site-symmetry). 在价键计算中, $F_{i\nu}$ 就是 Slater 行列式基组本身具有的对称性.

如果将群 G 分解成子群 $F_{i\nu}$ 的左陪集之和, 即

$$G = \sum_{c} \oplus C_c F_{i\nu} \tag{6.17}$$

式中: C_c 为不同左陪集的乘因子. 每个不同的 $C_c|i\nu\rangle$ 对应集合 B^{ν} 中一个不同的元素, 因为如果 $C_c|i\nu\rangle$ 和 $C_{c'}|i\nu\rangle$ 相同 $(C_c|i\nu\rangle \sim C_{c'}|i\nu\rangle)$, 则 $C_{c'}^{-1}C_c|i\nu\rangle \sim |i\nu\rangle$, 即 $C_{c'}^{-1}C_c \in F_{i\nu}$, 所以 $c' = c$. 也就是说, 任选一 $|i\nu\rangle$, 所有可能的左陪集 $C_c|i\nu\rangle$ 总能对应出 B^{ν} 中的所有元素, 因此我们可以将 $|i\nu\rangle$ 确定为 $|1\nu\rangle$, 且把 $|1\nu\rangle$ 定义为生成子 (genarator), 相应的 $F_{i\nu}$ 可以写为 F_{ν}. 综上所述, 不变子空间 V^{ν} 由 $C_i|1\nu\rangle$ 张开, 该空间的表示也由 $C_i|1\nu\rangle$ 基组决定. 一种常见的情况是, 左陪集所有的乘因子 C_c 构成一个群 G_{ν}. 如果 G_{ν} 群是 G 和 F_{ν} 构成的商群, 那么能量矩阵元的计算公式会更加简单. 要注意的是, G_{ν} 可能是 G, 也可能是 G 的一个子群. 对于大多数基组, F_{ν} 比 G_{ν} 更加容易确定. 可以证明, 由生成子 $|1\nu\rangle$ 造出的对称性匹配基组, 能简化能量矩阵元的计算.

在不变子空间 ν 中, 利用标准投影算符, 我们可以构造出对称匹配的轨道:

$$|\nu r;\ \gamma t\rangle = P_{tr}^{\gamma}|1\nu\rangle = \frac{f^{\gamma}}{|G|}\sum_{R}^{\Gamma} \Gamma_{tr}^{\gamma}(R^{-1})R|1\nu\rangle \tag{6.18}$$

式中: $\Gamma_{tr}^{\gamma}\left(R^{-1}\right)$ 为群操作 R^{-1} 在 Γ^{γ} 中对应矩阵的 (t,r) 元素; Γ^{γ} 为 G 的 f^{γ} 维不可约表示. 可以证明, 当 $f^{\gamma} = 1$ 时, 相应的 Γ^{γ} 表示在 ν 不变空间内也是一维不

可约表示, 并且投影算符可以转化成如下的形式:

$$P_{Sr}^{\gamma}|1\nu\rangle = \frac{f^{\gamma}|G_{\nu}|}{|G|}\sum_{c}\sum_{\rho}(r|\gamma|\rho\nu)\Gamma_{(\rho\nu)s}^{\gamma}(C_c^{-1})C_c|1\nu\rangle \tag{6.19}$$

其中 ρ 由 Γ^{γ} 在 G_{ν} 中表示的维数决定. 在此基础上, 引入群 G 的双陪集分解 G_{ν}, $G_{\nu'}$

$$G = \sum_{d}\oplus G_{\nu}D_dG_{\nu'} \tag{6.20}$$

式中: d 代表所有不同的双陪集分解; D_d 代表相应的双陪集操作. 群的双陪集分解已被成功地应用在异构体计数等方面[26]. 如果 G_{ν} 和 $G_{\nu'}$ 走遍 G_{ν} 和 $G_{\nu'}$ 所有的群操作, 则 D_d 出现的次数为

$$n_d \equiv |G_{\nu}\cap D_dG_{\nu'}D_d^{-1}| \tag{6.21}$$

将式 (6.21) 代入到投影算符中

$$P^{\gamma}(\rho\nu)(\rho'\nu') = \frac{f^{\gamma}}{|G|}\sum_{G_{\nu}}\sum_{d}\sum_{G_{\nu'}}\frac{1}{n_d}\Gamma_{(\rho'\nu')(\rho\nu)}^{\gamma}(G_{\nu'}^{-1}D_d^{-1}G_{\nu}^{-1})G_{\nu}D_dG_{\nu'} \tag{6.22}$$

$$= \frac{f^{\gamma}|G_{\nu\nu'}|}{|G|}\sum_{d}\frac{1}{n_d}\Gamma_{(\rho'\nu')(\rho\nu)}^{\gamma}(D_d^{-1})P^{\nu}D_dP^{\nu'} \tag{6.23}$$

则哈密顿矩阵元在对称性匹配基组下的表示可简化为

$$\langle\nu\rho;\gamma t|H|\nu'\rho';\gamma t\rangle = \frac{f^{\gamma}|G_{\nu}||G_{\nu'}|}{|G|}\sum_{d}\frac{1}{n_d}\Gamma_{(\rho'\nu')(\rho\nu)}^{\gamma}(D_d^{-1})\langle 1\nu|D_dH|1\nu'\rangle \tag{6.24}$$

当然, 利用群操作与哈密顿算符的对易关系和对称投影算符的厄米性, 一维不可约表示的能量矩阵元也可简化为

$$\langle\nu\rho;\gamma|H|\nu'\rho';\gamma\rangle = \sqrt{|\Gamma|/|\Gamma_{\nu}|}\langle\nu\rho;\gamma|H|1\nu'\rangle \tag{6.25}$$

通过上述两个简化公式可见, 哈密顿对对称性匹配基组的作用简化为对一个生成子的作用, 故此算法被定义为生成子算法. 在上述公式简化能量矩阵元计算的同时, 电子波函数也可以化简为各个不变子空间中生成子的线性组合. 也就是说, 利用对称性, 我们不但约化了能量矩阵, 而且减少了波函数的存储单元, 简化了能量矩阵元的计算. 对于一维不可约表示来说, 如果原波函数空间的维数是 n, 点群作用下不变子空间的个数是 n^{ν}, 即生成子的个数是 n^{ν}, 则节省的计算时间比值至少为 n^{ν}/n.

下面将利用 Heisenberg 自旋哈密顿 (6.3), 以苯分子的 π 电子为例, 来说明对称性的应用. 对于含 6 个价电子和价轨道的苯分子, 当 $M=0$ 时, 含有 20 各中性态的 Slater 行列式, 这些行列式分属 A, B, C 三个不变子空间 (图 6-1).

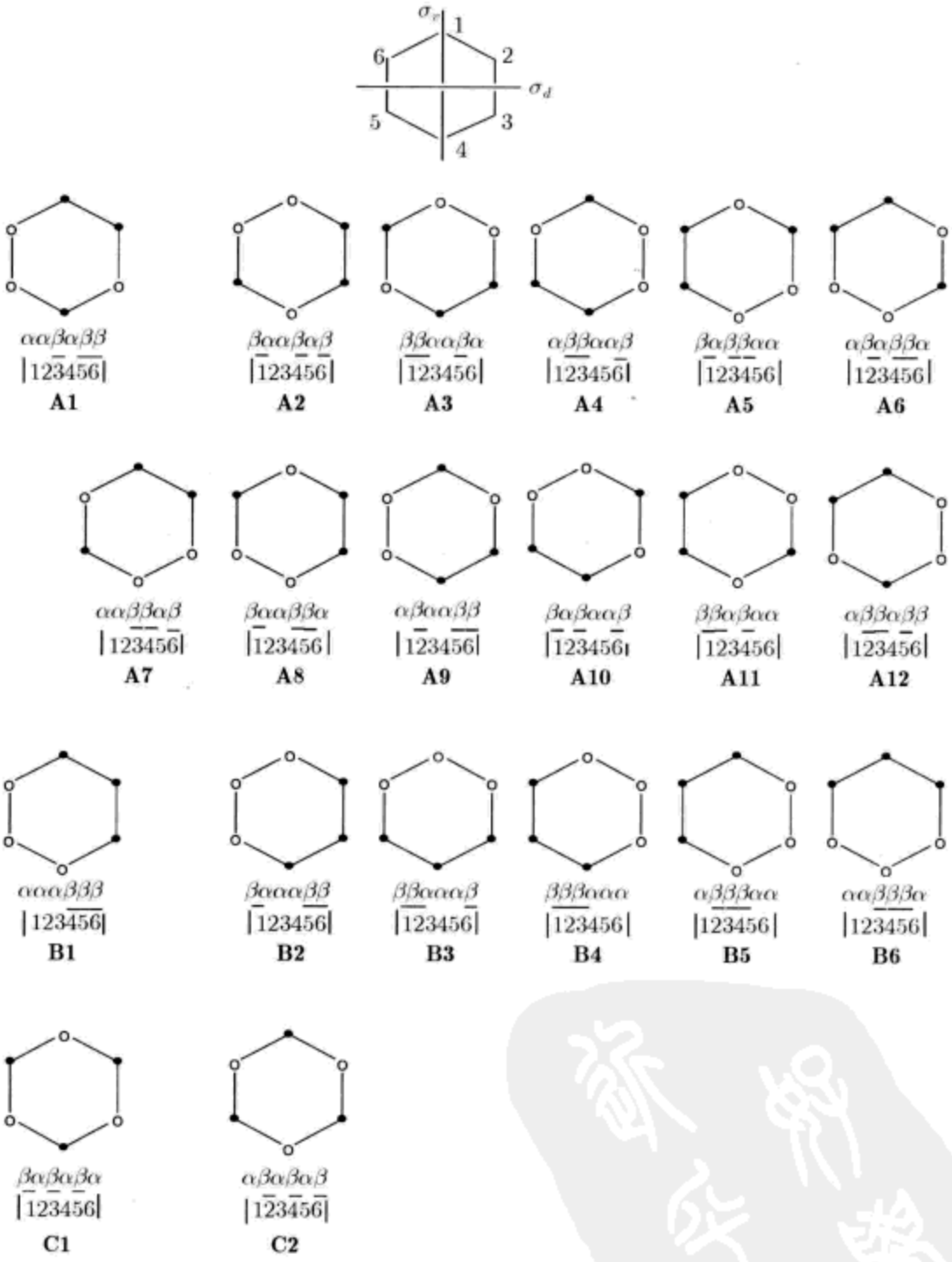


图 6-1 苯分子 π 自旋轨道所构造的 20 个 Slater 行列式及其分属的三个不变子空间

我们取分子的点群对称性 G 为 C_{6v}. 为了表述方便, 我们为每个行列式编了号, 分别为 A1, A2, $\cdots$, B1, $\cdots$, C2, 其中 A, B, C 分别代表了三个不同的不变子空间 ν, 相应的生成子为 $|\mathrm{A1}\rangle$, $|\mathrm{B1}\rangle$, $|\mathrm{C1}\rangle$. 图 6-1 中碳位上的 • 表示该位上的 π 电子具有 α 自旋, ∘ 表示该位上的 π 电子具有 β 自旋. 可见, 在点群对称性作用下,

每个不变子空间内的基组可以相互转化, 而且如果把 • 和 ◦ 看成不同的点, 则它们自身具有的对称性如下:

$$F_A = C_1, F_B = C_v, F_C = C_{3v} \tag{6.26}$$

相应的子空间构成如下的群:

$$G_A = C_{6v}, G_B = C_6, G_C = C_2 \tag{6.27}$$

对于 C_{6v} 群的各个一维不可约表示, 利用投影算符, 在各个不变子空间中构造出相应的对称性匹配基组, 具体见表 6-3.

表 6-3　$M = 0$ 守恒空间中, 苯分子 π 电子 C_{6v} 点群一维不可约表示的对称性匹配基组

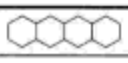
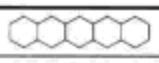
Γ^γ	ν	不变子空间中相应的对称性匹配基组
A_1	**A**	$\|A;\ A_1\rangle = 12^{-1/2}(\|\mathbf{A1}\rangle - \|\mathbf{A2}\rangle + \|\mathbf{A3}\rangle - \|\mathbf{A4}\rangle + \|\mathbf{A5}\rangle - \|\mathbf{A6}\rangle - \|\mathbf{A7}\rangle$ $+\|\mathbf{A8}\rangle - \|\mathbf{A9}\rangle + \|\mathbf{A10}\rangle - \|\mathbf{A11}\rangle + \|\mathbf{A12}\rangle)$
	B	$\|B; A_1\rangle = 6^{-1/2}(\|\mathbf{B1}\rangle - \|\mathbf{B2}\rangle + \|\mathbf{B3}\rangle - \|\mathbf{B4}\rangle + \|\mathbf{B5}\rangle - \|\mathbf{B6}\rangle)$
	C	$\|C; A_1\rangle = 2^{-1/2}(\|\mathbf{C1}\rangle - \|\mathbf{C2}\rangle)$
A_2	**A**	$\|A;\ A_2\rangle = 12^{-1/2}(\|\mathbf{A1}\rangle - \|\mathbf{A2}\rangle + \|\mathbf{A3}\rangle - \|\mathbf{A4}\rangle + \|\mathbf{A5}\rangle - \|\mathbf{A6}\rangle + \|\mathbf{A7}\rangle$ $-\|\mathbf{A8}\rangle + \|\mathbf{A9}\rangle - \|\mathbf{A10}\rangle + \|\mathbf{A11}\rangle - \|\mathbf{A12}\rangle)$
B_1	**A**	$\|A;\ B_1\rangle = 12^{-1/2}(\|\mathbf{A1}\rangle + \|\mathbf{A2}\rangle + \|\mathbf{A3}\rangle + \|\mathbf{A4}\rangle + \|\mathbf{A5}\rangle + \|\mathbf{A6}\rangle + \|\mathbf{A7}\rangle$ $+\|\mathbf{A8}\rangle + \|\mathbf{A9}\rangle + \|\mathbf{A10}\rangle + \|\mathbf{A11}\rangle + \|\mathbf{A12}\rangle)$
	B	$\|B;\ B_1\rangle = 6^{-1/2}(\|\mathbf{B1}\rangle + \|\mathbf{B2}\rangle + \|\mathbf{B3}\rangle + \|\mathbf{B4}\rangle + \|\mathbf{B5}\rangle + \|\ \mathbf{B6}\rangle)$
	C	$\|C;\ B_1\rangle = 2^{-1/2}(\|\mathbf{C1}\rangle + \|\mathbf{C2}\rangle)$
B_2	**A**	$\|A;\ B_2\rangle = 12^{-1/2}(\|\mathbf{A1}\rangle + \|\mathbf{A2}\rangle + \|\mathbf{A3}\rangle + \|\mathbf{A4}\rangle + \|\mathbf{A5}\rangle + \|\mathbf{A6}\rangle - \|\mathbf{A7}\rangle$ $-\|\mathbf{A8}\rangle - \|\mathbf{A9}\rangle - \|\mathbf{A10}\rangle - \|\mathbf{A11}\rangle - \|\mathbf{A12}\rangle)$

以 $|A; A_1\rangle$ 为例, 对能量矩阵的简化计算如下:

$$\begin{aligned}
\langle A; A_1|H_{\text{Heis}}|A; A_1\rangle &= (|G|/|G_A|)^{1/2}\langle A; A_1|H_{\text{Heis}}|A1\rangle \\
&= (|G|/|G_A|)^{1/2}\langle A; A_1|(\mathbf{A9} + \mathbf{A7} - 4\mathbf{A1})\rangle \\
&= 12^{1/2}J(12^{-1/2}\langle \mathbf{A1}| - 12^{-1/2}\langle \mathbf{A7}| \\
&\quad -12^{-1/2}\langle \mathbf{A9}|)(|\mathbf{A9}\rangle + |\mathbf{A7}\rangle - 4|\mathbf{A1}\rangle) \\
&= -6J
\end{aligned} \tag{6.28}$$

基组越多, 对称性越高, 生成子算法的优越性就越明显. 表 6-4 中, 我们以多省烃同系分子为例, 列出了生成子算法对计算机 CPU 时间和内存的节省变化. 从表 6-4 中可见, ① 由生成子张开的空间的维数远远小于原空间的维数; ② 如果不使用对称性, 一般的计算机已经不能计算含 26 个电子的体系, 但生成子方法能比较快地计算出其本征值和本征向量; ③ 生成子方法对 CPU 时间和内存的节省比例, 相当于对称约化前、后基组空间维数的比值.

表 6-4 对称性的生成子算法对计算时间和计算机内存的节省

多省同系分子 (D_{2h})					
π 电子数		14	18	22	26
$M=0$ 空间的维数		3432	48 620	705 432	10 400 600
A_g 不可约表示的维数		868	12 190	176 484	2 600 612
CPU 时间/s	不利用对称性	1.7	38.2	1009.7	—
	生成子算法	0.3	7.4	183.6	4251.7
占用内存/10^6B	不利用对称性	1.4	2.1	12	—
	生成子算法	1.4	1.8	7.5	86
基态能量/J		−21.450 50	−27.858 19	−34.266 51	−40.675 65

上述生成子方法, 不仅对点群对称性计算有效, 对其他一些操作, 如果该操作与哈密顿满足对易关系, 也有效. 例如, 在 $M=0$ 守恒空间, 如果同时反转所有电子的自旋 (α 自旋反转为 β 自旋, β 自旋反转为 α 自旋), 组态空间保持不变则哈密顿形式也不变, 此时自旋反演操作和恒等操作构成一个自旋反演群. 此自旋反演群能进一步约化 Heisenberg 自旋哈密顿的能量矩阵, 同样生成子算法依然适用.

6.2.3 半经验价键计算的应用

PPP 和 Hubbard 价键模型对共轭体系 π 电子有良好的效果. 但是上述两个模型, 其基组空间是全组态空间 (包含所有的中性态和离子态行列式), 能处理的体系电子数有限. 为了扩大半经验价键计算的范围, 我们可以选取 Heisenberg 模型哈密顿做价键计算. 众多的计算也表明, Heisenberg 模型对共轭体系的描绘是可信的. 已有的半经验价键计算主要为以下几个方面: 自由基的铁磁性、分子构型的优化、含四圆环体系的反芳香性、NMR 的计算等[27~30].

利用上述算法, 我们可以把 Heisenberg 模型哈密顿的计算推广到含 30~ 32 个价电子的体系. 图 6-2 和表 6-5 中, 我们列出了一些常见苯型烃 π 电子的 Heisenberg 哈密顿 (6.3) 的最低单态和三态能级, 其中 Heisenberg 模型仅考虑紧邻原子上的电子自旋耦合, 并假设所有的耦合常数 J 相等, 所列举的苯型烃最多含 28 个 π 电子.

1) 括号内标注了分子所属的点群.

2) 能量单位为 J.

3) 对具有对称性的分子, 基态能量属于全对称不可约表示, 三重态能量的对称性见括号.

4) 单–三态能差的单位为 –J.

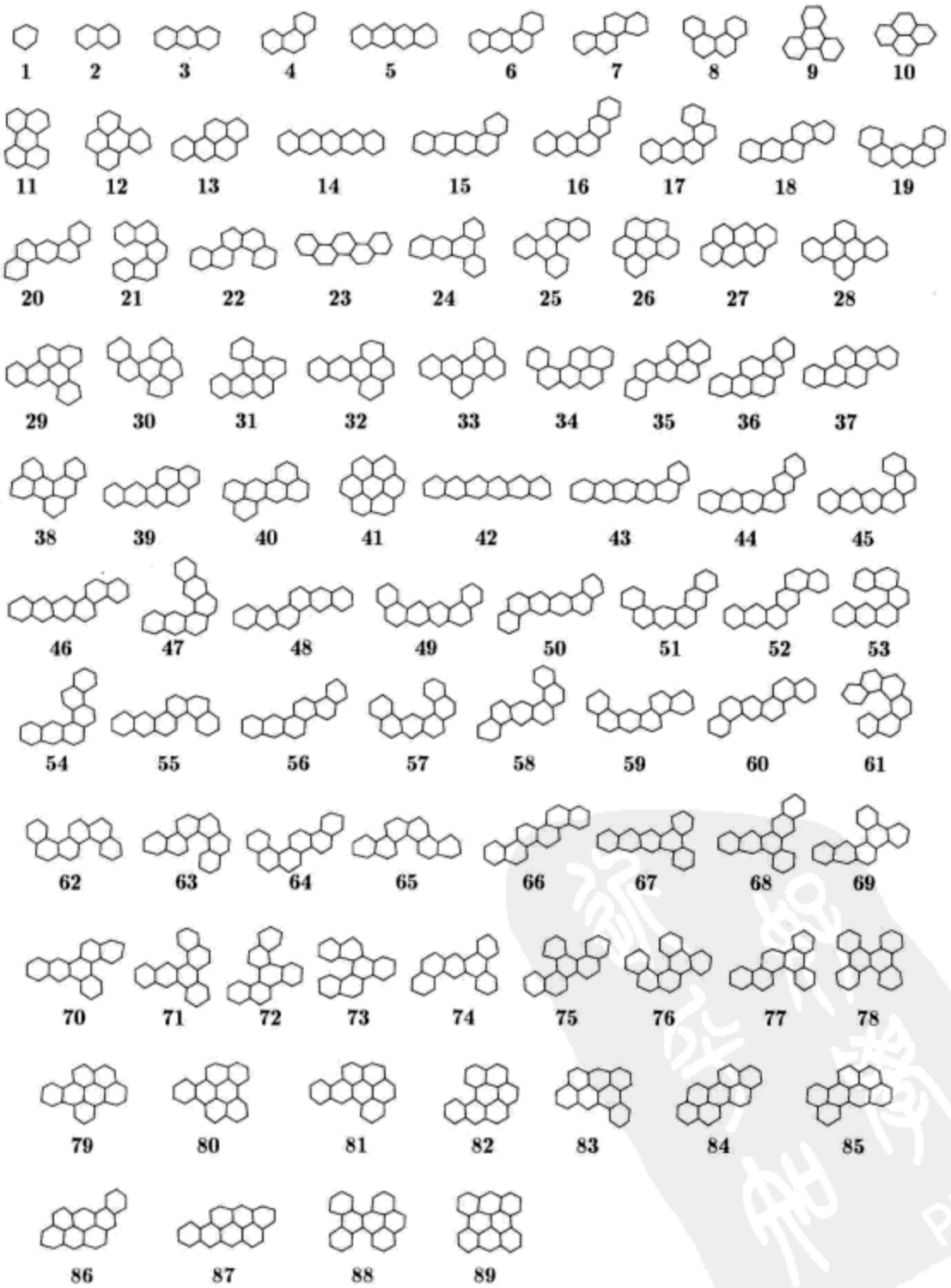


图 6-2　常见的最多含 28 个 π 电子的苯型烃

表 6-5 一些常见苯型烃 (图 6-2) 的基态和最低三重态的能级, 以及相应的单–三态能差

分子编号 [1]	$E_S^{2)}$	$E_T^{2),3)}$	$\Delta E_{S-T}^{4)}$	分子编号 [1]	$E_S^{2)}$	$E_T^{2),3)}$	$\Delta E_{S-T}^{4)}$
1	−8.605 55	−7.223 607	1.369 48	**45**	−40.823 51	−40.232 90	0.590 61
2	−15.039 97	−14.033 95	1.006 02	**46**	−40.825 53	−40.236 98	0.588 55
3	−21.450 50	−20.671 85	0.778 65	**47**(C_{2V})	−40.833 01	−40.216 04(A_1)	0.616 97
4	−21.522 50	−20.644 75	0.877 75	**48**(C_{2h})	−40.835 21	−40.221 67(B_u)	0.613 54
5	−27.858 19	−27.222 40	0.635 79	**49**(C_{2V})	−40.850 50	−40.235 85(A_1)	0.61465
6	−27.944 44	−27.205 43	0.739 01	**50**(C_{2h})	−40.850 58	−40.236 72(B_u)	0.61386
7	−27.994 97	−27.216 58	0.77839	**51**	−40.858 94	−40.218 62	0.640 32
8	−27.993 14	−27.209 19	0.783 95	**52**	−40.859 30	−40.220 98	0.638 32
9	−28.039 38	−27.219 88	0.819 51	**53**	−40.889 14	−40.241 38	0.647 76
10	−25.132 56	−24.411 03	0.721 53	**54**	−40.889 99	−40.241 51	0.648 48
11	−31.603 19	−30.989 49	0.613 70	**55**	−40.890 19	−40.242 42	0.647 77
12	−31.651 32	−30.946 75	0.704 57	**56**	−40.891 90	−40.247 21	0.644 69
13	−31.592 04	−30.962 44	0.629 60	**57**	−40.904 32	−40.246 84	0.657 48
14	−34.266 52	−33.723 57	0.542 95	**58**	−40.904 48	−40.247 51	0.656 97
15	−34.354 97	−33.729 39	0.625 58	**59**	−40.906 16	−40.250 75	0.655 41
16	−34.369 70	−33.706 09	0.663 61	**60**	−40.906 48	−40.253 13	0.653 35
17	−34.413 13	−33.731 85	0.681 28	**61**	−40.941 97	−40.262 71	0.679 26
18	−34.415 14	−33.737 79	0.677 35	**62**(C_{2h})	−40.942 46	−40.262 36(B_u)	0.680 10
19	−34.434 51	−33.731 09	0.703 42	**63**	−40.943 23	−40.265 51	0.677 72
20	−34.434 83	−33.733 65	0.701 18	**64**	−40.944 15	−40.266 60	0.677 55
21	−34.468 09	−33.744 83	0.723 26	**65**(C_{2V})	−40.944 31	−40.266 55(A_1)	0.677 76
22	−34.469 08	−33.746 15	0.722 93	**66**(C_{2h})	−40.945 98	−40.272 43(B_u)	0.673 55
23	−34.470 83	−33.752 56	0.718 27	**67**(C_{2V})	−40.880 45	−40.257 06(B_2)	0.623 39
24	−34.468 38	−33.747 75	0.720 63	**68**(C_{2V})	−40.899 34	−40.239 11(B_2)	0.660 23
25	−34.502 82	−33.770 33	0.73249	**69**	−40.921 31	−40.275 44	0.645 87
26	−35.284 75	−34.654 56	0.63019	**70**	−40.930 73	−40.270 45	0.660 28
27	35.193 45	−34.663 78	0.529 67	**71**	−40.930 73	−40.271 45	0.659 28
28(D_{2h})	−38.168 81	−37.484 31(B_{3u})	0.684 50	**72**	−40.968 99	−40.294 43	0.674 56
29	−38.116 72	−37.484 65	0.632 07	**73**(C_{2V})	−40.970 03	−40.299 97(B_2)	0.670 06
30	−38.115 25	−37.469 32	0.645 93	**74**	−40.956 13	−40.271 37	0.684 76
31	−38.101 04	−37.485 38	0.615 66	**75**(C_{2V})	−40.968 65	−40.292 34(B_2)	0.676 31
32(C_{2V})	−38.081 40	−37.435 23(B_2)	0.646 17	**76**	−40.979 99	−40.289 80	0.690 19
33	−38.083 81	−37.500 29	0.583 52	**77**	−40.981 04	−40.292 05	0.688 99
34	−38.071 92	−37.464 34	0.607 58	**78**(D_{2h})	−41.005 54	−40.320 46(B_{3u})	0.685 08
35	−38.075 79	−37.478 99	0.596 80	**79**	−41.796 31	−41.185 68	0.610 63
36(C_{2V})	−38.057 67	−37.485 64(B_2)	0.572 03	**80**(C_{2V})	−41.781 28	−41.200 91(B_2)	0.580 37
37(C_{2h})	−38.048 32	−37.494 77(B_u)	0.553 55	**81**	−41.753 42	−41.181 56	0.536 33
38	−38.042 58	−37.523 52	00.519 06	**84**(D_{2h})	−41.715 85	−41.220 52(B_{2u})	0.495 33
39	−38.011 45	−37.453 50	0.557 95	**85**	−41.708 26	−41.198 10	0.510 16
40(C_{2h})	−37.967 59	−37.544 90(B_u)	0.422 69	**86**	−41.667 39	−41.175 75	0.491 64
41(D_{6h})	−38.950 98	−38.347 55(B_{1u})	0.603 43	**87**	−41.649 40	−41.180 98	0.468 42
42(D_{2h})	−40.675 65	−40.195 77(B_{3u})	0.479 88	**88**(C_{2V})	−44.618 13	−44.006 45(B_2)	0.611 68
43	−40.763 89	−40.221 98	0.541 91	**89**(D_{2h})	−45.310 55	−44.903 99(B_{3u})	0.406 56
44	−40.781 30	−40.195 58	0.585 72				

6.3　密度矩阵重整化群方法

6.3.1　DMRG 方法的构思背景

用价键结构作为基函数求解哈密顿方程受到很大限制. 簇展开和 Kekulé 近似在一定程度上减少了计算量, 但还是难以从根本上解决体系扩大所带来的问题. 采取分而歼之 (divide-and-conquer) 策略的线性标度量子化学方法 (linear-scaling quantum chemical method), 在将大分子分割为若干可计算小片段时, 能否较好地计及片段周围化学环境的影响将极大地影响计算精度. 远程化学环境的影响虽然远小于临近环境, 但也不可完全忽略, 共轭分子中电子的离域性使远程环境的影响更为显著. 重整化群方法[31] 为我们提供了另一种思路: 将大体系分为若干小片段, 通过适当的方法将小片段中的基函数数目加以收缩 (减维), 然后在收缩后的基函数空间中重新构建大体系的哈密顿. 最初的重整化群方法通过对小片段的哈密顿进行求解, 将能量较低的那部分本征函数保留作为收缩后的基函数, 舍弃能量较高的本征函数. 人们发现, 这一做法甚至无法得到定性正确的结果, 因为在对每一个片段中基函数进行收缩时没有考虑到其周围化学环境的影响[32].

量子统计中发展的密度矩阵理论对于如何在计算特定片段时考虑周围化学环境的影响提供了一种有效的解决方案[33]. 不妨将该片段称为体系 (system), 除此之外的剩余部分称为环境 (environment), 将完整包含体系和环境的整个分子称为超级块 (superblock), 三者分别标记为 B、B′、BB′. 通过以下分析, 我们将能理解在对 B 和 B′ 的基函数空间进行收缩 (减维) 时, 密度矩阵理论能够为我们提供基函数空间减维变换的最佳方案, 以保证重构的超级块能够精确地再现分子的目标态 (基态或某些激发态). 如果用 $|i\rangle$ 代表体系片段的多粒子态的全部基组, 用 $|j\rangle$ 代表环境片段的多粒子态的全部基组, $|\psi\rangle$ 是整个超级块中的一个态, 那么有

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} \psi_{ij} |i\rangle |j\rangle \tag{6.29}$$

式中: ψ_{ij} 为组合系数. 进而, 体系片段的密度矩阵定义为

$$\rho_{ii'} = \sum_{j} \psi^*_{ij} \psi_{ij} \tag{6.30}$$

如果有算符 A 作用于体系片段, 则有

$$\langle A \rangle = \sum_{ii'} A_{ii'} \rho_{ii'} = \mathrm{Tr}(\rho A) \tag{6.31}$$

密度矩阵 ρ 为正定矩阵, 假定 ρ 的本征态为 $|v_\alpha\rangle$, 对应的本征值分别为 $\omega_\alpha (\omega_\alpha \geqslant 0, \sum_\alpha \omega_\alpha = 1)$. ω_α 表征基函数 $|v_\alpha\rangle$ 在构成目标态 $|\psi\rangle$ 时的贡献. 算符 A 的期望

值也可以这样计算

$$\langle A\rangle = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \langle v_{\alpha}|A|v_{\alpha}\rangle \tag{6.32}$$

由式 (6.32) 可知, 如果 $\omega_{\alpha} \approx 0$, 舍弃基函数 $|v_{\alpha}\rangle$ 将基本不会影响对 $\langle A\rangle$ 的估算. 换而言之, 保留密度矩阵中本征值较大的那些本征函数作为基函数, 也就是保留了体系片段中最重要的基函数, 借此即可实现对各力学量的高精度计算. 众所周知, 要获得严格意义上的密度矩阵, 必须预先知道系统 BB′ 的精确波函数, 而这恰恰是需要求解的. 因而, 如何获得性质上与精确密度矩阵性质相近的近似密度矩阵对于基函数减维至关重要. 在密度矩阵重整化群方法中, White 建议了一套有效的方案[33,34], 并成功地应用于一维共轭体系的计算.

6.3.2 DMRG 的算法

DMRG 方法通过两个步骤来计算并优化密度矩阵. 第一步为无限系统算法 (infinite system algorithm), 此时只考虑体系的近程化学环境, 选择适当大小的分子片段以代替整个分子, 获取近似的密度矩阵. 在诸如聚多烯 (polyene)、聚多省 (polyacene) 等一维共轭体系中, 分子的不同区域的化学环境高度相似, 如果采用仅计及紧邻作用的价键模型, 上述密度矩阵已经能够提供很好的减维方案, 从而得到精度令人满意的基态态能量和某些力学量计算结果. 但是一般而言, 此时密度矩阵不能体现实际化学环境, 需要通过第二步有限系统算法 (finite system algorithm) 对密度矩阵和基函数做进一步的优化.

1. 无限系统算法

在分子轨道理论中, 求解多电子体系时, 通常先求解单电子模型得到分子轨道, 再通过组态相互作用或其他方法进一步考虑电子相关效应. 在 DMRG 方法中模型哈密顿可以选择在实空间中求解, 即直接以原子轨道而不是分子轨道作为构建电子组态 (Slater 行列式) 的基函数. 针对这种处理方法, White 将无限系统算法总结为以下几个步骤:

(1) 构建一个包含 L 个空间位点的超级块, 对于两端对称的一维链, 可取 L 为偶数, 将其中左侧 $l = L/2$ 个位点组成的子体系成为系统块, 而将右侧 $l' = L/2$ 个位点称为环境块. 超级块的大小适当, 可以精确求解其能量最低的几个电子态.

(2) 利用 Lanczos 或 Davidson 方法对角化超级块的哈密顿 H_L^{Super}, 获得目标态 (基态或某些低激发态) 的波函数 $|\psi\rangle$.

(3) 应用式 (6.30) 构建体系块中目标态 $|\psi\rangle$ 的约化密度矩阵 $\rho_{ii'}$.

(4) 将约化密度矩阵 $\rho_{ii'}$ 对角化, 获得 m 个最大本征值对应的本征函数, 作为体系块基函数变换矩阵的列向量, 构造变换矩阵 $\boldsymbol{O}_L$.

(5) 对体系块中的算符进行减维变换, 如 $\tilde{H}_l^L = O_L^+ H_l^L O_L$. 在不同的模型哈密顿中, 算符的形式和数目均不相同. 右侧环境块的算符 $\tilde{H}_l^R$ 根据对称性, 经由左侧块的算符 $\tilde{H}_l^L$ 简单地进行镜像变换得到.

(6) 在左右块中间新增两个新的位点, 构建长度为 $L+2$ 的链模型 H_{L+2}^{Super}.

(7) 将步骤 (2) 中 H_L^{Super} 换成 H_{L+2}^{Super}, 重复步骤 (2)~(6).

图 6-3 为上述算法的示意图.

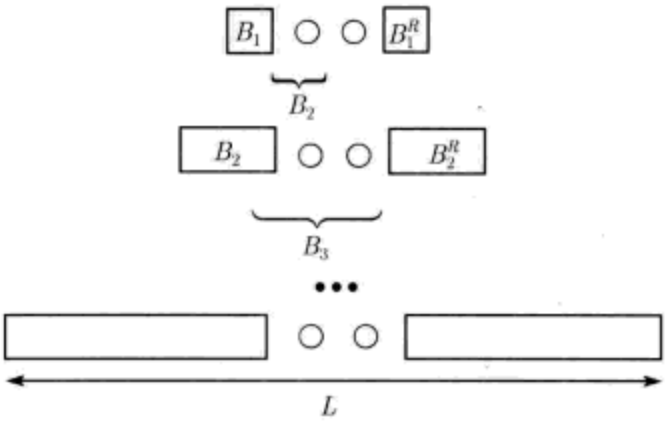


图 6-3　无限系统算法的示意图

2. 有限系统算法

在有限系统算法中, 链的长度不改变, 也即环境块的长度和体系块的长度之和保持恒定. 通过反复迭代优化密度矩阵, 并获得更为精确的能量. 一般而言, 有限系统算法应在无限系统算法之后进行. 为实施有限系统算法的步骤, 必须保留无限系统算法过程中每一长度环境块的算符矩阵, 如 $\tilde{H}_l^R (l = 1, 2, \cdots, L/2-2)$ 等. 有限系统算法示于图 6-4 中.

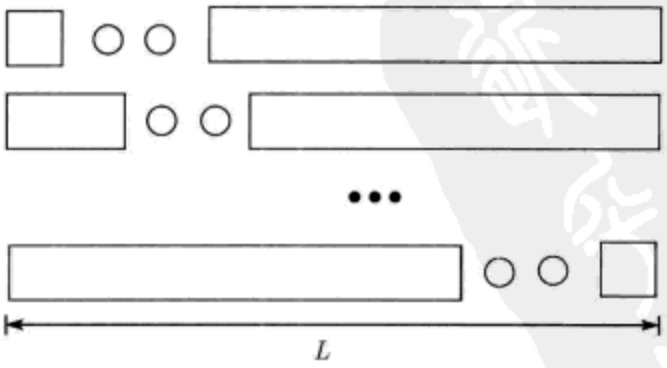


图 6-4　有限系统算法的示意图

其实施步骤概括如下:

(1) 完成无限系统算法, 直到整个链模型达到期望的长度 L. 保留每一步中的体系块的所有算符 $\tilde{H}_l^L$.

(2) 利用无限系统算法中的步骤 (3)~(5), 以获得 $\tilde{H}^L_{l+1}$, 保留该算符. 注意到此时左右块的长度已不相等 $(l = l')$.

(3) 以 $\tilde{H}^L_{l+1}$、$\tilde{H}^R_{l'-1}$ 及两个新的位点构建长度为 L 的超级块. 注意到 $l' = L - l - 2$.

(4) 重复步骤 (1)~(2), 直到 $l = L - 3$, 完成从左到右的扫描.

(5) 利用无限系统算法中的步骤 (3)~(5), 将体系和环境的角色互换, 构建右块的算符 $\tilde{H}^R_{l'+1}$, 并保留.

(6) 利用 $\tilde{H}^L_{l-1}$、$\tilde{H}^R_{l'+1}$ 及两个新位点构建超级块.

(7) 重复 (4)~(5), 直到 $l = 1$, 完成从右到左的扫描.

(8) 从第一步开始重复上述步骤, 反复迭代直到计算收敛.

6.3.3 超级块的构建

在 DMRG 算法中, 系统块和环境块一起构成整个分子, 即超级块. 在每一步的计算过程中, 为下一步计算中能够构建超级块, 必须保留系统块和环境块中某些算符. 以一维 Heisenberg 链模型为例, 哈密顿算符形式为

$$H_{\text{Heisenberg}} = J \sum_{i-j} S_i S_j \tag{6.33}$$

当位点自旋量子数 $S = 1/2$ 时, 该模型等同于 Pauling-Wheland 价键模型[35], 仅考虑紧邻位点之间的自旋相互作用. 计算中, 自旋耦合作用 $S_i S_j$ 可以展开为

$$S_i S_j = S_i^z S_j^z + \frac{1}{2}\left(S_i^+ S_j^- + S_j^+ S_i^-\right) \tag{6.34}$$

超级块的哈密顿表示为

$$H_{B_{\mathrm{L}} B_{\mathrm{R}}} = H_{B_{\mathrm{L}}} + H_{B_{\mathrm{R}}} + J \sum_{\mathrm{LR}} S_{\mathrm{L}} S_{\mathrm{R}} \tag{6.35}$$

式中: L 代表左块; R 代表右块; $J\sum_{\mathrm{LR}} S_{\mathrm{L}} S_{\mathrm{R}}$ 代表相邻的左、右两块之间的相互作用. 若用下标 i_1 和 i_2 分别代表相邻两块的元素, 方便起见, 可令 $J = 1$, 有

$$\begin{aligned}\left[H_{B_{\mathrm{L}} B_{\mathrm{R}}}\right]_{i_1 i_2; i_1' i_2'} = {} & \left[H_{B_{\mathrm{L}}}\right]_{i_1 i_1'} \delta_{i_2 i_2'} + \left[H_{B_{\mathrm{R}}}\right]_{i_2 i_2'} \delta_{i_1 i_1'} + \left[S_r^z\right]_{i_1 i_1'} \left[S_l^z\right]_{i_2 i_2'} \\ & + \frac{1}{2}\left[S_r^+\right]_{i_1 i_1'} \left[S_l^-\right]_{i_2 i_2'} + \frac{1}{2}\left[S_r^-\right]_{i_1 i_1'} \left[S_l^+\right]_{i_2 i_2'}\end{aligned} \tag{6.36}$$

式中: r 代表左块中最靠右的点; l 代表右块中最靠左的点. 因此, 在计算的每一步, 除必须保留左、右块的哈密顿算符之外, 为了重建体系和环境的相互作用, 还必须保留左块中最右边位点和右块中最左边位点的自旋算符 S_r^z、S_r^+、S_r^-、S_l^z、S_l^+、S_l^-.

由于体系的对称性且 S_r^+ 和 S_r^- 互为转置共轭, 实际只需保留 S_r^z 和 S_r^+. 上面的算式可以用如下一般形式描述:

$$[H^{\text{super}}]_{i_1 i_2; i_1' i_2'} = \sum_{\alpha} A^{\alpha}_{i_1 i_1'} B^{\alpha}_{i_2 i_2'} \tag{6.37}$$

而乘积 $H^{\text{super}}\psi$ 可以写成如下形式:

$$\sum_{i_1' i_2'} [H^{\text{super}}]_{i_1 i_2; i_1' i_2'} \psi_{i_1' i_2'} = \sum_{\alpha} \sum_{i_1'} A^{\alpha}_{i_1 i_1'} \sum_{i_2} B^{\alpha}_{i_2 i_2'} \psi_{i_1' i_2'} \tag{6.38}$$

6.3.4　物理量的计算

在 DMRG 的计算过程中, 基函数空间在不断变换, 因此需要计算的力学量的算符表示矩阵在整个计算过程应当与基函数同时变换. 例如, 如果需要计算一维链模型每一位点的自旋密度 S_l^z, 就必须在整个 DMRG 计算过程中的每一步保留并刷新每一位点算符 S_l^z 的表示矩阵. 这样, 就可以利用目标态波函数 ψ 计算出算符 S_l^z 的期望值. 当位点处于系统块中时计算公式如下:

$$\langle \psi | S_l^z | \psi \rangle = \sum_{i, i', j} \psi^*_{ij} [S_l^z]_{ii'} \psi_{i'j} \tag{6.39}$$

在计算某些相关函数时处理方法则稍有不同. 例如, 在计算 $\langle \psi | S_l^z S_m^z | \psi \rangle$ 时, 将视位点 l 和 m 是否在同一个块 (体系块或者环境块) 中而采取不同方法. 如果 l 和 m 不在同一个块中, 只要在整个计算过程中保留和更新算符 S_l^z 和 S_m^z 的表示矩阵, 并以如下公式计算:

$$\langle \psi | S_l^z S_m^z | \psi \rangle = \sum_{i, i', j, j'} \psi^*_{ij} [S_l^z]_{ii'} [S_m^z]_{jj'} \psi_{i'j'} \tag{6.40}$$

但是, 当位点 l 和 m 处于同一个块中时, 则不可以应用与式 (6.40) 类似的公式

$$\langle \psi | S_l^z S_m^z | \psi \rangle = \sum_{i, i', i'', j'} \psi^*_{ij} [S_l^z]_{ii'} [S_m^z]_{i'i''} \psi_{i''j} \tag{6.41}$$

进行计算. 因为关于 i' 的求和只遍及 DMRG 计算中保留的基函数空间, 而恰当的做法应当是遍及整个基函数空间. 详细的讨论可以参见文献. 一般的做法是, 在 DMRG 计算过程中直接保留并更新算符 $S_l^z S_m^z$ 的表示矩阵. 这样, 在最后一步中, 利用式 (6.42) 计算其期望值:

$$\langle \psi | S_l^z S_m^z | \psi \rangle = \sum_{i, i', j'} \psi^*_{ij} [S_l^z S_m^z]_{ii'} \psi_{i'j} \tag{6.42}$$

6.3.5 DMRG 的精度

图 6-5 列出了采用有限系统算法和无限系统算法在计算一维 Heisenberg 链基态能量时的误差随链长增长时的演变情况. 在只保留 16 个基函数的情形下, 两种方法已能达到较好的精度, 但误差随链长的增长而有增大的趋势, 实际计算中应当根据实际情况选择保留适当数目的基函数以保证 DMRG 方法的数值精度, 特别是在计算大体系的时候, 保留过少的基函数会使 DMRG 方法丧失大小一致性. DMRG 方法用于计算激发态能量时, 精度低于基态能量的计算, 应当保留更多的基函数以获得相应的计算精度.

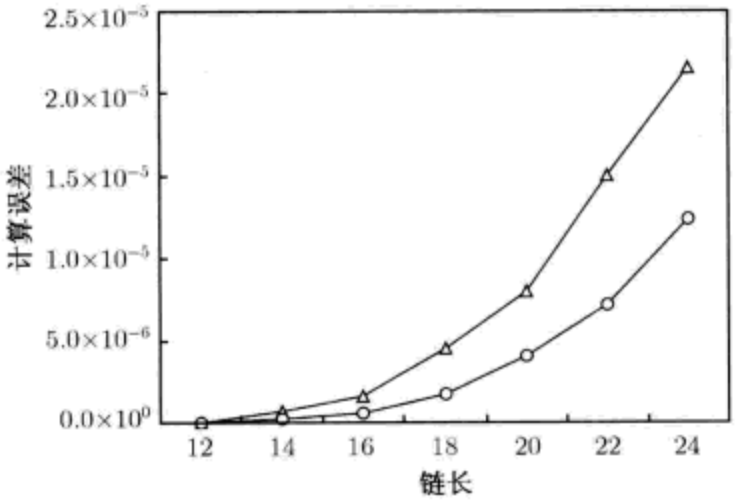


图 6-5 一维 Heisenberg 链模型密度矩阵重整化群算法的误差随链长演变. 计算中仅保留 16 个基函数. △ 代表无限系统算法的结果; ○ 代表有限系统算法的结果

图 6-6 给出了直链与环体系的 Heisenberg 模型的计算精度随保留基函数数目增加时的改善情况. 可以发现, 误差随保留基函数数目的增加而指数衰减. 另外, 链

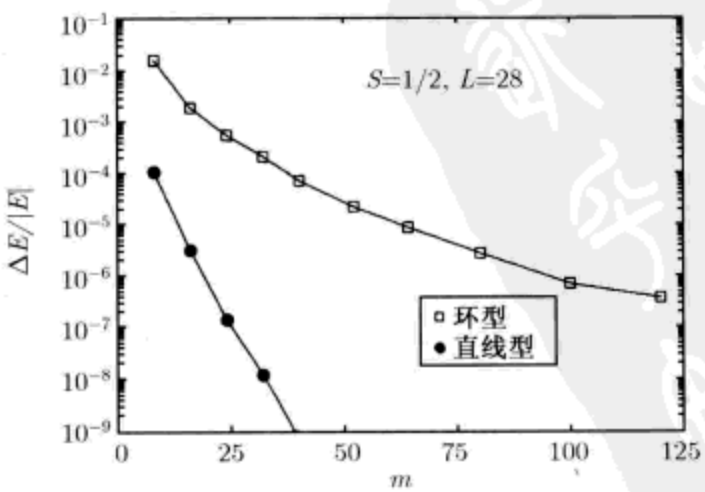


图 6-6 点数为 28 的直线型与环型体系的 Heisenberg 模型的计算精度与保留基函数数目的演化

状体系的计算精度明显优于环状体系.

6.3.6　计算方案的进一步优化

在 DMRG 算法实施过程中, 最为耗时的步骤是超级块哈密顿算符的对角化, 因为待处理矩阵的维数通常在 10^5 以上. 在处理 Heisenberg 模型时这一步往往占总计算时间的 90%以上, 因此一个好的计算策略必须对此加以认真对待. 一般而言, 人们仅关注基态或几个最低的激发态, 对角化方法可以选择诸如 Lanczos 方法[24]、Davidson 方法[36] 等迭代求解算法, 因为此类方法的迭代步数一般在 100 以下即可获得计算精度很高的目标态能量. 人们熟知, 对角化过程初始猜测函数的选取对于计算所需的迭代步数影响很大; 电子态将依据某些特定的性质 (如粒子数、自旋态等) 而分属于不同的子空间, 如何尽可能地利用上述性质以减少计算量是 DMRG 计算中必须考虑的问题. 另外, 为了提高计算速度以及改善程序的通用性, 还可以对计算中增加新位点的方式进行优化. 本节中将对上述几点分别加以讨论.

1. 对角化算法中的初始态猜测波函数[37]

在 White 最初提出的 DMRG 有限系统算法中, 包含一次无限系统算法的完整过程和若干次保持超级块不变而不断改变体系块和环境块的扫描过程. 在每次扫描过程中, 每一步都需要将体系块增加 (或减少) 一个点, 环境块相应地减少 (或增加) 一个点, 并对构建的新哈密顿矩阵对角化以获得新的更为可靠的基态或少数几个激发态的能量值. 整个系统的哈密顿空间维数巨大, 因而通常采用 Lanczos 算法或者 Davidson 算法求解, 从某个初始猜测函数开始采用迭代的方法来逐步逼近最终所需要求解的电子态. 采用随机确定的初始猜测函数时, 一般需要迭代几十次乃至上百次, 而采用一个较接近目标态的波函数作为初始猜测函数时迭代所需的次数就会大大减少. 采用这样的初始猜测函数时, 通常在中间计算步骤中对哈密顿矩阵对角化计算的精度不必过分苛求, 因为初始猜测函数的性质与目标态比较接近, 无需担心由于计算精度太低而导致最终计算结果产生不可控制偏差.

在无限系统算法步骤中, 获得这样的猜测并不容易. 然而, 在有限系统算法的来回扫描过程中, 超级块保持不变, 只改变体系和环境块的大小, 分子的目标态波函数的性质在计算过程中缓慢地改变, 因而可以采用前一步计算中得到的波函数作为初始猜测函数. White 建议将前一步波函数变换为当前步骤中初始猜测函数的一般性方法. 一般而言, 利用这样的初始猜测函数, 对角化迭代计算只需数次乃至 2~3 次即能收敛, 计算效率较采用随机初始猜测函数的算法高数十倍, 能够节省大量的时间.

2. 分子对称性和守恒量子数的应用[38]

在小分子哈密顿的严格对角化计算中, 可以充分利用分子的对称性将哈密顿矩阵分块对角化. 在每一个分块的矩阵中, 还可以利用粒子数与自旋量子态守恒等性质进一步将矩阵分块化. 在 DMRG 计算中, 粒子数与自旋量子态守恒也可以方便地利用. 目前, 完全的分子空间和自旋对称性还难以全部考虑, 这是因为在切块过程中, 分子的整体对称性遭到破坏. 对于具有局部对称的操作如半填满状态的自旋翻转、电荷共轭以及空间反演对称性, 将在 6.6 节重点介绍.

3. 一些多电子哈密顿计算的简化[39]

在一些考虑了多中心积分的模型哈密顿或者从头算计算当中, 由于需要多重求和, DMRG 的每一步计算的计算量都和 N^2(甚至 N^3 或者 N^4) 成正比, 非常耗时间. 一般地, 模型哈密顿形式为 $H=\sum_{ij}T_{ij}a_i^+a_j+\sum_{ijkl}V_{ijkl}a_i^+a_j^+a_ka_l$, 若利用 Lanczos 算法或者 Davidson 算法对角化超级块的哈密顿矩阵时, 计算量为 N^4. 当 i、j 位点处于体系块中, k、l 位点处于环境块中时, 可以在体系块中定义新的算符 $O_{kl}=\sum_{ij}V_{ijkl}a_i^+a_j^+$, 相应地, 双电子项简化为 $\sum_{kl}O_{kl}a_ka_l$, 从而将计算量减少到 N^2; 当 i、j、k 处于体系块, l 处于环境块时, 可以在体系中定义新的算符 $O_l=\sum_{ijk}V_{ijkl}a_i^+a_j^+a_k$, 使得 H 中的双电子部分简化为 $\sum_l O_la_l$, 并将双电子部分的计算量进一步减少为 N^1; 其他情况也可类似地加以处理. 一般而言, 利用定义新算符的方法来减少对角化 H 时双电子部分计算的求和次数可以大大减少计算量, 乃至达到节约 90%以上的计算时间. 具体可以参见文献 [39].

4. 每次增加一个位点的算法[40]

在 DMRG 算法创立的初期, White 通过对一系列增加位点的方式进行了对比, 最终确定在体系块和环境块的交界处增加两个位点, 即体系和环境同时包含一个新加的精确位点为最佳方案. 例如, 在 $S=1/2$ 的 Heisenberg 模型 (价键模型) 中, 每个位点的自由度等于 2, 计算中的体系块和环境块的最大保留数设为 m, 对于整个超级块需要求解 $(4m^2\times4m^2)$ 的矩阵. 其实, 如果只在体系块中加一个精确的位点, 而在环境块中不增加精确的位点, 则超级块的哈密顿矩阵维数将减小一半, 显然单点算法的计算量要比两点算法少很多. 为什么这一方案在 DMRG 方法创立的最初没有被采纳呢? 这是由于环境中没有包含新加的精确位点的信息, 对于真实环境的模拟并不如增加两点的算法合理, 导致了有限系统算法计算的收敛很慢, 数值精度也不好.

我们可以对此加以简单分析. 人们熟知, 应用乘幂法 (power method) 迭代求解基态波函数 ($\Psi_{n+1}=(1-\varepsilon H)\Psi_n$, 其中 ε 是一个很小的常数) 时, 只要初始的波函数 Ψ_0 与精确基态波函数不正交, 且 ε 足够小, 迭代求解就一定能够收敛于基态波

函数. 从这一点出发, 可以设想, 如果在 DMRG 计算过程中每次保留的基函数能够同时高精度地描述超级块的目标态波函数 Ψ 和 $H\Psi$, 那么, DMRG 最终一定能够获得高精度的计算结果 (图 6-7). 在原始的 DMRG 方法中, 根据体系块约化密度矩阵而选择的保留基函数仅能高精度地描述波函数 Ψ, 并不能保证能够正确地描述 $H\Psi$. 基于此, White 最近建议了一套新的计算方案, 将算符信息引入密度矩阵以改善体系块中保留基函数的规则, 并进一步利用微扰理论对超级块的波函数加以校正. 将算符信息引入密度矩阵的方法可以改善精度, 弥补环境精确信息不足的缺陷. 此外, 也可以把环境缺少的精确点信息看成对现有系统的 Hilbert 空间的微扰, 构造出微扰哈密顿 H', 进而可求得微扰波函数 Ψ', 从而可以写出修正后的密度矩阵. 基于这些改进, 在计算时间相对于标准的两点算法大大减少的情况下, 单点算法可以得到能与两点算法相比拟乃至更好的计算结果. 特别是在处理结构较为复杂, 计算过程收敛较困难的系统时, 这种算法显得更加合理. 具体计算细节可以参见文献 [40].

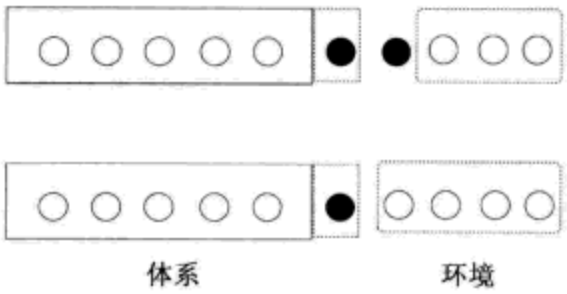


图 6-7　标准的两点 DMRG 算法和单点 DMRG 算法

5. *数值重整化群方法与 DMRG 的结合*

DMRG 最初被用来计算一维 Heisenberg 模型和 Hubbard 模型. 这类体系结构简单, 前后类似, 便于采用无限系统算法获得在有限系统计算中需要的不同长度的环境块的算符. 对于一些关联度比较复杂的系统, 如准二维、二维和三维结构, 或者一般的共轭分子, 无限系统算法的 DMRG 计算实施起来就更为困难, 因为很难为体系找到前后类似的环境. 一般而言, 针对不同的体系, 必须合理设计路径, 将复杂体系拉伸为一条一维链, 其中包含远程相互作用. 因而这样的计算必须针对不同的结构编写不同的无限系统算法的 DMRG 程序, 通用性很差. 为了克服这一缺点, 我们采用 Wilson 的数值重整化群方法 (renormalization group method, RG) 代替无限系统算法, 为有限系统算法提供最初的不同长度的环境块中的算符. 由于 RG 算法不考虑环境与体系的相互作用, 计算中仅根据单独求解的环境块中各本征态的能量高低决定基函数的取舍, 能量低的本征态被保留下来作为构造更大的环境块的基函数. 这一步计算量很小, 在整个有限系统 DMRG 算法中所占的时间份额几乎可以

忽略. 而且只要给定加点次序和位点间的连接情况, 即可自动完成计算, 无需为不同的系统编写不同的程序, 通用性很强, 便于推广应用. 当然, 由 RG 算法得到的环境块中算符的表示矩阵性质上无法和无限系统算法的 DMRG 计算得到的表示矩阵相比拟, 有待在有限系统计算的扫描过程中不断加以改善, 最终依然能够得到可靠的结果.

6.4 DMRG 在共轭体系的价键理论计算中的应用

6.4.1 苯型烃共轭分子的研究近况

共轭体系是有机功能材料分子的基本骨架, 苯环结构则是众多有机共轭结构中最重要的结构基元之一. 近年来, 通过有机合成或其他制备手段获得了大量的多苯环分子, 其中有一维结构, 如 oligophenylenes、oligo(1,4-naphthylene) 等; 也有二维结构, 如小块石墨面、笼状富勒烯分子以及碳纳米管等. 这些共轭结构为人们提供了大量的模板分子, 加深了人们对共轭分子物理化学行为的理解, 并为进一步研制分子功能材料提供了更多的选择途径. 但是, 由于上述结构往往有很强的分子间相互作用而难以通过分离获得高纯度的样品, 导致结构难以准确测定, 也无法得到诸如键长、键角等基本的结构数据. 另外, 含有自由基的有机化合物属于非闭壳层电子结构, 带有不成对电子, 这是构建磁性分子的基本出发点. 一般情况下, 自由基是不稳定的, 但如果有立体位阻高的取代基来保护或者使其处于共轭系统, 则能延长自由基的寿命. 通过合适的结构调控, 使这些自由基之间形成较强的铁磁或亚铁磁耦合, 可以形成非常高自旋的有机共轭分子. 通过调节有机共轭体系的自由基耦合来合成高分子磁体已经成为当前开发新磁性材料的有效方法[41].

理论化学计算在揭示这类共轭体系的结构和性质方面具有难以替代的作用. 从头算法在处理小体系和中等大小体系方面已经发挥了重要作用. 然而, 由于其计算量太大, 尚不能用于计算大型共轭体系, 难以应用于大范围总结共轭体系的同系线性规律. 虽然复杂的高精度量子化学从头算法对小分子的计算取得了巨大的成功, 但为了大范围地系统理解和总结分子结构与性质的规律, 特别是对于有机共轭分子, 简单的模型哈密顿的方法似乎更受到实验化学家和理论工作者的青睐. 共轭分子的化学行为几乎完全由 π 电子所决定, 而 π 电子可以认为是处在核和 σ 键所形成的分子骨架上运动, 所以特别适合用模型哈密顿来处理. 模型哈密顿只考虑 π 电子, 而将 σ 电子的作用通过参数来调节. 传统的半经验计算方法中, Hückel 分子轨道方法 (HMO) 能够处理庞大的体系, 但由于电子相关效应的缺位, 其结论的可靠性常常受到人们的质疑. 在大部分的情况下, 价键方法 (VB) 的可靠性明显优于 HMO 方法. 在小分子和中等大小分子的 VB 模型计算方面, 早在 20 世纪 80 年代,

Alexander 和 Schmalz 借助于酉群方法完成了 24 个 π 电子以下苯型烃价键模型的精确处理[42]. 武剑和江元生利用 Lanczos 对角化方法, 精确处理了最大为 28 个原子的苯型体系[23]. 但是, 人们熟知, VB 模型的哈密顿矩阵维数随原子数的增加而呈指数增长, 计算的代价高昂, 目前的计算条件难以实现. 于是一些近似解法被发展出来, 如基于 Kekulé共振结构的 RVB 方法 (resonance valence bond method)[43~45], 能够较方便地用于处理上百个原子的共轭分子. 但其缺点是模型比较粗糙, 通常对于中等大小的体系也只能得到 80%~90%的基态能量.

DMRG 方法的建立为高精度地处理 VB 模型提供了可能. 在 DMRG 成功地应用于处理一维电子强相关体系之后, 人们对将其应用拓展至二维体系体系倾注了极大的热情. 对于一些简单的准一维结构, 如 poly(p-phenylene) (PPP) 和 poly(p-phenylene vinylene) (PPV), 曾设想对于每一个苯环用前线分子轨道来代替实际的原子轨道从而大大减少哈密顿空间的维数[46], 但是结果难以令人满意. 对于二维方格子模型, 最直接的想法就是将每次增加两个新位点变为增加两排新位点, 但是, DMRG 的精度也随体系宽度的增加而呈指数衰减. 目前, 通常的做法是, 通过仔细选择初始块和每次增加的块, 有可能为每一个准二维和二维体系设计出独特的计算方案, 得到较精确的计算结果[47,48], 总结从分子到聚合物的线性渐变行为.

6.4.2　多省和多菲的无限系统算法计算

1. 多省和多菲的计算策略

对于处理二维及准二维格子体系, 简单的加点方法如图 6-8 所示. 然而, 这种处理方式的缺点是被拉成直链的位点之间存在长程作用, 单纯采用无限系统算法不能取得满意的数值精度, 必须采用有限系统算法对结果进行进一步的校正.

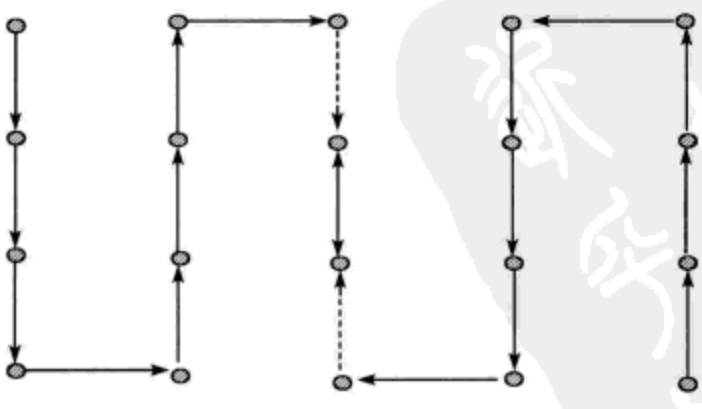


图 6-8　简单的加点方法

在对于多省和多菲同系物的基态和第一激发态能量的计算过程中, 通过设计合理的加点方案建立的计算方法可以实现大共轭体系的无限系统算法, 得到可靠的基态和第一激发态的能量, 结合外推就能得到在聚合物极限时的单三态能隙[49]. 以多

省为例, 第一步直接对角化蒽的哈密顿得到它的基态波函数. 第二步将蒽分割为两块 (图 6-9 的第一步), 然后将上一步得到的基态波函数投影到左块 H_{L}, 构成密度矩阵 ρ_{ij}. 下一步对角化密度矩阵, 保留对应于最大本征值的 m 个本征向量, 构成变换矩阵 O. 然后变换 H_{L} 为 $H'_{\mathrm{L}} = OH_{\mathrm{L}}O^{+}$, 并且反映到右块构成 H'_{R}. 最后用 H'_{L} 和一个乙烯片段组成新的 H_{L}, 让 $H_{\mathrm{R}} = H'_{\mathrm{R}}$, 就得到增加了一个六元环单位的多省 (图 6-9 的第二步). 继续上述步骤, 就能得到整条多省链的性质. 具体步骤见图 6-9. 类似地, 多菲加点方案设计如图 6-10 所示.

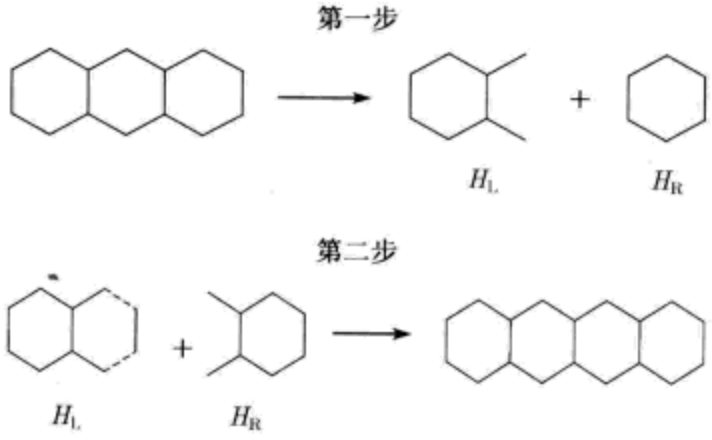


图 6-9 多省的分段方案

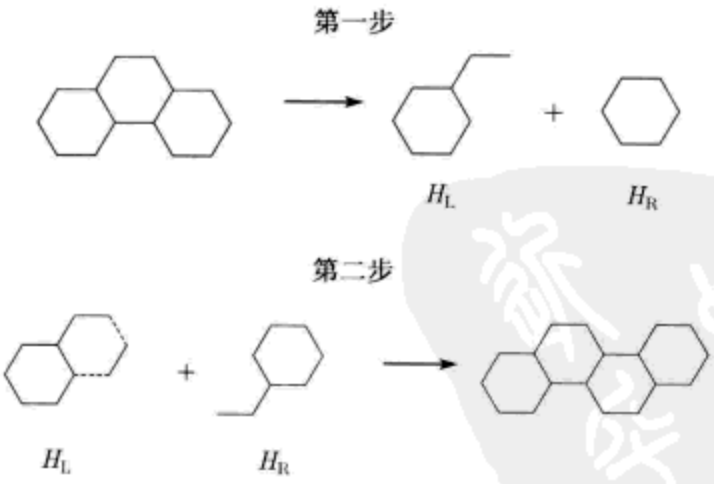


图 6-10 多菲的分段方案

可以发现, 采用这样的加点方案, 每一次也仅增加两个位点, 能够保证计算的数值精度. 表 6-6 列出了从 n=3 到 n=6(n 为苯环数目) 的基态和第一激发态的 DMRG 方法和直接对角化方法的结果. 可以发现, 在运算过程中, 保留态的数目越多, 计算结果的精度就越高. 当保留 128 个态时, 基态的精度在小数点后第五位, 第一激发态的精度在小数点后第三位. 当保留态的数目增加到 256 和 512 后, 基态精

度为小数点后第五位, 而第一激发态为小数点后第四位. 在绝大多数情况下, 这样的计算精度是相当令人满意的.

表 6-6　多省的基态和第一激发态的能量(单位: J)

n	DMRG						精确对角化	
	m=128		m=256		m=512			
	单态	三态	单态	三态	单态	三态	单态	三态
3	−21.45050	−20.67185	−21.45050	−20.67185	−21.45050	−20.67185	−21.45050	−20.67185
4	−27.85818	−27.22081	−27.85819	−27.22240	−27.85819	−27.22240	−27.85819	−27.22240
5	−34.26649	−33.72248	−34.26652	−33.72355	−34.26652	−33.72356	−34.26652	−33.72357
6	−40.67563	−40.19478	−40.67566	−40.19574	−40.67566	−40.19576	−40.67566	−40.19577

2. 多蒽与多菲的能量

1) 基态能量

在苯型体系中, 平均单点的基态能量 (平均点能) 是一个重要的指标, 它可以用来衡量体系的热力学稳定性. 如果将其对环的数目 n 作图 (图 6-11), 发现多菲的基态平均点能要明显低于多省, 说明多菲的结构远比多省稳定. 另外, 两个系列都随着环的数目增加平均点能逐渐降低, 直至最后收敛. 通过渐近拟合可以得到多省和多菲的基态平均点能极限分别为 −1.6025 J 和 −1.6189J. 与一维链的基态平均点能 −1.3862J 相比, 一维多苯环体系具有更好的热力学稳定性[50].

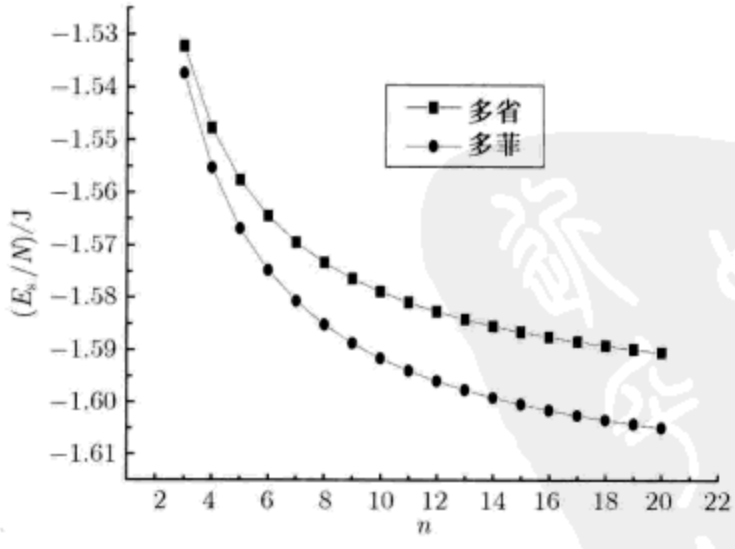


图 6-11　多省与多菲的平均点能随链长的变化趋势

2) 单–三态能量差 (S-T Gap)

众所周知, 在分子轨道理论中人们广泛使用分子的 HOMO-LUMO 能量差来衡量分子的稳定性, 而 HOMO-LUMO 能量差的一半又称为 “绝对硬度”, 它可以用于

衡量共轭分子的芳香性[51]. 与此对应, 在 VB 理论中, 基态和第一激发三态的能量差 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 反映了分子的动力学稳定性, 可以用来衡量分子的反应活性. 对于大量小苯型烃研究表明, $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 与 HOMO-LUMO 能隙存在很好的线性关系[52]. 图 6-12 考察了 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 与 $1/n$ 之间的相关性, 可以看到随着共轭环数的增加和长度的增长, 多省和多菲的 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 都在逐渐降低, 说明它们的动力学稳定性随着长度的增加而逐渐降低. 同时聚菲体系的 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 明显大于多省, 表明多菲总是比同尺度的多省更稳定. 用函数 $A+B\,(1/n)^x$ 拟合上述数据, 得到聚合物极限时的单三态能隙, 分别为 0.224J 和 0.485J 见图 6-13 和图 6-14. 需要指出的是, 不包含电子相关的 HMO 理论计算多省结构的单三态能隙的聚合物极限为零, 两种理论所得结论的差别表明电子相关对于共轭体系的描述是至关重要的.

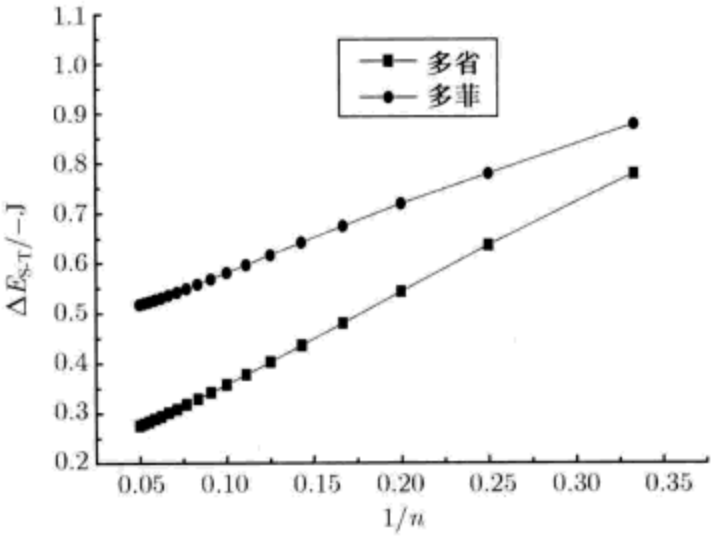


图 6-12 多省与多菲的单三态能隙随链长的变化趋势 (n 为六元环的数目)

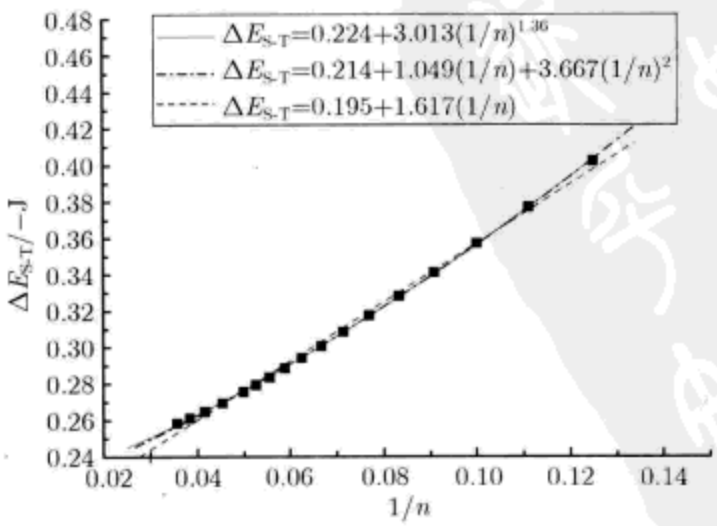


图 6-13 多省单三态能隙与链长关系的数值拟合

根据多省和多菲系列中现有所能得到的最大体系 napentacene(n=4)[53] 和 picene(n=5)[54] 的实验数据, 我们可以进一步得到 VB 模型中交换参数 J 分别为 1.99eV 和 3.47eV, 这与以前得到的结果极为相近[55]. 将这两个结果运用于多省和多菲, 可以估算出多省的 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 应为 0.446eV, 而多菲的 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 为 1.683 eV. 这一结果与以前预测的多省的 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 为 0.3~0.5 eV 和多菲的 $\Delta E_{\mathrm{S-T}}$ 约为 2eV 的结果十分接近[56], 同时也说明多菲的长链聚合物是稳定的.

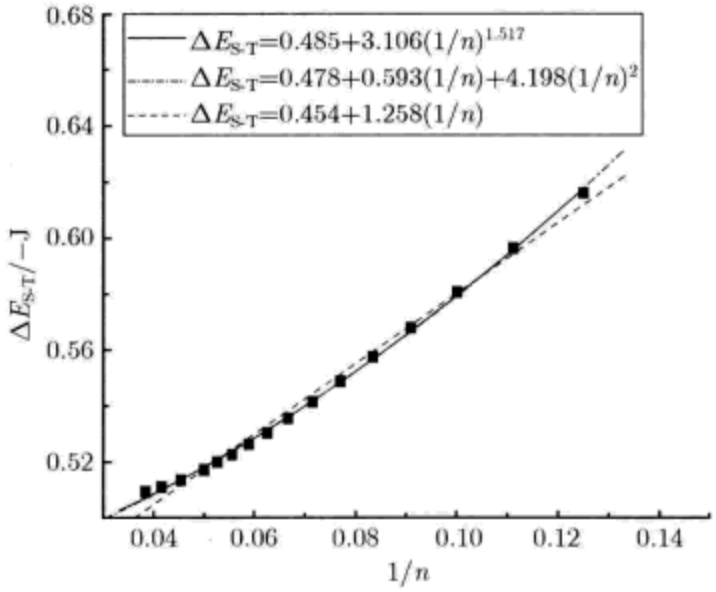


图 6-14　多菲单三态能隙与链长关系的数值拟合

3. 局域芳香性

在总结了大量实验事实和经验规则的基础上, 早在 20 世纪 70 年代, Clar 就提出了苯型烃的 “芳香六环”(aromatic sextet 或 π-sextet) 概念, 用来解释苯型烃的相对稳定性和其中单个环的局域芳香性[57].

Clar 规则包括:

(1) 邻近两个六元环不能同时是 π-sextet.

(2) 除了 π-sextet, 余下的碳原子必须能够支持一个 Kekulé结构.

(3) Clar 结构应包括最大数量的 π-sextet.

后来, Herndon 和 Hosoya 等又将上述规则加以完善, 放宽了最后一条规则, 从而有了规则.

(4) Clar 结构也许会少于最大数量的 π-sextet, 但是其中不能包括 Kekulé结构的苯环.

Clar 结构中的 π-sextet 在加成反应和氧化反应中最稳定, 因而芳香性最强.

为了将 Clar 局域芳香性的思想定量化, 黎书华和江元生以局域六元环的能量

和苯的基态能量的比值作为指标, 来衡量每个苯环的局域芳香性. 这个指标被称为 RLHE[48]. 由于 VB 的基态能量可以写成

$$E_\pi = \left\langle \psi | J \sum_{i-j} \left(2S_i S_j - \frac{1}{2} \right) | \psi \right\rangle = -2J \sum_{i-j} P_{ij}^s \tag{6.43}$$

也就是说, 一个分子的 VB 基态能量能够表示成其各个键上单态概率的加和. 那么局域六元环的能量可以直接用该六元环上所有键的键级 P_{ij} 加和得到.

价键模型下键级 P_{ij} 的表达形式最早是由 Malrieu 等提出的[58]. P_{ij} 的定义如下:

$$P_{ij} = \left\langle \psi \left| \frac{1}{2} (a_i^+ a_{\bar{j}}^+ - a_{\bar{i}}^+ a_j^+)(a_{\bar{j}} a_i - a_j a_{\bar{i}}) \right| \psi \right\rangle \tag{6.44}$$

式 (6.44) 说明, 在原子 i 和 j 之间找到特定态 ψ 的概率. 在式 (6.59) 中, $a_{\bar{i}}^+$ 代表在原子 i 上产生一个自旋为 β 的电子, a_i 代表在原子 i 上湮灭一个自旋为 α 的电子. 根据

$$\begin{aligned} S_i S_j &= S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} \left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ \right) \\ &= \frac{1}{4} (a_i^+ a_i + a_{\bar{i}}^+ a_{\bar{i}})(a_j^+ a_j + a_{\bar{j}}^+ a_{\bar{j}}) - \frac{1}{2} (a_i^+ a_{\bar{j}}^+ - a_{\bar{i}}^+ a_j^+)(a_{\bar{j}} a_i - a_j a_{\bar{i}}) \\ &= \frac{1}{4} - P_{ij} \end{aligned} \tag{6.45}$$

只要求得 $\langle \psi | S_i S_j | \psi \rangle = \langle S_i S_j \rangle$, 就可以得到 P_{ij}.

图 6-15 给出了多省和多菲的局域芳香性指数 (RLHE). 图 6-15 中数据显示了如下特点: 首先, 多省分子的局域芳香性从终端环向中间环单调减弱, 直至最后收敛, 这一现象类似于 "芳香六环" 的稀释, 与 Clar 的思想相同. 另外, 尽管多菲分子的局域芳香性最后也收敛, 但靠近两边的环中可以明显看到在两个芳香六环中间的环显示出最弱的芳香性, 这也与 Clar 的 "空环" 思想相符合. 其次, 在多菲分子增长的过程中, 局域芳香性的保持远优于多省分子. 多菲分子的每个六元环的 RLHE 都要明显大于对应多省分子六元环的 RLHE, 说明多菲分子各个六元环远比多省分

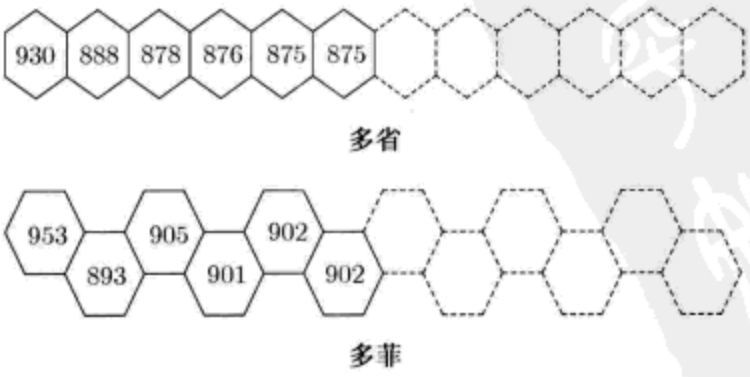


图 6-15 多省与多菲的局域方向性, 环中所标为 1000×RLHE

子对应各环稳定. 最后一点则是, 多省和多菲分子的 RLHE 都约在长度为 12 个环时收敛, 由此得出这类一维苯型烃的有效共轭长度为 12 个六元环.

6.4.3　准二维苯型体系的无限系统 DMRG 计算

1. 计算策略

准二维苯型烃的结构体系可以分为两类: 菲边界 (phenanthrene-edge type 或 armchair-edge type) 和省边界 (acene-edge type 或 zigzag-edge type), 见图 6-16. 实际上, 多省和多菲就是单层的菲边界和省边界苯型体系. 可以定义这两类体系分别为 Pph(1) 和 Pac(1), 双层苯型体系则有 Pac(2) 和 Pph(2) 两种, 见图 6-17.

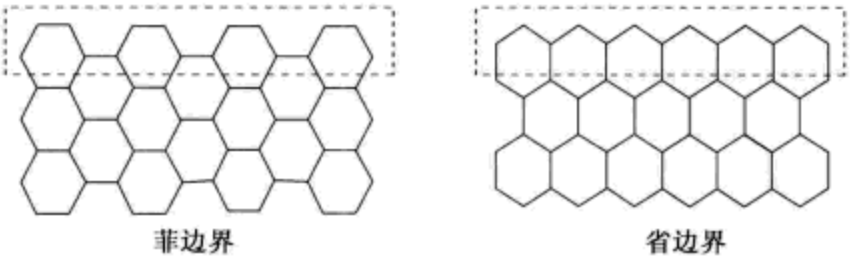


图 6-16　石墨片段中的菲边界和省边界

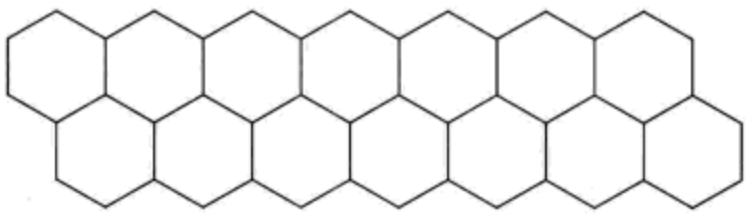


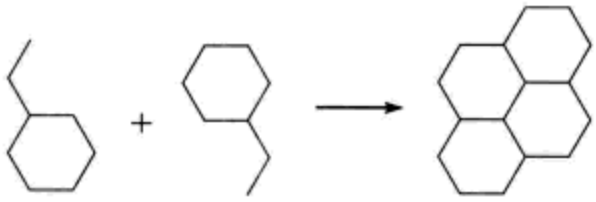


图 6-17　两种典型的双层苯型结构

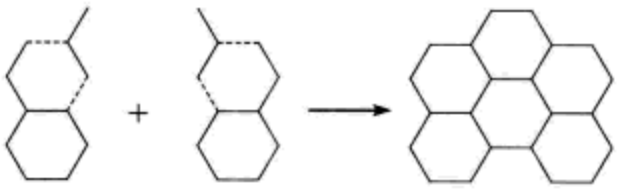
对于多层苯型体系的研究表明, 使用不同挑选 "块" 的方法对于数值精度会造成很大的影响. 对于双层苯型体系, 在图 6-18 的三种不同的加 "块" 方法中, 方法 1 所需要的最大矩阵维数为 $m \times 8$, 每个迭代步骤分为 3 步操作; 方法 2 所需要的最大矩阵维数为 $m \times 4$, 循环需要 4 步; 方法 3 所需要的最大矩阵维数为

方法1

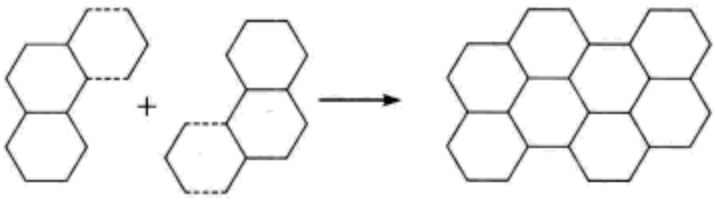
第一步



第二步

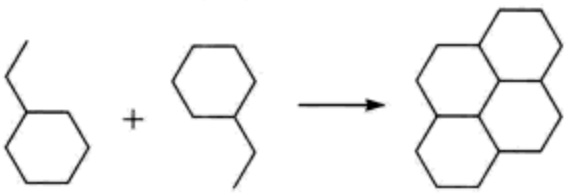


第三步

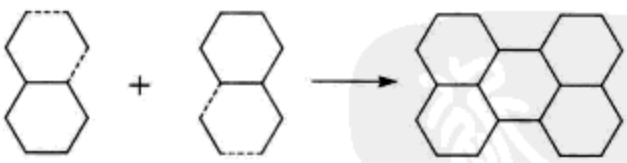


方法2

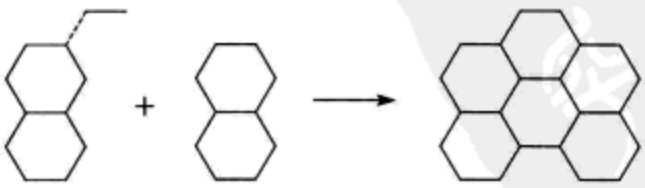
第一步



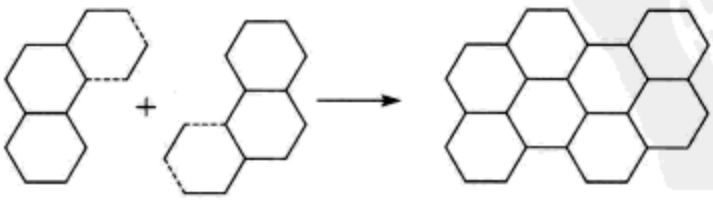
第二步



第三步



第四步



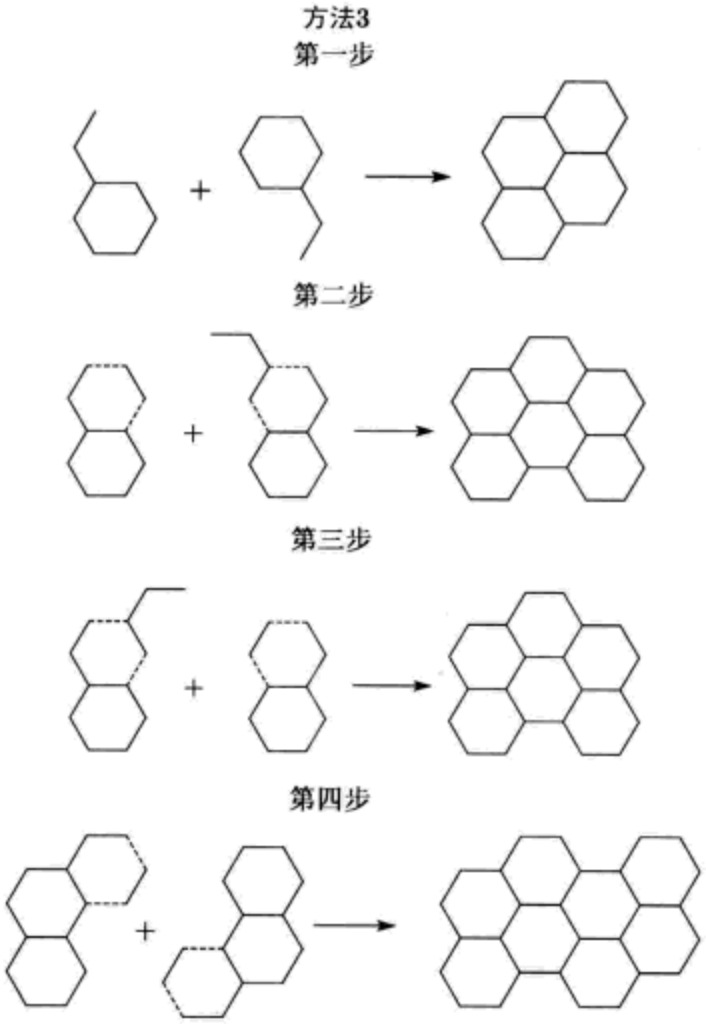


图 6-18　双层菲边界结构的苯型体系的三种分段策略

$m \times 16$, 循环需要 4 步. 根据在表 6-7 中列出了这三种方法的结果, 很明显, 用方法 1 得到的结果能量最低, 也最为精确, 用方法 2 和方法 3 得到的结果很快就发散了. 这就促使我们必须思考到底什么样的加块方法能够得到最好的结果. 由于我们在实际处理中采用的是通过左块映射得到右块的方法, 如果左、右两块在超级块中所处的环境不完全相同, 那么就很有可能使得体系的波函数不能成为整个波函数的很好近似, 也就很有可能得到不正确的结果. 在这种情况下, 认为可以采取两种方法: 第一种方法就是尽量保持左、右两块的在超级块中的对称性, 但在复杂体系中也许很难找到类似的加 "块" 方法; 第二种方法就是将两块分开处理, 当然这肯定会大大增加计算量, 还需要进一步研究.

以 Pph(2) 为例, 采用第一种加块方案, 对于小体系的计算表明, 当保留 128 个态时, 基态能量的精度约为 10^{-4}J; 当保留 256 个态时, 基态能量的精度能够达到 10^{-5}J.

Pac(2) 和 Pph(2) 的基态平均点能量随链长的增长而衰减的趋势示于图 6-19

表 6-7 利用三种分块方案, DMRG 方法所得的双层多菲同系物的基态能量比较(单位: J)

n	方法 1	方法 2	方法 3
2	−25.132 562	−25.132 562	−25.132 562
3	−35.284 732	−35.284 678	−35.284 732
4	−45.424 404	−45.252 234	−45.424 396
5	−55.568 766	−55.313 678	−55.009 566

注: n 为单层结构中苯环的数目.

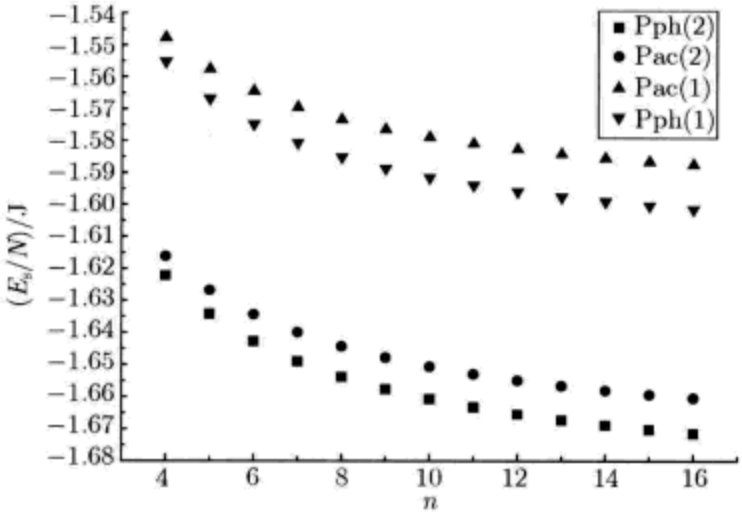


图 6-19 双层菲边界和省边界结构苯型体系的基态平均点能量

n 为单层结构的苯环数

中, 其中还同时给出多省 [Pac(1)] 及多菲 [Pph(2)] 的平均基态点能量以供比较. 显然, 双层结构的平均点能均低于相应单层结构的平均点能, 表明随着原子层数的增加, 石墨片段的热力学稳定性也在逐渐增加. 另外, 相同层数的菲系列的基态能量都要低于相对应的省系列的基态能量, 这意味着同层数的多菲比多省更为稳定. 进一步可以通过对 n 较大的同系物的能量与 n 进行线性拟合从而得到两种结构的基态能量表达式:

$$\mathrm{Pac}(2)E_\mathrm{s} = -4.9691 - 10.0675n \tag{6.46}$$

$$\mathrm{Pph}(2)E_\mathrm{s} = -4.8475 - 10.1441n \tag{6.47}$$

由上式推得双层多省和多菲聚合物的基态平均点能分别为 −1.6779 J 和 −1.6907 J, 比单层多省和多菲聚合物的平均点能 (−1.6025 J, −1.6189 J) 更低.

2. *局域芳香性与有效共轭长度*

为了考虑双层苯型体系的局域芳香性, 图 6-20 列出了这两个体系的 RLHE. 和图 6-16 中 Pac(1) 和 Pph(1) 的 RLHE 进行了对比. 很明显, 双层苯型体系的有效

相关长度 (ECL) 和单层苯型体系类似, 在体系长度大于 12 个环以后, RLHE 就趋于收敛. Pph(2) 六元环可以分为三组：上层和下层的 RLHE 较大 (平均值为 912), 可看作为两层连苯环; 中间一层的 RLHE 要小得多 (平均值为 808), 可看成空环, 见图 6-21, 这与 Clar 的 "芳香六环" 的规则是一致的.

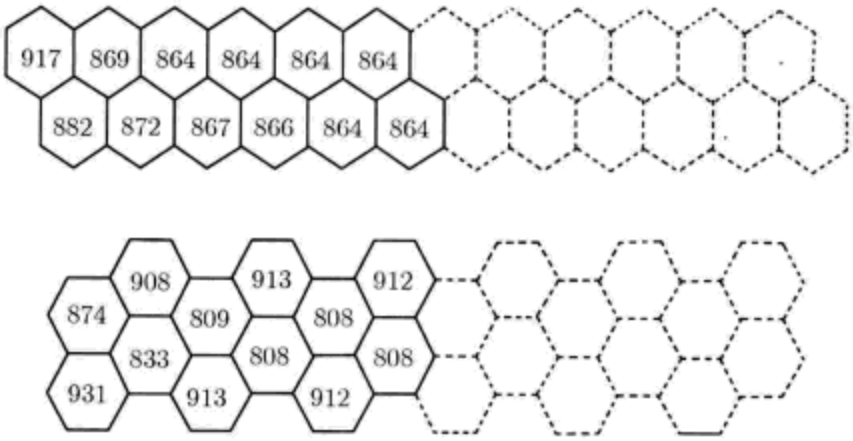


图 6-20　双层菲边界和省边界结构的苯型体系的局域芳香性 (1000×RLHE)

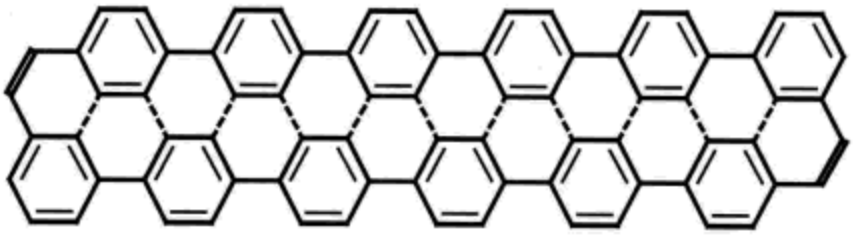


图 6-21　双层菲边界结构的苯型体系中的方向六环 (π-sextet)

尽管小块石墨面已经被合成出来, 但是对于它的键长、键角等基本电子结构数据, 人们目前还是无法通过实验得到. 这里我们可以利用键长与 P_{ij} 关联公式

$$\begin{aligned} d_{ij}(A) &= 1.492 - 0.162P_{ij} \quad (P_{ij} > 0.75) \\ &= 1.622 - 0.316P_{ij} \quad (0.63 \leqslant P_{ij} \leqslant 0.75) \\ &= 1.558 - 0.210P_{ij} \quad (P_{ij} < 0.63) \end{aligned} \tag{6.48}$$

来得到双层苯环体系中的碳–碳键长, 见图 6-22. 容易发现, 在上、下两层连苯环之间的碳–碳键长通常都在 1.457Å, 大大长于邻近的碳–碳键长 1.421 Å, 表现出明显的单键性质, 这可以在一定程度上解释通过简单的脱氢反应利用联苯环合成大块石墨面的反应机理.

6.4.4　共轭体系中自由基耦合的有限系统算法[59]

超高自旋的有机共轭高分子是潜在的新型磁性材料, 相关的设计与合成研究已经引起了人们广泛的关注. 然而, 对于此类体系的量子化学计算仍然难以开展.

一方面, 多自由体系为开壳层电子结构, 必须采用多参考态方法才能有效地计及电子相关效应, 自由基耦合如果采用 VB-DMRG 方法对于此类体系进行计算则可以完全避免自旋污染, 同时又在计算量不是很大的前提下得到比较可靠的定性、半定量结果. 因此, 我们对一些典型的共轭双自由基、多自由基系列以及一些具有非常高自旋的共轭簇分子和高分子体系进行了 VB-DMRG 计算与研究, 讨论了不同的自由基耦合方式的相对稳定性, 并预测了一些设计超高自旋共轭体系的重要基元结构.

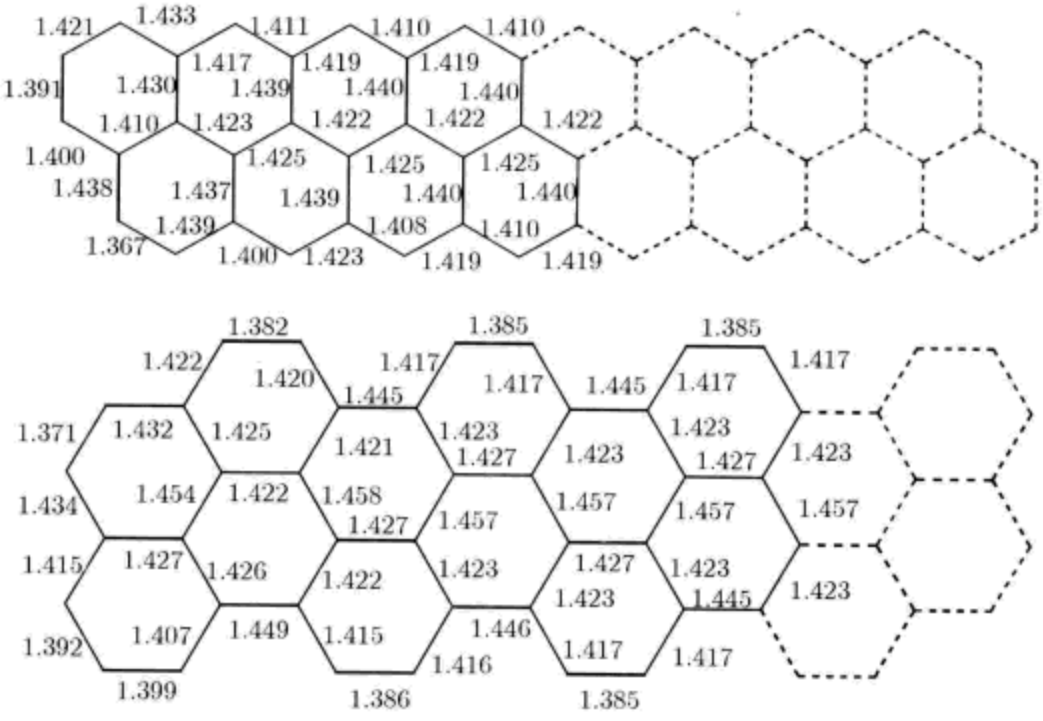


图 6-22 双层菲边界结构的苯型体系中的 C—C 键长 (单位: Å)

尽管在超高自旋的有机共轭化合物中多个自由基之间的耦合情况非常复杂, 但是最重要、最基础的耦合方式仍然是两个自由基之间的耦合. 因此, 我们首先计算了几个系列的双自由基 (图 6-23), 将计算得到的各系列的单态–三态能量差列于图 6-24 中. 可以发现、随着链长的增长, 主链的拓扑结构的性质对于两个自由基之间的耦合起决定作用, 不同的拓扑连接方式对于两个自由基之间耦合强弱有显著影响. 如果主链的芳香性相对较强, 意味着电子的离域能力比较强, 就会导致相应的各个位置的自旋极化变小, 使得两端的自由基之间耦合强度变弱. 所以, 随着链长的增长, D 和 E 系列的单态–三态能量差就会比相应的 A~C 系列要小, 意味着它们的耦合强度相对较小, 不利于形成高自旋. 我们计算的各个系列的自旋分布情况 (图 6-25) 也证实了上述的分析.

有机分子为了形成非常高的自旋, 除了要使两个自由基之间形成强耦合, 也需要含有多个自由基中心, 通过合适的拓扑连接方式让这些自由基之间形成有效的自

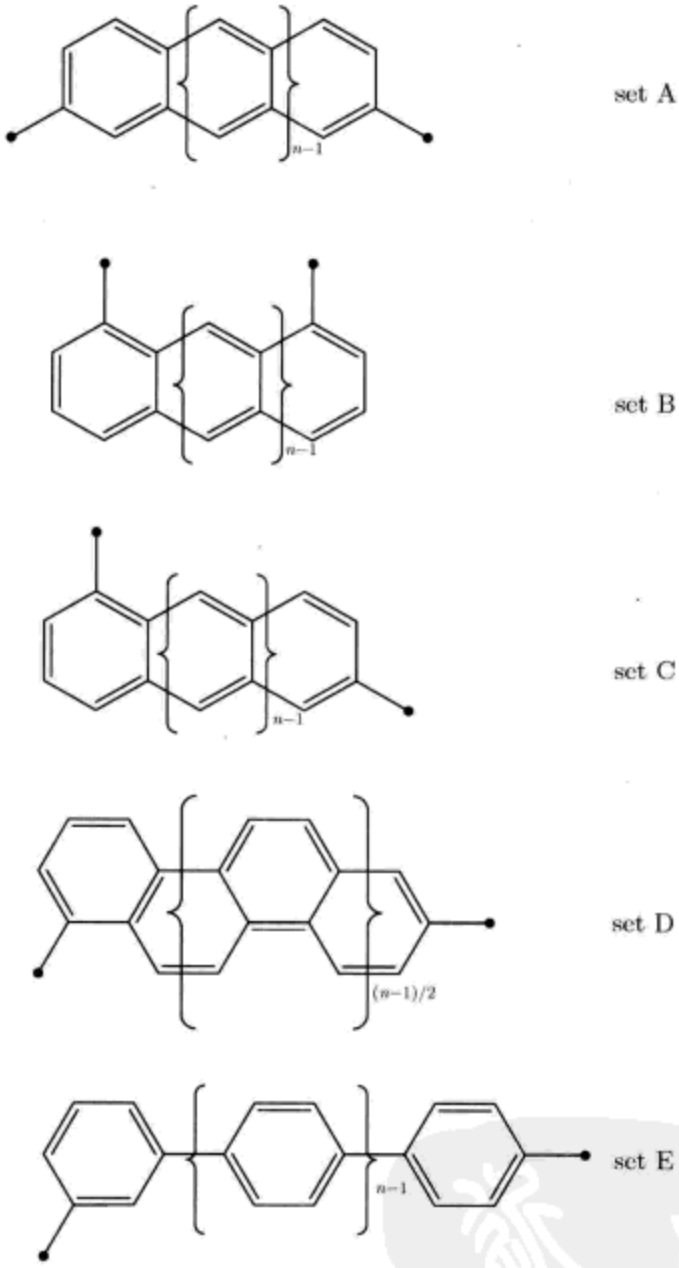


图 6-23　一些双自由基共轭体系系列

旋耦合从而产生比较大的净自旋. 我们也计算了一系列的线性多自由基、树枝状多自由基以及环状多自由基 (图 6-26). 计算得到的基态自旋 S 和基态与第一激发态之间的能量差 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$ 列于表 6-8 中. 可以发现, 在一维和树枝状的系列中, 随着链长的增长 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$ 的大小下降得很快, 也就说明它们在热力学上越来越不稳定, 这表明在这种体系中不可能形成非常高的自旋. 相反, 环形系列 (J 系列) 的 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$ 比相应的一维情形要大很多, 而且随着体系的增长衰减也慢一些, 这是由于环结构可以为自由基中心提供比一维结构更多的耦合通道, 有利于形成更高的自旋, 而且一维结构中的自由基单通道耦合容易被一些化学缺陷或者构象扭转所终断. 但是,

值得注意的是：随着环体系的增长, 共轭环体系的共平面性质可能会逐渐丧失, 这种结构扭转不利于自由基中心间的耦合, 也就不可能形成高自旋. 这说明, 中等大小的共轭环结构应该是形成非常高自旋的有机共轭高分子的重要基元结构.

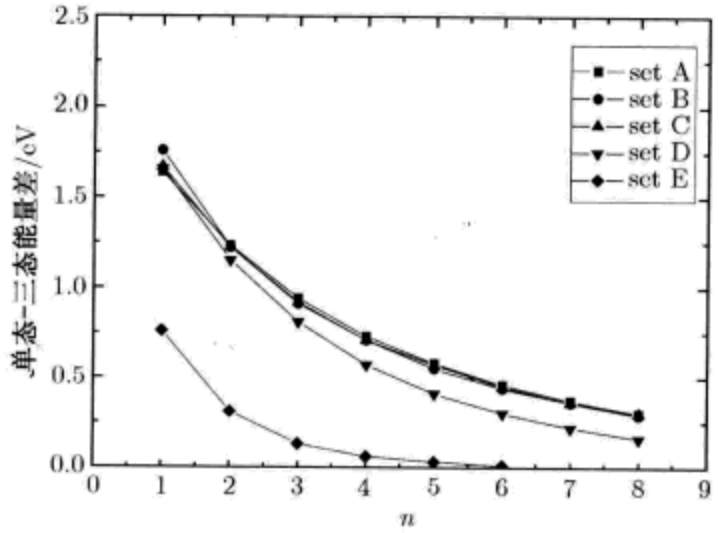


图 6-24 一些双自由基共轭体系系列的单态–三态能量差

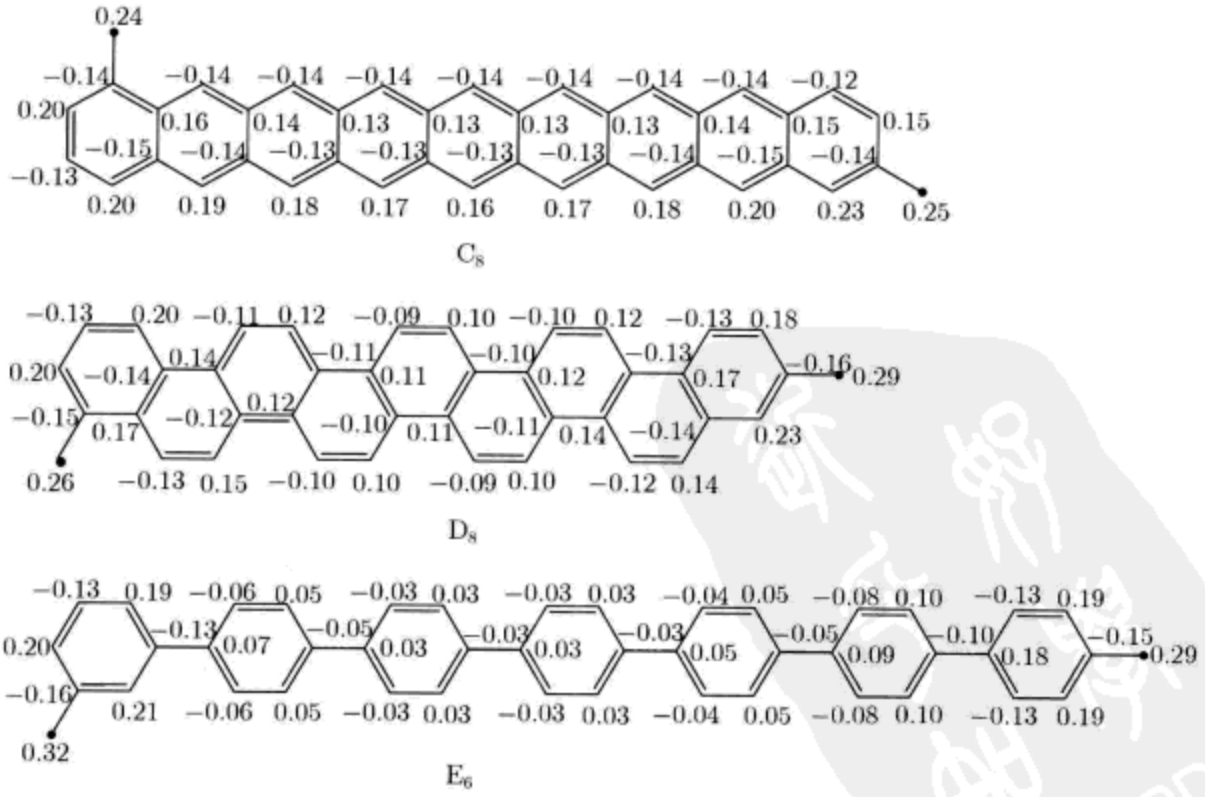


图 6-25 一些双自由基共轭体分子的自旋分布情况

在研究了一些模型双自由基分子和多自由基分子的基础上, 我们也计算研究了一些复杂的高自旋共轭簇分子 (图 6-27). 在共轭大环上添加一些自由基基团是形

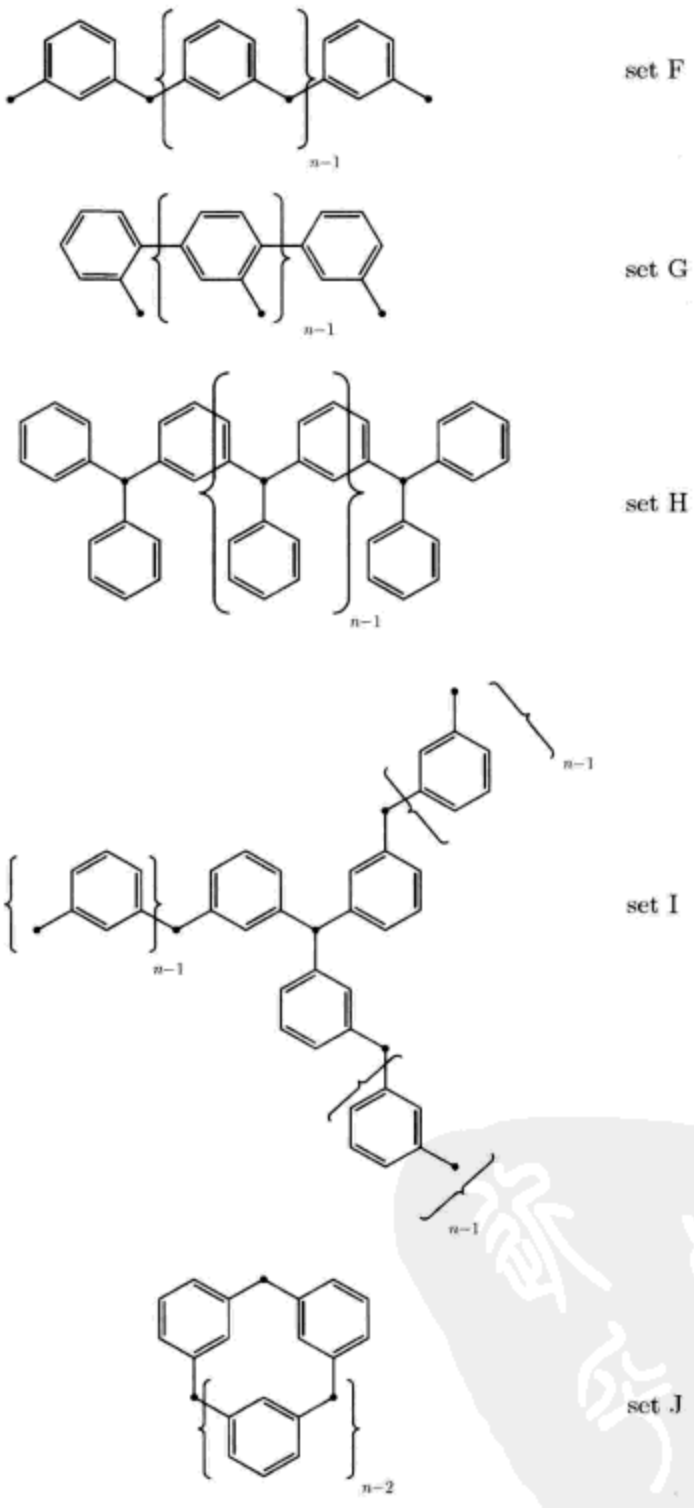


图 6-26　一些多自由基共轭体系系列

成非常高自旋化合物的一个重要途径, 实验上也合成了很多这样的高自旋簇分子. 我们将计算得到的基态与第一激发态能量差 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$ 和基态自旋 S 与实验值一起列于表 6-9 中. 可以看到: 计算得到的基态自旋 S_{cal} 与实验测定值 S_{exp} 比较一致;

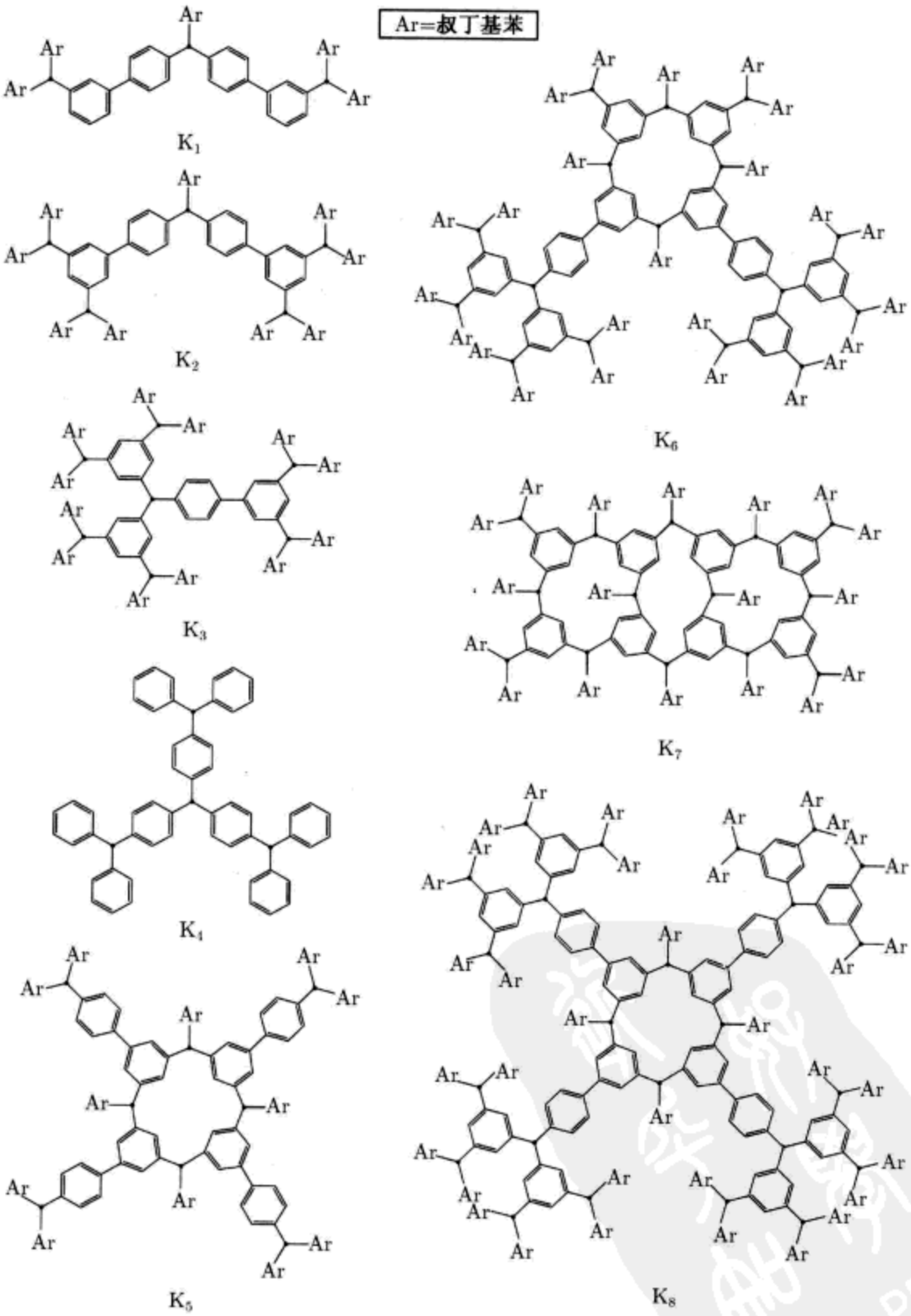


图 6-27 一些高自旋簇分子

而 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$ 也基本能正确反映这些高自旋簇分子的热力学稳定性. 例如, K_6 和 K_8,

计算得到的 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$, 都小于 0.1 eV, 这表明纯粹的高自旋态 (S=8 和 12) 是不稳定的, 实验条件下的该材料应该分别是其高自旋态和一些低自旋态的混合态, 实验测定的自旋 (S_{exp}=7.2 和 10.0) 证实了这一点.

表 6-8　一些多自由基共轭体系系列的基态自旋 S 和基态与第一激发态之间的能量差 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$(单位: eV)

n	set F		set G		set H		set I		set J	
	S	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$	S	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$	S	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$	S	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$	S	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$
1							2	0.70		
2	1.5	0.77	1	0.85	1	0.80	3.5	0.24		
3	2	0.41	1.5	0.54	1.5	0.43	5	0.13	1.5	1.82
4	2.5	0.25	2	0.35	2	0.26	6.5	0.10	2	1.18
5	3	0.17	2.5	0.24	2.5	0.18	8	0.08	2.5	0.82
6	3.5	0.13	3	0.14	3	0.13			3	0.60
7	4	0.10	3.5	0.13	3.5	0.10			3.5	0.46
8	4.5	0.08	4	0.10	4	0.08			4	0.36
...										

表 6-9　一些多自由基簇分子的基态自旋 S 的实验值和计算值与基态与第一激发态之间的能量差 $\Delta E_{\mathrm{L-H}}$(单位: eV)

	S_{exp}	S_{cal}	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$		S_{exp}	S_{cal}	$\Delta E_{\mathrm{L-H}}$
K_1	1.3[60]	1.5	0.25	K_5	3.8[62]	4	0.45
K_2	2.4[60]	2.5	0.17	K_6	7.2[60]	8	0.06
K_3	3.28[60]	3.5	0.21	K_7	6.2[63]	7	0.23
K_4	1[61]	1	0.56	K_8	10.0[62]	12	0.01

6.5　DMRG 在共轭体系的 PPP 模型计算中的应用

近年来, 由于计算机技术的迅速发展, 人们更加倾向于采用从头计算和密度泛函方法计算分子的电子结构. 但是, 处理共轭分子激发态、基元激发的电子结构、多自由基的铁磁耦合强度等很多对于电子相关效应较为敏感的问题时, 单电子理论常常不能给出正确的描述. 实际上, 即使部分考虑了电子相关的有限组态相互作用方法 (CI)、密度泛函方法等, 有时也不能正确描述大共轭体系的性质. 然而, 更高等级的计算方法, 如完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)、耦合簇方法 (CC)、多参考方法 (MR) 等, 目前只能用于计算较小的分子. 完全组态相互作用方法 (Full-CI) 无疑是最精确的方法, 但由于组态空间的维数随着电子数的增加呈现指数增长, 存在所谓 "指数墙" 困难, 很难实际应用. 而包含电子相关效应的半经验 PPP 模型方法却能够获得定性正确的结论, 因而仍然具有实用价值.

在现有的计算条件下, 考虑所有 π 电子相关效应的 PPP 模型的 Full-CI 精确解最大只能处理含有不多于 20 个 π 电子的体系. 帅志刚等首次将 DMRG 方法应用于 PPP 模型[16], 在数值精度非常接近 Full-CI 的前提下, 可以方便地处理数十个乃至上百个 π 电子的共轭体系的激发态. 近年来, 结合了 DMRG 方法的 PPP 计算 (PPP-DMRG) 已经被成功地应用于研究一些大共轭体系的基态和低激发态, 全面地考察了 π 电子相关效应对于分子的结构、电子态激发、自由基的自旋分布、基元激发及非线性光学等性质的影响, 得到了一些有意义的结果. 下面就对这些应用进行简要介绍.

6.5.1 分子几何构型优化

分子的几何构型的正确描述对于研究其基态及低激发态的物理与化学性质至关重要. 一般情况下, 密度泛函方法能够较好地预测分子的基态几何结构, 但对于激发态的描述, 由于经验的交换和相关势本身固有的缺陷, 常常难以令人满意. 通过一系列比较计算, 我们发现, PPP-DMRG 能够较好地描述共轭分子体系的平衡几何构型. 在目前的实际 PPP-DMRG 计算中, 一般通过以下两种方案来实施几何构型优化.

对于反式聚乙炔, 可以利用人们熟知的键长–键级关系式 (6.49) 来迭代优化几何构型[64].

$$R_{ij} = 1.517 - 0.18P_{ij} \tag{6.49}$$

式中: P_{ij} 为键级, 可以通过式 (6.27) 来计算.

$$P_{ij} = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} \sum_{\sigma} (a_{i\sigma}^{+} a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^{+} a_{i\sigma}) \right| \Psi \right\rangle \tag{6.50}$$

在这里, 我们以反式聚乙炔的 S_0 和 T_1 态为例来说明 PPP-DMRG 计算共轭分子体系的基态及低激发态的平衡几何构型的有效性.

对于反式聚乙炔的基态 (S_0), 聚合物链中部的键长交替 (ΔR_∞) 是一个重要的结构参数. 由于难以通过计算值得到聚合物的 ΔR_∞, 一般理论计算中常将长寡聚物链中间的键长交替近似看成 ΔR_∞. PPP-DMRG 计算发现: 随着反式聚乙炔寡聚体的链长增长, 链中间的单、双键的键长分别收敛为 1.445Å和 1.367Å, 即 ΔR_∞=0.069Å. 早期的 X 射线衍射实验测定 ΔR_∞=0.104Å[65], 更可靠的章动核磁共振 (nutation NMR) 实验测得 0.08Å[66]. 显然, PPP-DMRG 计算结果和后者能够很好地吻合. 早期的理论计算中, SSH 和 MNDO 计算分别得到了 ΔR_∞=0.139Å和 0.106Å的结果, 而 HF/STO-3G 和 HF/6-31G 计算分别给出了 0.152Å和 0.112Å的结果, 合理性远不如 PPP-DMRG 方法. 基于不同基组的一系列的 MP2 计算给出了 0.050 ~ 0.086Å的 ΔR_∞ 值, 这些结果和章动核磁共振实验测定值以及 PPP-DMRG

结果较好地吻合. 可以认为, 是否恰当地考虑了电子相关效应对于描述共轭体系的 π 电子离域以及与之相关的键长交替至关重要.

几何构型优化也被应用于研究反式聚乙炔的 T_1 态. 因为反式聚乙炔的 T_1 态是一些重要的生物光化学反应的中间态, 其几何构型也是人们关注的一个焦点.1991 年, Kuki 等的 PPP-SDCI 计算发现：反式聚乙炔寡聚体的 S_0 态中的单双键键长交替现象在 T_1 态时的链中间区域消失了, 并且随着链的增长这个共轭区域的宽度基本不变, 横跨 9 个 C—C 键, 他们把这样的一个区域称之为 “三态激发区域”[67], 类似于图 6-28 中给出的第 I 种情形. 这一源自半经验计算的判断得到从头算 SCI 结果的支持, 但对于小分子的 CASSCF 计算结果的分析表明这一结论值得怀疑, 更合理性的结构可能表现为在偏离链中心的两侧对称分布着两个自由基区域, 而不是一个连续的共轭区域, 类似于图 6-28 中给出的第 II 情形[68]. 针对这一问题, PPP-DMRG 的系统计算表明, 反式聚乙炔从 S_0 态转变为 T_1 态时, 偏离链中心的两侧各出现一个带有自由基性质的共轭区域, 此处键长交替被极地削弱. 而且, 随着链长的增长, 两个自由基中心的距离越来越远, 也即其相互耦合作用越来越弱, 直至最终消失. 以 $C_{22}H_{24}$ 为例, 我们在图 6-29 中画出了其键长情况, 并与从头算 SCI 和 UB3LYP 结果进行了比较. 可以看出, PPP-DMRG 给出了和 CASSCF、UB3LYP 计算一致的结果.

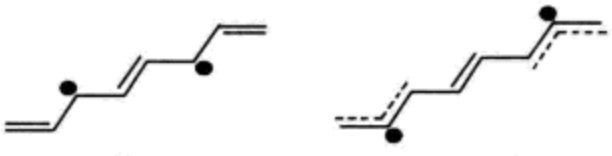


图 6-28

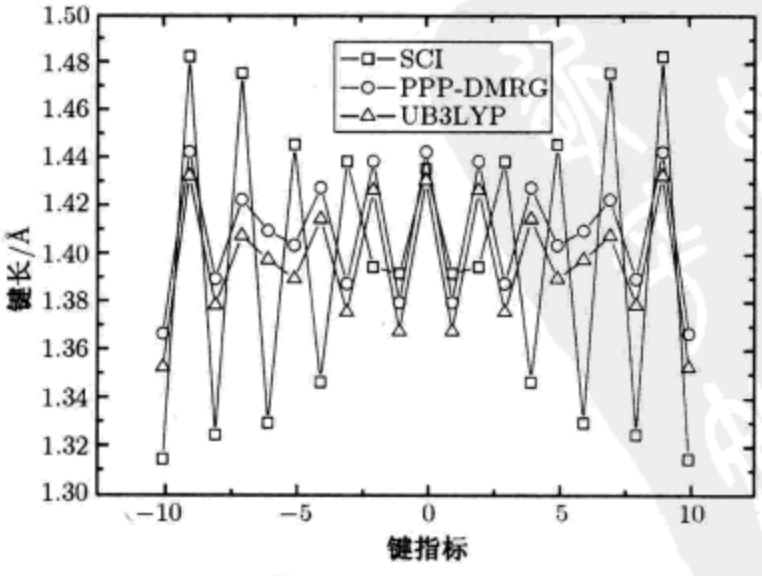


图 6-29　不同理论方法计算的 $C_{22}H_{24}$ 的 T_1 态几何构型的比较

6.5.2 激发能的计算[69]

反式聚乙炔的激发性质对于研究其导电机理以及胡萝卜素在某些生化反应中的关键角色有重要作用, 因此反式聚乙炔的吸收光谱受到了广泛关注. 反式聚乙炔能量最低的两个激发单态是偶极允许的 1^1B_u 态和偶极禁阻的 2^1A_g 态. 其中, 1^1B_u 态主要来源于一个 (HOMO)→(LUMO) 的单激发组态, 而 2^1A_g 态主要来源于一个 $(HOMO)^2$ →$(LUMO)^2$ 的双激发组态.PPP-CI 计算发现: 对于小的聚乙炔寡聚体, 包含到直至四级激发组态的 CISDTQ 计算已经能够得到和实验值比较吻合的结果; 大于 C_8H_{10} 的寡聚体 CISDTQ 的结果尚未收敛[70~72]. 上述研究表明, 随着碳链的增长, 激发态中的电子相关效应更加难以描述. 经由 PPP-DMRG 计算, 可以得到更为可靠的垂直激发能 (结果见图 6-30 和图 6-31). 通过指数函数拟合的方式预测的 1^1B_u 态和 2^1A_g 态的垂直激发能的聚合物极限值分别是 2.05eV 和 2.92 eV 也和实验值很好地吻合. 因为 1^1B_u 态是一个共价态, VBDFT(s) 也可以用于描述此态, 计算结果和 PPP-DMRG 也能相互验证[73]. 图 6-31 中也列出了 DFT 的计算结果, 很明显其激发能随链长衰减过快, 可能的原因是现有的泛函过于夸大电子的局域性.

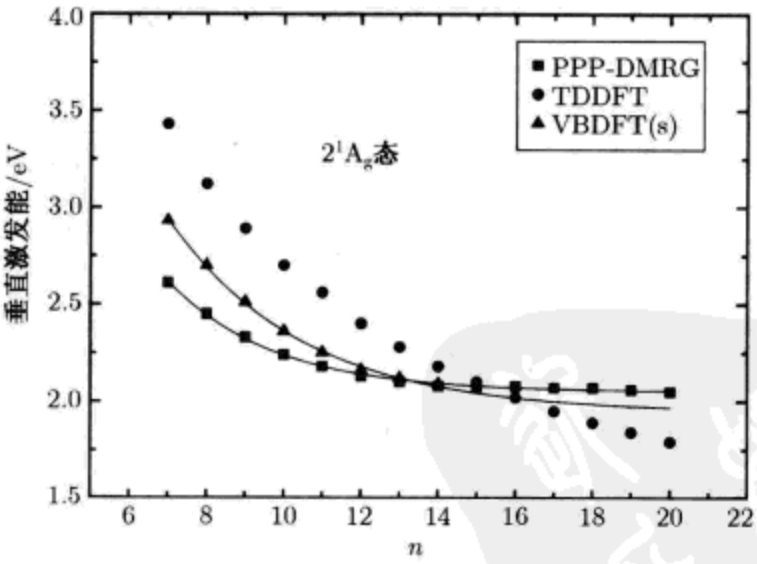


图 6-30 聚乙炔 $C_{2n}H_{2n+2}(n \leqslant 20)$ 的 2^1A_g 态的垂直激发能

由于电荷掺杂会使聚乙炔的电导性大幅度提高, 聚乙炔寡聚体的一价和二价正离子 $C_{2n}H_{2n+2}^{+}$ 和 $C_{2n}H_{2n+2}^{2+}$ 的低激发态的激发能也引起了人们的关注[74]. 通过 PPP-DMRG 计算并结合指数函数拟合预测, 聚合物极限时 $C_{2n}H_{2n+2}^{+}$ 的四个最低的激发双重态的垂直激发能分别是 0.48eV、0.58eV、0.91eV 和 1.49eV; $C_{2n}H_{2n+2}^{2+}$ 的三个最低的激发单态 1^1B_u、2^1A_g 和 2^1B_u 态的垂直激发能分别是 1.09eV、1.09eV 和 1.89eV. 第一个光学允许的激发态的垂直激发能具有以下的大小关系: $C_{2n}H_{2n+2}^{+}$ <

$C_{2n}H_{2n+2}^{2+}$ <$C_{2n}H_{2n+2}$.

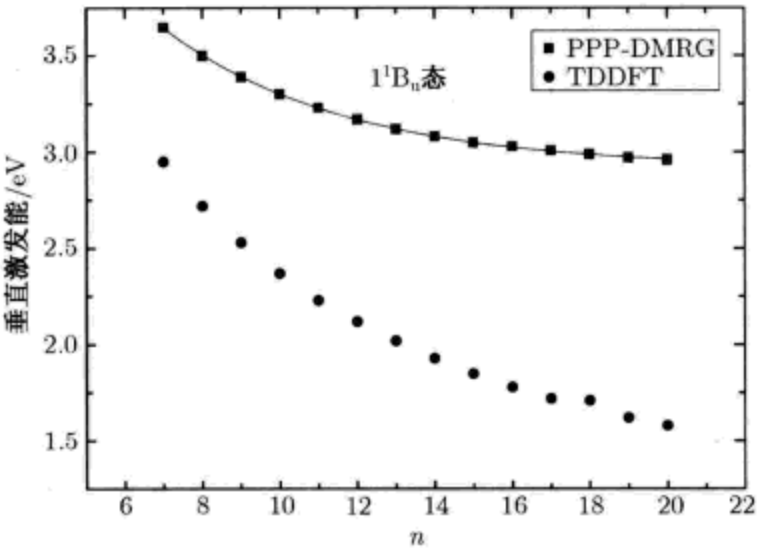


图 6-31　聚乙炔 $C_{2n}H_{2n+2}(n \leqslant 20)$ 的 1^1B_u 态的垂直激发能

6.5.3　自由基中的自旋分布[75]

即使在未掺杂情况下, 反式聚乙炔中也含有可移动的中性磁缺陷, 这种自旋缺陷分布现象源于内源性的中性孤子. 反式聚乙炔中存在两种能量简并的键长交替方式, 两种结构的边界层呈畴壁结构并可在主链中传播, 这样的一种在链上传播的畴壁就被称之为孤子. 对于此类中性孤子的描述, 从头计算的 HF 乃至 CISD、MP2 等方法都很不成功, DFT 方法也不能正确地描述自旋分布. 通过 PPP-DMRG 计算系统地研究寡聚体 C_7H_9 至 $C_{49}H_{51}$ 的自旋分布情况, 结合外推出得到的结构缺陷的正负自旋密度的峰值比 $(\rho(1)/\rho(0))$、平均正负自旋密度比 (ρ_-/ρ_+) 及半峰宽列于表 6-10 中. 容易发现, PPP-DMRG 的计算结果则能够很好地和实验结果相符, 对未掺杂反式聚乙炔的自旋缺陷分布的模拟定性正确.

表 6-10　反式聚乙炔的自旋分布

	$\rho(1)/\rho(0)$	ρ_-/ρ_+	半峰宽
	理论		
PPP-DMRG[75]	−0.48	−0.52	14
Soos 等[76]		−0.45	
Reid 等[77]		−0.24	
White 等[78]		−0.39	
Kirtman 等[79]	−0.17±0.05	−0.48±0.01	4.6±0.6
	实验		
Kuroda 等[80]	−0.44		18
Thomann 等[81,82]		−0.34±0.05	
Mehring 等[83]		−0.42	22

6.6 对称化 DMRG 与共轭高分子激发态结构

6.4 节和 6.5 节详细介绍了 DMRG 方法及其在共轭体系和自旋体系的应用. 本节将着重讨论 DMRG 对称化方案以及应用于共轭高分子激发态结构这一引起广泛争议的问题.

6.6.1 对称化 DMRG

哈密顿等算符矩阵是按不同的好量子数标记的分块矩阵, 在 DMRG 中充分利用此性质可以减少存储量和计算时间. 一般常用的好量子数有总磁自旋 S^z_{tot} 和总粒子数 N_{tot}. 由于 DMRG 方案中, 目标态 (targer state) 很重要, 密度矩阵的构造是根据目标态波函数. 通常的做法是将能量最小的态 (基态) 作为目标态. 由此构造的重整化之后的约化密度矩阵空间可以很好地描写目标态. 但是在研究激发态时, 这些密度矩阵基矢就显得不够了[84]. 如果将目标态瞄准为某个激发态, 在重整化过程中, 无法确认到底是哪个态, 因为除了最低能量的态是确定的之外, 其他态随长度变化难以瞄准. 对称化 DMRG 除了考虑 S^z_{tot} 和 N_{tot}, 还加入了自旋–反转对称性、电子–空穴对称性、空间反演对称性. 也就是说, 我们可以瞄准每个对称子空间的基态, 它们就对应全空间中一定的激发态. 这样, 重整化过程所构造的基矢空间都是有针对性的. 这些对称操作都是根据高分子与光相互作用, 即电偶极算符对称操作来将 Hilbert 空间分类, 能更有效地利用有限的密度矩阵基矢表达光学性质, 因此能更有效地研究与激发态相关的性质[38].

1. 电子–空穴对称性

对 Fock 空间的单个位点 i, 在电子–空穴对称算符 $\hat{J}_i$ 的作用下, 有如下关系: $\hat{J}_i|0\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$, $\hat{J}_i|\uparrow\rangle = (-1)^i|\uparrow\rangle$, $\hat{J}_i|\downarrow\rangle = (-1)^i|\downarrow\rangle$, $\hat{J}_i|\uparrow\downarrow\rangle = (-1)|0\rangle$ 其中 $|0\rangle$ 表示空占据, $|\uparrow\downarrow\rangle$ 表示双占据, $|\uparrow\rangle$、$|\downarrow\rangle$ 分别表示自旋朝上、朝下的单占据. 全电子–空穴的对称算符是各个位点算符的直积, 即 $\hat{J} = \prod_i \hat{J}_i$, 它将空间分为共价子空间 “+” 和离子子空间 “−”. 基态位于 “+” 子空间, 偶极跃迁允许的激发态位于 “−” 子空间.

2. 自旋翻转对称性

对单个位点 i, 自旋–反转对称算符 $\hat{P}_i$ 的作用下, 有如下关系: $\hat{P}_i|0\rangle = |0\rangle$, $\hat{P}_i|\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle$, $\hat{P}_i|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$, $\hat{P}_i|\uparrow\downarrow\rangle = (-1)|\uparrow\downarrow\rangle$. 全自旋–反转对称算符是各个位点算符的直积, 即 $\hat{P} = \prod_i \hat{P}_i$, 它将空间分为奇 (o)($S = 1, 3, 5, \cdots$) 和偶 (e)($S = 0, 2, 4, 6, \cdots$) 两个子空间. 该对称性的最大优点是在低激发态中, 将三线态 ($S = 1$) 分离开. 对于大部分有机分子和高分子, 三线态比单线激发态能量更低, 因此成为

令人讨厌的 “入侵态”(intruder state). 假如不考虑该对称性, 在求解光激发的单线态时, 就会有三线态的基矢贡献进到约化空间, 增添了无效维数.

3. 空间反演对称性

空间反演对称算符 $\hat{C}_2$ 作用在 DMRG 直积空间中有如下关系: $\hat{C}_2\left|\mu,\sigma,\sigma',\mu'\right\rangle = (-1)^{\gamma}\left|\mu',\sigma',\sigma,\mu\right\rangle$, $\gamma=(n_{\mu}+n_{\sigma})(n_{\mu'}+n_{\sigma'})$, 其中, $\mu(\mu')$ 为密度矩阵中左 (右) 第 $\mu(\mu')$ 个特征矢, 而 $\sigma(\sigma')$ 为 Fock 空间中新加的位点, γ 为相因子, $n_{\mu},n_{\sigma},n_{\mu'}$ 和 $n_{\sigma'}$ 分别为 $\left|\mu\right\rangle,\left|\sigma\right\rangle,\left|\mu'\right\rangle$ 和 $\left|\sigma'\right\rangle$ 的占据数. 需要注意的是, 在有限系统 DMRG 过程中, 只有体系和环境的位点数一样时才能使用算符 $\hat{C}_2$, 它将空间分为 A 和 B 两个子空间. 因此, 该操作适用于无限算法的每一步以及有限算法的最后一步.

算符 $\hat{J}$、$\hat{P}$、$\hat{C}_2$ 互相对易, 构成一个 Abel 群, 包含八个不可约表示: ${}^{e}A^{+}$、${}^{e}A^{-}$、${}^{o}A^{+}$、${}^{o}A^{-}$、${}^{e}B^{+}$、${}^{e}B^{-}$、${}^{o}B^{+}$、${}^{o}B^{-}$. 其中, 基态和所有的 A_g 激发态都位于 ${}^{e}A^{+}$ 子空间, 而偶极跃迁允许的 B_u 激发态位于 ${}^{e}B^{-}$ 子空间. 经过对称算符的投影, 在特定的不可约空间里, 所瞄准的目标态就是所求的激发态, 如自旋对称 ($S=0,2,4,6,\cdots$)、电子–空穴反对称 (−)、空间反对称 (B) 的不可约表示子空间中, 最低态就是对于光电过程最重要的 ${}^{1}B_u$ 单线激发态; 而自旋对称、电子–空穴对称、空间对称的不可约表示子空间的最低态就对应于系统的基态 ${}^{1}A_g$. 因此, 表达 ${}^{1}A_g$ 的密度矩阵基矢空间与 ${}^{1}B_u$ 不同, 各自都是最优化的, 这比用一套基矢空间同时描述两个态要准确得多.

我们将对称化 DMRG 应用到 Hubbard 模型, 计算了 ${}^{1}B_u$ 与基态能量差随链长变化的关系[38], 如图 6-32 所示. 对 U=4t 和 U=6t, 根据 Bethe ansatz 方法对无线长链所得到的精确解分别为 1.2867t 和 2.8926t[85], 而我们用数值计算 ($m=80$) 外推得到的值是 1.278t 和 2.895t, 两者吻合得很好. 这说明对称化 DMRG 可以用很少的子空间精确描述激发态.

另外, 我们还计算了最低的三线态与基态的能量差与链长的关系[38], 如图 6-33 所示. 根据 Bethe ansatz 方法, 在热力学极限下, 该能量差会消失, 因为三线态从本质上是自旋激发态, 对于任何半整数自旋链, 自旋激发没有能隙. 我们计算的结果与此结论是一致的.

6.6.2　对称化 DMRG 计算激子束缚能 E_b

固体物理能带理论非常成功地描述了无机半导体的电子结构以及光电性质. 电子 (空穴) 处于导带底 (价带顶) 做扩展运动. 因此, 光激发所产生的电子–空穴对是独立运动的, 没有关联. 如果考虑电子与空穴的相互作用, 则形成束缚态, 即激子态. 在无机半导体中, 激子的束缚能, 即激子态与能隙的差别在毫电子伏特的量级, 即电子关联效应很弱. 在分子晶体中, 电子与空穴紧紧地被束缚在一个分子中, 要

将电子与空穴分离, 一般需要电子伏特量级的能量. 但对于高分子, 到底应该用半导体模型还是分子固体来描述, 一直存在激烈争论.

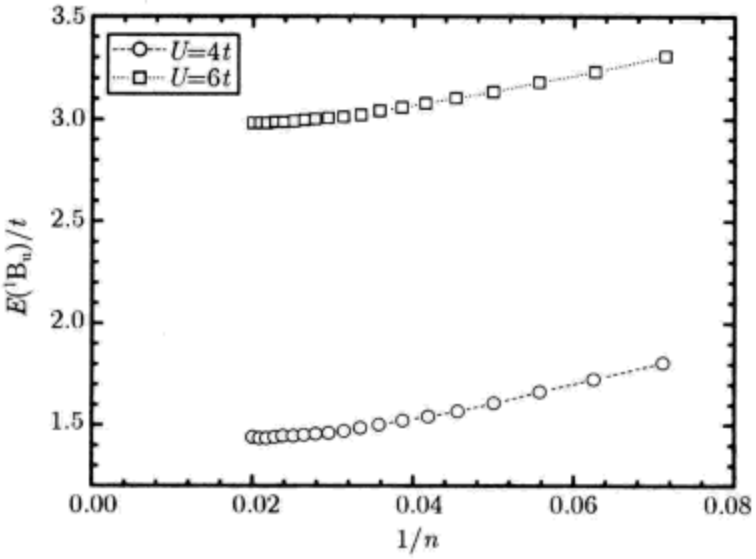


图 6-32 Hubbard 模型 $^1\mathrm{B_u}$ 激发态能量随链长的变化关系

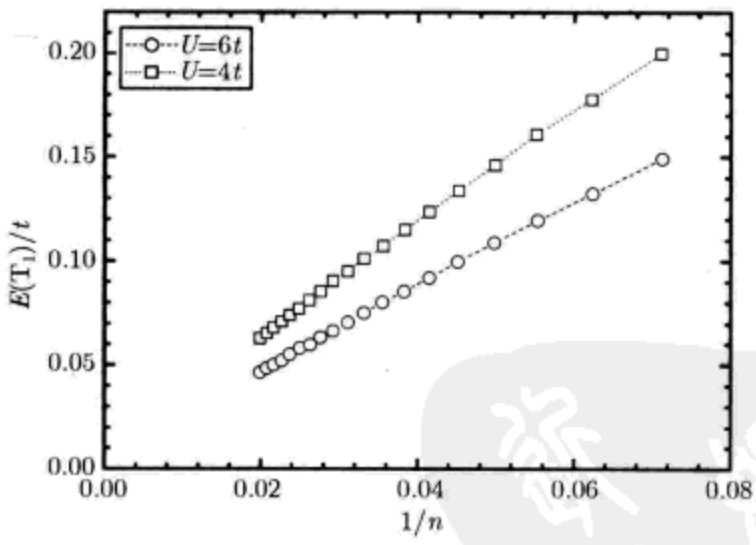


图 6-33 Hubbard 模型最低三线态 $\mathrm{T_1}$ 的能量与链长的关系

能隙所代表的状态可以被描述为电子与空穴完全分离的状态, 而激子表示电子与空穴相互作用形成的束缚态. 对于 N 电子体系, 能带连续态定义为体系中多一个电子加上多一个空穴的和: $E_\mathrm{g} = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)$. 由于电子和空穴是分别加入体系, 因此它们之间没有相互作用, 可以看成是自由电子–空穴对的激发能, 而激子束缚能则定义为: $E_\mathrm{b} = E_\mathrm{g} - E(^1\mathrm{B_u})$.

我们知道电子关联在共轭聚合物中起着很重要的作用, 它影响聚合物的结构[86]、谱图[87] 和非线性响应[88]. 一般说来, 激子与光激发过程相关, 但是无论

是从实验上还是理论上, 对能带连续态和激子束缚能的认识还不完全. 早期的实验表明, 聚乙炔的 E_{b} ≈0.1eV[89], 而对于 PPV 的束缚能存在很大争议, 主要有四种模型: ① 弱耦合, 即半导体模型 E_{b} ≈0.05eV[90]; ② 介于弱耦合和中等耦合之间, E_{b} ≈0.2eV[91]; ③ 中等耦合, E_{b} ≈0.4 eV[92]; ④ 强耦合, E_{b} ≈1 eV[93], 即分子固体模型.

作为对称化 DMRG 的一个应用, 我们研究了扩展的 Hubbard-Peierls 模型下的 $^1\mathrm{B_u}$ 激发态的束缚能, 其哈密顿量的定义如下:

$$H=\underbrace{-\sum_{i,\sigma}t[1+(-1)^i\delta](c^+_{i,\sigma}c_{i+1,\sigma}+h.c.)}_{\text{第一项}}+U\sum_i n_i(n_i-1)/2+V\sum_i(n_i-1)(n_{i+1}-1)$$

式中: 第一项为电子跳跃能; δ 为二聚化参数, 为最简单的聚合物结构参数; U 为 on-site Hubbard 项; V 为最近邻电子–电子密度相互作用. 结果表明[94]:

(1) 当 $V=0$ 时, $E_b=0$(图 6-34), 这一点很容易理解, 因为激子束缚能是由于邻近格点电子–空穴相互作用导致的.

(2) 只有当 V 足够大时, 才能形成束缚态; 在 U 很大和 δ 为零的情况下, 阈值 $V_{\mathrm{c}}=2t$(图 6-34). 这是因为只有电子和空穴有动能, 形成束缚态需要克服动能.

(3) 对于固定的 V 和 δ 值, 激子束缚能随 U 增大而减小 (图 6-35). 一般地, 电子关联越大, 激子束缚能越大, 但我们的计算结果与之相反. 这是由于 U 导致了电子和空穴运动的局域化, 从而使电子与空穴的平均距离变远.

(4) 对于固定的电子相互作用 U 和 V, 二聚化参数 δ 也能增加激子束缚能. U 越小, δ 对束缚能的影响越大 (图 6-36).

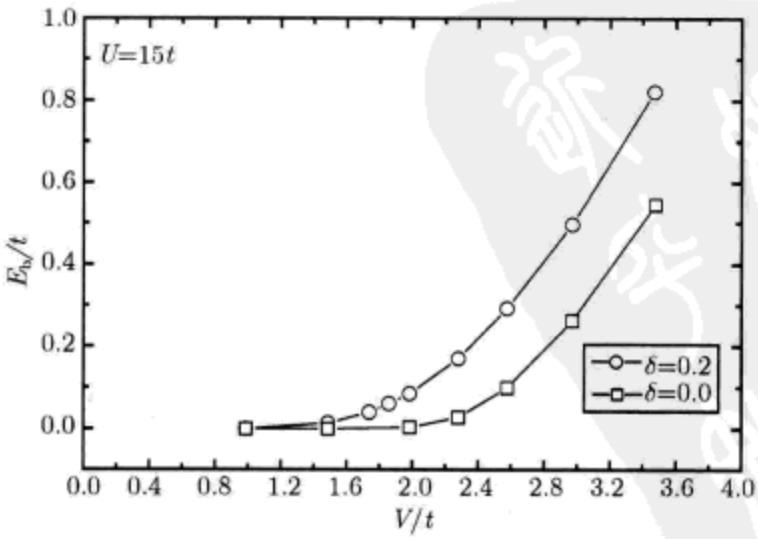


图 6-34　激子束缚能 E_b 与近邻电子相互作用 V 之间的关系 ($U=15t$), 数值结果表明激子束缚存在一个阈值 V_{c}

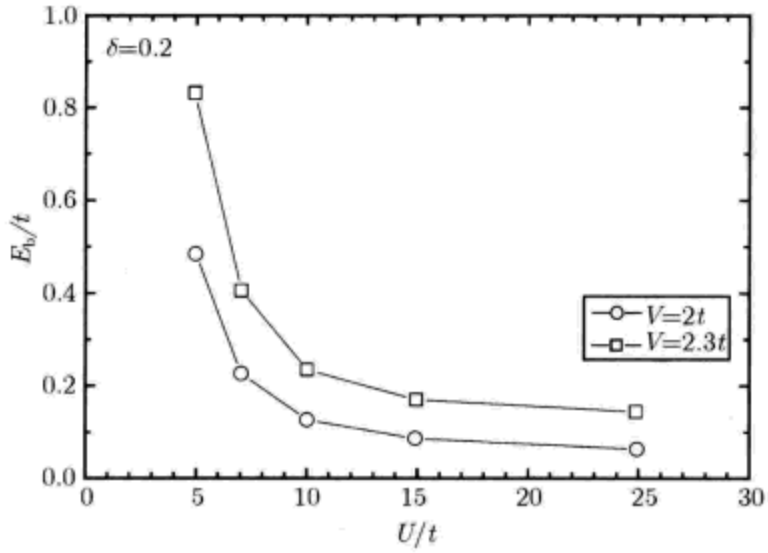


图 6-35 激子束缚能 E_b 随 U 的变化关系 ($\delta = 0.2$)

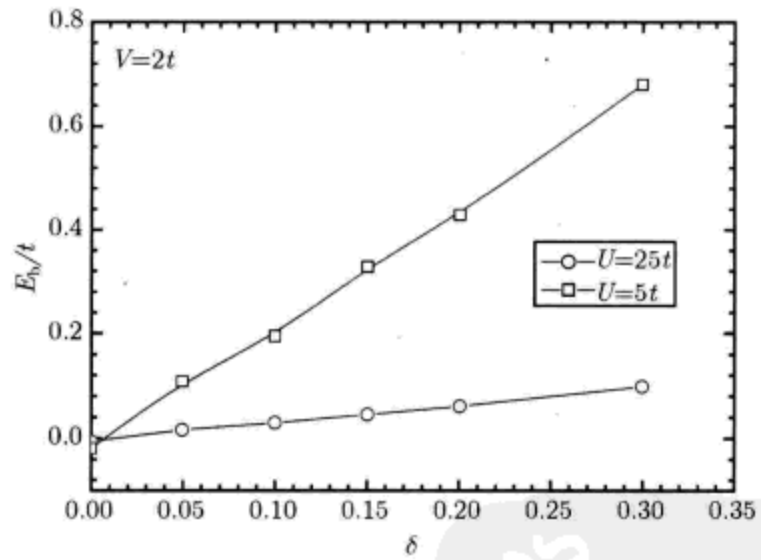


图 6-36 激子束缚能 E_b 与二聚化参数 δ 之间的关系 ($V = 2t$)

根据共轭体系通常采用的参数范围, 我们使用上述方法计算出聚乙炔和 PPV 的激子束缚能 (表 6-11). 结果表明: 对于聚乙炔 (δ=0.07), 激子束缚能为 0.1eV 左右, 因此实验上一般观测不到; 对于 PPV(δ=0.15~0.2), 激子束缚能为 0.3~0.5eV, 与大多数实验结果一致, 从而排除了弱耦合和强耦合模型.

6.6.3 对称化 DMRG 研究非线性光学响应与 $^m\mathbf{A_g}$ 态

多年来, 共轭聚合物的光学性质, 如非线性光学响应[95]和电致发光[96], 一直是研究的热点. 这些光学过程均与激发态相关, 因此, 在准一维的有机体系中, 无论是在实验上还是在理论上, 激发态的性质都是一个重要的研究课题. Heflin 等[97] 在半经验的组态相互作用下研究了短的多烯分子. 他们首次提出了 "重要态" 模型,

表 6-11　计算得到的聚乙炔和 PPV 的 ^1B_u 激子束缚能(eV), 其中 t=2.4eV, V/U=0.4, 链长为 80

δ	$U=3t$	$U=5t$
0.07	0.08	0.14
0.15	0.22	0.37
0.20	0.28	0.45

即某个具有 A_g 对称性的高激发态在非线性光学过程中起到很重要的作用, 这个激发态的特征是 ^1B_u 态之间存在特别强的电偶极跃迁耦合. Mazumdar 等[98]进一步对该态做了细致的研究, 利用 Soos 等发展的图形价键方法 (自旋匹配的精确对角化) 研究了短的多烯分子 (模拟聚乙炔链), 他们提出了至今还广为应用的 "重要态" 的机理, 即在一维关联电子体系中, 非线性光学过程由四个重要的态决定, 它们分别是: 基态 ^1A_g、最低的跃迁允许激发态 ^1B_u、最低的具有偶宇称的离子态 ^mA_g, 以及能带连续态 ^mB_u. 除了存在争议的能带连续态 ^mB_u 之外, ^1B_u 和 ^mA_g 在瞬态光学探测中的作用已经被证实. Abe 等[99]在弱耦合的极限下通过 SCI 方法也提前了类似的机理. 因此, "重要态" 模型的应用已经超越了非线性光学.

目前计算有机体系的非线性光学性质主要有修正矢量和态求和这两种方法. 关于这两种方法的具体介绍可以参考本书的第 15 章. 我们以扩展的 Hubbard-Peierls 为模型, 选取参数 t=2.4eV, U=3t, V=1.2t, δ=0.07, 结合对称化 DMRG 与态求和方法来研究聚乙炔链的非线性光学性质[100]. 对称化 DMRG 的优点在于将偶极跃迁相联系的初、末态按不同空间的基矢来进行重整化过程.

首先, 我们给出不同链长的聚乙炔的 ^1B_u 和 ^2A_g 的能量, 如表 6-12 所示, 实验数据[101]也列在其中. 结果表明, DMRG 可以非常准确地描述激发态的结构. 我们知道, 在单电子模型中, ^2A_g 永远大于 ^1B_u, 因为在单电子模型中, ^1B_u 就是 (LUMO)-(HOMO), ^2A_g 等于 (LUMO+1) – (HOMO). ^2A_g 小于 ^1B_u 是个典型的电子关联效应. 目前, 量子化学理论还不能很好地解决该问题, 即使是含时密度泛函也只能给出 $^2A_g > ^1B_u$ 的结果, 因为 ^2A_g 含有双电子或多电子激发特征, 只有 FCI 或大活性空间, 高精度 MRDCI 才能给出正确的描述, 但这些方法计算量太大, 只适合小分子体系, 如果要回答高分子中激发态结构问题, 目前只有通过 DMRG 求解半经验模型才能给出可靠的结果.

表 6-12　对称化 DMRG 计算得到的不同链长多烯的 ^1B_u 和 ^2A_g 的能量(单位: eV)

碳原子数目	6	8	10	12
^1B_u	4.60(4.67)[1)]	3.95(3.97)	3.53(3.60)	3.25(3.28)
^2A_g	4.60(4.67)	3.53(3.54)	3.14(3.06)	2.88(2.68)

1) 括号中数值为实验值.

图 6-37 和图 6-38 显示了聚乙炔线性极化率 α 和一阶超级极化率 γ 随链长的变化关系. 我们可以看到, 随着链长的增加, 单位链长的极化率 α/N 呈现出收敛的趋势. 对于 γ, 我们使用指数函数 $\gamma \propto N^a$ 进行拟合. 结果表明, 当 N=6 时, a=5.0, 当 N=20 时, a=3.5, 这与以前的研究结果[102]是一致的. 由于有机非线性的问题在其他章中会涉及, 在此不做详细讨论.

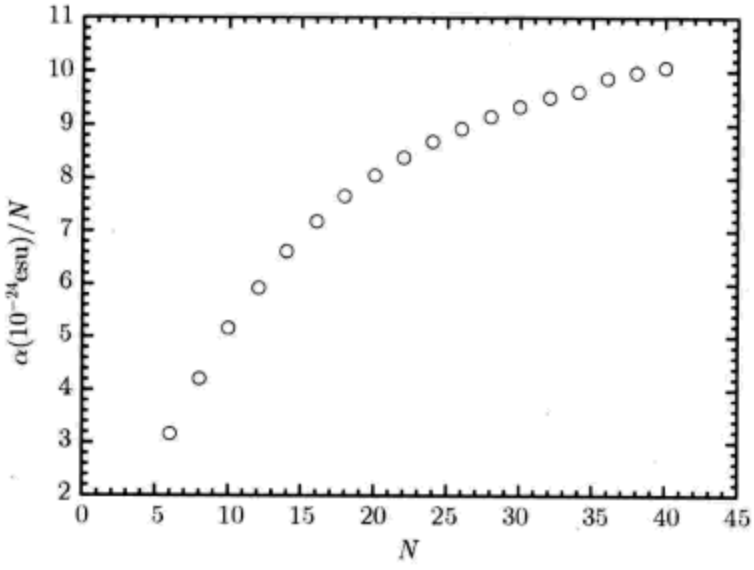


图 6-37 聚乙炔线性极化率 α 与碳原子数目 N 的变化关系

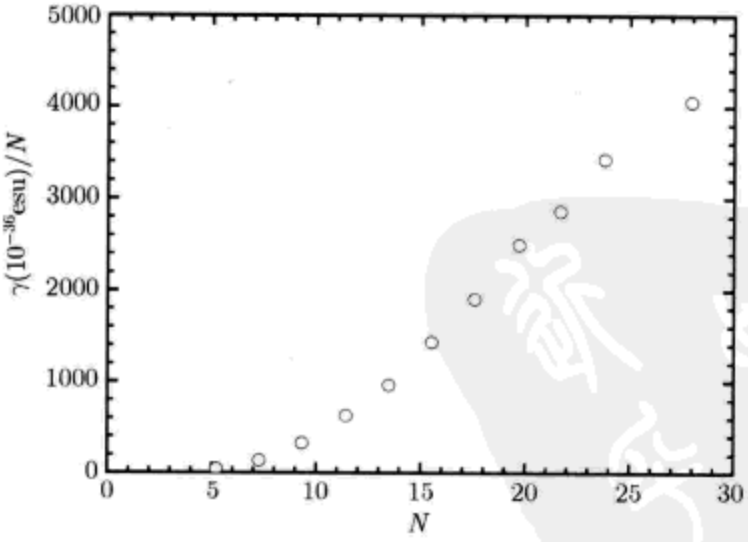


图 6-38 聚乙炔一阶超级极化率 γ 与碳原子数目 N 的变化关系

在此, 我们提出一个简单的判断与探测 "重要态" $^m\mathrm{A_g}$ 的方案. 用精确对角化, 我们计算了全反式八烯烃的双光子吸收谱, 如图 6-39 所示, $^2\mathrm{A_g}$、$^3\mathrm{A_g}$、$^4\mathrm{A_g}$ 和 $^5\mathrm{A_g}$ 的能量分别为 3.62eV、5.19eV、5.75eV 和 6.00eV. 可以明显地看出, $^m\mathrm{A_g}$ 就是 $^5\mathrm{A_g}$, 与 $^1\mathrm{B_u}$ 存在主导的跃迁偶极矩, 远远超过其他 $\mathrm{A_g}$ 态. 实验上, 采用双光子荧光激

发谱可以测量具有 A_g 对称性的激发态的能量. Kohler 等[103]检测了该化合物的双光子荧光激发谱, 如图 6-40 所示, 4 个主要的峰分别位于 5.54eV、5.81eV、5.96eV 和 6.18eV. 双光子荧光激发谱中还有一个位于 3.4~5.5eV 的宽峰没有显示, 它的来源可归结为 ^2A_g 激发态及其振动耦合; 而 5.81eV 和 5.96eV 两个峰则来源于 ^4A_g 激发态.

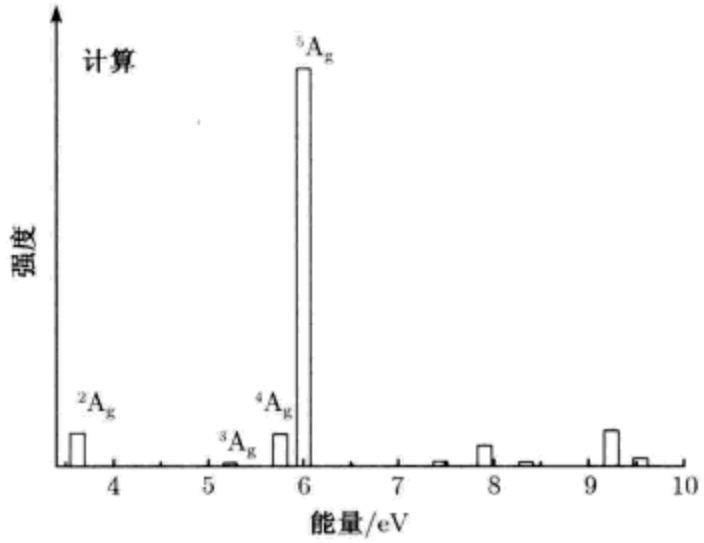


图 6-39　理论计算全反式八烯烃的双光子吸收谱

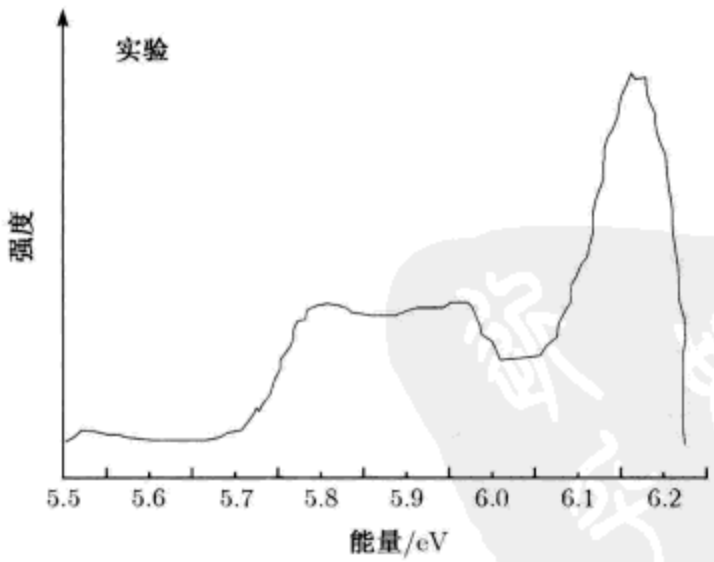


图 6-40　全反式八烯烃的双光子荧光激发谱

另外, 共轭多烯的顺反光异构化在很多光学过程中起到很重要的作用. 一般说来, 全反式链具有最稳定的结构. 紫外–可见光谱的实验结果表明[104], 顺式聚乙炔链比反式聚乙炔链多出一个峰, 这个特征峰被称为顺式带 (*cis*-band). 表 6-13 中列出了实验上测得不同链长多烯的顺式带[104], 我们也计算了这些体系的 ^mA_g 激发

态的能量, 可以看到计算得到的 $^m\mathrm{A_g}$ 结果与实验数据高度吻合 (表 6-13). 因此, 我们推断顺式带来源于 $^m\mathrm{A_g}$ 激发态, 即多烯分子在光作用下发生异构化, 破坏了全反式的对称性, 使得原先光跃迁禁止的 $^m\mathrm{A_g}$ 态变得允许了, 从而导致了顺式吸收带. 因此, 这给 $^m\mathrm{A_g}$ 激发态的检测建议一种新的简便方法.

表 6-13 比较不同链长的聚乙炔计算得到的 $^m\mathrm{A_g}$ 激发态能量与实验上顺式带的能量(单位: eV)

碳原子数目	8	10	12
$^m\mathrm{A_g}$(计算)	5.75	5.14	4.70
顺式带 (实验)	5.76	5.16	4.77

6.7 总结与展望

本章先介绍了半经验价键理论, 本质上, 所有价键结构构成了完备自旋对称化的 Hilbert 空间, 目前还只能处理小于 20 个费米子的体系. 从强关联理论物理发展起来的 DMRG 在一维体系取得了重要成就. 从精确计算的角度来讲, 量子化学除了 FCI 之外, 还没有更好的办法. 自 1997 年以来 DMRG 取得了非常显著的进展. 目前, 国际上主要有 8 个课题组开展了量子化学的 DMRG 研究: ①帅志刚等用对称化 DMRG 求解了 PPP 模型的基态、$^1\mathrm{B_u}/^2\mathrm{A_g}$ 态的结构[16]以及激子的束缚能, 并与三阶准粒子 Green 函数和 RPA 以及二阶 RPA 做了对比, 发现这些准粒子多体理论在短程相互作用势的情况下难以正确地描述激发态和电荷分离态[105]. 这是有文献报道的第一个量子化学 DMRG 工作. ②之后, Fano 等也独立地发表了 DMRG 求解 PPP 基态的计算结果[106], 在此基础上, 他们还发展了从头算 DMRG[107]. ③第一个从头算量子化学 DMRG 归功于 White 与 Martin 的合作[108]. 由于一般的 DMRG 所处理的哈密顿是以实空间表达, 其精确性依赖于密度矩阵在实空间的局域行为. 但量子化学二次量子化以扩展的分子轨道为基函数. 因此, 他们应用向涛建立的动量空间 DMRG 技巧[109], 求解了一般性的哈密顿量, 并以水分子 (25 个轨道) 为例, 与传统的量子化学方法比较, 发现在很小的截断空间就可以接近 MRCI 精度. ④ 正是由于分子轨道是扩展的, 在做重整化过程中, 从初始选取的轨道到随后一步一步加入的轨道, 有个轨道序列问题. Hess、Reiher 等发现 DMRG 结果与轨道序密切相关, 并提出了如何优化轨道序的量子化学 DMRG[110], 并用于研究重元素的相对论量子化学[111]. ⑤目前, 从计算效率和体系大小来看, 从头算量子化学 DMRG 最高水平来自 Chan 等[112,113], 他们还证明 DMRG 是局域低标度、多参考、大小一致、变分的方法, 从而集中了所有的量子化学计算的要求[17]. ⑥刘春根、江元生等的贡献, 在本章 6.3 节 ~6.5 节作了介绍. ⑦罗洪刚和向

涛的从头算量子化学程序, 对于水分子, 使用 TZ ANO 基组, 在保留 $m = 128$ 和 10 次 swap 的情况下, 得到基态能量为 -85.536 hartree 的国际最低能量, 此前所得到的最低能量为 -85.512 hartree. ⑧ Zgid 和 Nooijen 最近发展了 DMRG 自洽场理论, 实现优化轨道序, 相当于选取活化空间进行重整化[114], 并提出了二体约化密度矩阵的计算方法[115]. 从 Chan、罗洪刚等的结果看来, 量子化学的高精度从头算已经从传统的 post-Hartree-Fock 走向 DMRG, 值得进一步推广, 扩大该领域的发展和应用, 并做标准化程序.

参 考 文 献

[1] Hückel E Z. Physik, 1931, 70: 204

[2] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1698

[3] Pople J A, Walmsley S H. Mol. Phys., 1962, 5:15

[4] Pariser R, Parr R G. J. Chem. Phys., 1953, 21: 466

[5] Pople J A. J. Chem. Phys., 1953, 49: 1375

[6] Kanamori J. Prog. Theo. Phys. (Kyoto), 1963, 30: 275

[7] Gutzwiller M. Phys. Rev. Lett., 1963, 10: 159

[8] Hubbard J. Proc. Roy. Soc. A, 1964, 276: 238; 1964, 277:237; 1964, 281:401

[9] Heisenberg W Z. Physik, 1928, 38: 411; 1929, 49:619

[10] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. A, 1929, 123:714

[11] Zhang F C, Rice T M. Phys. Rev. B, 1988, 37:3759

[12] Bethe H A Z. Physik, 1931, 71:205

[13] Yang C N, Yang C P. Phys. Rev., 1966, 147:303

[14] Ovchinnikov A A. Soviet Phys. JETP., 1973, 37:176

[15] Soos Z G, Anusooya A, Pati S K. J. Chem. Phys., 2000, 112: 3133

[16] Shuai Z G, Brédas J L, Pati S K et al. Proc. SPIE, 1997, 3145:293

[17] Hachmann J, Cardoen W, Chan G K L. J Chem. Phys., 2006, 125: 144101

[18] Pauling L. The nature of the chemical bond. Ithaca: Cornell University Press, 1939

[19] Wheland G W. Resonance in organic chemistry. NY: John Wiley & Sons, 1955

[20] Heitler W, London F. Zeit. Physik, 1927, 44: 455

[21] Klein D J, Trinajstić N. Valence bond theory & chemical structure. Amsterdam: Elsevier, 1990

[22] Cooper D L. Valence Bond Theory. Amsterdam: Elsevier, 2002

[23] Wu J, Jiang Y S. J. Comput. Chem., 2000, 21: 856

[24] Lanczos C. J. Rds. Nat. But. Stand., 1950, 45: 255

[25] Wu J, Klein D J, Schmalz T G. Intl. J. Quantum Chem., 2003, 94: 7

[26] a. Balaban A T. Chemical applications of graph theory. London: Academic Press, 1976; b. 张乾二等. 多面体分子轨道. 北京: 科学出版社, 1987

[27] a. Malrieu J P, Maynau D. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104:3021; b. Maynau D, Malrieu J P. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 3029; c. Said M, Maynau D, Malrieu J P. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106: 580

[28] a. Schmalz T G, Seitz W A, Klein D J et al. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 1113; b. Flocke N, Schmalz T G, Klein D J. J. Chem. Phys., 2000, 112: 8233; c. Wu J, Schmalz T G, Klein

D J. J. Chem. Phys., 2002, 119: 11011; d. Wu J, Klein D J, Schmalz T G. Int. J. Quantum Chem., 2003, 95: 455

[29] a. Soos Z G, Kuwajima S, Harding R H. J. Chem. Phys., 1986, 85: 601; b. Ramasesha S, Soos Z G. J. Chem. Phys., 1993, 98: 4015

[30] a. Li S H, Jiang Y S. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 8401; b. Ma J, Li S H, Jiang Y S. J. Phys. Chem., 1996, 100: 15068; c. Li S H, Ma J, Jiang Y S. J. Phys. Chem., 1997, A101: 5567; d. Wu J, Cooper D L. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3: 2419

[31] Wilson K G. Rev. Mod. Phys., 1975, 47:773

[32] White S R, Noack R M. Phys. Rev. Lett., 1992, 68:3487

[33] White S R. Phys. Rev. Lett., 1992, 69:2863

[34] White S R. Phys. Rev. B, 1993, 48:10345

[35] Pauling L, Wheland G W. J. Chem. Phys., 1933, 1:362

[36] Davidson E R. J. Comput. Phys., 1975, 17: 87

[37] White S R. Phys. Rev. Lett., 1996, 77:3633

[38] Ramasesha S, Pati S K, Krishnamurthy H R et al. Phys. Rev. B, 1996, 54: 7598

[39] Schollwöck U. Rev. Mod. Phys., 2005, 77: 259

[40] White S R. Phys. Rev. B, 2005, 72: 190403

[41] Rajca A. Adv. Phys. Org. Chem., 2005, 40:153

[42] Alexander S A, Schmalz T G. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 6933

[43] Flocke N, Schmalz T G, Klein D J. J. Chem. Phys., 1998, 100: 873

[44] Li S H, Ma J, Jiang Y S. Chinese J. Chem., 2002, 20: 1168

[45] Cai F, Shao H, Liu C et al. J. Chem. Inf. Model., 2005, 45: 371

[46] a. Barford W, Bursill R J. Chem. Phys. Lett., 1997, 268: 535; b. Barford W, Bursill R J. Synth. Met., 1997, 85: 1155; c. Bursill R J, Barford W, Daly H. Chem. Phys., 1999, 243: 55

[47] Henelius P. Phys. Rev. B, 1999, 60: 9561

[48] Bursill R J. Phys. Rev. B, 1999, 60: 1643

[49] Gao Y, Liu C G, Jiang Y S. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 2592

[50] Natario R, Abboud J L M. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 5290

[51] a. Zhou Z, Parr R G. J. Am. Chem. Soc., 1998, 111: 7371; b. Zhou Z, Parr R G, Garst J F. Tetrahedron Lett., 1988, 38: 4843

[52] Li S H, Jiang Y S. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 8401

[53] Dewar M J S, Trinajstic N J. J. Chem. Soc. A, 1971, 1220

[54] Orloff M K. J. Chem. Phys., 1967, 47: 235

[55] Ma J, Li S, Jiang Y. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 4770

[56] a. Tanaka K, Ohzeki K, Nankai S et al. J. Phys. Chem. Solid, 1983, 44: 1069; b. Yoshizawa K, Yahara K, Tanaka K et al. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 498

[57] Clar E. The aromatic sextet. New York: Wiley, 1972

[58] Maynau D, Said M, Malrieu J P. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105: 5244

[59] Ma H B, Liu C G, Jiang Y S. J. Phys. Chem. A, 2007, 111: 9471

[60] Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 11674

[61] Rajca A, Shiraishi K, Vale M et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 9014

[62] Rajca S, Rajca A, Wongsriratanakul J et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 6972

[63] Rajca A, Lu K, Rajca S. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 10335

[64] Coulson C A, Golebiewski A. Proc. Phys. Soc. London, 1961, 78: 1310
[65] Fincher Jr C R, Chen C E, Heeger A J et al. Phys. Rev. Lett., 1982, 48: 100
[66] Yannoni C S, Clarke T C. Phys. Rev. Lett., 1983, 51: 1191
[67] Kuki M, Koyama Y, Nagae H. J. Phys. Chem., 1991, 95: 7171
[68] Takahashi O, Watanabe M, Kikuchi O. J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 469: 121
[69] Ma H B, Liu C G, Jiang Y S. J. Chem. Phys., 2005, 123: 084303
[70] Schulten K, Ohmine I, Karplus M. J. Chem. Phys., 1976, 64: 4422
[71] Tavan P, Schulten K. J. Chem. Phys., 1979, 70: 5407
[72] Tavan P, Schulten K. J. Chem. Phys., 1986, 85: 6602
[73] Wu W, Danovich D, Shurki A et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 8744
[74] Kawashima Y, Nakayama K, Nakano H et al. Chem. Phys. Lett., 1997, 267: 82
[75] Ma H, Cai F, Liu C et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 104909
[76] Soos Z G, Ramasesha S. Phys. Rev. Lett., 1983, 51: 2374
[77] Reid R D, Schug J C, Lilly A C et al. J. Chem. Phys., 1988, 88: 2049
[78] White C T, Kutzler F W, Cook M. Phys. Rev. Lett., 1986, 56: 252
[79] Kirtman B, Hasan M, Chipman D M. J. Chem. Phys., 1991, 95: 7698
[80] Kuroda S. Int. J. Mod. Phys. B, 1995, 9: 221
[81] Thomann H, Dalton L R, Tomkiewicz Y et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 533
[82] Thomann H, Dalton L R, Grabowski M et al. Phys. Rev. B, 1985, 31: 3141
[83] Mehring M, Grupp A, Höfer P et al. Synth. Met., 1989, 28: D399
[84] Noack R W, White S R. Phys. Rev. B, 1993, 47: 9243
[85] a. Lieb E H, Wu F Y. Phys. Rev. Lett., 1968, 20: 1445; b. Ovchhinikov A A. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1969, 57: 2137
[86] a. Baeriswyl D, Campbell D K, Mazumdar S. Conjugated conducting polymers. Kiess H ed. Berlin: Springer-Verlag, 1992; b. Wu C Q, Sun X, Nasu K. Phys. Rev. Lett., 1987, 59: 831; c. Mazumdar S, Campbell D K. Phys. Rev. Lett., 1987, 55: 2067; d. Brédas J L, Heeger A J. Phys. Rev. Lett., 1989, 63: 2534
[87] a. Ramasesha S, Soos Z G. J. Chem. Phys., 1984, 80: 3278; b. Baeriswyl D, Maki K. Phys. Rev. B, 1998, 31: 6633; c. Mazumdar S, Dixit S N. Synth. Met. 1989, 28: 463; d. Tavan P, Schulten K. Phys. Rev. B, 1987, 36: 4337
[88] a. Soos Z G, Ramasesha S. J. Chem. Phys., 1989, 90: 1067; b. Dixit S N, Guo D, Mazumdar S. Phys. Rev. B, 1991, 43: 6781; c. Abe S, Yu J, Su W P. Phys. Rev. B, 1992, 45: 8264; d. Shuai Z, Beljonne D, Brédas J L. J. Chem. Phys., 1992, 97: 1132
[89] Fincher C R. Phys. Rev. B, 1979, 20: 1589
[90] a. Lee C H, Yu G, Heeger A J. Phys. Rev. B, 1993, 47: 543; b. Pakbaz K. Synth. Met., 1994, 64: 295
[91] Campbell I H. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 1900
[92] a. Friend R H, Bradley D D C, Townsend P D. J. Phys. D, 1987, 20: 1367; b. Kersting R. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1440; c. Gomes da Costa P, Conwell E M. Phys. Rev. B, 1993, 48 : 1993
[93] a. Chandross M. Phys. Rev. B, 1994, 50: 702; b. Leng J M. Phys. Rev. Lett., 1994, 72 : 156
[94] a. Shuai Z, Pati S K, Su W P et al. Phys. Rev. B, 1997, 55: 15368 ; b. Shuai Z, Brédas J L, Pati S K, Ramasesha S. Phys. Rev. B, 1998, 58: 15329

[95] Chemla D S, Zyss J. Nonlinear optical propertiess of organic molecules and crystals. New York: Academic, 1987

[96] a. Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R et al. Nature, 1990, 347: 539; b. Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M. et al. Nature, 1992, 357: 477; c. Salaneck W R, Stafström S, Brédas J L. Conjugated polymer surfaces and interfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1996

[97] Heflin J R, Wong K Y, Zamani-Khamiri O et al. Phys. Rev. B, 1988, 38: 1573

[98] a. Dixit S N, Guo D, Mazumdar S. Phys. Rev. B, 1991, 43: 6781; b. Guo D, Mazumdar S, Dixit S N. et al. Phys. Rev. B, 1993, 48: 1433; c. Guo F, Guo D, Mazumdar S. Phys. Rev. B, 1994, 49: 10102

[99] Abe S, Schreiber M, Su W P et al. Phys. Rev. B, 1992, 45: 9432

[100] Shuai Z, Brédas J L, Saxena A et al. J. Chem. Phys., 1998, 109: 2549

[101] Kohler B E. J. Chem. Phys., 1991, 93: 5838

[102] Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 1991, 44: 5962

[103] Kohler B E, Terpougov V. J. Chem. Phys., 1996, 104: 9297

[104] Granville M F, Holtom G R, Kohler B E. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1980, 77: 31

[105] Yaron D, Moore E E, Shuai Z et al. J. Chem. Phys., 1998, 108: 7451

[106] Fano G, Ortolani F, Ziosi L. J. Chem. Phys., 1998, 108 : 9246

[107] Mitrushenkov A O, Fano G, Ortolani F. J. Chem. Phys., 2001, 115 : 6815

[108] White S R, Martin R L. J. Chem. Phys., 1999, 110: 4127

[109] Xiang T. Phys. Rev. B, 1996, 53 : 10445

[110] Moritz G, Hess B A, Reiher M. J. Chem. Phys., 2005, 122: 024107

[111] Moritz G, Wolf A, Reiher M. J. Chem. Phys., 2005, 123: 184105

[112] Chan G K L. J. Chem. Phys., 2004, 120: 3172

[113] Chan G K L, Van Voorhis T. J. Chem. Phys., 2005, 122: 204101

[114] Zgid D, Nooijen M. J. Chem. Phys., 2008, 128: 14416

[115] Zgid D, Nooijen M. J. Chem. Phys., 2008, 128: 14415

第二篇　化学动力学和光谱及统计力学

第 7 章　多原子分子振转光谱的精确量子力学研究

第 8 章　分子反应动力学的含时波包与非绝热过程理论

第 9 章　实时和虚时量子演化半经典近似

第 10 章　化学反应速率常数的量子瞬子理论

第 11 章　量子耗散体系随机描述方法

第 12 章　量子耗散动力学理论介绍

第 13 章　非平衡非线性化学动力学

第 7 章　多原子分子振转光谱的精确量子力学研究

周燕子　冉　翊　谢代前

分子光谱包含分子结构和动力学的详细性质, 在现代化学的各个领域中都有重要应用. 传统的分子光谱理论是基于正则模近似, 即用平衡位置的简谐振动描述分子中原子核的振动, 而用刚体转子描述分子的整体转动. 如需要考虑非谐振动和非刚性转子的影响, 则采用微扰理论进行修正. 这个简化的模型在计算上很简便, 因而对实验光谱学家解析谱图以及从理论上对谱图进行指认提供了很大方便, 对分子光谱理论和实验的发展有着重要作用. 但是正则模近似也有较大的局限. 例如, 有时需要处理振动高激发态甚至到分子解离时的振动态, 而谐振子是不能解离的; 当分子具有多个柔性极小点时, 显然也不能把势能函数向平衡点展开; 对于 van der Waals 体系, 分子间作用力较小, 振动频率很低, 分子间振动波函数分布在势能面上较广的区域, 因而也不适合用正则模近似处理. 另外, 微扰理论也不一定会收敛. 近年来, 随着理论化学方法和计算技术的不断发展, 人们越来越期望获得定量的理论研究结果. 目前, 对小分子体系, 首先采用 Born-Oppenheimer 近似分离电子运动和原子核运动, 并利用高级别量子化学计算方法构造精确的势能面, 再利用变分法求解严格的核运动方程, 从而获得精确的振动–转动能级和波函数, 定量模拟实验光谱图, 已成为现代分子光谱理论发展的一个主要趋势.

7.1　多原子分子核运动动能算符的量子力学表达式

7.1.1　Born-Oppenheimer 近似

我们知道对于一个体系, 定态 Schrödinger 方程可以写为

$$\hat{H}\,\Psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = E\,\Psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{7.1}$$

式中: E 为体系的总能量; $\hat{H}$ 为体系总的哈密顿, 可以写为

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{R}) + \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{7.2}$$

式中: $\boldsymbol{R} = (R_\alpha)$ 为原子核坐标的集合; $\boldsymbol{r} = (r_i)$ 为电子坐标的集合; $\hat{T}_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{R})$ 为原子核的动能算符; $\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ 为电子哈密顿, 在核固定的情况下, 可写作

$$\hat{H}_{\mathrm{e}} = \hat{T}_{\mathrm{e}} + V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{7.3}$$

式中：$\hat{T}_{\mathrm{e}}$ 为电子的动能算符; $V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ 为势能算符.

考虑到电子的运动速度比原子核快很多, 我们可以把电子运动和核运动分开处理, 体系总的波函数可采用 Born-Oppenheimer 展开

$$\Psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \sum_{i=1}^{N} \Theta_i(\boldsymbol{R})\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) \tag{7.4}$$

式中：$\Theta_i(\boldsymbol{R})$ 为含原子核坐标的系数; $\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)$ 为电子本征函数并满足方程

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}\phi_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_0) = E_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}_0)\phi_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_0) \tag{7.5}$$

式中：$E_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}_0)$ 为含原子核坐标的电子本征值, 这里我们定义, 当 $\boldsymbol{R} \equiv \boldsymbol{R}_0$ 时称为电子绝热表象, 当 $\boldsymbol{R} \neq \boldsymbol{R}_0$ 称为电子非绝热表象.

下面我们考虑在电子绝热情况下 ($\boldsymbol{R} \equiv \boldsymbol{R}_0$), 把方程 (7.4) 带入方程 (7.1), 得

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_{\mathrm{e}} - E)\sum \Theta_i(\boldsymbol{R})\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = 0 \tag{7.6}$$

把方程 (7.6) 左乘 $\phi_j(\boldsymbol{q};\boldsymbol{r})$ 并对电子坐标积分, 应用方程 (7.5), 这样方程 (7.6) 可化为

$$\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_j|\hat{T}_{\mathrm{N}}\Theta_i(\boldsymbol{R})|\phi_i\rangle + (E_{ej}(\boldsymbol{R}) - E)\Theta_j = 0 \tag{7.7}$$

原子核动能算符 $\hat{T}_N$ 为

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 \tag{7.8}$$

式中：m 为体系的质量, 把方程 (7.6) 带入方程 (7.5) 可得到矩阵元

$$\langle\phi_j|\hat{T}_N\Theta_i(\boldsymbol{R})|\phi_i\rangle = -\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{\nabla}^2\Theta_j + 2\langle\phi_j \mid \nabla\phi_i\rangle\cdot\boldsymbol{\nabla}\Theta_i + \langle\phi_j \mid \boldsymbol{\nabla}^2\phi_i\rangle\Theta_i\right) \tag{7.9}$$

定义非绝热耦合矩阵元

$$\tau_{ji}^{(1)} = \langle\phi_j \mid \boldsymbol{\nabla}\phi_i\rangle \tag{7.10a}$$

$$\tau_{ji}^{(2)} = \langle\phi_j \mid \boldsymbol{\nabla}^2\phi_i\rangle \tag{7.10b}$$

这些非绝热耦合矩阵元直接影响原子核的动量. 把方程 (7.10) 带入方程 (7.9), 得

$$\langle\phi_j|\hat{T}_N\Theta_i(\boldsymbol{R})|\phi_i\rangle = -\frac{1}{2m}\left[\boldsymbol{\nabla}^2\Theta_j + 2\tau_{ji}^{(1)}\cdot\Theta_i + \tau_{ji}^{(2)}\Theta_i\right] \tag{7.11}$$

把方程 (7.11) 带入方程 (7.7) 可得电子绝热 Schrödinger 方程

$$-\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\Theta_j + (E_{ej}(\boldsymbol{R}) - E)\Theta_j - \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(2\tau_{ji}^{(1)}\cdot\boldsymbol{\nabla}\Theta_i + \tau_{ji}^{(2)}\Theta_i) = 0 \tag{7.12}$$

当方程 (7.12) 中的 $\tau_{ji}^{(1)}$ 和 $\tau_{ji}^{(2)}$ 非常小并可以忽略时, 方程 (7.12) 可简化为

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\Theta_j + (E_{ej}(\boldsymbol{R}) - E)\Theta_j = 0 \tag{7.13}$$

这个方程称为 Born-Oppenheimer 方程, 这个方程中所包含的近似称为 Born-Oppenheimer 近似.

在研究分子中电子的运动时, 认为原子核是固定不动的, 将原子核间的相对位置看成参数, 求解电子运动方程 (7.5) 得到某一固定的核构型下的电子运动的波函数和能量; 而研究原子核的运动时, 需要求解方程 (7.13), 电子运动的总能量被视为原子核运动的势能. 用量子化学方法求解多个核构型下的电子运动方程得到电子运动的总能量, 就可以构造出原子核运动的势能面, 进一步解核运动方程, 从而得到核运动的波函数和能量. 分子的总波函数是电子的波函数和核运动的波函数的乘积.

7.1.2 原子核运动的分离

对一个含 n 个原子的多原子体系, 设第 i 个原子的质量是 m_i, 其直角坐标为 (x_i, y_i, z_i), 则核运动的哈密顿在原子单位下可以写为

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{R}) = \sum_{i=1}^{n} -\frac{1}{2m_i}\nabla_i^2 + \hat{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{R}) \tag{7.14}$$

式中: $\hat{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{R})$ 为核运动的势能; ∇_i^2 为 Laplace 算符, 在直角坐标系下时

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{7.15}$$

原子核的运动分为平动、转动和振动. 通过坐标变换, 体系的动能可以表示为质心运动 (平动) 和相对运动的加和:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M}\nabla_M^2 + \hat{T}' + \hat{\boldsymbol{V}}(\boldsymbol{R}) \tag{7.16}$$

式中: M 为体系的总质量; ∇_M^2 为质心运动的 Laplace 算符; $\hat{T}'$ 为相对运动的动能项, 包括转动和振动:

$$\hat{T}' = \hat{T}_V + \hat{T}_{VR} \tag{7.17}$$

式中: $\hat{T}_V$ 为纯振动动能算符; $\hat{T}_{VR}$ 为振–转相互作用算符. 体系的平动与势能无关, 所以可以分离出去, 再通过求解 Schrödinger 方程:

$$\hat{H}'\psi = \left[\hat{T}' + \hat{V}(\boldsymbol{R})\right]\psi = E\psi \tag{7.18}$$

可得到体系的转动和振动的能量和波函数. 并且, 势能只与原子核的内坐标有关, 也就是只与振动相关, 因而当体系处于转动基态时, 振–转相互作用 $\hat{T}_{VR}$ 为零, $\hat{T}' = \hat{T}_V$, 求解 Schrödinger 方程 (7.18) 得到纯振动的波函数和能量. 当然在转动不为基态时, 振动和转动运动间是有耦合的, 不能完全分离.

将平动分离出去后, 体系的质心位置固定不变, 一般将其固定在坐标原点, 这样得到的直角坐标系就称之为空间固定 (SF) 坐标系. 若需要考虑分子的转动, 则可把坐标系固定在分子上, 即物体固定 (BF) 坐标系. 通过三个 Euler 角可实现 SF 坐标系与 BF 坐标系的相互转换. 不论是采用 SF 坐标系还是 BF 坐标系, 体系都由 $3n$ 个坐标描述, 这些坐标并不是完全独立的, 对线性分子只有 $3n-5$ 个振动自由度和 2 个转动自由度, 非线性分子的振动自由度为 $3n-6$, 转动自由度为 3. 所以, 计算时往往不采用直角坐标系, 而用内坐标来描述原子间的相对位置, 分子的转动则由三个 Euler 角描述. 内坐标的选取有多种方式, 比较直观的是键长–键角坐标系 (图 7-1), 在此坐标系下三原子分子的振动哈密顿算符为[1]

$$\begin{aligned}\hat{H}_{vib} = &-\frac{1}{2\mu_1}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{2\mu_2}\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{\cos\theta}{m_3}\frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \\ &-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} - \frac{2\cos\theta}{m_3 r_1 r_2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\ &-\frac{1}{m_3}\left(\frac{1}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{1}{r_2}\frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{r_1 r_2}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\right) + \hat{V}(r_1, r_2, \theta) \end{aligned} \tag{7.19}$$

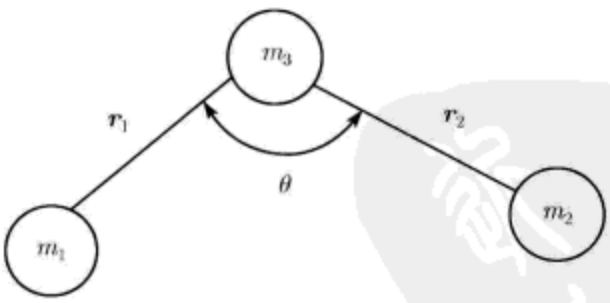


图 7-1　三原子分子的键长–键角坐标系

式中: r_1 和 r_2 为键长; θ 为键角, 积分体积元为 $\sin\theta \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 \mathrm{d}\theta$; m_3 为中心原子的质量; μ_1 和 μ_2 为约化质量,

$$\mu_1^{-1} = m_1^{-1} + m_3^{-1}, \quad \mu_2^{-1} = m_2^{-1} + m_3^{-1} \tag{7.20}$$

m_1 和 m_2 分别为键 1 和键 2 的端点原子质量; $\hat{V}$ 为体系的势能函数. 这种坐标系下动能体系的动能算符中含有 r_1 和 r_2 的交叉项. 所以为求解简便, 应选择适当的正交坐标系, 将交叉项去掉.

7.1.3 三原子分子的 Radau 和 Jacobi 坐标

对三原子体系, Radau 坐标可由键长–键角内坐标变换得到[2]

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{R}_1 &= \left[1+(\alpha-1)\frac{m_1}{m_1+m_2}\right]\boldsymbol{r}_1+(\alpha-1)\frac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{r}_2 \\
\boldsymbol{R}_2 &= (\alpha-1)\frac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{r}_1+\left[1+(\alpha-1)\frac{m_2}{m_1+m_2}\right]\boldsymbol{r}_2 \\
\theta &= \arccos\left(\frac{\boldsymbol{R}_1\cdot\boldsymbol{R}_2}{|\boldsymbol{R}_1||\boldsymbol{R}_2|}\right) \\
\alpha &= \sqrt{\frac{m_3}{m_1+m_2+m_3}}
\end{aligned} \tag{7.21}$$

其振动哈密顿算符可以写为[2]

$$\hat{H}=-\frac{1}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial R_1^2}-\frac{1}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial R_2^2}-\left(\frac{1}{2m_1R_1^2}+\frac{1}{2m_2R_2^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\hat{V}(R_1,R_2,\theta) \tag{7.22}$$

由式 (7.22) 可见, 在 Radau 坐标系下, 体系的动能算符中没有 $\boldsymbol{R}_1$ 和 $\boldsymbol{R}_2$ 的交叉项, 因而动能矩阵的计算比较简单.

对由原子 A 和一个线性分子 BC 组成的弱相互作用分子体系 (van der Waals 体系), 常用 Jacobi 坐标 (R, r, θ) 来描述分子的构型 (图 7-2). 其中 R 为原子 A 到线性分子质心的距离, θ 为矢量 $\boldsymbol{R}$ 和线性分子轴之间的夹角, r 为线性分子的键长.

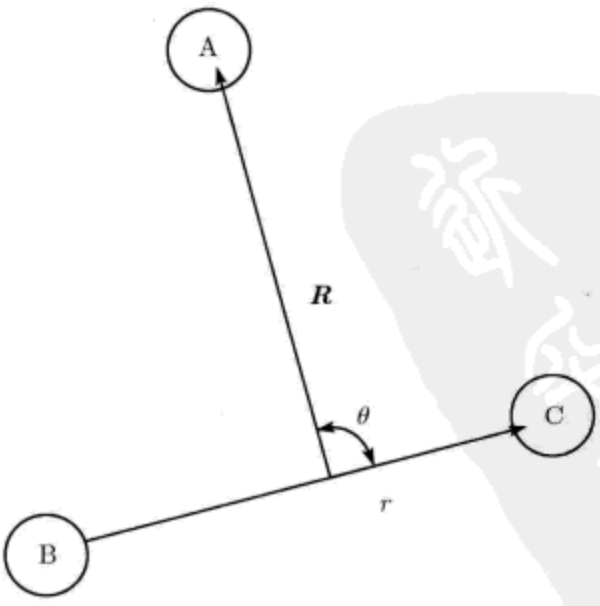


图 7-2 原子和线性分子组成的 van der Waals 体系的 Jacobi 坐标系

该类分子体系的振动哈密顿算符可表达为[3]

$$\hat{H}(r,R,\theta)=-\frac{1}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{1}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\left(\frac{1}{2\mu_R R^2}+\frac{1}{2\mu_r r^2}\right)\hat{\boldsymbol{j}}^2+\hat{V}(r,R,\theta) \tag{7.23}$$

若考虑分子转动, 其振转哈密顿算符可表达为[4,5]

$$\hat{H}=-\frac{1}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{1}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{(\hat{\boldsymbol{J}}-\hat{\boldsymbol{j}})^2}{2\mu_R R^2}+\frac{\hat{\boldsymbol{j}}^2}{2\mu_r r^2}+\hat{V}(r,R,\theta) \tag{7.24}$$

式中: $\hat{\boldsymbol{J}}$ 为总角动量; $\hat{\boldsymbol{j}}$ 为线性分子转动的角动量; μ_R 为 A 和线性分子 BC 的约化质量

$$\mu_R=\frac{m_A\mu_r}{m_A+\mu_r} \tag{7.25}$$

m_A 为原子 A 的质量; μ_r 为线性分子 BC 的约化质量; $\hat{V}$ 为体系总的势能,

$$\hat{V}(r,R,\theta)=\hat{V}_r(r)+\Delta\hat{V}(r,R,\theta) \tag{7.26}$$

$\hat{V}_r(r)$ 为线性分子的势能; $\Delta\hat{V}(r,R,\theta)$ 为分子间相互作用力的势能. 描述分子转动的物体固定 (BF) 坐标系定义为: z 轴与向量 $\boldsymbol{R}$ 重合, 且向量 $\boldsymbol{r}$ 在 xz 平面并指向 x 轴的正方向.

在处理这类体系的分子间束缚态时, 由于分子内振动比分子间振动快得多, 如果在能级的跃迁过程中线性分子的振动态没有发生改变, 常把线性分子的构型固定为它在给定振动态下的平衡构型[6,7] 或振动平均构型[8,9]. 对多原子线性分子, 通常研究的是涉及其一种伸缩振动模式的跃迁, 则采用正则模近似, 用相应的正则坐标和有效约化质量来代替 r 和 μ_r[10,11].

7.1.4　多原子分子体系的 Jacobi 坐标

对由两个线性分子组成的 van der Waals 体系, 常用 Jacobi 坐标作为其内坐标 $(R,r_1,r_2,\varphi,\theta_1,\theta_2)$(图 7-3). R 是两个线性分子质心的距离, 对双原子分子, r_1 和 r_2 分别是两个线性分子的键长. 对多原子线性分子, 如果分子没有振动, 则构型固定不变, 如果分子内部的伸缩振动模式发生改变, 则 r_i 可取为相应的正则坐标. θ_i 是两个分子与 $\boldsymbol{R}$ 的夹角. φ 是向量 $\boldsymbol{R}$ 分别和两个分子的端原子 B 和 D 组成的两个半平面的二面角.

BF 坐标系的定义为: z 轴从分子 AB 的质心指向分子 CD 的质心, 分子 AB 在 xz 平面内, 且指向 x 轴的正方向. 体系的振转哈密顿为[12,13]

$$\begin{aligned}\hat{H}=&-\frac{1}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{1}{2\mu_{r1}}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2}-\frac{1}{2\mu_{r2}}\frac{\partial^2}{\partial r_2^2}+\frac{\hat{\boldsymbol{j}}_1^2}{2\mu_{r1}r_1^2}+\frac{\hat{\boldsymbol{j}}_2^2}{2\mu_{r2}r_2^2}\\&+\frac{(\hat{\boldsymbol{J}}-\hat{\boldsymbol{j}}_1-\hat{\boldsymbol{j}}_2)^2}{2\mu_R R^2}+\hat{V}(r_1,r_2,R,\varphi,\theta_1,\theta_2)\end{aligned} \tag{7.27}$$

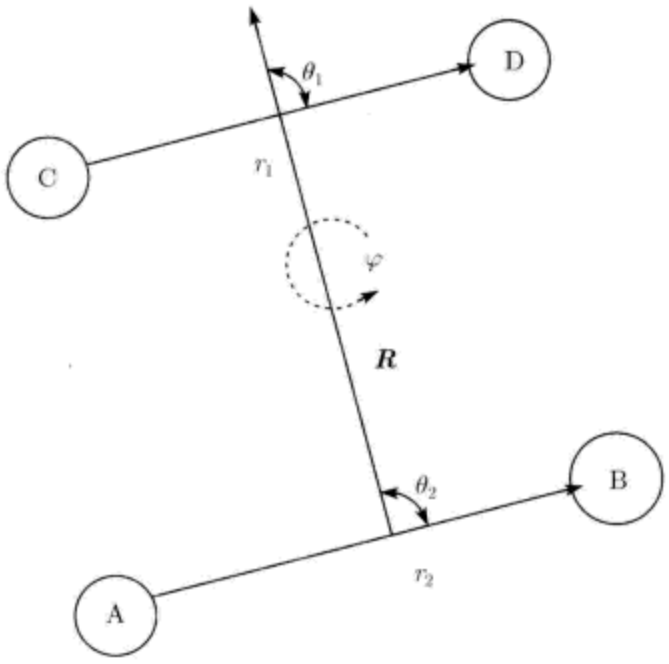


图 7-3 两个线性分子组成的 van der Waals 体系的 Jacobi 坐标系

式中：μ_R 为整个体系的约化质量; μ_{r1} 和 μ_{r2} 为两个线性分子的约化质量; $\hat{\boldsymbol{J}}, \hat{\boldsymbol{j}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{j}}_2$ 分别为体系总的角动量和两个线性分子的角动量; $\hat{V}$ 为体系的势能, 和三原子体系类似, 包含两个线性分子自身的势能和线性分子间的相互作用力. 如果在跃迁过程中, 某一线性分子的振动态没有发生改变, 也常把其构型固定.

7.2 有限基组表象与离散变量表象

7.2.1 有限基组表象

确定振转哈密顿算符后, 选定一组正交归一化的有限基组, 将体系的振转波函数向基函数展开：

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \tag{7.28}$$

在有限基组表象 (FBR) 下, 采用变分法来确定展开系数, 从而得到振转能级和波函数：

$$H^{\mathrm{FBR}} C = \boldsymbol{C}\boldsymbol{E} \tag{7.29}$$

对角化振转哈密顿矩阵, 就可以得到能量本征值和系数矩阵. 其中, $H_{ij}^{\mathrm{FBR}} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$, $\boldsymbol{C}$ 为展开系数矩阵, $\boldsymbol{E}$ 是对角矩阵, 其对角元是能量的本征值.

对于由原子和一个线性分子组成的弱相互作用体系, 线性分子内的振动和分子间的伸缩振动处理方法相似, 所以暂时先不考虑线性分子的振动, 则 r 是一固定值,

在 FBR 表象下求解如下哈密顿算符的矩阵元：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\hat{\boldsymbol{J}} - \hat{\boldsymbol{j}})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{\boldsymbol{j}}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{V}(R,\theta) \tag{7.30}$$

有限基组的具体形式和数目与所使用的坐标系和研究的体系有关. Light 等[14]建议采用的有限基组为

$$\psi_n^{JP}(R,\theta,\Omega) = \sum_{i,j,K} c_{ijK}^{JP}\varphi_i(R)\bar{P}_j^K(\cos\theta)C_{MK}^{JP}(\Omega) \tag{7.31}$$

式中：$\varphi_i(R)$ 为归一化的 Sturmian 函数；$\bar{P}_j^K(\cos\theta)$ 为归一化的连带 Legendre 多项式,

$$\bar{P}_j^K(\cos\theta) = \sqrt{\frac{(2j+1)(j-K)!}{2(j+K)!}}P_j^K(\cos\theta) \tag{7.32}$$

$C_{MK}^{JP}(\Omega)$ 为宇称匹配的转动函数,

$$C_{MK}^{JP}(\Omega) = [2(1+\delta_{K0})]^{-1/2}\left[D_{MK}^J(\Omega) + (-1)^{J+K+P}D_{M-K}^J(\Omega)\right], \quad K = 0,1,\cdots,J; P = 0,1 \tag{7.33}$$

Ω 为三个 Euler 角, P=0 代表偶宇称, P=1 代表奇宇称; $D_{MK}^J(\Omega)$ 为通常用 Euler 角表示的归一化的角动量的本征函数. 当 K=0 时, 宇称匹配的转动函数为

$$C_{M0}^{JP}(\Omega) = \begin{cases} D_{M0}^J(\Omega) & \text{if}(J+P)\text{even} \\ 0 & \text{if}(J+P)\text{odd} \end{cases} \tag{7.34}$$

由此可见, 宇称匹配的转动函数分为两组：一组对应 $(J+P)$ 为偶数, K 从 0 到 J, 共有 $(J+1)$ 个转动函数；另一组对应 $(J+P)$ 为奇数, K 从 1 到 J, 共有 J 个转动函数.

总角动量 J 和宇称 P 是好量子数, 总的哈密顿矩阵元是按 (JP) 对角分块的, 可以对每一个 (JP) 块进行处理. 在式 (7.31) 定义的有限基组表象 (FBR) 下, 对式 (7.30) 应用：

$$(\hat{J} - \hat{j})^2 = \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z\hat{j}_z - \hat{J}_+\hat{j}_+ - \hat{J}_-\hat{j}_- \tag{7.35}$$

则振转哈密顿矩阵元为

$$\begin{aligned} H_{ijK}^{i'j'K'} &= \left\langle C_{MK'}^{JP}\bar{P}_{j'}^{K'}\varphi_{i'}|\hat{H}|\varphi_i\bar{P}_j^K C_{MK}^{JP}\right\rangle \\ &= D_{i'i}^R\cdot\delta_{j'j}\cdot\delta_{K'K} + f_{i'i}^R\cdot D_{j'j}^{\theta K}\cdot\delta_{K'K} + g_{i'i}^R\left[J(J+1) - 2K^2\right]\cdot\delta_{j'j}\cdot\delta_{K'K} \\ &\quad -g_{i'i}^R(1+\delta_{K0})^{1/2}\Lambda_{JK}^+\Lambda_{jK}^+\cdot\delta_{j'j}\cdot\delta_{K'K+1} \\ &\quad -g_{i'i}^R(1+\delta_{K'0})^{1/2}\Lambda_{JK}^-\Lambda_{jK}^-\cdot\delta_{j'j}\cdot\delta_{K'K-1} + V_{ij}^{i'j'K}\cdot\delta_{K'K} \end{aligned} \tag{7.36}$$

其中

$$D_{i'i}^{R}=\left\langle \varphi_{i'}\right|-\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}\left|\varphi_i\right\rangle \tag{7.37}$$

$$D_{j'j}^{\theta K}=\left\langle \bar{P}_{j'}^{K}\right|\hat{j}^2\left|\bar{P}_{j}^{K}\right\rangle =j\left(j+1\right)\cdot\delta_{j'j} \tag{7.38}$$

$$V_{ij}^{i'j'K}=\left\langle \varphi_{i'}\bar{P}_{j'}^{K}\right|\hat{V}(R,\theta)\left|\varphi_i\bar{P}_{j}^{K}\right\rangle \tag{7.39}$$

$$f_{i'i}^{R}=\left\langle \varphi_i'\left|\left(\frac{1}{2\mu R^2}+\frac{1}{2M_lr^2}\right)\right|\varphi_i\right\rangle \tag{7.40}$$

$$g_{i'i}^{R}=\left\langle \varphi_i'\left|\left(\frac{1}{2\mu R^2}\right)\right|\varphi_i\right\rangle \tag{7.41}$$

$$\Lambda_{JK}^{\pm}=\sqrt{J\left(J+1\right)-K\left(K\pm1\right)} \tag{7.42}$$

$$\Lambda_{jK}^{\pm}=\sqrt{j\left(j+1\right)-K\left(K\pm1\right)} \tag{7.43}$$

将矩阵 (7.36) 对角化就可以得到振转能级和本征态. 从式 (7.36) 可见, 总角动量 J 在 SF 坐标系 z 轴的分量 M 在耦合矩阵元中没有出现, 所以不必考虑 M 的影响, 计算得到的能级是 $2J+1$ 重简并的.

7.2.2 离散变量表象方法

在 FBR 表象下的势能矩阵是一个满矩阵, 不仅占的内存大, 而且对角化这么大的一个矩阵也非常费时, 这就需要发展更有效的方法来解决这个问题. DVR 方法[14]正是近年来发展的简化计算的有力手段. DVR 方法是一种逐点表象, 它将耦合方程用一些适当的积分点而不是基函数来标记. 以一维的哈密顿为例:

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}(x) \tag{7.44}$$

首先选定 FBR 表象下的一组基函数 $\varphi_1(x),\varphi_2(x),\cdots,\varphi_M(x)$, 按照下列步骤构造 DVR 表象:

(1) 计算矩阵坐标矩阵

$$A_{mn}=\langle\varphi_m|x|\varphi_n\rangle \tag{7.45}$$

(2) 对角化该矩阵得到本征值 $x_1,x_2,\cdots,x_M$(即 DVR 的节点) 和本征向量 $B_{ml}(m=1,\cdots,M;l=1,\cdots,M)$.

(3) 任意函数 $f(x)$ 与基函数的积分可以由式 (7.46) 得到

$$F_{m'm}=\langle\varphi_{m'}|f(x)|\varphi_m\rangle=\sum_{l=1}^{M}B_{m'l}f(x_l)B_{ml} \tag{7.46}$$

比如 FBR 表象下的势能矩阵可表示为

$$V_{m'm} = \langle \varphi_{m'} | V(x) | \varphi_m \rangle = \sum_{l=1}^{M} B_{m'l} V(x_l) B_{ml} \tag{7.47}$$

将式 (7.47) 写为矩阵的乘积形式：

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{B}\tilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{B}^{+} \tag{7.48}$$

其中

$$\tilde{V}_{l'l} = \hat{V}(x_l)\delta_{l'l}$$

将式 (7.48) 代入式 (7.29), 得

$$\boldsymbol{H}^{\mathrm{FBR}}\boldsymbol{C} = (\boldsymbol{T}^{\mathrm{FBR}} + \boldsymbol{B}\tilde{\boldsymbol{V}}\boldsymbol{B}^{+})\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}\boldsymbol{E} \tag{7.49}$$

式 (7.49) 左乘 $\boldsymbol{B}^{+}$, 并应用 $\boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{B} = \boldsymbol{I}$, 得到

$$(\boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{T}^{\mathrm{FBR}}\boldsymbol{B} + \tilde{\boldsymbol{V}})\boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{C}\boldsymbol{E} \tag{7.50}$$

设 $\boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{T}^{\mathrm{FBR}}\boldsymbol{B} = \boldsymbol{T}^{\mathrm{DVR}}, \boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{C} = \tilde{\boldsymbol{C}}$, 式 (7.50) 变为

$$\boldsymbol{H}^{\mathrm{DVR}}\tilde{\boldsymbol{C}} = (\boldsymbol{T}^{\mathrm{DVR}} + \tilde{\boldsymbol{V}})\tilde{\boldsymbol{C}} = \tilde{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{E} \tag{7.51}$$

多维情况下的 DVR 的哈密顿矩阵可由 FBR 下的哈密顿矩阵经过 $\boldsymbol{B}$ 矩阵的正交变换后得到

$$\boldsymbol{H}^{\mathrm{DVR}} = \boldsymbol{B}^{+}\boldsymbol{H}^{\mathrm{FBR}}\boldsymbol{B} \tag{7.52}$$

比较式 (7.29) 与式 (7.51), 可见 DVR 表象有如下性质：

(1) DVR 表象和 FBR 表象下的本征值是相同的, $\boldsymbol{B}$ 是 FBR 表象到 DVR 表象的变换矩阵, 且在 DVR 表象下势能矩阵是对角化的.

(2) FBR 表象下哈密顿矩阵的下标代表基函数, 而 DVR 表象下是指 DVR 节点.

(3) DVR 表象下的本征矢并不是基函数的展开系数, 系数矩阵由 $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{B}\tilde{\boldsymbol{C}}$ 得到.

对 van der Waals 体系, R 方向的伸缩振动采用 Sine-DVR 方法, θ 方向的弯曲振动采用 Gaussian-Legendre 积分方法. Sine-DVR 是用一维势箱的本征函数集作为 R 方向的振动基函数[15]：

$$\varphi_i(R) = \left(\frac{2}{b-a}\right)^{1/2} \sin\left[\frac{i\pi(R-a)}{b-a}\right], \quad i = 1, 2, 3, \cdots, M \tag{7.53}$$

式中：a, b 为 R 的积分区间, 此时得到的 DVR 积分点在区间 $[a, b]$ 上均匀分布：

$$R_\alpha = a + \frac{(b-a)}{M+1}\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, M \tag{7.54}$$

定义 R 方向的一维正交变换矩阵为 ${}^{R}\boldsymbol{B}$：

$$ {}^{R}\boldsymbol{B}_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M}}\varphi_i\left(R_\alpha\right) \tag{7.55} $$

Colbert 和 Miller[15] 证明了在 Sine-DVR 表象下, 一维振动哈密顿矩阵具有简单的统一表达式：

$$ \begin{aligned} {}^{R}d_{\alpha'\alpha} &= \frac{1}{2\mu}\frac{(-1)^{\alpha'-\alpha}\pi^2}{2(b-a)^2}\left\{\frac{1}{\sin^2\dfrac{\pi(\alpha'-\alpha)}{2(M+1)}} - \frac{1}{\sin^2\dfrac{\pi(\alpha'+\alpha)}{2(M+1)}}\right\}, \quad \alpha' \neq \alpha \\ {}^{R}d_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{2\mu}\frac{\pi^2}{2(b-a)^2}\left\{\frac{2(M+1)^2+1}{3} - \frac{1}{\sin^2\dfrac{\pi\alpha}{M+1}}\right\}, \quad \alpha' = \alpha \end{aligned} \tag{7.56} $$

式中：${}^{R}d_{\alpha'\alpha}$ 和 ${}^{R}d_{\alpha\alpha}$ 分别为一维振动动能矩阵的非对角元和对角元. 对弯曲振动采用 Gauss-Legendre 积分方法[16], 对基函数 $\bar{P}_j^K\left(\cos\theta\right)$ 取$(j_{\max}-K+1)$ 个积分节点 ($j_{\max}$ 是 j 的最大值), $\omega_\beta^{(K)}$ 和 $\chi_\beta^{(K)}$ 分别是权重和积分节点. 实际上, $\chi_\beta^{(K)}$ 是连带 Legendre 多项式 $\bar{P}_{j_{\max}}^K\left(\cos\theta\right)$ 的零点：

$$ \bar{P}_{j_{\max}}^K\left(\chi_\beta^{(K)}\right) = 0 \tag{7.57} $$

定义 θ 方向的一维正交变换矩阵为 ${}^{K\theta}\boldsymbol{B}$：

$$ {}^{K\theta}\boldsymbol{B}_{j\beta} = \left[\omega_\beta^{(K)}\right]^{1/2}\bar{P}_j^K\left(\chi_\beta^{(K)}\right) \tag{7.58} $$

于是由式 (7.52) 得到对每一固定的 (JP) 块的 ${}^{\mathrm{DVR}}H$ 的矩阵元为

$$ \begin{aligned} H_{\alpha\beta K}^{\alpha'\beta'K'} &= \sum_{j'j}\sum_{i'i} {}^{K\theta}B_{j'\beta'}^{R}B_{i'\alpha'}H_{ijK}^{i'j'K'}{}^{R}B_{i\alpha}^{K\theta}B_{j\beta} \\ &= {}^{R}d_{\alpha'\alpha}\cdot\delta_{\beta'\beta}\cdot\delta_{K'K} + \frac{1}{2\mu}\left(\frac{1}{R_\alpha^2}+\frac{1}{r^2}\right){}^{K\theta}d_{\beta'\beta}\cdot\delta_{\alpha'\alpha}\cdot\delta_{K'K} \\ &\quad + \frac{1}{2\mu R_\alpha^2}\left\{\left[J\left(J+1\right)-2K^2\right]\cdot\delta_{\alpha'\alpha}\cdot\delta_{\beta'\beta}\cdot\delta_{K'K}\right. \\ &\quad \left. - \left(1+\delta_{K0}\right)^{1/2}\Lambda_{JK}^{+}B_{\beta'\beta}^{+}\cdot\delta_{\alpha'\alpha}\cdot\delta_{K'K+1}\right\} \\ &\quad - \left(1+\delta_{K'0}\right)^{1/2}\Lambda_{JK}^{-}B_{\beta'\beta}^{-}\cdot\delta_{\alpha'\alpha}\delta_{K'K-1} + V_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}\cdot\delta_{K'K} \end{aligned} \tag{7.59} $$

$$ {}^{R}d_{\alpha'\alpha} = \sum_{i'i}{}^{R}B_{i'\alpha'}\cdot{}^{R}D_{i'i}\cdot{}^{R}B_{i\alpha} \tag{7.60} $$

$$ {}^{K\theta}d_{\beta'\beta} = \sum_{j'j}^{K\theta} B_{j'\beta'} \cdot {}^{K\theta}D_{j'j} \cdot {}^{K\theta}B_{j\beta} \tag{7.61} $$

$$ B^{\pm}_{\beta'\beta} = \sum_{j}^{K\theta} B_{j\beta} \cdot \Lambda^{\pm}_{jK} \cdot {}^{K\theta}B_{j\beta} \tag{7.62} $$

$$ V^{\alpha'\beta'}_{\alpha\beta} = V(R_\alpha, \theta^{(K)}_\beta) \cdot \delta_{\alpha'\alpha} \cdot \delta_{\beta'\beta} \tag{7.63} $$

7.2.3　FBR/DVR 混合表象方法

对由两个线性分子组成的 van der Waals 体系, 径向采用 Sine-DVR 表象, 积分节点为 α; 角度采用 FBR 表象, θ 方向积分节点为 β, ϕ 方向为 σ, 采用宇称匹配的基函数

$$ \begin{aligned} |j_1, j_2, m, K; JMP\rangle = {} & (2 + 2\delta_{K0}\delta_{m0})^{-\frac{1}{2}} \times [D^J_{MK} Y_{j_1 m}(\theta_1, \phi) \Theta_{j_2, K-m}(\theta_2) \\ & + (-1)^{J+P} D^J_{M-K} Y_{j_1 -m}(\theta_1, \phi) \Theta_{j_2, m-K}(\theta_2)] \end{aligned} \tag{7.64} $$

式中: $Y_{j_1 m}$ 为归一化的球谐函数; $\Theta_{j_2,K-m}$ 为归一化的连带 Legendre 多项式; $D^J_{M\text{-}K}$ 为归一化的角动量的本征函数. 其在径向 DVR- 角度 FBR 表象下的矩阵元为[17](先设 r_1, r_2 固定)

$$ \begin{aligned} & H(\alpha' j_1' j_2' K' m', \alpha j_1 j_2 K m) \\ = {} & T^{\mathrm{DVR}}(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K)\delta(m', m) \\ & + \left(\frac{1}{2M_1 r_1^2} + \frac{1}{2\mu R_\alpha^2}\right) j_1(j_1+1)\delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K)\delta(m', m) \\ & + \left(\frac{1}{2M_2 r_2^2} + \frac{1}{2\mu R_\alpha^2}\right) j_2(j_2+1)\delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K)\delta(m', m) \\ & + \frac{1}{2\mu R_\alpha^2} \left\{ \left[J(J+1) - 2K^2 + 2m(K-m) \right] \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K)\delta(m', m) \right. \\ & + (1 + \delta(K,0)\delta(m,0))^{1/2} \Lambda^+_{j_1 m} \Lambda^-_{j_2 K-m} \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K)\delta(m', m+1) \\ & + (1 + \delta(K,0)\delta(m',0))^{1/2} \Lambda^-_{j_1 m} \Lambda^+_{j_2 K-m} \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K)\delta(m', m-1) \\ & - (1 + \delta(K',0)\delta(m',0))^{1/2} \Lambda^-_{JK} \Lambda^-_{j_1 m} \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K-1)\delta(m', m-1) \\ & - (1 + \delta(K,0)\delta(m,0))^{1/2} \Lambda^+_{JK} \Lambda^+_{j_1 m} \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K+1)\delta(m', m+1) \\ & - (1 + \delta(K',0)\delta(m,0))^{1/2} \Lambda^-_{JK} \Lambda^-_{j_2 K-m} \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K-1)\delta(m', m) \\ & \left. - (1 + \delta(K,0)\delta(m,0))^{1/2} \Lambda^+_{JK} \Lambda^+_{j_2 K-m} \delta(\alpha', \alpha)\delta(j_1' j_1)\delta(j_2' j_2)\delta(K', K+1)\ \delta(m', m) \right\} \\ & + \langle j_1', j_2', m', K'; JMP | V(R_\alpha \theta_1 \theta_2 \phi)\ | j_1, j_2, m, K; JMP \rangle\, \delta(\alpha', \alpha)\delta(K', K) \end{aligned} \tag{7.65} $$

式中：T^{DVR} 为 Sine-DVR 表象下 R 方向的一维振动哈密顿矩阵. 对不同的 $(J+P)$ 分块处理, K 取值范围从 0 到 J, m 从 $-j_{1\max}$ 到 $j_{1\max}$, j_1 从 $|m|$ 到 $j_{1\max}$, j_2 从 $|K-m|$ 到 $j_{2\max}$. 式 (7.65) 定义的势能矩阵不是一个对角矩阵, 如果要计算其矩阵元需要在角度方向求积分. 事实上, 通常并不需要做这样的计算. 在具体的计算过程中, 常将角度方向 FBR 表象下的向量转换到 DVR 表象下, 与离散的势能点乘积后, 再将向量从 DVR 表象转换到 FBR 表象. DVR-FBR 的转换过程与 FBR-DVR 的转换是一个逆过程, 由 FBR-DVR 的转换按式 (7.66) 依次进行[12,18]：

$$\psi(j_1 j_2 mK) \overset{B(\theta_1:m)}{\longleftrightarrow} \psi(\beta_1 j_2 mK) \overset{B(\theta_2:K-m)}{\longleftrightarrow} \psi(\beta_1\beta_2 mK) \overset{B(\phi)}{\longleftrightarrow} \psi(\beta_1\beta_2\sigma K) \tag{7.66}$$

$$B_{\beta,j}(\theta:m) = \sqrt{w_\beta}\Theta_{j,m}(\theta_\beta), \quad j = |m|, \cdots, j_{\max};\ \beta = 1, \cdots, n_\theta \tag{7.67}$$

$$B_{\sigma,m}(\phi) = \sqrt{1/n_\phi}\exp(im\phi_\sigma), \quad \sigma = 1, \cdots, n_\phi \tag{7.68}$$

式中：n_θ 和 n_ϕ 为角度方向的积分节点的数目; $\phi_\sigma = 2\pi\sigma/n_\phi$; θ_β 和 w_β 分别为 Gauss-Legendre 积分的节点和权重.

对线性分子内的伸缩振动通常采用势能优化的离散变量表象 (PODVR) 方法[19] 处理, 以减少 DVR 点的个数从而减少哈密顿矩阵的维数, 提高计算速度. PODVR 表象下的一维参考哈密顿为

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2M}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{V}_l(r) \tag{7.69}$$

式中：M 为线性分子的约化质量; r 为分子的键长; $\hat{V}_l(r)$ 为孤立的线性分子的势能. 求解它的本征值和本征矢量可采用 Sine-DVR 方法, 即用一维势箱的本征函数集作为体系的基函数, 对角化 DVR 表象下的参考哈密顿矩阵得到线性分子的本征能量和本征矢 $|e_n\rangle$. PODVR 的节点通过对角化矩阵 $\boldsymbol{r}_{nm} = \langle e_n|\hat{r}|e_m\rangle$ 得到, 坐标算符的本征向量矩阵即为从 FBR 表象到 PODVR 表象的变换矩阵. 然后再用参考哈密顿的本征矢 $|e_n\rangle$ 代替一维势箱的本征函数作为基函数来计算体系在 r 方向的一维振动矩阵. 此时计算总的势能矩阵时应扣除相应的线性分子的势能. 在 DVR 点的选择上考虑了势能面的影响, 使达到收敛所需要的 DVR 点数大为减少, 从而有效提高了计算的效率.

7.3 求解大型稀疏矩阵本征问题的 Lanczos 递推算法

前面通过 DVR 方法计算得到的哈密顿矩阵是一个大型的稀疏矩阵, 直接对角化该矩阵需要占用大量内存和时间, 这给求解本征值问题带来一定困难. 对这一类稀疏矩阵的对角化问题常常需要采用递推方法. 这一类递推方法最初是用于含时表象中来提高在时间表象中的传播效率, 最近的发展已经使递推方法扩展到非含时

表象, 广泛地用于求解本征值和本征函数. Lanczos[20,21]递推算法的做法是: 首先任意选定一个正交归一化的向量 ϕ_1 作为初始的 Lanczos 态, 采用下列递推步骤式:

$$\begin{aligned}
&\phi_{m+1} = (H\phi_m - \alpha_m\phi_m - \beta_{m-1}\phi_{m-1})/\beta_m \\
&\alpha_m = \langle \phi_m \mid H\phi_m - \beta_{m-1}\phi_{m-1}\rangle \\
&\beta_m = \|H\phi_m - \alpha_m\phi_m - \beta_{m-1}\phi_{m-1}\| \\
&\beta_0 = 0
\end{aligned} \tag{7.70}$$

得到一系列 Lanczos 态, 并且体系的哈密顿矩阵被约化为三对角矩阵, 三对角矩阵的对角元和非对角元分别为 α_m 和 β_m, 通过对角化这个三对角矩阵就可以得到能量本征值和本征向量.

在理想情况下, Lanczos 态是正交归一的, 则上述方程可以用矩阵表示为

$$H\psi^{(M)} = \psi^{(M)}T^{(M)} + \beta_M\phi_{M+1}e_M^{\mathrm{T}} \tag{7.71}$$

式中: $\psi^{(M)} = [\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_M]$; $e_M^{\mathrm{T}} = [0, 0, \cdots, 1]$, 并且 ϕ_M 是列向量; $T^{(M)}$ 为体系的哈密顿矩阵的约化形式, 即 Lanczos 矩阵为

$$T^{(M)}_{m',m} = \alpha_m\delta_{m',m} + \beta_{m'}\delta_{m'+1,m} + \beta_m\delta_{m',m+1} \tag{7.72}$$

它的本征向量可以通过求解本征方程得到

$$T^{(M)}\boldsymbol{z}_i^{(M)} = E_i^{(M)}\boldsymbol{z}_i^{(M)} \tag{7.73}$$

式中: $\boldsymbol{z}_i^{(M)} \equiv \left[z_{1i}^{(M)}, z_{2i}^{(M)}, \cdots, z_{Mi}^{(M)}\right]$ 为正交归一的本征向量. 当 M 足够大时, 可近似地认为 $E_i^{(M)}$ 是哈密顿矩阵的第 i 条本征值, 对应的本征态为

$$\Psi_i^{(M)} = \psi^{(M)}z_i^{(M)} \tag{7.74}$$

在式 (7.71) 的等号两边同时右乘 $\boldsymbol{z}_i^{(M)}$, 并利用式 (7.73) 和式 (7.74) 得到

$$H\,\Psi_i^{(M)} = E_i^{(M)}\,\Psi_i^{(M)} + \beta_M z_{Mi}^{(M)}\phi_{M+1} \tag{7.75}$$

可见, 如果 $\beta_M z_{Mi}^{(M)}$ 很小可以忽略时, $E_i^{(M)}$ 与 $\Psi_i^{(M)}$ 就是体系的本征值与本征向量. 也就是说, Lanczos 本征向量的最后一个元素 $z_{Mi}^{(M)}$ 可以当作收敛的判据[22,23].

在理想的没有舍入误差的情况下, 所有的 Lanczos 态都是正交归一的, 并且 M 将在第 N 步终止, N 为 H 矩阵的维数. 由于计算中机器精度的限制, 舍入误差的引入导致了 Lanczos 态全局正交性的丧失. 这不但需要增加 Lanczos 的递推步数,

而且将会有所谓 “ghost” 或者 “spurious” 本征值的出现, 这类本征值要么显示为已收敛本征值的多余拷贝, 要么是没收敛. 因此, 尽管 Lanczos 递推方法[24]早在 1950 年就已经提出, 但直到 70 年代, 当 Paige[23,25]发现 Lanczos 向量正交性丧失的产生机理之后, 才被广泛应用. Paige 指出, 上述的正交性问题, 无论是 “ghost” 本征值的出现, 还是同一本征值的多个收敛拷贝都与舍入误差相互关联. 虽然后来又发现 Lanczos 向量的正交性可以通过重新正交化而恢复[26~28], 但这需要更大的计算量. 目前, 对于 “ghost” 或者 “spurious” 本征值的消除, 有两种更简单的方法可以用于辨认: 一种是 Cullum-Willooughby(CW) 方法[20], 即将 Lanczos 矩阵与去掉第一列和第一行之后的小矩阵的本征值进行比较, 如果在两个矩阵中都出现本征值则认为是假的, 应删掉; 另一种是比较在不同递推步长的 Lanczos 矩阵的本征值. 因为一个真正的本征值与递推步长无关, 所以对于有多个收敛拷贝的本征值, 在递推中最早出现的则认为是好的本征值, 其他的接近与这个本征值的拷贝则认为是假的. 对于 Lanczos 本征值的收敛性, 可以由 Lanczos 本征向量 $\boldsymbol{z}_i^{(M)}$ 的最后一个元素的大小来判断. 如果其值很小 (接近于 0), 则认为收敛, 否则没有. 在真实本征值附近的收敛拷贝中, 只有一个拷贝和初始的 Lanczos 态具有最大的重叠积分, 从而其 Lanczos 本征向量的第一个元素 $z_{1i}^{(M)}$ 最大, 通常标记为 “principal” 拷贝. 上面两种方法对于获取体系的正确本征值非常有效.

对于本征态的计算, 可以通过过滤对角化或者逆迭代以及其他一些有效的方法得到[29]. 常用的有 QL 方法[26,30,31], 对一个实对称的三对角阵 $\boldsymbol{T}_1$, 可以分解成一个正交矩阵 $\boldsymbol{Q}_1$ 和下三角矩阵 $\boldsymbol{L}_1$ 的乘积:

$$\boldsymbol{T}_1 = \boldsymbol{Q}_1 \boldsymbol{L}_1 \tag{7.76}$$

则新的三对角矩阵也是 $\boldsymbol{Q}_1$ 和 $\boldsymbol{L}_1$ 的乘积, 不过乘积的先后顺序相反:

$$\boldsymbol{T}_2 = \boldsymbol{L}_1 \boldsymbol{Q}_1 = \boldsymbol{Q}_1^{\mathrm{T}} \boldsymbol{T}_1 \boldsymbol{Q}_1 \tag{7.77}$$

也就是说, $\boldsymbol{T}_2$ 可由 $\boldsymbol{T}_1$ 经过正交变化而得到. 然后再进一步分解 $\boldsymbol{T}_2$ 矩阵, 重复这个过程直到矩阵被完全对角化, $\boldsymbol{T}_1$ 的本征向量可表示为

$$\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{Q}_1 \boldsymbol{Q}_2 \cdots \boldsymbol{Q}_n \tag{7.78}$$

初始的矩阵 $\boldsymbol{Z}$ 选为单位矩阵: $z(m,i) = \delta_{mi}$, 并按式 (7.79) 迭代:

$$\begin{cases} z_{\mathrm{new}}(m,i) = c \times z_{\mathrm{old}}(m,i) - s \times z_{\mathrm{old}}(m,i+1) \\ z_{\mathrm{new}}(m,i+1) = s \times z_{\mathrm{old}}(m,i) + c \times z_{\mathrm{old}}(m,i+1) \end{cases} \tag{7.79}$$

随着本征值的收敛, $\boldsymbol{Z}$ 也收敛为 $\boldsymbol{T}$ 的本征向量矩阵. 而 c, s 与 m 无关, 所以如果要计算本征向量矩阵的某一行的值, 并不需要直接对整个本征向量矩阵进行迭代, 这样可以节省内存和计算时间.

采用 Lanczos 方法对角化大型稀疏矩阵的优点在于计算过程中不需要保存体系的振转哈密顿矩阵, 而只需保存其中的非零元素, 通过循环方法将大型的稀疏矩阵变换为低维的三对角矩阵, 这就极大地提高了计算机内存的使用效率. 通过调整循环步数 m 可以使感兴趣的振动能级达到所需要的收敛精度, 因此采用 Lanczos 方法可以方便地控制计算规模.

Lanczos 算法除了可以计算算符 $\hat{H}$ 的本征值和本征函数外, 还可以用来计算跃迁幅度矩阵, 也就是计算积分 $(\chi_n'|\hat{H}|\chi_n)$[21,32], χ_n 是任意的波函数, 并非 $\hat{H}$ 的本征函数. 这里括号表示积分: $(\phi|\psi)=\int\phi\psi\mathrm{d}\tau$. 对厄米算符和复波函数, 则应改为内积的形式: $\langle\phi|\psi\rangle=\int\phi^*\psi\mathrm{d}\tau$. 首先将这两个被积波函数线性组合成两个新的波函数, 作为初始的 Lanczos 态, 分别进行传播

$$\chi^{\pm}=\frac{\chi_n\pm\chi_{n'}}{\sqrt{2}} \tag{7.80}$$

而 $\hat{H}$ 的每一个本征态与 $\chi^{\pm}$ 的乘积 $(\Psi_i|\chi^{\pm})$ 是 Lanczos 的本征矢量的第一个分量 (z_{1i}), 那么重叠积分 $(\Psi_i|\chi_n)$ 也可以算出来了.

$$(\chi_{n'}|\hat{H}|\chi_n)=\sum_{ij}(\chi_{n'}|\Psi_i)(\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j)(\Psi_j|\chi_n)=\sum_i(\chi_{n'}|\Psi_i)E_i(\Psi_i|\chi_n) \tag{7.81}$$

于是, 由式 (7.81) 可以计算积分 $(\chi_{n'}|\hat{H}|\chi_n)$. 这种方法被称为 RRGM 方法. 对于在 Lanczos 算法中有多余拷贝出现的情况, 有一个简单的处理方法, 设第 k 条能级有多个收敛的拷贝:

$$\left(\Psi_k|\chi^{\pm}\right)^2=\sum_i z_{1i}^2 \tag{7.82}$$

同一能级的每一个收敛的拷贝都要考虑进来, 而不只是 "principal" 拷贝, 这是因为虽然其他拷贝的 z_{1i} 较小, 但共同的贡献却是不可忽略的. 重叠积分的符号由 "principal" 拷贝确定. 虽然在计算过程中, 不需要计算和保存 Lanczos 本征矢量, 但是 RRGM 方法对不同的给定态, 需要分别进行 Lanczos 递推才能得到所有的重叠积分.

最近, Guo 及其合作者提出了一种更为有效的方法, 可以用一次 Lanczos 递推而得到所有的跃迁幅度矩阵, 即 SLP(single Lanczos propagation) 方法[33~35]. 由式 (7.74) 可知, 任意一个指定态与第 k 条本征态的积分可写为

$$(\chi_n|\Psi_k)=\sum_m z_{mk}(\chi_n|\phi_m) \tag{7.83}$$

如果 $\phi_1=\chi_n$, 就是 RRGM 方法. 任意一个本征态自身的积分为

$$\left(\Psi_i^{(M)}|\Psi_i^{(M)}\right)=\sum_{m,m'}z_{mi}^{(M)}z_{m'i}^{(M)}(\phi_m|\phi_{m'}) \tag{7.84}$$

Lanczos 的本征向量 z_i 是正交的, 由于正交性的丧失, 积分 $(\phi_m|\phi'_m)$ 不是 δ 函数, 而且计算量很大. Chen 和 Guo[36] 证明, 如果第 k 条本征值有多个收敛的拷贝, 则有

$$\sum_i \left(\Psi_i^{(M)}|\Psi_i^{(M)}\right) \cong N_k^{(M)} \tag{7.85}$$

式中: i 包含了所有收敛的拷贝; N 为收敛的拷贝的数目. 那么给定态与本征态的积分可以由多个拷贝计算:

$$(\chi_n|\Psi_k) = \sum_i \left(\chi_n|\Psi_i^{(M)}\right)/N_k^{(M)} \tag{7.86}$$

在递推的过程中, 每一步都计算多个 χ_n 的积分 $(\chi_n|\phi_m)$, 这样就可以经过一次 Lanczos 递推而得到全部所需的跃迁幅度矩阵. 利用修正 QL 方法[33] 可以不计算 Lanczos 本征向量 z_i 而直接得到 $\sum_m z_{mi}(\chi_n|\phi_m)$. 在 QL 迭代开始时, 用 $(\chi_n|\phi_i)$ 代替单位矩阵:

$$y(n,i) = \sum_m z_{mi}(\chi_n|\phi_m) = \sum_m \delta_{mi}(\chi_n|\phi_m) = (\chi_n|\phi_m) \tag{7.87}$$

式 (7.79) 改写为

$$\begin{cases} y_{\text{new}}(n,i) = c \times y_{\text{old}}(n,i) - s \times y_{\text{old}}(n,i+1) \\ y_{\text{new}}(n,i+1) = s \times y_{\text{old}}(n,i) + c \times y_{\text{old}}(n,i+1) \end{cases} \tag{7.88}$$

在一些情况下, Lanczos 矩阵太大, 用修正 QL 方法也难以对角化, 这就需要采用逆迭代的方法[29] 来计算本征向量.

7.4 光谱强度的计算

体系的振转态用量子数 J 和 v 标记, J 为总角动量, v 为振转量子数集合. 体系的振转波函数为 ψ_v^{JM}, 其振转能级与 J 在 SF 坐标 z 轴上的分量 M 无关, 是 $2M+1$ 重简并的. 从初态 $|J,v\rangle$ 到终态 $|J',v'\rangle$ 跃迁的线性强度为[37,38]

$$S_{Jv\to J'v'} \propto \sum_M \sum_{M'} \sum_{g=-1}^{1} \left|\left\langle \psi_v^{JM} \left|\mu'_g\right| \psi_{v'}^{J'M'} \right\rangle\right|^2 \tag{7.89}$$

式中: μ'_g 为偶极矩在 SF 坐标下的三个分量. 由于我们从头算的偶极矩总是在 BF 坐标下计算的, 因而需要变换到 SF 坐标:

$$\mu'_g = \sum_{h=-1}^{1} \mu_h D_{hg}^1(\alpha,\beta,\gamma) \tag{7.90}$$

式中：D 为转动函数; μ_h 为 BF 坐标下张量算符 μ 的不可约分量.

$$\begin{cases} \mu_{+1} = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x + i\mu_y) \\ \mu_{-1} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x - i\mu_y) \\ \mu_0 = \mu_z \end{cases} \tag{7.91}$$

式中：μ_x, μ_y, μ_z 分别为实际从头算得到的偶极矩的分量. 对原子和线性分子组成的 van der Waals 体系, v=(v_3, v_s, v_b, k_a, k_c), 其中 v_3 是线性分子的伸缩振动量子数, v_s, v_b 分别是 van der Waals 伸缩和弯曲振动量子数, k_a, k_c 是总角量子数 J 在惯量主轴坐标系的 a 轴和 c 轴的上的投影. 若 Ω 角方向采用转动波函数作为基函数, ψ_v^{JM} 可写为归一化的转动波函数和振动波函数的乘积：

$$\psi_v^{JM} = \sum_{K=-J}^{J} \bar{D}_{MK}^{J}(\Omega)\psi_v^{JK}(r, R, \theta) \tag{7.92}$$

$\psi_v^{JK}(r, R, \theta)$ 可由 FBR 或 DVR 方法得到, 通常角度选用连带 Legendre 多项式作为基函数, 径向可采用 PODVR 或 Sine-DVR 方法：

$$\psi_v^{JK}(r, R, \theta) = \sum_{i,j,l} c_{ijlK}^{J} \phi_i(r)\varphi_j(R)\bar{P}_l^K(\cos\theta) \tag{7.93}$$

因此

$$\begin{aligned} S_{Jv\to J'v'} \propto & \sum_M \sum_{M'} \sum_{g=-1}^{1} \left| \sum_K \sum_{K'} \sum_{h=-1}^{1} \int \bar{D}_{MK}^{J^*} \bar{D}_{M'K'}^{J'} D_{hg}^{1} \mathrm{d}\Omega \right. \\ & \left. \times \int \psi_v^{JK}(r, R, \theta)\mu_h(r, R, \theta)\psi_{v'}^{J'K'}(r, R, \theta)\mathrm{d}\tau \right|^2 \\ = & \sum_M \sum_{M'} \sum_g \left| \sum_K \sum_{K'} \sum_h (-1)^{K-M} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ -K & K' & h \end{pmatrix} \right. \\ & \left. \times \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ -M & M' & g \end{pmatrix} \int \psi_v^{JK}\mu_h\psi_{v'}^{J'K'}\mathrm{d}\tau \right|^2 \end{aligned} \tag{7.94}$$

式 (7.94) 中 2 个 $3j$ 系数决定了跃迁选律：

$$\begin{cases} J' = J, J \pm 1 (J \neq 0); J' = J + 1 (J = 0) \\ K' = K + h \\ M' = M + g \end{cases} \tag{7.95}$$

转动温度 T 下的绝对积分跃迁强度为[38]

$$I_{Jv\to J'v'}=\frac{8\pi^3 N_{\mathrm{A}} w g_{ns}[\exp(-E_{Jv}/kT)-\exp(-E_{J'v'}/kT)]}{3hcQ}S_{Jv\to J'v'} \tag{7.96}$$

式中：N_{A} 为 Avogadro 常量; w 为跃迁频率; g_{ns} 为核自旋的简并度; E_{Jv} 为态 $|J,v\rangle$ 的能量; Q 为配分函数, $Q=\sum_i g_i\exp(-E_i/kT)$, E_i 和 g_i 分别是能级 i 的能量和简并度. 如果采用宇称匹配的转动函数 $C^{JP}_{MK}(\Omega)$ 作为基函数, 则只要将式 (7.94) 中的转动函数 $\bar{D}^J_{MK}(\Omega)$ 换为 $C^{JP}_{MK}(\Omega)$, 再将 $C^{JP}_{MK}(\Omega)$ 用 $\bar{D}^J_{MK}(\Omega)$ 表示出来, 根据转动函数乘积的性质就可得到其强度计算公式.

7.5 振动共振态的计算

7.5.1 共振态的概念和分类

共振态, 在化学上被称为亚稳态, 是嵌在连续谱中的准束缚态[39], 既有连续散射态的特征, 又具有束缚态的局域性. 共振态在双分子碰撞以及单分子离解反应中起着重要的作用[40]. 共振态对双分子化学反应的分支比、产物的能量分布以及单分子的解离都有重要的影响. 共振态有一定的存在时间, 在实验上是可以观测到的. 共振态的形成会引起能量的转移, 研究化学反应中的共振态对于探索化学反应速率过程的详细机理、提高反应物系不同能量形式 (如平动能、转动能、振动能和电子激发能等) 的利用率, 进而达到控制化学反应的产物及反应速率具有十分重要的意义[41].

共振态的典型特征是它通过分子内一个或多个振动模式来暂时捕获能量, 与束缚态类似, 它在相互作用的区域内, 有清楚的节点结构, 可以通过波函数的节点结构来指认. 束缚态和共振态主要的不同在于边界条件, 束缚态的波函数在离解渐近限为零, 而共振态的波函数在离解渐近区域还有较大的值. 共振态的能量在形式上是一个复数, 即 $E-\mathrm{i}\Gamma/2$, 其中实部 E 为共振态的位置, Γ 为共振态的宽度, 其倒数就是共振态的寿命. 从严格意义上来说, 共振态是连续态, 但同时又兼备束缚态的一些性质.

根据共振态的生成机理, 可以分为 Shape 共振态和 Feshbach 共振态. 通常将在势能面反应坐标上被势阱捕获的共振称为 Shape 共振, 粒子可以通过隧道来逃离势阱, 它的形成与势能面的形状 (包括阱深、宽度和曲率等) 有密切关系. 而在多维反应中即使不存在势阱时也会出现的共振称为动力学共振或 Feshbach 共振, 这样的共振是由沿反应坐标的平动与垂直于反应坐标的振动等之间的耦合所致, 对于多电子态参与的非绝热反应, 还包括与电子态之间的耦合, 这种耦合往往导致瞬间的势阱, 正是粒子受这些势阱的捕获而生成准束缚态[42].

7.5.2　共振态的计算方法

严格地讲, 分子的共振态或准束缚态是连续谱, 应该由严格的量子反应散射计算获得. 常用的量子反应散射理论计算方法有以下几种: ① CCDE (closed coupling differential equation) 方法[43~45]; ② S- 矩阵变分法[46~48]; ③ LCAC- SW (linear combination of arrangement channels-scattering wave function) 方法[49~51]; ④ TD-WPP (time-dependent wave packet propagation) 法[40]. 在以上量子散射方法的基础上, 通过分析能量相关的散射矩阵元, 可以获取共振态的信息. 但是, 由于散射共振态波函数高度定域化, 越尖锐的共振态, 寿命越长, 定域性也越强, 所以可以采用束缚态的方法来计算共振态.

近年来, 采用直接对角化复对称哈密顿[52~54]来获取共振态的位置和宽度的方法被广泛应用. 因为这种方法非常简单, 只需要在体系的哈密顿上附加一个负的虚势, 又称为吸收势[55], 来限制出射波的边界条件, 即

$$\hat{H}' = \hat{H} - \mathrm{i}\hat{W} \tag{7.97}$$

式中: $\hat{H}$ 为体系的真实哈密顿, $\hat{W} > 0$, $-\mathrm{i}\hat{W}$ 为置于在离解渐近限区域的虚势. 在 DVR 下的复哈密顿矩阵是一个大型的稀疏矩阵, 直接通过对角化复对称哈密顿来获取共振态需要占用更大的内存和花费更多的 CPU 时间. 所以, 用依赖于重复矩阵矢量相乘的递推法能有效解决这一问题, 递推方法已经用于共振态[56,57]的研究. Mandelshtam 和 Taylor 等[58~62]发现, 采用厄米共轭哈密顿, 加入吸收势的 Chebyshev 迭代能回避由于复的虚势所产生的不稳定性. 尤其是 FD(Filter-diagonalization)[63~65]被引入, 使 Chebyshev 迭代更能准确有效地决定共振态的参数. 同时, 基于复对称的 Lanczos 迭代方法也能更有效地计算共振态[66~70]. 最近 Xie 等[71]比较了 Chebyshev、Faber 以及 Lanczos 三种不同的迭代方法来计算 HCO 分子的共振态. 结果表明, 基于 Chebyshev 和 Lanczos 上的递推方法比 Faber 方法更能有效地计算共振态的参数. 复对称 Lanczos 方法与前面提到的传统 Lanczos 递推方法一样, 只是在递推过程中, 全部采用复变量计算, 有关它的报道在文献中有详细的讨论[24,66]. 通过复对称 Lanczos 方法, 可以将体系的 $\hat{H}'$ 矩阵三对角化, 产生复数的对角元 α_k 和非对角元 β_k. 最后对角化三对角矩阵, 即可得到体系的本征值和本征向量. 因为 $\hat{H}'$ 是复矩阵, 所以得到的本征值是复数, 即 $E - \mathrm{i}\Gamma/2$, 其中 E 为共振态的位置, Γ 为共振态的宽度, 宽度的倒数即是寿命 (原子单位).

吸收势的形式有很多种, Vibok 和 Balint-Kurti(VB)[72]、Seideman 和 Miller (SM)[73], 以及 Riss 和 Meyer(RM)[74]等研究小组, 从尽可能减少反射波和出射波在边界处的概率出发, 提出了不同的吸收势形式. 近来, Poirier 和 Carrington[75,76]进一步提出了吸收势的多项式形式, 并优化得到了多项式的相应系数. 该吸收势极大

地提高了计算效率, 减少了计算中需要的基函数或者 DVR 格点, 因此被广泛应用. Seideman 和 Miller[73] 在 Jabobi 坐标下研究 $H+H_2$ 的反应时, 发现采用不同形式的吸收势能得到一致的计算结果, 但计算效率与选用的函数形式直接相关. 对离解过程, 常常选用离解坐标作为吸收势的自变量. 对三原子体系, 常存在两体和三体两条离解通道, 在研究三体离解通道时, 要在这条三体离解通道上引入吸收势, 就要将一维吸收势的自变量进一步改写成与二维坐标相关的函数. 如对 HArF 的共振态计算中[77], 采用吸收势形式为

$$W(R)=\begin{cases}0, & R<R_d\\ \lambda\left(\dfrac{R-R_d}{R_{\max}-R_d}\right)^2, & R\geqslant R_d\end{cases} \tag{7.98}$$

$$R=\sqrt{(R_1-R_{1e})^2+(R_2-R_{2e})^2} \tag{7.99}$$

式中: R_{ie} (i=1,2) 为两个 Radau 径向坐标的平衡值; R_d 和 $R_{\max}$ 分别为吸收势的起点和 R 的最大值. 吸收势的参数要经过大量测试才能最后确定.

7.6 应　　用

7.6.1 He-N_2O 体系

由于土壤和海洋中的厌氧性细菌的活动, N_2O 在大气层的丰度不断增加. 它不仅会导致温室效应[78], 而且其演变物 NO_x 对大气臭氧层的破坏也起着关键性作用[78,79]. 由于 N_2O 在大气中的重要作用, 涉及 N_2O 的分子间弱相互作用力的研究备受重视. 由于 He-N_2O 体系的分子间相互作用力很弱, 所以目前对其光谱性质的研究较困难. 含 He 原子的 van der Waals 体系通常表征出复杂的能谱和光谱特性. 2002 年, Tang 和 McKellar[80]采用二极管激光技术观测了 ^{4}He-N_2O 及同位素分子 ^{3}He-N_2O 的红外光谱, 并计算了它们的光谱常数. 结果表明, 这两种复合物的平衡构型都接近 T 型, ^{4}He-N_2O 的惯量亏损为 4.7 μÅ^2, 而 ^{3}He-N_2O 的惯量亏损为 6.2 μÅ^2, 都是刚性较强的分子. 他们还发现, ^{4}He-N_2O 近似为扁对称陀螺分子, 而 ^{3}He-N_2O 则为不对称陀螺分子. 实验观测到的红外光谱图表明: ^{3}He-N_2O 的 a 型 (ΔK_a=0) 跃迁很强, b 型 ($\Delta K_a=\pm1$) 跃迁非常弱, 而 ^{4}He-N_2O 的 a 型和 b 型跃迁都很显著. Chang 等[81]采用对称性匹配的微扰理论 (SAPT) 计算了 He-N_2O 体系的二维势能面, 并在此势能面上计算了 ^{4}He-N_2O 的振转能级. 最近, Zhou 等[7]采用超分子方法在 CCSD(T) 水平上计算了 He-N_2O 的势能面并预测了体系的振转跃迁频率和光谱强度.

从 CCSD(T) 势能面可以看出, He-N_2O 体系在势能面有两个极小值: 全局极小值为非对称的 T 型构型, He 原子在偏向 O 原子的这一端, 势阱深度为 60.30cm^{-1};

线性极小值为第二极小值, 对应于线性 He-ONN 构型. 这两个极小值间存在一个能量为 -23.49cm^{-1} 的过渡态. 线性极小值的能量只比过渡态低 9.9cm^{-1}, 这说明该体系的 van der Waals 振动态具有很强的离域性, 并且 van der Waals 伸缩振动模式和弯曲振动模式间会存在很强的耦合作用. 从计算得到的偶极矩面可见, 偶极矩主要随角度的变化而改变, 而受 R 的影响不大, He-N_2O 的偶极矩几乎沿径向方向为直线. 这是由于 He 为惰性原子, 对体系偶极矩的影响较小, 体系的偶极矩主要来自于 N_2O 分子, 总的偶极矩主要在 N_2O 分子轴上.

为得到 He-N_2O 体系的振转能级和光谱常数, 将单体 N_2O 的转动常数[82,83]取为 $0.419\ 011\ 0\text{cm}^{-1}$ 和 $0.415\ 556\ 5\text{cm}^{-1}$ 来分别计算当 N_2O 处于基态和非对称伸缩振动 ν_3 态时的 He-N_2O 的 van der Waals 振转束缚态. 计算所得的转动能级用五个量子数 $J, \nu_s, \nu_b, K_a, K_c$ 来标记, 其中 J 是总角量子数, ν_s 和 ν_b 分别表示 van der Waals 伸缩振动和弯曲振动模式, K_a 和 K_c 分别是 J 在惯量主轴坐标系 a 轴和 c 轴上的投影. 对 ^{4}He-N_2O 和 ^{3}He-N_2O, CCSD(T) 势能面分别支持 5 和 4 个振动束缚态, 并且 N_2O 的 ν_3 激发对振动态的影响很小. 图 7-4 给出了 ^{4}He-N_2O 的几个振动束缚态 (0,0), (0,1), (0,2) 及 (1,0) 的波函数. 从图 7-4 中可以看出, 基态波函数定域在全局极小点附近, 而第一激发态 (对应于弯曲振动) 分布在全局极小点和线性极小点之间, 而其他的激发态在角度方向分布得更宽. 三个最低的激发态都表

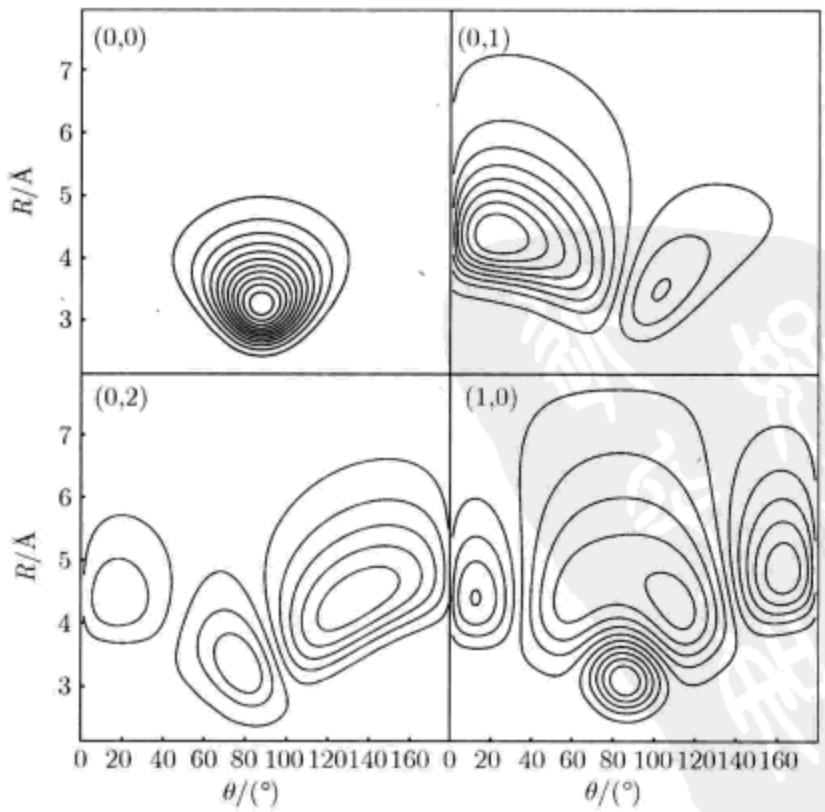


图 7-4　^{4}He-N_2O 的振动态 (0,0), (0,1), (0,2), (1,0) 的波函数

现出很强的弯曲振动的特征. 而第五个激发态 (1,0) 是第一伸缩振动激发态, 也表现出部分弯曲振动的特征. 为了获得光谱常数, 可把计算得到的振转能级按 I^r 表象下 a 型约化的 Watson 反对称哈密顿形式进行拟合[84]

$$H=\frac{1}{2}(B+C)J^2+\left[A-\frac{1}{2}(B+C)\right]J_a^2+\frac{1}{2}(B-C)(J_b^2-J_c^2)-\Delta_J J^4-\Delta_{JK}J_a^2J^2$$

$$-\Delta_K J_a^4-2\delta_J J^2(J_b^2-J_c^2)-\delta_k[J_a^2(J_b^2-J_c^2)+(J_b^2-J_c^2)J_a^2]$$

表 7-1 列出了计算和实验得到的光谱常数. 从该表可看出, ^{3}He-N_2O 分子的转动参数 A, B 和 C 均比 ^{4}He-N_2O 的大, 这是因为 ^{3}He 比 ^{4}He 轻, 运动得更快.

表 7-1　He-N_2O 的光谱常数

	^{3}He-N_2O		^{4}He-N_2O	
	观察值[80]	计算值[7]	观察值[80]	计算值[7]
		基态		
	0.545 51	0.536 35	0.453 40	0.454 93
B	0.443 94	0.445 75	0.416 06	0.408 41
C	0.224 53	0.222 37	0.204 50	0.201 63
Δ_K	0.532×10^{-3}	0.625×10^{-3}	0.1426×10^{-2}	0.1385×10^{-2}
Δ_{JK}	0.742×10^{-3}	0.286×10^{-3}	-0.1063×10^{-2}	-0.1013×10^{-2}
Δ_J	0.182×10^{-3}	0.305×10^{-3}	0.312×10^{-3}	0.348×10^{-3}
δ_K	0.1073×10^{-2}	0.1007×10^{-2}	0.595×10^{-4}	1.862×10^{-4}
δ_J	0.591×10^{-4}	1.174×10^{-4}	0.1432×10^{-3}	0.1538×10^{-3}
		激发态		
	0.543 43	0.536 37	0.451 33	0.452 30
B	0.440 29	0.441 99	0.412 76	0.407 23
C	0.222 85	0.221 29	0.203 24	0.200 90
Δ_K	0.595×10^{-3}	0.501×10^{-3}	0.1509×10^{-2}	0.1491×10^{-2}
Δ_{JK}	0.694×10^{-3}	0.397×10^{-3}	-0.1077×10^{-2}	-0.1092×10^{-2}
Δ_J	0.186×10^{-3}	0.286×10^{-3}	0.304×10^{-3}	0.349×10^{-3}
δ_K	0.1136×10^{-2}	0.1037×10^{-3}	0.237×10^{-4}	1.422×10^{-4}
δ_J	0.549×10^{-4}	1.095×10^{-4}	0.1392×10^{-3}	0.1564×10^{-3}

单体 N_2O 的非对称伸缩振动 ν_3 表示为 van der Waals 分子 He-N_2O 的 ν_4 的振动模式, 跃迁频率表达式为: $\nu=E_0+E(\nu_4)-E(g)$, 其中 $E(\nu_4)$ 为 N_2O 处于 ν_3 激发态的 van der Waals 分子的振转能级, $E(g)$ 为 N_2O 处于基态下的 van der Waals 分子的振转能级, E_0 为 N_2O 的非对称伸缩振动频率 ν_3. 在此简化的固定单体近似下, 不能正确计算出 E_0 的值, 所以为了与实验结果进行比较, 可对 ^{4}He-N_2O 和 ^{3}He-N_2O 的 E_0 值分别取实验值 2224.0099cm^{-1} 和 2223.9737cm^{-1}. 计算所得的部分跃迁频率列于表 7-2 中. 从表 7-2 中可见, 计算值和实验值非常接近, 无论是 ^{4}He-N_2O 还是 ^{3}He-N_2O, 其均方差 (rms) 都仅为 0.02cm^{-1}. 表 7-2 还给出了转

动温度为 3 K 时 ^{4}He-N_2O 与 ^{3}He-N_2O 的跃迁强度. 由于强度为相对值, 所以对 ^{4}He-N_2O 定义 $1_{10}-1_{01}$ 的跃迁强度为 1, 而对 ^{3}He-N_2O 定义的 $1_{10}-1_{11}$ 强度为 1. 图 7-5 给出了在跃迁频率为 2223.6~2224.4cm^{-1} 的光谱图. 从图 7-5 中可见, 该体

表 7-2　He-N_2O 的部分振转频率(cm^{-1})和相对跃迁强度

$J'_{Ka'Kc'}-J_{KaKc}$	^{3}He-N_2O			^{4}He-N_2O		
	ν_{obs}	$\nu_{cal}-\nu_{obs}$	强度	ν_{obs}	$\nu_{cal}-\nu_{obs}$	强度
2_{12}-3_{03}				2222.5543	0.0056	0.46
1_{10}-2_{11}	2222.4274	−0.0129	0.44	2222.5630	0.0105	0.13
1_{01}-2_{12}	2222.7524	−0.0006	0.21	2222.9371	−0.0090	0.44
1_{01}-2_{02}	2222.7740	−0.0024	0.52	2222.9472	−0.0064	0.37
1_{11}-2_{12}	2222.8551	−0.0069	0.45	2222.9773	−0.0015	0.33
1_{11}-2_{02}				2222.9873	0.0012	0.40
0_{00}-1_{11}	2223.2046	−0.0063	0.05	2223.3514	−0.0177	0.65
0_{00}-1_{01}	2223.3048	−0.0138	0.70	2223.3906	−0.0078	0.20
2_{11}-2_{20}				2223.7065	−0.0258	0.56
1_{01}-1_{10}	2223.6524	−0.0113	0.06	2223.7558	−0.0205	0.85
1_{11}-1_{10}	2223.7546	−0.0171	0.90	2223.7959	−0.0129	0.30
3_{31}-3_{30}	2223.8728	−0.0034	0.27	2223.8520	0.0039	0.09
3_{30}-3_{31}	2224.0137	0.0114	0.28	2224.1069	−0.0307	0.09
2_{21}-2_{20}	2223.8235	−0.0129	0.68	2223.8237	−0.0046	0.23
2_{20}-2_{21}	2224.0942	−0.0028	0.73	2224.1669	−0.0274	0.22
1_{10}-1_{11}	2224.1835	−0.0101	1.00	2224.2148	−0.0226	0.30
2_{11}-2_{12}				2224.6181	−0.0278	0.22
1_{10}-1_{01}	2224.2845	−0.0184	0.08	2224.2541	−0.0128	1.00
2_{20}-2_{11}				2224.2821	0.0005	0.68
1_{01}-0_{00}	2224.6368	−0.0168	0.97	2224.6252	−0.0277	0.31
2_{02}-1_{11}				2225.0174	−0.0337	0.54
2_{12}-1_{11}	2225.0764	−0.0179	0.82	2225.0279	−0.0314	0.63
2_{02}-1_{01}	2225.1551	−0.0248	0.98	2225.0566	−0.0237	0.71
1_{11}-0_{00}	2224.7389	−0.0224	0.07	2224.6653	−0.0201	0.86
2_{21}-2_{12}				2224.7349	−0.0062	0.26
2_{12}-1_{01}	2225.1772	−0.0260	0.31	2225.0672	−0.0215	0.63
2_{11}-1_{10}	2225.4966	−0.0151	0.92	2225.4361	−0.0386	0.29
3_{13}-2_{12}	2225.5534	−0.0214	0.33	2225.4361	−0.0278	0.46
3_{03}-2_{12}				2225.4361	−0.0325	0.82
3_{03}-2_{02}	2225.5760	−0.0282	0.34	2225.4478	−0.0315	0.47
3_{13}-2_{02}				2225.4478	−0.0268	0.83
3_{22}-2_{21}	2225.9128	−0.0102	0.38			
3_{21}-2_{20}	2226.2662	−0.0089	0.45			
2_{21}-1_{10}				2225.5534	−0.0175	0.87
3_{12}-2_{11}	2226.1061	−0.0284	0.59	2225.9039	−0.0237	0.39
2_{20}-1_{11}				2225.9339	−0.0326	0.43

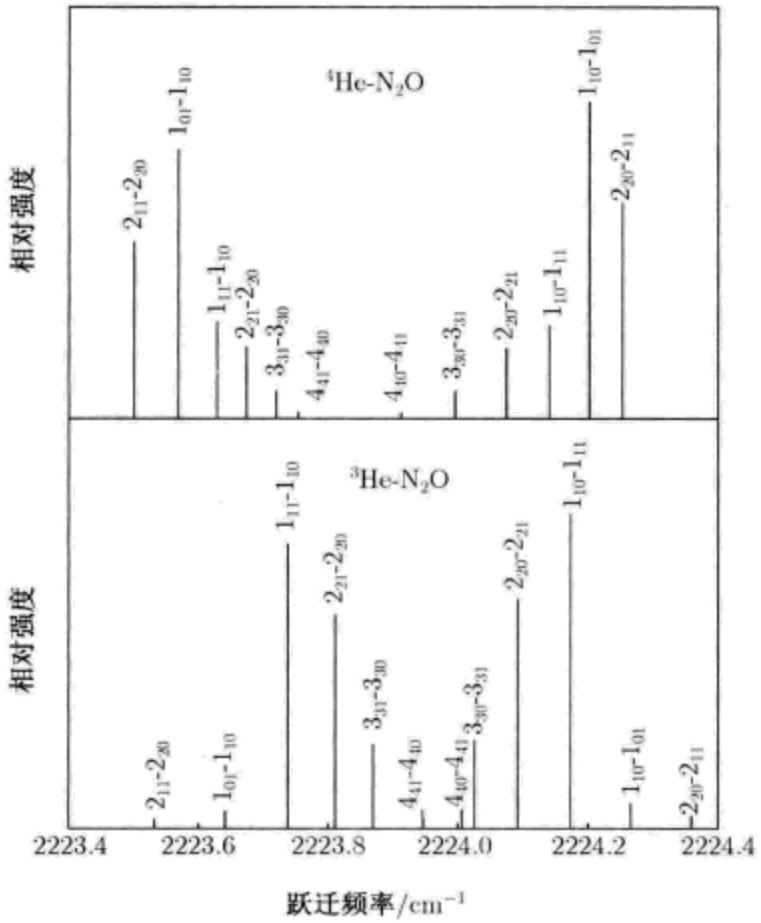


图 7-5　^{3}He-N$_2$O 及 ^{4}He-N$_2$O 在分子间振动基态 (0,0) 下的跃迁强度

系表现出很强的同位素效应, 对 a 型跃迁, ^{4}He-N$_2$O 与 ^{3}He-N$_2$O 都较强, 但对于 b 型跃迁, ^{4}He-N$_2$O 也较明显, 而 ^{3}He-N$_2$O 却非常弱. 这与实验谱图完全一致. 从转动常数还可以看到, ^{4}He-N$_2$O 近似为扁对称陀螺分子, 它的转动常数 A 几乎与 B 相等, 而 ^{3}He-N$_2$O 则为不对称陀螺.

以上研究中将 N$_2$O 分子看作是刚性的, 这导致 N$_2$O 在 He 原子影响下 ν_3 激发态的红外光谱谱带位移的计算结果与实验有较大偏差. Zhou 等后来改进方法[10], 在计算势能面时考虑了 N$_2$O 的 ν_3 反对称伸缩振动的 Q_3 正则模式, 并采用三维的离散变量表象方法计算振转态. 在改进后的方法下, He-N$_2$O 体系由 Q_3, R 和 θ 三个 Jacobi 坐标定义. Q_3 即代表 N$_2$O 的 ν_3 反对称伸缩振动的正则模式坐标, 其他两个振动固定在平衡值. 得出的三维势能面全局极小值仍为 T 型结构, 对应 R=5.605 a_0, Q_3=0.003, θ=87.4°, 势阱深度为 62.3448 cm^{-1}. 表 7-3 和表 7-4 分别给出 ^{4}He-N$_2$O 及 ^{3}He-N$_2$O 的纯振动束缚态能级. 表 7-3 和表 7-4 中还列出了 N$_2$O 的 ν_3 反对称伸缩振动方向第一激发态的能级. 计算出的基态 van der Waals 体系 ^{4}He-N$_2$O 及 ^{3}He-N$_2$O 的 N$_2$O 分子 ν_3 振动态谱带位移分别为 0.1704 cm^{-1} 及 0.1551cm^{-1}, 与对应实验值 0.2532cm^{-1} 及 0.2170cm^{-1} 很接近.

表 7-3　^{4}He-N_2O 的振动束缚态能级

ν_s	ν_b	基态				ν_3 态 [1)]
		SAPT[81]	CCSD(T)[85]	CCSD(T)[7]	CCSD(T)[10]	CCSD(T)[10]
0	0	−23.77	−21.3486	−19.9172	−21.4252	−21.2548
0	1	−11.45	−9.3578	−8.9730	−9.3540	−9.3467
0	2	−8.83	−7.2259	−6.8669	−7.2367	−7.2031
0	3	−5.80	−4.1198	−3.6947	−4.1228	−4.0833
1	0	−3.32	−2.1734	−1.7282	−2.2008	−2.1451

1) 相对于单独的 N_2O 分子的 ν_3 基频的振动能级.

表 7-4　^{3}He-N_2O 的振动束缚态能级

ν_s	ν_b	基态			ν_3 态 [1)]
		CCSD(T)[85]	CCSD(T)[7]	CCSD(T)[10]	CCSD(T)[10]
0	0	−18.1804	−16.8529	−18.2289	−18.0738
0	1	−7.5104	−7.1200	−7.5059	−7.4957
0	2	−5.4758	−5.1025	−5.4854	−5.4566
0	3	−1.5882	−1.1194	−1.5844	-1.5431

1) 相对于单独的 N_2O 分子的 ν_3 基频的振动能级.

7.6.2　Ar-HCCCN 体系

丙炔腈 (HCCCN) 分子是一个广泛存在于星际大气中的相对较大的有机分子. 1920 年, Moureu 和 Bongrand[86]首次合成了 HC_3N 分子. Deleon 与 Muenter[86]对它的分子束电子共振谱 (MBEP) 进行了研究, 发现它具有很大的偶极矩 (μ=3.731 72 deb). 最近, Huckauf 等[87]测得了 Ar-HCCCN 的微波光谱, 并用耦合簇方法研究了 Ar-HCCCN 的平衡构型. 其微波光谱一共记录下了 25 条纯的转动跃迁谱线, 由转动常数得到的有效结构与理论计算得到的平衡构型很接近. Zhou 等[88]采用全电子完全四级 Møller-Plesset (MP4) 方法计算得到了 Ar-HCCCN 分子的势能面, 并在该势能面的基础上用 DVR 方法计算得到了振转能级及振动束缚态的波函数, 进一步计算得到了其在分子间振动基态及第一振动激发态下的微波光谱, 计算结果很好地解释了实验光谱.

MP4 势能面表现出很强的角度各向异性. 势能面上存在两个极小值: 第一极小值在 θ=94.41°, 即非对称的 T 型构型, 氩原子在稍靠近 H 原子的这一端, 对应的 R_m=3.57 Å, V_m= −236.81cm^{-1}; 第二极小值在 θ=0°, 对应于线性 Ar-HCCCN 构型, R_m=5.83 Å, V_m=−160.51cm^{-1}. 在两个势能极小值之间存在一个鞍点, 其几何结构为 θ=20.39°, R_m=5.57 Å, V_m=−151.59cm^{-1}. 和 He-N_2O 体系类似, Ar-HCCCN 体系的偶极矩表现出很大的角度各向异性, 而几乎与 R 无关, 并且体系的偶极矩主要

由 HCCCN 分子决定. 由于偶极矩几乎与 Ar 原子没有关系, 所以体系的偶极矩几乎与 HCCCN 的分子轴平行, 所以 μ_x 与 $\sin\theta$ 近似成正比, 而 μ_z 与 $\cos\theta$ 近似成正比.

在 MP4 势能面上, 对键伸缩振动在 2.7~14Å范围选择 120 个 Sine-DVR[15]积分点, 对弯曲振动在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 选择 90 个 Gauss-Legendre[16]积分点计算体系的振动能级. 由于其势阱较深, 所以支持的振动束缚态较多, 表 7-5 中仅列出了部分振动能级. 表 7-5 中量子数用 ν_s 和 ν_b 标记, 分别代表伸缩振动和弯曲振动量子数. 因为该体系伸缩振动和弯曲振动之间存在较强的耦合, 所以实际上 ν_s 和 ν_b 都并非好量子数, 只是近似地用于标记振动能级. 振动能级相应的量子数是根据波函数的节面结构来确定的. Ar-HCCCN 的振动基态能级为 -203.81cm^{-1}, 与势能面的阱深差值即零点能为 33.00cm^{-1}. 由于振动零点能不足能垒高度 (85.22cm^{-1}) 的一半, 这意味着 Ar-HCCCN 分子的振动基态是定域在平衡构型附近的. 图 7-6 画出

表 7-5　计算得到的 Ar-HCCCN 分子的部分振动能级

ν_s	ν_b	E/cm^{-1}	ν_s	ν_b	E/cm^{-1}
0	0	−203.8076	0	4	−134.0334
0	1	−181.8222			−131.5699
1	0	−171.3793			−129.9651
0	2	−160.9902			−127.7237
1	1	−157.9608			−124.2318
2	0	−147.8551			−122.7915
0	3	−142.7053			−120.6126
1	2	−137.2517			−119.3530
2	1	−136.8213			−118.2505

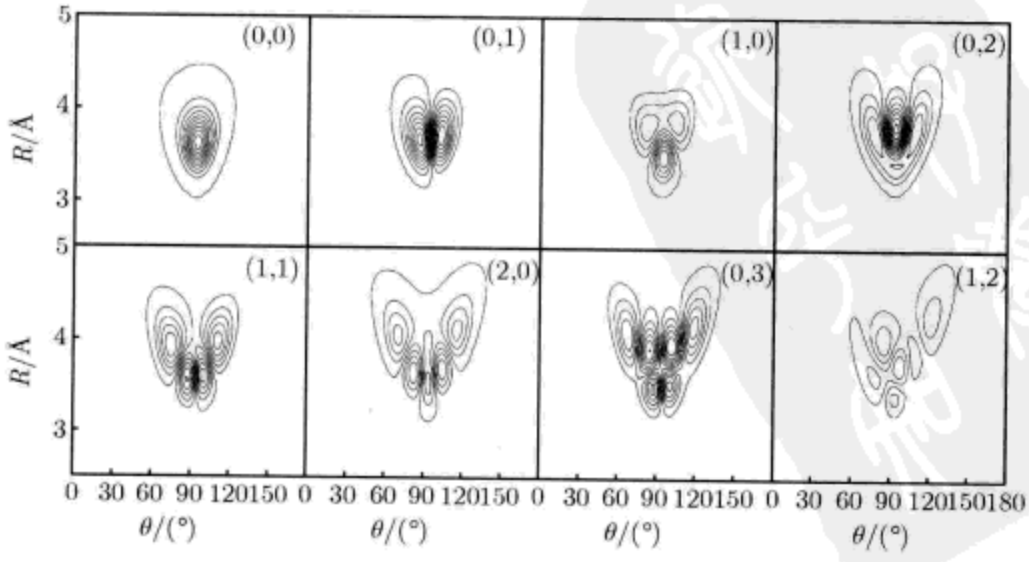


图 7-6　Ar-HCCCN 体系部分振动能级的振动波函数

了 Ar-HCCCN 的前 8 个振动波函数. 从图 7-6 中可以看出, 这几个较低的振动态都定域在平衡构型附近. 第一激发态对应的是弯曲振动, 振动频率为 19.98cm^{-1}, 而第二激发态对应的是伸缩振动, 振动频率为 32.43cm^{-1}.

为了与实验光谱相比较, 还计算了 Ar-HCCCN 的转动跃迁频率和相对强度 (表 7-6). 计算结果和实验值吻合得非常好, 相对误差都在1%以内, 均方差为 0.0025cm^{-1}, 这说明了该从头算势能面的精确性. 由于 Ar-HCCCN 的偶极矩主要来自于 HCCCN 分子, 而后者又几乎与体系的 b 轴平行, 所以 b 型 ($\Delta K_{\mathrm{a}} = \pm 1$) 跃迁很明显, 而 a 型 ($\Delta K_{\mathrm{a}}$=0) 很弱. 计算强度时转动温度取为 3K. 计算结果验证了实验光谱, 即 a 型跃迁的强度很弱, 几乎都在 0.05 以下, 而 b 型跃迁则很强, 最强的一条为 3_{12}-3_{03} 的跃迁. 通过计算分子间第一振动激发态下的转动跃迁频率和跃迁强度发现其性质和基态相似, 也是 b 型跃迁很强而 a 型跃迁的强度很弱, 表现出和振动基态类似的光谱行为.

表 7-6　Ar-HCCCN 振动基态的转动跃迁频率(cm^{-1})及相对强度

$J'_{Ka'Kc'}$-J_{KaKc}	ν_{cal}	$\nu_{\mathrm{cal}}-\nu_{\mathrm{obs}}$	强度	$J'_{Ka'Kc'}$-J_{KaKc}	ν_{cal}	$\nu_{\mathrm{cal}}-\nu_{\mathrm{obs}}$	强度
3_{30}-3_{31}	0.0001		0.015	3_{03}-2_{02}	0.2876	0.0007	0.015
2_{20}-2_{21}	0.0017		0.014	2_{20}-2_{11}	0.2921	−0.0037	0.389
3_{12}-2_{21}	0.0266		0.072	3_{22}-2_{21}	0.2945	0.0011	0.007
3_{13}-2_{20}	0.0693		0.047	3_{21}-2_{20}	0.3014	0.0013	0.007
2_{02}-1_{11}	0.0979		0.261	3_{12}-2_{11}	0.3170	0.0012	0.013
1_{10}-1_{01}	0.1125	−0.0011	0.665	2_{21}-2_{12}	0.3376	−0.0032	0.323
2_{11}-2_{02}	0.1299	−0.0010	0.932	3_{13}-2_{02}	0.3527	−0.0006	0.838
3_{12}-3_{03}	0.1593	−0.0005	1.000	3_{22}-2_{13}	0.3621	−0.0030	0.471
2_{12}-1_{11}	0.1806	0.0005	0.008	2_{21}-1_{10}	0.5025	−0.0029	0.630
2_{02}-1_{01}	0.1947	0.0007	0.011	3_{30}-3_{21}	0.5158	−0.0061	0.275
1_{11}-0_{00}	0.1950	−0.0009	0.465	2_{20}-1_{11}	0.5199	−0.0028	0.586
3_{03}-2_{12}	0.2049	0.0022	0.533	3_{31}-3_{22}	0.5243	−0.0059	0.273
2_{11}-1_{10}	0.2121	0.0008	0.008	3_{22}-2_{11}	0.5849	−0.0027	0.633
3_{13}-2_{12}	0.2700	0.0008	0.013	3_{21}-2_{12}	0.6407	−0.0020	0.503
3_{21}-3_{12}	0.2765	−0.0037	0.660	3_{31}-2_{20}	0.8171		0.810
2_{12}-1_{01}	0.2774	−0.0008	0.665	3_{30}-2_{21}	0.8189		0.808

7.6.3　H_2-N_2O 体系

H_2 是宇宙中丰度最高的分子. H_2 的各种同位素, para-hydrogen(p-H_2)、ortho-hydrogen(o-H_2)、para-deuterium(p-D_2)、ortho-deuterium(o-D_2) 及 deuterium hydride (HD) 在 van der Waals 体系中显示出不同的量子行为. H_2 和 D_2 的核自旋态不同: p-H_2 为 I=0, o-H_2 为 I=1; 而 p-D_2 为 I=1, o-D_2 为 I=0 和 2. 因此, p-H_2 和 o-D_2 的转动角动量量子数 j_{H} 只能为偶数, 而 o-H_2 和 p-D_2 的 j_{H} 只能为奇数.

p-H_2 在所有同位素中最为特殊, 它像 He 原子一样是不可区分的玻色子, 并且它是除了 He 原子外唯一具有超流体性质的天然分子[89]. H_2-OCS 体系及 H_2-CO 体系近年来被研究得较多[8,90~94]. Tang 和 McKellar[95]观测到了 H_2-OCS 的五种同位素体系的红外光谱, 发现只有 a 型跃迁 (ΔK_a=0) 而且谱带略微红移. Grebenev 等[96]研究了簇合物 OCS-$(H_2)_n$ 在 n=2~8 时的高分辨率红外光谱. Paesani 等[97]用 Monte Carlo 量子方法确定了 n=1~8 时 $(p\text{-}H_2)_n$−OCS 的结构和能量. 他们还计算了 $(p\text{-}H_2)_n$−OCS 在 n=9~17 时的转动激发态, 发现该簇合物直到 n=13 都可视为近刚性的转子. Paesani 和 Whaley[98]计算了依赖于 OCS 分子的 Q_3 正则模式的 OCS-H_2 体系的五维势能面, 并在此势能面基础上, 计算了氢的各种同位素体系的红外光谱. 2005 年, McKellar[99]观测到了 CO_2-H_2 体系的红外光谱, 发现与 CO-H_2 的光谱很相似, CO_2-p-H_2 体系 CO_2 的 ν_3 振动谱带略显红移 ($-0.20cm^{-1}$). Tang 和 McKellar[100]观察到 N_2O-H_2 的包括所有实验可测的氢的同位素形式的 van der Waals 体系的红外光谱. N_2O-H_2 的五种同位素体系的谱带都发生了蓝移. 最近, Zhou 等[101]计算了 N_2O-H_2 体系的依赖 N_2O 分子反对称伸缩振动 Q_3 正则模的势能面, 并用径向离散变量和角度有限基组的混合表象方法计算了体系的振转态. 由于氢分子的振动基本不发生改变, 故将其键长固定为振动基态的平均值. 体系由 R, Q_3, φ, θ_1, θ_2 五个 Jacobi 坐标定义. Q_3 代表 N_2O 的 ν_3 反对称伸缩振动模式. 通过一些测试发现在 Q_3 方向用四个 PODVR 点即可满足较高精度, 对每个 Q_3 点分别计算分子间势能面. 发现体系的全局极小值为 T 型的平面构型, 势阱深度为 $244.35cm^{-1}$. 该势能面随 θ_2 变化显著, 而沿 θ_1 和 φ 方向变化缓慢.

采用离散变量表象方法 (径向方向) 和有限基组表象方法[12,18](角度方向) 及 Lanczos 算法[24] 计算了体系的振转能级, 计算中 H_2 的转动常数取为实验值 $59.322cm^{-1}$, D_2 为 $29.9037cm^{-1}$[98], 总角动量 J 取值为 0~3. 表 7-7 列出了振动束缚态 (J=0) 的前十个能级. 由于氢分子的转动能级间隔相对较宽, 在 van der

表 7-7　N_2O−H_2 体系束缚态的前十个能级(单位: cm^{-1})

n	N_2O-p-H_2	N_2O-o-H_2	N_2O-o-D_2	N_2O-p-D_2
1	−64.72	31.47	−84.62	−48.14
2	−35.05	63.24	−52.95	−14.66
3	−27.61	77.41	−40.62	2.92
4	−23.32	81.78	−36.46	8.80
5	−18.16	86.55	−30.28	12.98
6	−11.04	88.64	−28.04	14.77
7	−6.74	91.25	−23.26	16.68
8	−0.93	96.53	−17.80	21.05
9		101.21	−13.65	24.13
10		105.80	−8.56	29.84

Waals 体系中, 氢的四种同位素 (p-H_2, o-H_2, p-D_2, o-D_2) 几乎都处于转动基态, 故将 p-H_2 和 o-D_2 的转动角量子数设为 j_1=0, o-H_2 和 p-D_2 设为 j_1=1. 对 N_2O-p-H_2, N_2O-o-H_2, N_2O-o-D_2, N_2O-p-D_2, 该五维势能面分别支持 8 个、16 个、14 个及 26 个束缚态. 四个体系的振动基态都定域在全局极小值附近, 第一激发态对应 van der Waals 体系的弯曲振动, N_2O-D_2 的第二激发态对应体系的伸缩振动, 更高激发态则表现出弯曲振动与伸缩振动模式间的强烈耦合. 对 N_2O-H_2 体系而言, 所有振动束缚态都表现出弯曲振动的特征.

类似 He-N_2O 的处理方法, 将计算得到的振转能级按 I^r 表象[84]下 a 型约化的 Watson 反对称哈密顿形式进行拟合, 得出的分子光谱常数列于表 7-8 和表 7-9 中. 计算得出的转动常数与实验值[100]吻合得很好. 可以看出, 不同同位素体系对应的转动常数 A 有显著的变化, 而转动常数 B 都在 0.4cm^{-1} 左右, 与自由 N_2O 分子的 B 值 (0.419cm^{-1}) 非常接近, 这说明体系呈 T 型结构, 惯量主轴坐标的 a 轴几乎与 N_2O 分子轴平行, b 轴近似通过 H_2 分子的质心. N_2O-H_2 体系的转动常数

表 7-8　N_2O-H_2 体系的光谱常数(单位: cm^{-1})

	N_2O-p-H_2		N_2O-o-H_2	
	实验值	本工作值	实验值	本工作值
		基态		
A	0.800 57	0.790 92	0.834 16	0.829 13
B	0.431 023	0.434 854	0.397 233	0.397 620
C	0.268 863	0.268 717	0.270 198	0.270 241
Δ_K	0.012×10^{-3}	-0.315×10^{-3}	-0.17×10^{-3}	-0.10×10^{-3}
Δ_{JK}	0.6293×10^{-3}	0.6899×10^{-3}	0.3832×10^{-3}	0.4442×10^{-3}
Δ_J	0.1217×10^{-4}	0.1288×10^{-4}	-0.1404×10^{-4}	-0.2347×10^{-4}
δ_K	0.426×10^{-3}	0.422×10^{-3}	0.099×10^{-3}	0.098×10^{-3}
δ_J	0.054×10^{-5}	0.027×10^{-5}	-0.0909×10^{-4}	-0.1396×10^{-4}
		激发态		
谱带偏移	0.2261	0.2219	0.6238	0.4236
A	0.798 72	0.789 69	0.831 92	0.826 719
B	0.427 441	0.434 729	0.393 621	0.397 481
C	0.267 110	0.268 319	0.268 315	0.269 834
Δ_K	0.011×10^{-3}	-0.301×10^{-3}	-0.11×10^{-3}	-0.11×10^{-3}
Δ_{JK}	0.6426×10^{-3}	0.6788×10^{-3}	0.3851×10^{-3}	0.4361×10^{-3}
Δ_J	0.1128×10^{-4}	0.1212×10^{-4}	-0.1804×10^{-4}	-0.2094×10^{-4}
δ_K	0.421×10^{-3}	0.531×10^{-3}	0.096×10^{-3}	0.102×10^{-3}
δ_J	0.152×10^{-5}	-0.750×10^{-5}	-0.1032×10^{-4}	-0.1131×10^{-4}

注: 实验数据见文献 [100].

表 7-9　N_2O-D_2 体系光谱常数(单位：cm^{-1})

	N_2O-o-D_2		N_2O-p-D_2	
	实验值	本工作值	实验值	本工作值
		基态		
A	0.460 364	0.441 580	0.464 186	0.455 467
B	0.413 182	0.429 138	0.395 766	0.402 022
C	0.211 735	0.211 451	0.213 182	0.213 032
Δ_K	0.301×10^{-3}	0.348×10^{-3}	0.008×10^{-4}	-1.409×10^{-4}
Δ_{JK}	-0.1795×10^{-3}	-0.2364×10^{-3}	0.0883×10^{-3}	0.2284×10^{-3}
Δ_J	0.592×10^{-4}	0.692×10^{-4}	0.511×10^{-5}	-1.288×10^{-5}
δ_K	-0.0104×10^{-3}	-0.0182×10^{-3}	0.400×10^{-4}	0.822×10^{-4}
δ_J	0.2772×10^{-4}	0.3223×10^{-4}	-0.006×10^{-5}	-0.6829×10^{-5}
		激发态		
谱带偏移	0.4534	0.3585	0.7900	0.5437
A	0.458 634	0.443 768	0.462 822	0.454 489
B	0.410 075	0.425 804	0.392 247	0.401 331
C	0.210 531	0.211 191	0.211 867	0.212 555
Δ_K	0.316×10^{-3}	0.388×10^{-3}	-0.110×10^{-4}	-1.002×10^{-4}
Δ_{JK}	-0.2002×10^{-3}	-0.2816×10^{-3}	0.1004×10^{-3}	0.1779×10^{-3}
Δ_J	0.590×10^{-4}	0.779×10^{-4}	0.100×10^{-5}	-0.723×10^{-5}
δ_K	-0.0077×10^{-3}	-0.0028×10^{-3}	0.415×10^{-4}	0.789×10^{-4}
δ_J	0.2676×10^{-4}	0.3460×10^{-4}	-0.138×10^{-5}	-0.132×10^{-5}

注：实验数据见文献 [100].

A 比 B 大很多, 可视为不对称的陀螺转子, 而对 N_2O-D_2 体系而言, 常数 A 与常数 B 相差很小, 趋于扁陀螺极限. 说明该体系的转动光谱具有很强的同位素效应, 与 He-N_2O 体系[80]类似. 从表 7-8 和表 7-9 中可见, 所有谱带均发生蓝移. 在跃迁过程中, H_2 分子和分子间振动都处于振动基态. 计算的四个同位素体系的谱带位移值都与实验值较好地吻合.

为了计算光谱强度, Zhou 等[101]还在 MP2 水平上计算了 N_2O-H_2 体系的五维偶极矩面, 采用的基组与计算势能面时的基组一样. 偶极矩的每一个分量 (μ_x, μ_y, μ_z) 都用适当的解析函数进行了拟合. 在强度计算中, 将振动基态的 van der Waals 体系在 N_2O 分子 ν_3 态下的转动跃迁温度取为 1.5 K. 计算所得的 N_2O-H_2 体系的跃迁频率及强度列于表 7-10 中. 从表 7-10 中可以看出, 该体系具有显著的同位素效应. N_2O-H_2 体系的光谱仅有 a 型跃迁 (ΔK_a=0), 而 N_2O-D_2 体系的平行跃迁 (ΔK_a=0) 谱带和垂直跃迁 ($\Delta K_a = \pm1$) 谱带都较显著, 甚至还有些 $\Delta K_a = \pm2$ 的 a 型跃迁都具有明显的谱线强度. 图 7-7 给出计算和实验所得的 N_2O-H_2 体系部

分红外光谱. 图 7-7 表明, 计算的谱线位置和强度都与实验十分吻合, 再次表明了 Zhou 等计算的五维势能面具有非常高的精度.

表 7-10　N_2O-H_2 体系在转动温度 T=1.5K 时的跃迁频率(cm^{-1})及强度

$J'_{Ka'Kc'}$-J_{KaKc}	N_2O-p-H_2			N_2O-o-H_2		
	ν_{cal}	$\nu_{obs}-\nu_{cal}$	强度	ν_{cal}	$\nu_{obs}-\nu_{cal}$	强度
1_{10}-2_{11}	−1.5696	0.0068	0.103			
1_{01}-2_{02}	−1.3629	−0.0005	0.269	−1.3129	−0.0040	0.246
1_{11}-2_{12}	−1.2410	0.0011	0.165	−1.2100	−0.0013	0.158
0_{00}-1_{01}	−0.7036	0.0034	0.509	−0.6679	0.0002	0.508
1_{11}-1_{10}	−0.1659	0.0015	0.462	−0.1297	−0.0014	0.445
1_{10}-1_{11}	0.1631	−0.0080	0.541	0.1245	−0.0035	0.503
1_{01}-0_{00}	0.7030	−0.0086	1.000	0.6673	−0.0054	0.832
2_{12}-1_{11}	1.2371	−0.0130	0.543	1.2032	−0.0093	0.503
2_{02}-1_{01}	1.3608	−0.0172	0.993	1.3104	−0.0143	1.000
2_{11}-1_{10}	1.5659	−0.0266	0.464	1.4588	−0.0167	0.446
3_{13}-2_{12}	1.8313	−0.0240	0.290	1.7916	−0.0219	0.280
3_{03}-2_{02}	1.9451	−0.0253	0.393	1.9091	−0.0262	0.419
3_{12}-2_{11}	2.3184	−0.0483	0.181	2.1733	−0.0337	0.194

注: 实验观测的跃迁频率见文献 [100].

7.6.4　Mg-H_2 体系

近来, 金属氢化合物因为具有安全和简便的储氢能力, 以及作为未来可能的储氢材料, 从而受到广泛关注. 在这些候选金属材料中, 镁 (Mg) 因为拥有轻质、低廉和大储存能力等优点[102~106] 而被认为是未来储氢的高品质材料. 但不足的是, 镁 (Mg) 转化成镁的氢化合物 (MgH_2) 很缓慢. 所以, 研究 Mg 与 H_2 间的相互作用及反应动力学成为研究者们感兴趣的重要课题之一. 许多研究小组已研究了 $Mg(^1S_0, {}^1P_1) + H_2 \longrightarrow MgH + H$ 的气相反应动力学[107~116]. 尽管 Tague 等[117]和 McCaffrey 等[118]分别在低温稀有气体基质环境中探测到了 MgH_2 的红外光谱, 但稳定的气相 MgH_2 化合物却难以隔离观测. 直到最近, Shayesteh 及其合作者采用在高温炉中电极放电的方法才合成了气相 MgH_2 化合物[119]. 从头算计算结果表明, $Mg(^1S_0) + H_2(^1\Sigma_g^+) \longrightarrow MgH_2(^1\Sigma_g^+)$ 反应是吸热的[120,121], HMgH 电子基态的能量稍微高于 $Mg(^1S_0) + H_2(g)$ 离解渐近限的能量. 但是由于受到 Woodward-Hoffmann 禁阻的影响, 在 $Mg(^1S_0)$ 插入 H_2 的反应通道上, 存在一个很大的势垒[115,122]. 所以, MgH_2 的绝热基态相对于 $Mg + H_2$ 离解渐近限是亚稳态的.

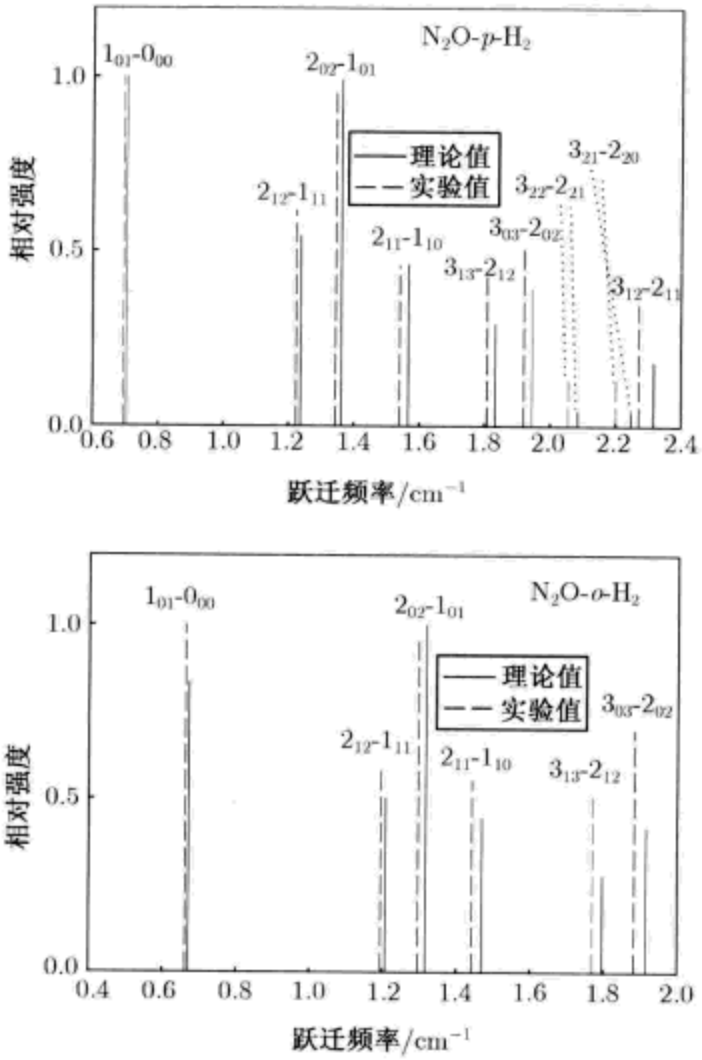


图 7-7　N_2O-p-H_2 和 N_2O-o-H_2 体系的计算谱线强度 (转动温度为 T=1.5K). 实验观测的红外光谱取自文献 [100]

为了更好地了解 MgH_2 分子的红外光谱以及它的反应动力学, 计算它的势能面显得尤为必要. Li 等[123] 在内收缩的多参考组态相互作用并加 Davidson 修正 (icMRCI+Q) 水平上, 采用完备基组 (complete basis set), 计算了 3000 多个构型点, 构造出了 $MgH_2(1^1A')$ 的基态势能面. 在势能面的基础上, 采用 Lanczos 方法分别得到 MgH_2 和 MgD_2 分子的振动能级, 进一步检验了势能面的质量.

由该 MgH_2 基态势能面可以清楚地看出, MgH_2 在线性构型下存在一个能量极小点, 即 MgH_2 分子的平衡构型. 在 MRCI/V5Z 水平下位于 $R_{MgH_1} = R_{MgH_2}$= 3.2314 a_0 处, 与 MRCI/ CBS 水平上的计算结果 $R_{MgH_1} = R_{MgH_2}$=3.2306a_0 很好地吻合. 离解反应 $MgH_2 \longrightarrow Mg + H_2$ 为放热反应. 在 MRCI/V5Z 和 MRCI/CBS 理论水平上的计算结果分别为 0.16eV (3.7 kcal/mol) 和 0.15eV (3.6 kcal/mol). 虽然 $MgH_2 \longrightarrow Mg + H_2$ 反应为放热反应, 但在这条离解通道上存在很大一个势垒.

所以, MgH_2 在平衡构型下能稳定存在. 势垒位于 $R_{MgH_1} = R_{MgH_2} = 3.431\ a_0$ 和 γ=53.9°, 势垒高度为 3.08eV, 略低于以前在 MP4/6-31G** 水平上的理论计算结果 3.62eV[124]. MgH_2 在另外一条离解通道, 即 $MgH_2 \longrightarrow MgH + H$ 上, 表现为强烈的吸热反应, 在 MRCI/V5Z 和 MRCI/ CBS 水平上计算的离解能分别为 3.16eV 和 3.17eV.

在 V5Z 和 CBS 势能面上, MgH_2 的零点振动能分别高于它们相应的平衡构型极小点 2032.16cm^{-1} (0.2520eV) 和 2029.88cm^{-1} (0.2517eV). 尽管该能量大于反应 $MgH_2 \longrightarrow Mg + H_2$ 的离解能, 但比在这条离解通道上的势垒 (3.08eV) 低很多. 所以, 从这种角度讲, MgH_2 的振动基态和其他一些低振动激发态是稳定的. 计算的振动能级用三个振动量子数 (n_1, n_2, n_3) 来标记, 它们分别代表对称伸缩、弯曲和反对称伸缩振动模式. 表 7-11 列出在 CBS 势能面上计算得出的 MgH_2 振动能级. 计算的反对称伸缩振动基频 1575.55cm^{-1} 与 MgH_2 分子在气相 (1588.67cm^{-1})[119] 以及在稀有气体 Ar(1572cm^{-1})、Kr(1558cm^{-1})、Xe (1569cm^{-1})[117,118] 基质环境中的实验观测值符合得很好. 计算的弯曲振动基频 437.05 cm^{-1} 也与实验估算值 (437cm^{-1})[119] 吻合得很好. 此外还对 MgD_2 振动能级进行了计算. 发现在 MgD_2 分子中, 更重的同位素氘取代不仅降低了对称和反对称伸缩振动频率, 而且也降低了弯曲振动频率. 对一个同位素氘取代后的 HMgD 分子的振动能级进行的计算也与实验室符合得非常好.

表 7-11　MgH_2 的部分振动能级(单位: cm^{-1})

(n_1, n_2, n_3)	计算值[123]	实验值[119]	(n_1, n_2, n_3)	计算值[123]
(0,0,0)	0.00		(2,4,1)	6238.19
(0,2,0)	867.48		(1,4,2)	6320.25
(1,0,0)	1552.42		(0,4,3)	6345.20
(0,0,1)	1575.55	1588.67	(2,8,0)	6503.71
(0,4,0)	1739.67		(1,8,1)	6504.63
(1,2,0)	2413.23		(0,8,2)	6551.35
(0,2,1)	2431.17		(0,12,1)	6782.58
(0,6,0)	2617.05		(1,12,0)	6788.56
(2,0,0)	3073.13		(4,2,0)	6814.34
(1,0,1)	3083.61		(3,2,1)	6814.62
(0,0,2)	3137.99	3165.42	(2,2,2)	6939.07
(1,4,0)	3278.40		(1,2,3)	6956.75
(0,4,1)	3291.29		(0,2,4)	7014.15
(0,8,0)	3499.91		(3,6,0)	7083.05
(2,2,0)	3925.31		(2,6,1)	7085.78

用正则模表示的 MgH_2 和 MgD_2 分子振动能级, 通常用本征函数的节点结构来指认. 随着能量的增加, 能级指认越来越困难, 这是因为高激发态的节点结构变得较模糊. 而且, 从正则模到局域模的转变也很明显. 从 $(n_1,0,0)/(n_1-1,0,1)$ 能级对间能量差的变化趋势也可以看出正则模向局域模的转变. 由表 7-12 可以看出, 对 MgH_2 来说, $(n_1,0,0)/(n_1-1,0,1)$ 能级对间的能量差, 从 n_1=2 时的 $10.76cm^{-1}$ 减小到 n_1=5 时的 $0.08cm^{-1}$. 而对 MgD_2 分子, 因为更重的同位素氘取代, 相应的正则模到局域模的转变来得更晚, 发生在更大的量子数. 当 n_1=7 时, $(n_1,0,0)/(n_1-1,0,1)$ 能级对间的能量差还为 $1.59cm^{-1}$.

表 7-12　在 CBS 势能面上计算的局域模对能级(cm^{-1})

(n_1,n_2,n_3)	MgH_2		(n_1,n_2,n_3)	MgD_2	
	E	ΔE		E	ΔE
(2,0,0)	3073.13		(2,0,0)	2204.47	
(1,0,1)	3083.61	10.48	(1,0,1)	2252.31	47.84
(3,0,0)	4551.61		(3,0,0)	3287.41	
(2,0,1)	4554.38	2.77	(2,0,1)	3323.81	36.40
(4,0,0)	5983.59		(4,0,0)	4355.58	
(3,0,1)	5984.10	0.51	(3,0,1)	4379.80	24.22
(5,0,0)	7371.48		(5,0,0)	5405.89	
(4,0,1)	7371.56	0.08	(4,0,1)	5418.86	12.97
			(6,0,0)	6434.09	
			(5,0,1)	6439.30	5.21
			(7,0,0)	7437.82	
			(6,0,1)	7439.41	1.59

注: ΔE 代表能级对间能量差.

图 7-8 给出了 MgH_2 分子在 n_1=2~5 时的局域模对波函数. 选用对称和反对称 Radau 坐标表示 (s_1, s_2), 其中, $s_1 = R_1 + R_2$ 和 $s_2 = R_1 - R_2$. 相对于 s_2 坐标, $(n_1,0,0)$ 为对称振动态, 而 $(n_1-1,0,1)$ 振动态是反对称的. 当量子数 n_1 很小时, 振动主要是正则的, 所以波函数也基本上沿着对称伸缩坐标 s_1, 但是, 由于两个伸缩正则模间的耦合, 波函数开始在 s_1 较大的区域加宽. 当 n_1 增加时, 对称和反对称态都变成三角形状, 进一步表明它们间存在很强的模间耦合. 当 n_1=5 时, 两个局域模分支就已经完全分离. 在图 7-8 的最下端, 展示了两个非定态的波函数, 它们通过 (5,0,0) 和 (4,0,1) 本征态的线性组合得到, 可以清楚地看到这两个波函数都是集中在某一个 Mg—H 键上. MgD_2 的波函数的形状与 MgH_2 的非常类似. 只是波函数的分叉发生得更晚一些. 当 n_1 量子数很大时, 波函数在 s_1 两端分叉, 表明此时的局域模振动更趋向于非 C_{2v} 构型, 即其中一个 Mg—H 键比另一个长.

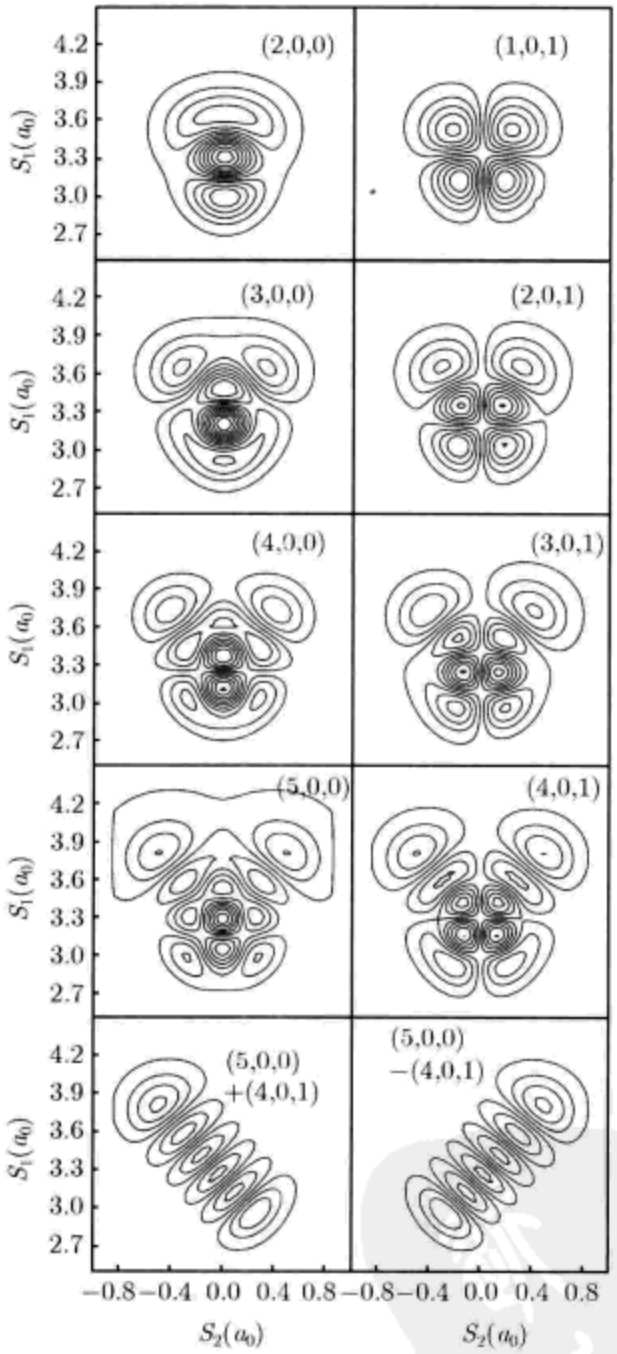


图 7-8　MgH_2 的部分局域模对波函数 (角度固定在平衡值)

参 考 文 献

[1] Xie D, Yan G. Science in China (B), 1996, 39: 439

[2] Johnson B R, Reinhardt W P. J. Chem. Phys., 1986, 85: 4538

[3] Jeziorska M, Jankowski P, Szalewicz K et al. J. Chem. Phys., 2000, 113: 2957

[4] Tennyson J, Sutcliffe B T. Mol. Phys., 1984, 51: 887

[5] Miller S, Tennyson J. J. Mol. Spectrosc., 1988, 128: 132530

[6] McBane G C, Cybulski S M. J. Chem. Phys., 1999, 110: 11734

[7] Zhou Y Z, Xie D Q. J. Chem. Phys., 2004, 120: 8575
[8] Jankowski P, Szalewicz K. J. Chem. Phys., 1998, 108: 3554
[9] Jankowski P, Tsang S N, Klemperer W et al. J. Chem. Phys., 2001, 114: 8948
[10] Zhou Y Z, Xie D Q, Zhang D H. J. Chem. Phys., 2006, 124: 144317
[11] Gianturco F A, Paesani F. J. Chem. Phys., 2000, 113: 3011
[12] Lin S Y, Guo H. J. Chem. Phys., 2002, 117: 5183
[13] Avoird Avd, Wormer P E S, Moszynski R. Chem. Rev. (Washington, D C), 1994, 94: 1931
[14] Choi S E, Light J C. J. Chem. Phys., 1990, 92: 2129
[15] Colbert D T, Miller W H. J. Chem. Phys., 1992, 96: 1982
[16] Lill J V, Parker G A, Light J C. Chem. Phys. Lett., 1982, 89: 483
[17] Gatti F, Lung C, Menou M et al. J. Chem. Phys., 1998, 108: 8821
[18] Chen R Q, Ma G B, Guo H. Chem. Phys. Lett., 2000, 320: 567
[19] Echave J, Clary D C. Chem. Phys. Lett., 1992, 190: 225
[20] Cullum J, Willoughby R A. J. Comput. Phys., 1981, 44: 329
[21] Nauts A, Wyatt R E. Phys. Rev. Lett., 1983, 51: 2238
[22] Paige C C. J. Inst. Math. Appl., 1972, 10: 373
[23] Paige C C. Linear Algebra and App., 1980, 34: 235
[24] Lanczos C. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1950, 45: 255
[25] Paige C C. J. Inst. Math. Appl., 1976, 18: 341
[26] Golub G H, VanLoan C F. Matrix computations. 2nd ed. Baltimore: The Johns Hopkins University Press, 1989
[27] Sorensen D C. SIAM J. Matrix Anal. Appl., 1992, 13: 357
[28] Yu H-G, Smith S C. J. Comput. Phys., 1998, 143: 484
[29] Cullum J K, Willoughby R A. Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations. Boston: Birkhauser, 1985
[30] Golub G H, VanLoan V. Matrix Computations. Baltimore: The Johns Hopkins University Press, 1983
[31] Parlett B N. The Symmetric Eigenvalue Problem. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1980
[32] Nauts A, Wyatt R E. Phys. Rev. A, 1984, 30: 872
[33] Chen R, Guo H. J. Chem. Phys., 2001, 114: 1467
[34] Li S, Li G, Guo H. J. Chem. Phys., 2001, 115: 9637
[35] Guo H, Chen R Q, Xie D Q. J. Theo. Comp. Chem., 2002, 1: 173
[36] Chen R, Guo H. J. Chem. Phys., 1999, 111: 9944
[37] Sueur C R L, Miller S, Tennyson J et al. Mol. Phy., 1992, 76: 1147
[38] Jensen P, Spirko V. J. Mol. Spectrosc., 1986, 118: 208
[39] Messiah A. Quantum Mechanics. New York: Wiley, 1968
[40] Zhang J Z H. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics. Singapore: Wold Scientific Publishing, 1999
[41] Kupperman A. Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculation. Truhlar D G. ed. Plenum Publishing Corp, 1981
[42] Cai Z T, Sun X M, Feng D C. Chinese J. Struct. Chem., 2003, 22: 503
[43] Kuppermann A, Schatz G C. J. Chem. Phys., 1975, 62: 2502
[44] Schatz G C, Kuppermann A. J. Chem. Phys., 1976, 65: 4642

[45] Schatz G C, Kuppermann A. J. Chem. Phys., 1980, 72: 2737
[46] Miller W H. J. Chem. Phys., 1969, 50: 407
[47] Miller J A, Kee R J, Westbrook C K. Annu. Rev. Phys. Chem., 1990, 41: 345
[48] Miller W H, Berndette M D D. J. Chem. Phys., 1987, 86: 6213
[49] Deng C H, Feng D C, Cai Z T. Sci. China Ser. B, 1994, 24: 463
[50] Cai Z T, Mu Y G, Hao C H. Chin. Sci. Bull., 1995, 40: 1673
[51] Lu W C, Cai Z T, Hao C H. Chin. J. Chem., 1998, 16: 317
[52] Jolicard G, Austin E J. Chem. Phys., 1986, 103: 295
[53] Jolicard G, Leforestier C, Austin E J. J. Chem. Phys., 1988, 88: 1026
[54] Wang D, Bowman J M. J. Chem. Phys., 1994, 100: 1021
[55] Jolicard G, Austin E J. Chem. Phys. Lett.,1985, 121: 106
[56] Gray S K. J. Chem. Phys., 1992, 96: 6543
[57] Dixon R N. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88: 2575
[58] Mandelshtam V A, Taylor H S. J. Chem. Phys., 1995, 103: 2903
[59] Mandelshtam V A, Taylor H S. J. Chem. Phys., 1995, 102: 7390
[60] Chen R, Guo H. Chem. Phys. Lett., 1996, 261: 605
[61] Yu H-G, Smith S C. J. Chem. Phys., 1997, 107: 9985
[62] Gray S K, Balint-Kurti G G. J. Chem. Phys., 1998, 108: 950
[63] Neuhauser D. J. Chem. Phys., 1990, 93: 2611
[64] Neuhauser D. J. Chem. Phys., 1991, 95: 4927
[65] Wall M R, Neuhauser D. J. Chem. Phys., 1995, 102: 8011
[66] Milfeld K F, Moiseyev N. Chem. Phys. Lett., 1986, 130: 145
[67] Dallwig S, Fahrer N, Schlier C. Chem. Phys. Lett., 1992, 191: 69
[68] Leforestier C, Yamashita K, Moiseyev N. J. Chem. Phys., 1995, 103: 8468
[69] Kroes G-J, Neuhauser D. J. Chem. Phys., 1996, 105: 9104
[70] Yu H-G, Smith S C. Chem. Phys. Lett., 1998, 283: 69
[71] Xie D, Chen R, Guo H. J. Chem. Phys., 2000, 112: 5263
[72] Vibok A, Balint-Kurti G G. J. Phys. Chem., 1992, 96: 8712
[73] Seideman T, Miller W H. J. Chem. Phys., 1992, 96: 4412
[74] Riss U V, Meyer H-D. J. Chem. Phys., 1996, 105: 1409
[75] Poirier B, Carrington T. J. Chem. Phys., 2003, 118: 17
[76] Poirier B, Carrington T. J. Chem. Phys., 2003, 119: 77
[77] Li H, Xie D Q, Guo H. J. Chem. Phys., 2004, 120: 4273
[78] Nagri M S, Jager W. J. Mol. Spectrosc., 1998, 192: 452
[79] Crutzen P J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35: 1758
[80] Tang J, McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2002, 117: 2586
[81] Chang B T, A-Ojo O, Bukowski R et al. J. Chem. Phys., 2003, 119: 11654
[82] Toth R A. J. Opt. Soc. Am. B, 1987, 4: 357
[83] Kobayashi M, Suzuki I. J. Mol. Spectrosc., 1987, 125: 24
[84] Watson J K G. J. Chem. Phys., 1967, 46: 1935
[85] Song X G, Xu Y J, Roy P-N et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 12308
[86] Deleon R L, Muenter J S. J. Chem. Phys., 1985, 82: 1702
[87] Huckauf A, Jager W, Botschwina P et al. J. Chem. Phys., 2003, 119: 7749

[88] Zhou Y Z, Xie D Q. J. Chem. Phys., 2004, 121: 2630
[89] Paesani F, Zillich R E, Kwon Y et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 181106
[90] Schinke R, Meyer H, Buck U et al. J. Chem. Phys., 1984, 80: 5518
[91] Moroni S, Botti M, Palo S D et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 094314
[92] McKellar A R W. J. Chem. Phys., 1990, 93: 18
[93] McKellar A R W. J. Chem. Phys., 1998, 108: 1811
[94] McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2000, 112: 9282
[95] Tang J, McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2002, 116: 646
[96] Grebenev S, Sartakov B, Toennies J P et al. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 225301
[97] Paesani F, Zillich R E, Whaley K B. J. Chem. Phys., 2003, 119: 11682
[98] Paesani F, Whaley K B. Mol. Phys., 2006, 104: 61
[99] McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2005, 122: 174313
[100] Tang J, McKellar A R W. J. Chem. Phys., 2002, 117: 8308
[101] Zhou Y Z, Ran H, Xie D Q. H_2-N_2O. J. Chem. Phys., 2006: in press
[102] Huot J, Liang G, Schulz R. Appl. Phys. A: Mater Sci. Process, 2001, 72: 187
[103] Bouaricha S, Huot J, Guay D et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2002, 27: 909
[104] Shang C X, Bououdina M, Song Y et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 29: 73
[105] Song Y, Guo Z X, Yang R. Mat. Sci. Eng. A-Struct., 2004, 365: 73
[106] Malinova T, Guo Z X. Mat. Sci. Eng. A-Struct. 2004, 365: 219
[107] Kleiber P D, Lyyra A M, Sando K M et al. Phys. Rev. Lett., 1985, 54: 2003
[108] Kleiber P D, Lyyra A M, Sando K M et al. J. Chem. Phys., 1986, 85: 5493
[109] Breckenridge W H, Wang J H. Chem. Phys. Lett., 1987, 137: 195
[110] Breckenridge W H, Umemoto H. J. Chem. Phys., 1984, 80: 4168
[111] Lin K C, Huang C T. J. Chem. Phys., 1989, 91: 5387
[112] Breckenridge W H, Wang J H. Chem. Phys. Lett., 1987, 139: 28
[113] Breckenridge W H, Stewart J. J. Chem. Phys., 1982, 77: 4469
[114] Liu D K, Chin T L, Lin K C. Phys. Rev. A,1994, 50: 4891
[115] Breckenridge W H. J. Phys. Chem., 1996, 100: 14840
[116] Breckenridge W H, Umemoto H. J. Chem. Phys., 1981, 75: 698
[117] Tague T J, Andrews L. J. Phys. Chem., 1994, 98: 8611
[118] McCaffrey J G, Parnis J M, Ozin G A et al. J. Phys. Chem., 1985, 89: 4945
[119] Shayesteh A, Appadoo D R T, Gordon I et al. MgH_2. J. Chem. Phys., 2003, 119: 7785
[120] Pople J A, Luke B T, Frisch M J et al. J. Phys. Chem., 1985, 89: 2198
[121] Ahlrichs R, Keil F, Lischka H et al. J. Chem. Phys., 1975, 63: 455
[122] Chaquin P, Sevin A, Yu H. J. Phys. Chem., 1985, 89: 2813
[123] Li H, Xie D, Guo H. MgH_2. J. Chem. Phys., 2004, 121: 4156
[124] Ou Y R, Liu D K, Lin K C. J. Chem. Phys., 1998, 108: 1475

第 8 章　分子反应动力学的含时波包与非绝热过程理论

韩克利　楚天舒　张　岩

在分子反应散射领域, 含时波包理论是近十年来常用的理论研究方法. 含时方法的一个最显著的特征在于它解决了反应散射领域的一个重要问题: 计算时间的消耗. 常用的非含时散射理论在精确求解散射矩阵 $\boldsymbol{S}$ 时, 计算规模是正比于 $(J\prod_i N_i)^3$ 的, 而在含时方法中则减为 $J(\prod_i N_i)\sum_i N_i$. 其中 J 是反应体系的总角动量, N_i 是与第 i 个内自由度相关的基函数的数目. 如果在第 i 个内自由度上, 采用均匀分布的格点基矢, 那么, 将会进一步降低为 $J(\prod_i N_i)\sum_i \log_2 N_i$. 在采用分裂算符传播波包的含时波包理论中, 就引入了这样的格点基矢: 分离变量表象 DVR(discrete variable representation) 和快速 Fourier 变换 FFT(fast Fourier transformation). 前者用来处理在坐标空间中势能算符作用到体系波函数上的过程; 后者则用来对波函数在动量空间和坐标空间进行变换, 以实现在动量空间对波函数作用动能算符这个过程. 因此, 即便是在含时方法中, 采用分裂算符方法传播波包的含时波包理论也是最节省计算资源的理论方法. 此外, 含时波包理论引入了时间变量, 并且可以在时间域计算一系列碰撞能下的反应概率和反应截面, 从而提供了一个反应体系随时间演化的简明直观的物理图像. 含时波包方法最适于解释初始态可分辨的一些实验现象.

本章中, 我们主要介绍采用分裂算符的含时波包理论的基本原理, 以及该理论在化学反应动力学研究领域的应用. 从本质上来说, 所有的化学反应都是非绝热过程, 在非绝热效应很小的情形下, 通常采用绝热近似, 也就是我们所熟悉的 Bohn-Oppenheimer 近似, 来处理化学反应, 并且可以得到接近或符合事实的理论研究结果. 但是化学反应的种类多种多样, 对某些化学反应而言, 如存在锥形交叉的光化学反应、激发态物种之间的碰撞过程、生物体系中的电荷转移过程、金属复合物中由自旋–轨道耦合导致的系间窜越过程等, 非绝热效应往往是导致这些化学反应能够发生的重要因素, 因而是不能忽略的, 如果继续采用绝热近似处理这些反应过程就不能给出合理的描述. 因此, 需要用相应的考虑非绝热效应在内的理论方法来研究化学反应的非绝热过程. 随着计算机水平及人们对分子反应体系电子结构的认

知水平的不断提升, 在化学反应动力学理论研究领域, 人们的研究兴趣已经由过去的精确描述化学反应的绝热过程逐渐转到精确描述非绝热过程上来, 对化学反应非绝热效应的研究构成了这一领域十分活跃的一个分支. 我们介绍的非绝热含时波包理论就是这样一种可以处理化学反应非绝热过程的量子力学研究方法. 尤其是在对计算量需求比较大的研究工作中. 例如, 研究有深势阱的插入型反应、有较重的反应物参与的反应体系等, 以及在更为详细的态 - 态动力学计算中, 含时波包理论方法因其在计算资源上的优势, 是更为适合研究发生在这些类型的化学反应中的非绝热效应的理论方法之一.

8.1 绝热含时波包理论

含时波包法作为一种量子力学方法, 其核心问题依然是求解 Schödinger 方程. 化学反应的含时 Schödinger 方程可以写成

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\,\Psi \tag{8.1}$$

式中: $\hat{H}$ 为体系的哈密顿量算符.

对于一个 A+BC 的三原子反应, 它有 B+AC 和 C+AB 两个可能的反应通道. 我们采用反应物的 Jacobi 坐标来描述整个体系. 当总角动量一定时, 体系的哈密顿可以写为[1]

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{(\hat{J}-\hat{j})^2}{2\mu_R R^2}+\frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})+h(r) \tag{8.2}$$

式中: μ_R 为 A 和双原子分子 BC 的约化质量; μ_r 为双原子分子 BC 的约化质量; $\hat{J}$ 为体系总的角动量算符; $\hat{j}$ 为双原子分子 BC 的转动角动量算符; $h(r)$ 为双原子分子的参考哈密顿,

$$h(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V_r(r) \tag{8.3}$$

$V_r(r)$ 为双原子分子势函数.

满足吸收边界条件的含时波函数可以用体固定坐标系的平动、振动和转动基矢展开为[1]

$$\Psi^{JMp}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t)=\sum_{\nu jkn}C^{JMp}_{n\nu jK}(t)u^{\nu}_{n}(R)\phi_{\nu}(r)Z^{JMp}_{jK}(\Omega,\theta) \tag{8.4}$$

式中: Ω 为 Euler 角; ν 为振动量子数; M 为总角动量量子数 J 在空间固定坐标系 z 轴上的投影; K 为总角动量量子数 J 在体固定坐标系 z 轴上的投影; $C^{JMp}_{n\nu jK}(t)$ 为

与时间有关的展开系数; Z_{jK}^{JMp} 为体固定坐标系中转动本征函数; $u_n^{\nu}(R)$ 为平动基函数, 通常取如下的形式[1]:

$$u_n^{\nu}=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{R_4-R_1}}\sin\left(\dfrac{n\pi R}{R_4-R_1}\right) & \nu>\nu_{asy}\\ \sqrt{\dfrac{2}{R_2-R_1}}\sin\left(\dfrac{n\pi R}{R_2-R_1}\right) & \nu\leqslant\nu_{asy}\end{cases}\tag{8.5}$$

R_2, R_4 用来定义渐近区和相互作用区, n 为平动基矢的量子数, ν_{asy} 为能量可达到的振动态数目加上几个关闭的振动态; $\phi_v(r)$ 为振动波函数, 它可以通过求解一维 Schrödinger 方程得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V_r(r)\right]\phi_v(r)=\varepsilon\phi_v(r)\tag{8.6}$$

ε 和 $\phi_v(r)$ 分别为双原子反应物分子的振动本征值和本征函数; Z_{jK}^{JMp} 通常采取下面的形式[1]

$$Z_{jK}^{JMp}=\frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{K0})}}\left[Z_{jK}^{JM}+(-1)^P Z_{j-K}^{JM}\right]\tag{8.7}$$

其中

$$P=(-1)^{J+p}$$

p 为体系的宇称, Z_{jK}^{JM} 定义为

$$Z_{jK}^{JM}=\bar{D}_{KM}^{J^*}(\Omega)P_{jK}\tag{8.8}$$

其中

$$P_{jK}=\sqrt{2\pi}Y_j^K(\theta,0)$$

$Y_j^K(\theta,0)$ 为球谐函数, $\bar{D}_{MK}^{J^*}(\Omega)$ 为正交的转动矩阵,

$$\bar{D}_{KM}^{J^*}(\Omega)=\sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}D_{KM}^{J}(\Omega)\tag{8.9}$$

$D_{KM}^{J}(\Omega)$ 为 Wagner 转动矩阵.

含时波函数采用分裂算符方法进行传播[2]

$$\Psi^{JMp}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t+\Delta)=\exp\left(-\mathrm{i}\hat{H}_0\frac{\Delta}{2}\right)\exp\left(-\mathrm{i}\hat{U}\Delta\right)\exp\left(-\mathrm{i}\hat{H}_0\frac{\Delta}{2}\right)\Psi^{JMp}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t)\tag{8.10}$$

这里 $\hat{H}_0$ 定义为

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2\mu_R}\cdot\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V_r(r)\tag{8.11}$$

有效势能算符 $\hat{U}$ 通常被定义为

$$\hat{U} = \hat{V}_{\text{rot}} + V \tag{8.12}$$

这里 $\hat{V}_{\text{rot}}$ 可以写成

$$\hat{V}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} \tag{8.13}$$

式中：$\hat{L}$ 为轨道角动量算符. 在传播过程中, $\exp(-\mathrm{i}\hat{U}\Delta)$ 可进一步利用分裂算符法写为

$$\exp(-\mathrm{i}\hat{U}\Delta) = \exp(-\mathrm{i}\hat{V}_{\text{rot}}\Delta/2)\exp(-\mathrm{i}V\Delta)\exp(-\mathrm{i}\hat{V}_{\text{rot}}\Delta/2) \tag{8.14}$$

经过简单推导可以得到 $\hat{L}^2$ 作用到转动基矢 Z_{jK}^{JMp} 上的表达式：

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 Z_{jK}^{JMp} = &\left[J(J+1) + j(j+1) - 2K^2\right] Z_{jk}^{JMp} - \lambda_{JK}^{+}\lambda_{jK}^{+}\sqrt{1+\delta_{K0}}Z_{jK+1}^{JMp} \\ &-\lambda_{JK}^{-}\lambda_{jK}^{-}(1-\delta_{K0})\sqrt{1+\delta_{K1}}Z_{jK-1}^{JMp}\end{aligned} \tag{8.15}$$

其中

$$\lambda_{JK}^{\pm} = \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \quad (\lambda_{JK}^{\pm} \text{ 为系数}) \tag{8.16}$$

对 $\lambda_{jK}^{\pm}$ 有同样的表达式. 通常为了计算方便, 人们一般采用 CS(centrifugal sudden) 近似, 方程 (8.15) 可以简化为

$$\hat{L}^2 Z_{jK}^{JMp} = \left[J(J+1) + j(j+1) - 2K^2\right] Z_{jK}^{JMp} \tag{8.17}$$

总的能量分辨的反应概率 $P_i^J(E)$ 可以通过计算概率流而得到[1].

$$P_i^J(E) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{\mu_r}\mathrm{Im}\left[\left\langle \Psi_{iE}^{+}\left|\delta(r-r_s)\frac{\partial}{\partial r}\right|\Psi_{iE}^{+}\right\rangle\right] \tag{8.18}$$

其中 i 表示初始态, 非含时的散射波函数 Ψ_{iE}^{+} 可以通过 Fourier 变换得到[1]

$$|\Psi_{iE}^{+}\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar a(E)}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right)|\Psi(t)\rangle\,\mathrm{d}t \tag{8.19}$$

系数 $a(E)$ 可通过初始波函数向渐近态投影得到

$$a(E) = \langle\varphi(E)\mid\Psi_{in}\rangle \tag{8.20}$$

式中：$\varphi(E)$ 为能量归一化的渐近波函数, 如果初始波函数位于反应物的渐近区, 则有

$$|\Psi_{in}\rangle = \lim_{t\to-\infty}\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)|\Psi_0(0)\rangle = |\Psi_0(0)\rangle \tag{8.21}$$

总的积分截面可由式 (8.22) 给出[1,3]

$$\sigma_{v_0 j_0}(E) = \frac{1}{2j_0+1}\frac{\pi}{k^2}\sum_J (2J+1)P_i^J(E) \tag{8.22}$$

其中

$$k = \sqrt{2\mu E}$$

8.2　化学反应的绝热及非绝热效应

由于电子的运动速度比原子核大得多, Born 和 Oppenheimer 证明波动方程的电子运动和核运动是可以分离的, 即把核运动和电子运动分开处理[3]. 基于此而产生了现代化学物理学中一个基本的概念 —— 势能面. 通常在计算中人们采用 Born-Oppenheimer 近似, 这个近似假定原子核只在一个绝热的势能面上运动; 而当简并或近简并的电子态之间的非绝热耦合不可忽略的时候, 在计算当中我们就需要考虑势能面间的耦合, 这时我们认为原子核在多个耦合的非绝热势能面上运动.

电子的非绝热跃迁可以分为两大类[4]: 一类是径向耦合[5,6], 它是由在化学反应中原子分子的平动、振动、角度运动而产生的. 这种耦合主要使对称性相同的电子态之间发生跃迁. 另一类是转动耦合[7,8], 主要由电子和总角动量守恒条件下的分子空间固定坐标到体固定坐标转换而产生的. 这种耦合不仅可以使对称性相同的电子态之间发生跃迁, 而且可以使不同对称性的电子态之间发生跃迁.

8.2.1　Born-Oppenheimer 方程[9]

第 7 章详细讨论了 Born-Oppenheimer 近似, 得知电子绝热($\boldsymbol{R}\equiv\boldsymbol{R}_0$)Schrödinger 方程

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\Theta_j + (E_{ej}(\boldsymbol{R}) - E)\Theta_j - \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(2\tau_{ji}^{(1)}\bullet\nabla\Theta_i + \tau_{ji}^{(2)}\Theta_i) = 0 \tag{8.23}$$

当方程 (8.23) 中的 $\tau_{ji}^{(1)}$ 和 $\tau_{ji}^{(2)}$ 非常小并可以忽略时, 可简化为我们熟悉的 Born-Oppenheimer 方程

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\Theta_j + (E_{ej}(\boldsymbol{R}) - E)\Theta_j = 0 \tag{8.24}$$

当在构型空间的一些点存在锥形交叉 (conical intersection) 时, 这会使得在交叉点附近的含有原子核坐标的电子绝热波函数具有多值性[9~12]. 为保证绝热电子波函数的单值性和连续性, 在理论处理时就需要对 Born-Oppenheimer 方程进行修正. Longuet-Higgins 指出, 这时需要把原子核波函数乘以一个相因子也称为 HLH 相因子或结构相因子. Mead 和 Truhlar 研究锥形交叉时在电子绝热的原子

核 Schrödinger 方程中引入矢量势[13~15]. H_2+H 体系的理论和实验结果的差异体现了结构相因子对化学反应的影响. Kupperman 等[16~21]首次研究了结构相因子在 D+H_2 反应中的影响.

8.2.2 Born-Oppenheimer-Huang 方程[3~5,12,13]

我们假定一个 N 维的 Hilbert 空间, 可以得到耦合矩阵 $\boldsymbol{\tau}^{(1)}$ 和 $\boldsymbol{\tau}^{(2)}$ 之间的关系, 考虑到耦合矩阵 $\boldsymbol{\tau}^{(1)}$ 第 ij 个矩阵元的梯度为

$$\nabla\tau_{ij}^{(1)} = \nabla\langle\phi_i \mid \nabla\phi_j\rangle = \langle\nabla\phi_i \mid \nabla\phi_j\rangle + \langle\phi_i \mid \nabla^2\phi_j\rangle = \langle\nabla\phi_i \mid \nabla\phi_j\rangle + \tau_{ij}^{(2)} \tag{8.25}$$

应用单位矩阵

$$\boldsymbol{I} = \sum_{k=1}^{N} |\phi_k\rangle\langle\phi_k| \tag{8.26}$$

可以导出

$$\langle\nabla\phi_i \mid \nabla\phi_j\rangle = \langle\nabla\phi_i|\,\boldsymbol{I}\,|\nabla\phi_j\rangle = -\sum_{k=1}^{N}\tau_{ki}^{(1)}\tau_{kj}^{(1)} = -(\tau^{(1)})_{ij}^2 \tag{8.27}$$

这样可以得到耦合矩阵元之间的关系

$$\tau_{ij}^{(2)} = (\tau^{(1)})_{ij}^2 + \nabla\tau_{ij}^{(1)} \tag{8.28a}$$

它的矩阵形式为

$$\boldsymbol{\tau}^{(2)} = (\boldsymbol{\tau}^{(1)})^2 + \nabla\boldsymbol{\tau}^{(1)} \tag{8.28b}$$

把方程 (8.28) 带入方程 (8.23), 并写成矩阵形式为

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\Theta + \left(E_e - \frac{1}{2m}\boldsymbol{\tau}^{(1)2} - E\right)\Theta - \frac{1}{2m}(2\boldsymbol{\tau}^{(1)}\cdot\boldsymbol{\nabla} + \nabla\boldsymbol{\tau}^{(1)})\Theta = 0 \tag{8.29}$$

我们称这个方程为 Born-Oppenheimer-Huang 方程, 其中 Θ 是表示原子核波函数的列矢量矩阵, $\boldsymbol{E}_e$ 表示绝热势能面的对角矩阵. 这个方程可以简写为

$$-\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\nabla} + \boldsymbol{\tau})^2\Theta + (\boldsymbol{E}_e - E)\Theta = 0 \tag{8.30}$$

8.2.3 电子非绝热 Schrödinger 方程[5,9,10]

8.2.1 节和 8.2.2 节我们导出的是在绝热 ($\boldsymbol{R} \equiv \boldsymbol{R}_0$) 表象中的方程, 本节我们将讨论在非绝热表象中的 Schrödinger 方程, 并给出绝热到非绝热的变换矩阵.

对于电子运动和核运动分离的体系总波函数展开式:

$$\Psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \sum_{i=1}^{N}\Theta_i(\boldsymbol{R})\varphi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) \tag{8.31}$$

在非绝热表象下, $\boldsymbol{R}$ 是一个变量, $\boldsymbol{R}_0$ 是一个常数, 这样我们把电子绝热情况下的方程:

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_e - E)\sum \Theta_i(\boldsymbol{R})\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = 0 \tag{8.32}$$

左乘以 $\langle\phi_j(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)|$ 并对电子坐标积分可以得到

$$\left(-\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 - E\right)\Theta_j(\boldsymbol{R}) + \sum_{i=1}^{N}\langle\phi_j(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)|\,\hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\,|\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\rangle\,\Theta_i(\boldsymbol{R}) = 0 \tag{8.33}$$

这里我们可以把电子哈密顿写成如下形式

$$\hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \hat{T}_e + V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$$

$$\hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) = \hat{T}_e + V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)$$

$$\hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) + [V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) - V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)] \tag{8.34}$$

这样我们可以得到

$$\langle\phi_j(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)|\,\hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\,|\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\rangle = E_i(\boldsymbol{R}_0)\delta_{ji} + \tilde{v}_{ji}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}_0) \tag{8.35}$$

其中

$$\tilde{v}_{ji}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}_0) = \langle\phi_j(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)|\,V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) - V(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\,|\phi_i(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\rangle$$

$$v_{ji}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}_0) = \tilde{v}_{ji}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}_0) + E_i(\boldsymbol{R}_0)\delta_{ji} \tag{8.36}$$

把上面几个方程带入方程 (8.33) 中可以得到在非绝热表象下的 Schrödinger 方程

$$\left(-\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 - E\right)\Theta_j(\boldsymbol{R}) + \sum_{i=1}^{N} v_{ji}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}_0)\Theta_i(\boldsymbol{R}) = 0 \tag{8.37}$$

从方程 (8.37) 中可以看出, 势能面间的非绝热耦合项 $v_{ji}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}_0)$ 使各个不同的电子态耦合在一起.

为了得到绝热到非绝热的变换矩阵, 我们首先假定绝热的原子核波函数 Θ 和非绝热的原子核波函数 $\boldsymbol{\chi}$ 之间有如下的变换关系:

$$\Theta = \boldsymbol{A}\boldsymbol{\chi} \tag{8.38}$$

式中: $\boldsymbol{A}$ 为一个未确定的变换矩阵, 对于绝热的电子基函数和非绝热的电子基函数有同样的变换关系. 这样, 我们把绝热和非绝热之间的变换关系方程 (8.38) 带入电子绝热的 Born-Oppenheimer-Huang 方程 (8.30) 中, 可得

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\nabla}+\boldsymbol{\tau})^2\boldsymbol{A}\boldsymbol{\chi} &= (\boldsymbol{\nabla}+\boldsymbol{\tau})(\boldsymbol{\nabla}+\boldsymbol{\tau})\boldsymbol{A}\boldsymbol{\chi}\\ &= \boldsymbol{A}\boldsymbol{\nabla}^2\boldsymbol{\chi} + 2(\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{A})\cdot\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\chi} + \{(\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\nabla})\cdot(\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{A})\}\boldsymbol{\chi}\end{aligned} \tag{8.39}$$

应用式 (8.39) 可以得到方程

$$-\frac{1}{2m}\left\{\boldsymbol{A}\nabla^2\boldsymbol{\chi}+2(\nabla\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{A})\cdot\nabla\boldsymbol{\chi}+\left\{(\boldsymbol{\tau}+\nabla)\cdot(\nabla\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{A})\right\}\boldsymbol{\chi}\right\}+(\boldsymbol{E}_e-E)\boldsymbol{A}\boldsymbol{\chi}=0 \tag{8.40}$$

如果 $\boldsymbol{A}$ 是方程

$$\nabla\boldsymbol{A}+\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{A}=0 \tag{8.41}$$

的解, 则有

$$(\nabla+\boldsymbol{\tau})^2\boldsymbol{A}\boldsymbol{\chi}=\boldsymbol{A}\nabla^2\boldsymbol{\chi} \tag{8.42}$$

方程 (8.40) 可简化为

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\boldsymbol{\chi}+(\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{E}_e\boldsymbol{A}-E)\boldsymbol{\chi}=0 \tag{8.43}$$

方程 (8.43) 与方程 (8.30) 类似, 也是一个非绝热的 Schrödinger 方程, $\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{E}_e\boldsymbol{A}$ 是非绝热的势能矩阵, 矩阵 $\boldsymbol{A}$ 被称为绝热到非绝热的变换矩阵并由方程 (8.41) 给出.

8.3 非绝热含时波包理论

与描述绝热过程的含时 Schrödinger 方程相比, 非绝热含时 Schrödinger 方程的复杂之处表现在以下几个方面:

(1) 因为非绝热过程涉及了多个电子态, 所以 Schrödinger 方程中的势能面这一项就不再是一个与单一电子态相应的核坐标的解析函数, 而应该替换为电子的哈密顿量在由多个电子态组成的非绝热电子基函数下展开的矩阵形式, 即非绝热表象中的势能面. 这里对空间某个固定点来说, 势能是矩阵的形式, 而不是类似绝热条件下的一个数值. 矩阵的非对角元就代表了非绝热耦合作用, 可以是自旋–轨道耦合, 也可以是势能面之间的静电相互作用等.

(2) 波函数的展开, 考虑到在波函数中相应地需要增加描述电子运动的电子波函数, 应该包括对电子运动的电子基函数的展开. 因此, Schrödinger 方程中的波函数相应地也要变成一个归一化的列矩阵, 其中的某一个分量就代表在某个特定的电子态上传播的体系的核波函数. 而且每一个分量波函数同样要在一组平动–振动–转动基函数中展开.

(3) 在非绝热体系的哈密顿量中, 还应该包括描述电子运动的电子的轨道角动量算符和电子的自旋角动量算符.

综上考虑, 对三原子 A+BC 反应体系, 描述其非绝热过程的含时 Schrödinger

方程的形式如下 (以涉及三个电子态的非绝热过程为例):

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} &= H\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix}\\
&= H_0\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} + V_{\mathrm{rot}}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}V_{11} & V_{12} & V_{13}\\ V_{21} & V_{22} & V_{23}\\ V_{31} & V_{32} & V_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{8.44}
$$

其中, 在 Jacobi 坐标下

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + h(r) \tag{8.45}$$

$$h(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_r(r) \tag{8.46}$$

式 (8.45) 和式 (8.46) 与绝热过程是相同的. 而在 V_{rot} 算符中加入了电子的轨道角动量算符 $\boldsymbol{l}$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{s}$ 算符, 这与绝热过程不同.

$$V_{\mathrm{rot}} = \frac{(\hat{J}-\hat{j}-\hat{l}-\hat{s})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} \tag{8.47}$$

$\begin{pmatrix}V_{11} & V_{12} & V_{13}\\ V_{21} & V_{22} & V_{23}\\ V_{31} & V_{32} & V_{33}\end{pmatrix}$ 是非绝热表象中的势能矩阵, 对角化这个势能矩阵, 就可以得到三个电子态的绝热的势能面. 矩阵中的非对角元素 $V_{ij}(i,j=1,2,3)$ 是两个电子态 i 和 j 之间的非绝热耦合作用. $\Psi=[\Psi_1\ \Psi_2\ \Psi_3]^+$ 是归一化的波函数, 其中 Ψ_i $(i=1,2,3)$ 是与第 i 个电子态相应的核波函数, Ψ 在平动–振动–转动以及电子基矢 $\{u_n^v(R)\phi_v(r)Y_{jk}^{JK\varepsilon}(\hat{R},\hat{r})\}$ 中展开, 在这里对所有的波函数分量我们取相同的平动–振动–转动基矢做展开

$$\psi_i^{JK\varepsilon}(\hat{R},\hat{r},t) = \sum_{nvjk} F_{nvjk,i}^{JK\varepsilon}(t)u_n^v(R)\phi_v(r)Y_{jk}^{JK\varepsilon}(\hat{R},\hat{r}),\quad i=1,2,3 \tag{8.48}$$

与绝热不同的是, 非绝热中由于电子轨道和自旋角动量的存在, 精确的处理过程需要进一步涉及电子的基函数 $|\lambda\sigma\rangle$ 项, λ 是电子的轨道角动量 $\hat{l}$ 在坐标轴 (可以是 Jacobi 坐标中的 R 轴, 也可以采用双原子分子的分子轴) 上的投影, σ 是体系的总自旋角动量 $\hat{s}$ 的投影. 在这种情形下, 总角动量 J 的投影 K 满足

$$K = k + \sigma + \lambda \tag{8.49}$$

电子基函数也可以取 ls 耦合表象 ($j_a = l + s$) 中的形式 $|j_\alpha k_\alpha\rangle$, 它和未耦合表象中的基函数 $|\lambda\sigma\rangle$ 通过一个 CG(Clebsch-Gordan) 系数联系在一起[22~25].

$$|jkj_\alpha k_\alpha\rangle = \sum_{\lambda\sigma} \langle l\lambda s\sigma \mid j_a k_a\rangle \, |jk\lambda\sigma\rangle \tag{8.50}$$

离心势算符 $\dfrac{(\hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s})^2}{2\mu_R R^2}$ 作用到波函数上, 会影响量子数 J, j, l, s 的投影值 K, k, λ, σ. 为简单起见, 我们用 $|Kk\lambda\sigma\rangle$ 来表示位于某个量子态的波函数. 那么算符 $\hat{L}^2 = (\hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s})^2$ 作用到波函数上, 会导致以下结果[26]:

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 \, |Kk\lambda\sigma\rangle = {} & [J(J+1) + j(j+1) + \left\langle \hat{l}^2 \right\rangle + \langle \hat{s}^2 \rangle \\
& -2K\lambda - 2K\sigma - 2Kk + 2\lambda\sigma + 2k\lambda + 2k\sigma] \, |Kk\lambda\sigma\rangle \\
& -[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \alpha_\pm \, |K \pm 1, k, \lambda \pm 1, \sigma\rangle \\
& -[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma \pm 1)]^{1/2} \, |K \pm 1, k, \lambda \pm 1, \sigma\rangle \\
& -[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [j(j \pm 1) - k(k \pm 1)]^{1/2} \, |K \pm 1, k \pm 1, \lambda, \sigma\rangle \\
& +[j(j+1) - k(k \pm 1)]^{1/2} \alpha_\pm \, |K, k \pm 1, \lambda \mp 1, \sigma\rangle \\
& +[j(j+1) - k(k \pm 1)]^{1/2} [\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma \mp 1)]^{1/2} \, |K, k \pm 1, \lambda, \sigma \mp 1\rangle \\
& +\alpha_\mp [\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma \pm 1)]^{1/2} \, |K, k, \lambda \mp 1, \sigma \pm 1\rangle
\end{aligned} \tag{8.51}$$

其中

$$\begin{aligned}
\left\langle \hat{l}^2 \right\rangle &= \langle \lambda | \, \hat{l}^2 \, | \lambda \rangle \\
\langle \hat{s}^2 \rangle &= \langle \sigma | \, \hat{s}^2 \, | \sigma \rangle \\
\alpha_\pm &= \langle \lambda \pm 1 | \, \widehat{l}_\pm \, | \lambda \rangle
\end{aligned} \tag{8.52}$$

如果不考虑 Coriolis 耦合的话, 并利用式 (8.49) 所示的投影关系, 那么式 (8.51) 等式右边可以简化为

$$[J(J+1) + j(j+1) + l(l+1) + s(s+1) - 2K^2 + 2k(\lambda + \sigma) + 2\lambda\sigma] \, |Kk\lambda\sigma\rangle \tag{8.53}$$

这样的处理, 即为前面提到的 CS(Coupled-State 或 Centrifugal Sudden) 近似. 反之, 如果考虑 Coriolis 耦合的话, 我们称为 CC(Coupled-Channel) 计算或严格的量子力学计算. 很明显, 与绝热过程相比, 关系式中多了和算符 $\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{s}$ 有关的项, 此处在 $|\lambda\sigma\rangle$ 电子基函数下非绝热、势能矩阵也相应变大, 因此处理起来就会复杂一些. 在某些反应体系中, 由于 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 算符, 与其他角动量算符相比, 影响比较小, 我们可以做更进一步的处理即在离心势中忽略算符 $\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{s}$, 这样一来, 体系的自旋–轨道耦合作用仅体现在非绝热势能矩阵中, 但却在一定程度上节省了计算的资源和计算时间.

另外, 我们可以看出, 在用分裂算符方法传播波函数的时候, 传播子 e 指数上的势能也已经变成一个矩阵的形式, 这说明原有的适用于在绝热过程中传播波函数的分裂算符方法不再适用于非绝热过程, 需要修改原有的传播方法. 因此, 我们采用了一种叫做扩展的分裂算符方法 XSOS(extended split-operator scheme)[27~31]来传播非绝热过程的波函数. 在这个方法中, 在不同电子态的势能面上传播的波函数可以通过势能矩阵的非对角项 (即势能面之间的耦合作用) 相互影响, 体现了非绝热耦合项在反应动力学过程中的作用.

通过对角化非绝热势能矩阵, 我们可以得到一个由非绝热势能矩阵

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} \end{pmatrix} \tag{8.54}$$

向对角化的绝热势能矩阵

$$\begin{pmatrix} V_1 & 0 & 0 \\ 0 & V_2 & 0 \\ 0 & 0 & V_3 \end{pmatrix} \tag{8.55}$$

变换的转换矩阵 $\boldsymbol{T}$

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \tag{8.56}$$

在扩展的分裂算符方法中, 就利用这个转换矩阵 $\boldsymbol{T}$ 和它的转置共轭矩阵 $\tilde{\boldsymbol{T}}^{+}$, 可以把原来在 e 指数上的势能矩阵变成 $\boldsymbol{T}$ 矩阵和由 e 指数构成的对角矩阵以及 $\tilde{\boldsymbol{T}}^{+}$ 矩阵三者的乘积矩阵, 即

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \psi_1(t+\Delta) \\ \psi_2(t+\Delta) \\ \psi_3(t+\Delta) \end{pmatrix} &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_{\mathrm{rot}}\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} \end{pmatrix}\Delta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_{\mathrm{rot}}\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0\Delta/2} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi_3(t) \end{pmatrix} \\
&= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_{\mathrm{rot}}\Delta/2}T\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\begin{pmatrix} V_1 & 0 & 0 \\ 0 & V_2 & 0 \\ 0 & 0 & V_3 \end{pmatrix}\Delta} \tilde{T}^{+}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_{\mathrm{rot}}\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0\Delta/2} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \psi 3(t) \end{pmatrix} \\
&= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_{\mathrm{rot}}\Delta/2}T \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_1\Delta} & 0 & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_2\Delta} & 0 \\ 0 & 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_3\Delta} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\times\tilde{T}^{+}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}V_{\mathrm{rot}}\Delta/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0\Delta/2}\begin{pmatrix}\psi_1(t)\\ \psi_2(t)\\ \psi_3(t)\end{pmatrix} \tag{8.57}$$

在非绝热含时波包动力学计算中, 上述 XSOS 方法镶嵌在描述波函数传播部分的子程序中.

同样, 当传播时间达到足够长以后, 我们可以利用分量波函数 (与时间无关) 来计算和参与反应的每一个电子态相应的反应概率和反应截面. 在这里我们分两种情况来给出计算反应概率的更具体一些的表达式.

如果体系中发生了反应 (有化学键的断裂和新键的生成), 那么计算与第 i 个电子态有关的反应散射概率是在产物通道 (在 Jacobi 坐标中与 r 有关) 中进行的

$$P^{R}_{v_0j_0k_0,i}(E)=\frac{\hbar}{\mu_r}\mathrm{Im}\left(\sum_{nvjkv'}\bar{F}^{*}_{nvjk,i}(E)\phi^{*}_{v}(r)\times\frac{\partial}{\partial r}\phi_{v'}(r)\bar{F}_{nv'jk,i}(E)\right)_{r=r_s},\quad i=1,2,3 \tag{8.58}$$

$$\bar{F}_{nvjk,i}(E)=\frac{1}{a(E)}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)Et}\bar{F}_{nvjk,i}(t)\mathrm{d}t \tag{8.59}$$

$\bar{F}_{nvjk,i}(t)$ 和式 (8.48) 中的展开系数 $F_{nvjk,i}(t)$ 之间通过一个 DVR 转换联系在一起.

$$\bar{F}_{nvjk,i}(t)=\sum_{m}\boldsymbol{A}_{n,m}F_{mvjk,i}(t) \tag{8.60}$$

式中: $\boldsymbol{A}_{n,m}$ 为 (在 R 方向上的) 有限基矢表象向 DVR 表象的转换矩阵.

如果体系是非反应的 (没有键的断裂和生成), 那么计算非反应散射概率是在反应物通道 (在 Jacobi 坐标中与 R 有关) 中进行的

$$P^{R}_{v_0j_0k_0,i}(E)=\frac{\hbar}{\mu_R}\mathrm{Im}\left(\sum_{vjknn'}F^{*}_{nvjk,i}(E)u^{*}_{n}(R)\times\frac{\partial}{\partial R}u_{n'}(R)F_{n'vjk,i}(E)\right)_{R=R_s},\quad i=1,2,3 \tag{8.61}$$

对所有可能的总角动量 J 求和就可以得到总反应截面. 这里略去计算公式, 同绝热过程的.

8.4 非绝热量子含时波包理论在化学反应中的应用

8.4.1 $F+H_2$ 反应的非绝热效应的研究[32]

$F+H_2$ 反应是一个典型的放热反应, 作为化学反应中的一个基元反应, 人们对这个体系进行了大量的研究[33~35]. 当 F 原子靠近 H_2 分子时, F 原子简并的 ^2P

将会分裂成三个电子态[36], 其裂距为 $404\text{cm}^{-1}(1.15\text{kcal/mol})$[37]. 其中两个电子态 $1^2\text{A}'$ 和 $1^2\text{A}''$(线性构型下分别为 $^2\Sigma^+$ 和 $^2\Pi$) 为反应物的基态 $^2\text{P}_{3/2}$ 态, 第三个态 $2^2\text{A}'$(线性构型下为 $^2\Pi$) 为反应物的激发态 $^2\text{P}_{1/2}$ 态[38,39]. 这里只有 $1^2\text{A}'$ 电子态为产物的基电子态 $\left[\text{HF}(\text{X}^1\Sigma^+)+\text{H}(^2\text{S})\right]$, 其他的两个电子态为产物的激发态 $\left[\text{HF}(\text{a}^3\Pi)+\text{H}(^2\text{S})\right]$, 在这两个态上, 产物通道能量非常高, 一般情况下根本不可能达到产物通道的这两个电子态[40].

在对 $\text{F}(^2\text{P}_{3/2},^2\text{P}_{1/2})+\text{H}_2$ 反应的非绝热效应的研究中, 我们采用的是 ASW 非绝热势能面. 它的电子哈密顿矩阵元在未耦合表象下可以写成如下形式:

$$\boldsymbol{V}=\left|\begin{array}{c|cccccc} & |0,1/2\rangle & |0,-1/2\rangle & |1,1/2\rangle & |1,-1/2\rangle & |-1,1/2\rangle & |-1,-1/2\rangle \\ \hline |0,1/2\rangle & V_\Sigma & 0 & -V_1 & 0 & V_1 & 0 \\ |0,-1/2\rangle & 0 & V_\Sigma & 0 & -V_1 & 0 & V_1 \\ |1,1/2\rangle & -V_1 & 0 & V_\Pi & 0 & V_2 & 0 \\ |1,-1/2\rangle & 0 & -V_1 & 0 & V_\Pi & 0 & V_2 \\ |-1,1/2\rangle & V_1 & 0 & V_2 & 0 & V_\Pi & 0 \\ |-1,-1/2\rangle & 0 & V_1 & 0 & V_2 & 0 & V_\Pi \end{array}\right| \tag{8.62}$$

其中

$$V_\Sigma=V_{zz},\quad V_\Pi=(V_{yy}+V_{xx})/2,\quad V_2=(V_{yy}-V_{xx})/2,\quad V_1=V_{xz}/\sqrt{2}$$

式中: V_{zz}, V_{yy}, V_{xx} 和 V_{xz} 分别为通过从头算得出的非绝热势能面.

电子的自旋–轨道哈密顿矩阵元主要由两个参量构成

$$\boldsymbol{H}_{SO}=\left|\begin{array}{c|cccccc} & |0,1/2\rangle & |0,-1/2\rangle & |1,1/2\rangle & |1,-1/2\rangle & |-1,1/2\rangle & |-1,-1/2\rangle \\ \hline |0,1/2\rangle & 0 & 0 & 0 & -2^{1/2}B & 0 & 0 \\ |0,-1/2\rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & -2^{1/2}B & 0 \\ |1,1/2\rangle & 0 & 0 & -A & 0 & 0 & 0 \\ |1,-1/2\rangle & -2^{1/2}B & 0 & 0 & A & 0 & 0 \\ |-1,1/2\rangle & 0 & -2^{1/2}B & 0 & 0 & A & 0 \\ |-1,-1/2\rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -A \end{array}\right| \tag{8.63}$$

由于自旋–轨道哈密顿只有在 F 原子电子的耦合表象下才是对角的, 因此初始波包需要采用 F 原子电子的耦合表象来展开, 在这个表象中的态采用 F 原子总的电子角动量 j_α 和 j_α 在 $\boldsymbol{R}$ 上的投影 k_α 来表示. 在计算中的势能面是采用电子未耦合表象来表示的, 这样我们就需要把初始波包从 F 原子电子角动量的耦合表象

变换到未耦合表象. F 原子电子角动量耦合表象到未耦合表象变换为

$$|nvJMKjk\lambda\sigma\rangle = \sum_{j_\alpha k_\alpha} \langle j_\alpha k_\alpha \mid l\lambda s\sigma\rangle \, |nvJMKjkj_\alpha k_\alpha\rangle \tag{8.64}$$

式中：$\langle j_\alpha k_\alpha \mid l\lambda s\sigma\rangle$ 为 Clebsch-Gordan 系数.

由于在产物通道只有一个势能面, 而且产物 H 原子只有一个未成对电子, 自旋–轨道哈密顿矩阵元为零, 这样我们在产物通道计算时就不用再把 F 原子电子的未耦合表象变换到电子的耦合表象.

这样, 当采用含时波包法研究 $\mathrm{F}(^2\mathrm{P}_{3/2},^2\mathrm{P}_{1/2})+\mathrm{H}_2$ 非绝热反应时, 在反应物 Jacobi 坐标下体系总的哈密顿可以写成

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + \boldsymbol{V}_I(r,R,\theta) + \boldsymbol{H}_{SO}(r,R,\theta) + h(r) \tag{8.65}$$

其中

$$\boldsymbol{V}_I(r,R,\theta) = \boldsymbol{V}(r,R,\theta) - V_r(r)$$

$\boldsymbol{V}(r,R,\theta)$ 和 $\boldsymbol{H}_{SO}(r,R,\theta)$ 分别由方程 (8.62) 和方程 (8.63) 给出.$h(r)$ 为双原子分子参考哈密顿

$$h(r) = -\frac{1}{2\mu_r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_r(r) \tag{8.66}$$

式中：$V_r(r)$ 为双原子分子势函数.

为了研究电子的非绝热耦合势 V_1 和 V_2 在这个非绝热反应过程中的影响, 我们把这两个电子的耦合势取为零. 这时, 态 $|0,1/2\rangle$ 和 $|1,-1/2\rangle$ 耦合在一起, 态 $|0,-1/2\rangle$ 和 $|-1,1/2\rangle$ 耦合在一起, 耦合项只有自旋–轨道项. $\boldsymbol{V}+\boldsymbol{H}_{SO}$ 可以简化为

$$\boldsymbol{V}+\boldsymbol{H}_{so} = \begin{pmatrix} V_\Sigma & -2^{1/2}B \\ -2^{1/2}B & V_\Pi + A \end{pmatrix} \tag{8.67}$$

这里变量的定义同方程 (8.62) 和方程 (8.63) 中的一样. 不过在这个势能面上的计算中, 当初始波包处在基态 $j_\alpha = 3/2(j_\alpha = l+s)$, $k_\alpha = \pm 3/2$ 时, 总的反应概率为零. 在基态的反应概率的计算中, 初始波包只能选择态 $j_\alpha = 3/2$, $k_\alpha = \pm 1/2$. 在我们采用含时波包计算 $\mathrm{F}(^2\mathrm{P}_{3/2}) + \mathrm{H}_2$ 的非绝热反应中, R 的取值范围为 $[0.5, 14.5]\, a_0$, 总的平动基函数个数为 140, 其中 60 个基函数是用于相互作用区的.r 取的范围为 $[0.5, 9.5]\, a_0$, 振动基函数的个数为 45, 最大的转动量子数 $j_{\max} = 70$. 初始波包的中心 $R = 10a_0$, 初始波包宽度为 $0.3a_0$, 平均平动能为 0.2eV. 波包总传播时间为 70 000a.u., 时间步长为 10a.u.. 我们在计算中采用了 CS(centrifugal sudden) 近似.

图 8-1 给出了在势能面方程 (8.67) 上计算的 $\mathrm{F}\ (^2\mathrm{P}_{3/2}) + \mathrm{H}_2(v = j = 0)$ 基态反应的总的反应概率, 比较了总角动量 $J = 0.5$, $J = 2.5$ 和非含时计算的 $J = 0.5$

反应概率[41]. 图 8-2 给出了图 8-1 中低碰撞能处的结果. 从图 8-1 和图 8-2 中可以看到, 随着 J 的增大, 总反应概率的共振峰向高碰撞能处移动. 当 $J = 0.5$ 时, 除了共振峰的差别, 两态计算的结果同非含时的结果非常类似, 这说明电子的非绝热耦合势 V_1 和 V_2 对基态的活性影响非常小. Castillo 等已经讨论过总反应概率的共振峰产生的原因, 认为它主要是由产物的亚稳态而产生的. 共振峰的差别可能是由于我们采用反应物的 Jacobi 坐标来描述整个反应过程而产生的, 而实际上反应物的 Jacobi 坐标并不适合用于描述产物的亚稳态. 可能由于在我们的计算中没有包

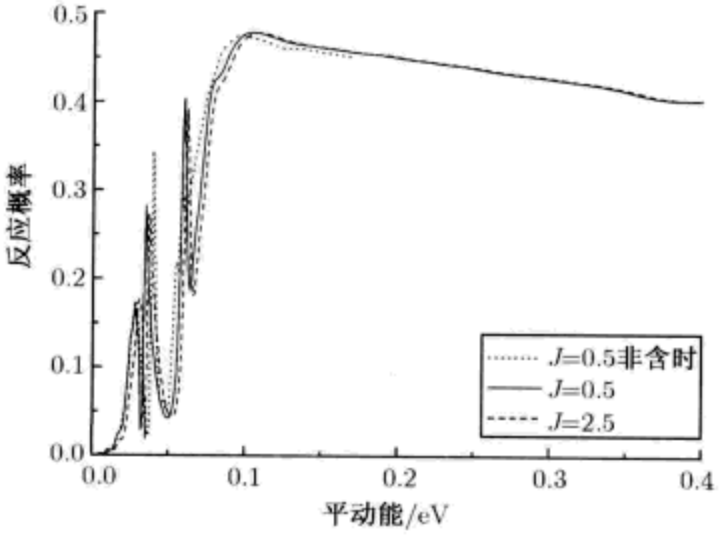


图 8-1　在两个面上计算的基态的 $J = 0.5$ 和 $J = 2.5$ 的总的反应概率. 点线是非含时计算的结果

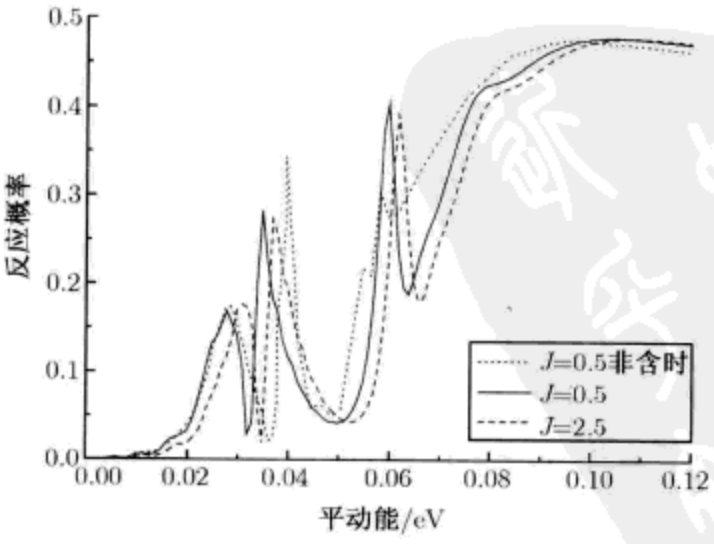


图 8-2　在两个面上计算的基态的 $J = 0.5$ 和 $J = 2.5$ 的总的反应概率. 点线是非含时计算的结果. 把低能共振处放大

括 Coriolis 项和电子的非绝热耦合势, 我们两个面计算的 $J = 2.5$ 总的反应概率在高碰撞能处和 $J = 0.5$ 的反应概率重合, 而在非含时的计算中 $J = 1.5$ 的反应概率要大于 $J = 0.5$ 的[41], 在我们含时的六个面的计算中, 在高碰撞能处, $J = 1.5$ 的基态总反应概率也比 $J = 0.5$ 的总反应概率大.

图 8-3 给出了在两个势能面和六个势能面上计算的 $J = 0.5$ 的自旋–轨道激发态 $F(^2P_{1/2}) + H_2(v = j = 0)$ 反应的总的反应概率. 在六个面的计算中我们包括了电子的非绝热耦合势和自旋–轨道哈密顿, 而在两个面的计算中只包括自旋–轨道哈密顿. 从图 8-3 中可以看出, 六个面的计算结果和非含时的计算结果[41]符合得非常好, 而两个面的结果比六个面的结果要小很多. 这说明电子的非绝热耦合势对这个反应的非绝热过程影响非常大, 相对于基态而言, 电子的非绝热耦合势对激发态的活性起着相当大的作用. 在碰撞能为 0.076eV 时, 六个面的结果和两个面的结果差别最大, 然后随着碰撞能的增加两者的差别逐渐减小.

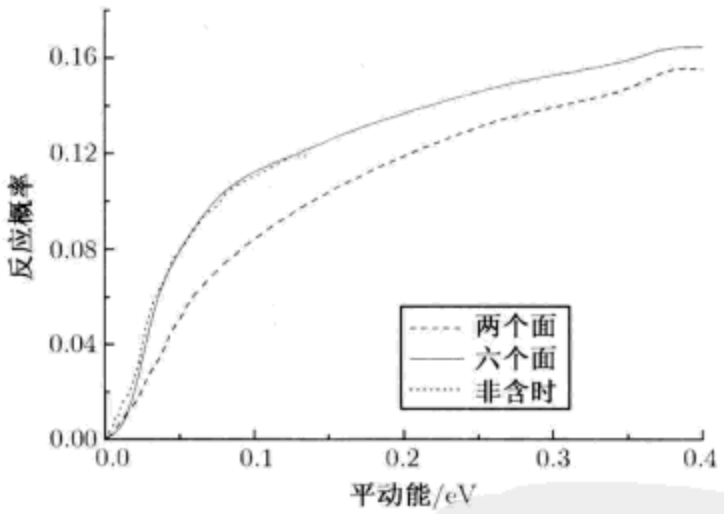


图 8-3 在两个面和六个面上计算激发态 $J = 0.5$ 的总的反应概率. 点线是非含时计算的结果

图 8-4 给出了在两个势能面和六个势能面上计算的基态 $F\ (^2P_{3/2}) + H_2(v = j = 0)$ 反应的总的积分截面, 并把这些结果同非含时的计算[41]进行了比较. 由于在我们的计算中采用的是 CS 近似, 而没有考虑 Coriolis 耦合, 在高碰撞能处六个面的结果要比非含时的结果大, 而在低能处两者符合得非常好. 这说明, Coriolis 耦合对这个非绝热反应中的基态反应的影响在高碰撞能处要比低碰撞能处大. 在两个面的计算中, 我们忽略了电子的耦合势. 比较两个面的结果、六个面的含时结果和非含时的结果, 我们可以看到在高碰撞能处它们有一定的差别, 但不是很大, 而在低碰撞能处符合得比较好, 这表明电子的耦合势同 Coriolis 耦合一样, 对这个基态反应都是在高能处影响比较明显, 而在低能处的影响比较小.

图 8-5 给出了激发态 $F(^2P_{1/2}) + H_2\ (v = j = 0)$ 反应的两个面和六个面计算的总

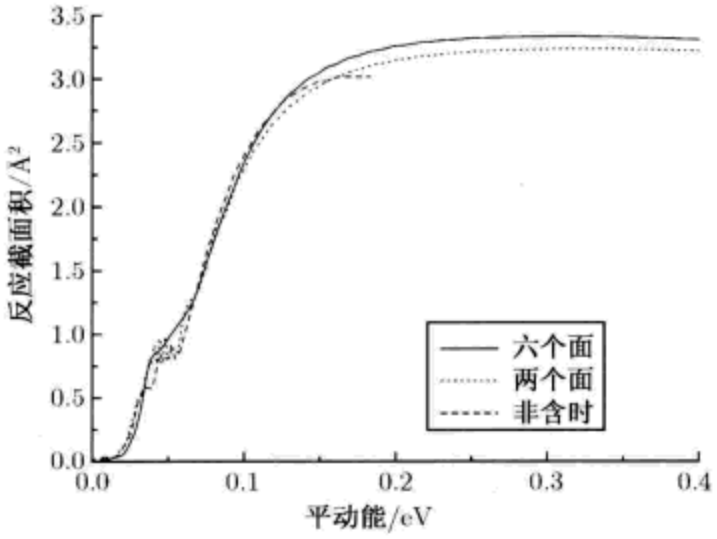


图 8-4　在两个面和六个面上计算的基态的总的积分截面. 虚线是非含时计算的结果

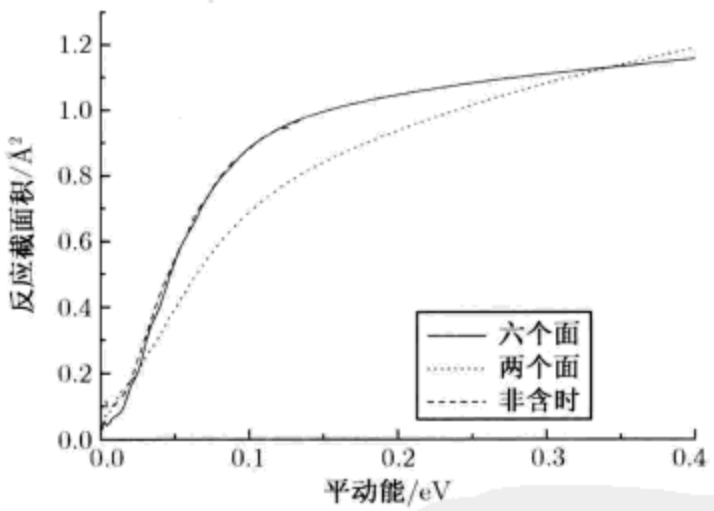


图 8-5　在两个面和六个面上计算的激发态的总的积分截面. 虚线是非含时计算的结果

的积分截面, 并同样与非含时的计算结果[41]进行了比较. 在低碰撞能处, 由于自旋–轨道耦合激发态有较大内能, 所以激发态的积分截面比基态大. 与非含时的结果相比较, 六个面的计算结果与非含时计算的结果符合得非常好, 而两个面的结果在我们计算的能量范围中在低碰撞能处明显小于六个面的结果. 这一结果表明, Coriolis 耦合对激发态活性几乎没有影响, 而电子的非绝热耦合势对激发态的影响非常大. 而且从两个面计算结果的趋势上看 (图 8-6), 在碰撞能小于 0.342eV 时, 两个面的结果比六个面的结果小, 表明在这个能量范围内电子的非绝热耦合势使自旋–轨道耦合激发态的活性增大; 在碰撞能等于 0.342eV 时, 两个面的结果和六个面的结果相等, 表明此时电子的非绝热耦合势对自旋–轨道耦合激发态的活性几乎没有影响; 在碰撞能大于 0.342eV 时, 两个面的结果比六个面的结果大, 表明在这个能量范围

内电子的非绝热耦合势使自旋–轨道耦合激发态的活性减小. 电子的非绝热耦合势在不同的碰撞能范围内对激发态的活性影响不同的具体原因还需进一步讨论.

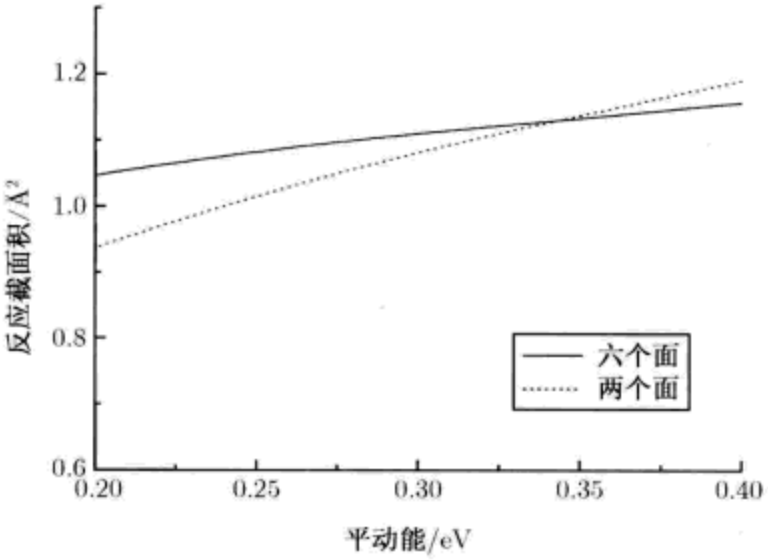


图 8-6 在两个面和六个面上计算的激发态的总的积分截面. 虚线是非含时计算的结果

8.4.2 $O(^3P_{2,1,0}, ^1D_2)+H_2$ 系间窜越过程的非绝热动力学研究[42]

在非绝热动力学研究领域, 有相当多的研究是集中在某些基元反应以及更为复杂的碰撞反应体系中由自旋–轨道耦合作用所导致的系间窜越现象. 在这里, 我们将非绝热含时量子波包方法应用到 $O(^3P_{2,1,0}, ^1D_2)+H_2$ 体系中. 我们在对应于四个电子态分别是 $^1A'$、$^3A'$, 以及两个简并的 $^3A''$ 态的势能面上, 做了含时波包量子非绝热动力学研究, 计算了反应物和产物精细结构可分辨的总反应截面, 并进一步计算了反应的分支用以揭示自旋–轨道耦合在非绝热跃迁中的作用和地位. 量子动力学计算中使用的势能面是非绝热表象的 4×4 势能矩阵. 势能矩阵的对角元素分别是 $^3A''(1)$、$^3A''(2)$、$^3A'$[43]和 $^1A'$[44]势能面, 其中前两个势能面是简并的. 势能矩阵的非对角元素是实自旋–轨道耦合解析函数, 是 Maiti 和 Schatz[45]根据 7 个 (电子) 态平均 CASSCF 计算的数据点拟合的. 有关势能面和自旋–轨道耦合矩阵的详细描述见文献 [43]、[44] 和 [45]. 在我们的动力学处理过程中, 包含了从非绝热表象到绝热表象的转换, 这允许我们在绝热表象中构造初始波包, 也允许我们在绝热表象中做终态波包分析, 从而避免了渐近区电子态信息的丢失. 为得到收敛的结果, 我们采用了以下的参数: 若初始波包是在三重态势能面上, 那么在 R=0.0~15.0a_0 范围内取 200 个平动基函数, r=0.5~11.5a_0 内取 100 个振动基函数, 对于转动基函数, 我们取 $j_{\max}=68$, 传播时间为 25 000a.u.. 而当初始波包位于单重态势能面上时, 由于这个面上存在深势阱, 我们取的参数就相应地大一些, 即在 R=0.0~22.0a_0 范围内取 350 个平动基函数, r=0.5~11.5a_0 内取 240 个振动基函数, 转动基函数取 $j_{\max}=78$, 传

播时间 30 000a.u.. 对总角动量 $J > 0$ 的计算, 我们都采用了 CS(centrifugal sudden) 近似.

图 8-7 是初始波包位于 $^3A''(1)$ 势能面上时, 并且当反应物 H_2 位于初始振转基态时, 计算得到的在碰撞能范围 0.35~1.2eV 内的产物自旋态可分辨的反应截面. 波包位于 $^3A''(1)$ 势能面上时, 渐近地对应着反应物的精细结构 $O(^3P_2)+H_2$ 或产物 OH 的精细结构 $\Pi_{3/2}$. 从图 8-7(a) 中可以看到, 产物仍然停留在起始态 $^3A''(1)$ 上的反应截面是随着碰撞能的增加而增加的, 约 0.40eV 的反应阈能和以前在单态势能面上所做的量子计算的结果[46]符合得非常好, 这是有势垒反应的特征. 我们在三个由系间窜越所引起的反应截面中 [图 8-7(b)、(c)、(d)] 也观察到了在研究的能量范围内类似的上升趋势. 我们可以看出, 最大的非绝热跃迁是到 $^3A'(\Pi_{1/2})$ 态的跃迁, 此时的分支比为 5%~20%. 其次是到 $^1A'(\Pi_{1/2})$ 态的非绝热跃迁, 分支比为 0.6%~1.8%. 最小的非绝热跃迁是到 $^3A''(2)$ $(\Pi_{3/2})$ 态的跃迁, 分支比为

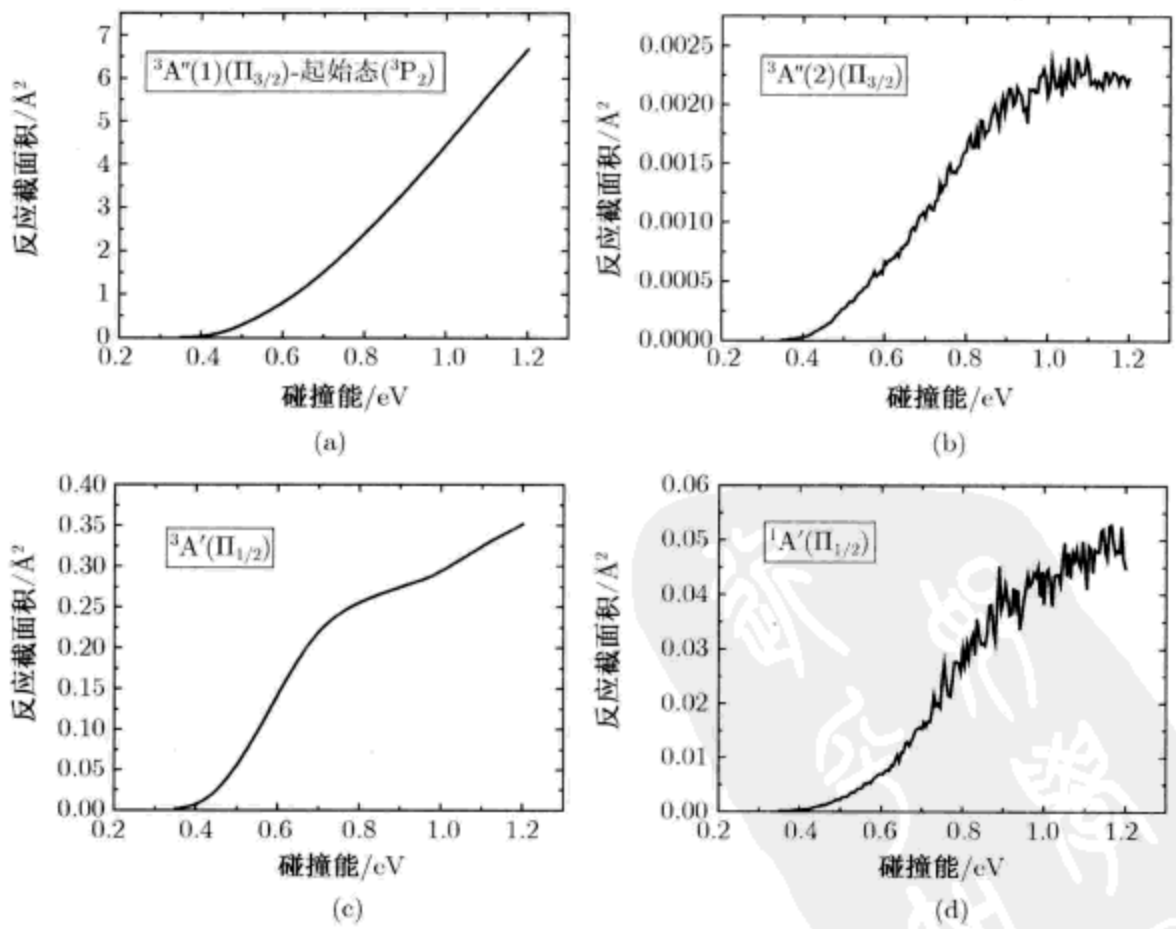


图 8-7　初始波包位于 $^3A''(1)$ 势能面上时, 渐近地对应反应物精细结构 $O(^3P_2)+H_2$ 时, 并且反应物 H_2 处在初始振转基态时, 计算的产物自旋态可分辨的反应截面积 (单位: Å^2). (a) 在起始传播态 $^3A''(1)$ 势能面上的反应截面; (b), (c), (d) 是由自旋–轨道耦合引起的非绝热跃迁反应截面, 分别对应 $^3A''(2)$、$^3A'$ 和 $^1A'$ 势能面上的结果

0.03%~0.1%. 此外, 在 $^3A''(2)$ 和 $^1A'$ 势能面上得到的反应截面出现了共振峰, 这是一个与单态深势阱相关的量子特征, 这个独有的量子特征可以进一步给我们提供一些信息来研究这个体系的系间窜越过程. 因为在 $^3A''(2)$ 和 $^3A''(1)$ 态之间没有直接的自旋–轨道耦合. 因此, 在 $^3A''(2)$ 势能面上得到的反应截面中观察到的共振结构, 就说明了在 $O(^3P_2)+H_2$ 的系间窜越中从 $^1A'$ 到 $^3A''(2)$ 态的跃迁要比从 $^3A'$ 到 $^3A''(2)$ 态的跃迁重要.

当初始波函数位于 $^3A''(2)$ 势能面上, 渐近地对应反应物精细结构 $O(^3P_1)+H_2$ 的计算结果见图 8-8. 到 $^1A'$、$^3A'$ 和 $^3A''(1)$ 态的非绝热跃迁的分支比分别为 1.5%~4.8%、1%~2.6% 和 0.07%~0.58%. 可以看出, 到 $^3A''(1)$ 态的非绝热跃迁是最小的, 到 $^1A'$ 态的跃迁稍稍优于到 $^3A'$ 态的. 我们还观察到, 当碰撞能高于 0.8eV 时, 在 $^3A''(1)$ 和 $^1A'$ 势能面上得到的反应截面中出现了具有量子特征的共振峰 [图 8-8(b)、(d)], 这说明了在高于 0.8eV 的碰撞能下, 发生在单重态和三重态之间的系间窜越有较大增强. 这证实了 Schatz 等[45]在他们的研究中所指出的当碰撞能超过

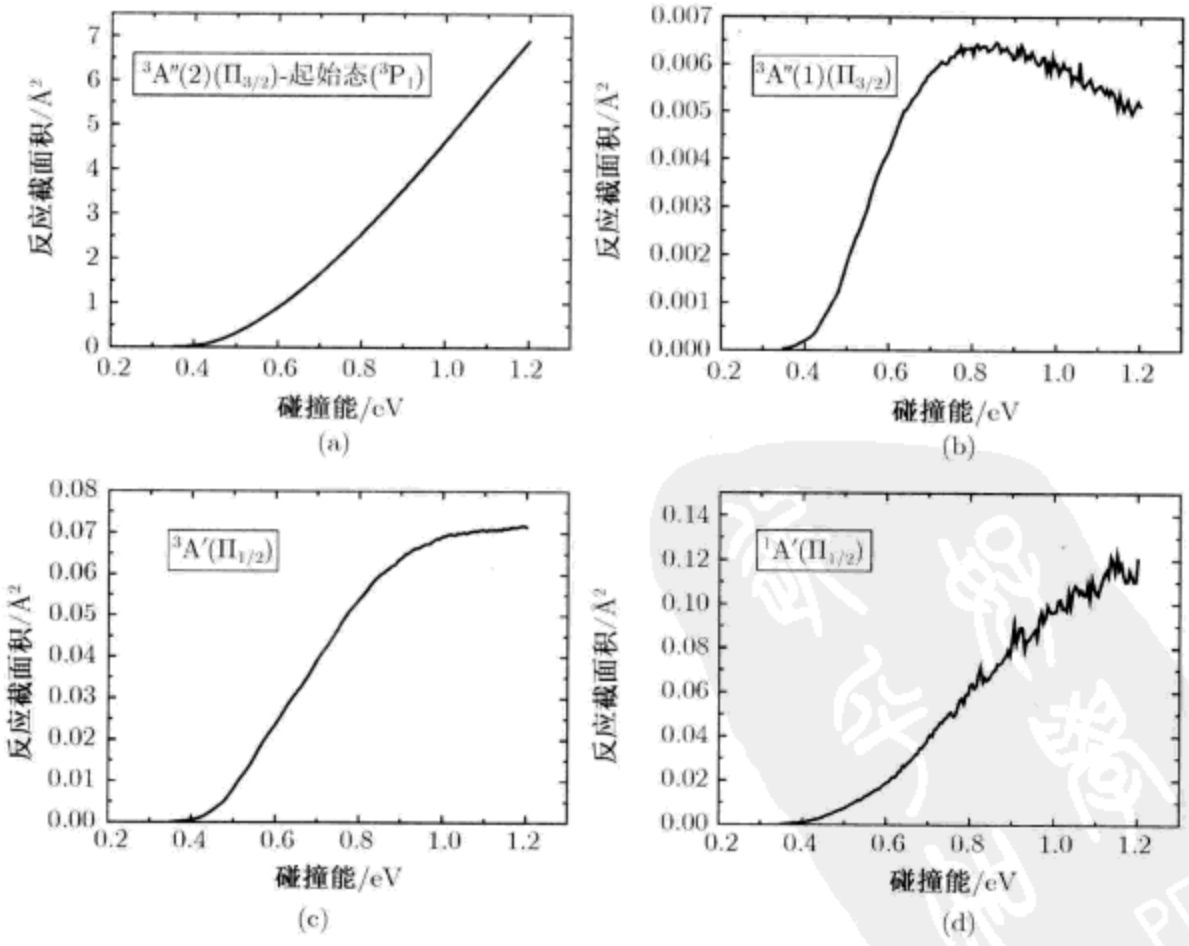


图 8-8 同图 8-7, 但初始波包位于 $^3A''(2)$ 势能面, 渐近地对应着反应物的精细结构 $O(^3P_1)+H_2$.(a)$^3A''$ (2) 势能面上的结果; (b)$^3A''(1)$ 势能面上的结果; (c)$^3A'$ 势能面上的结果; (d)$^1A'$ 势能面上的结果