

Hartree-Fock自洽场迭代收敛算法实现与测试

答辩人：张凌志

指导教师：马海波

南京大学化学化工学院

2021 年 6 月 4 日

目录

1 研究背景与意义

■ HF-SCF计算

2 研究内容

- 迭代起始阶段
- 过渡阶段
- 收敛区域附近
- 组合算法

3 研究总结与展望

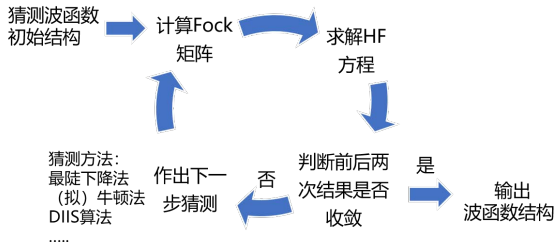
研究背景与意义

Hartree-Fock计算中的SCF计算

Hartree-Fock-Roothaan方程

$$FC = SCE$$

(1)



研究内容

EDIIS算法

每一步的输入为之前输出的内插值

$$D^{\text{in}} = \sum_{i=1}^n c_i D_i^{\text{out}} \quad (2)$$

内插系数通过最小化能量泛函得到，即

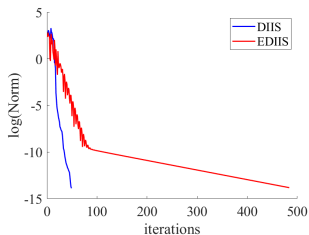
$$\inf \left\{ f^{\text{EDIIS}}(c_1, c_2, \dots, c_n), c_i \geq 0, \sum_{i=1}^n c_i = 1 \right\} \quad (3)$$

能量泛函 f^{EDIIS} 的优化可以采用障碍法与能量面扫描的方法进行。

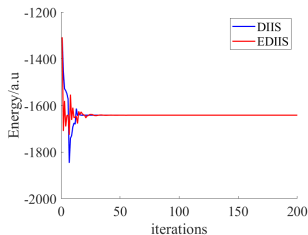
结果比较

二茂铁

RHF/6-31G基组



(a) 梯度的模变化趋势



(b) 能量变化趋势

EDIIS算法可以有效降低收敛结果能量。

EDIIS算法对收敛结果的影响

2,3-二乙基噻吩[3,4-B]吡嗪
UHF/6-31G基组

表: 2,3-二乙基噻吩[3,4-B]吡嗪的UHF计算结果。

算法	能量/(a.u)	迭代圈数
EDIIS(能量面扫描)	-891.736841	497
EDIIS(能量面扫描) + DIIS	-891.701108	93
EDIIS(障碍法)	-891.734354	538
EDIIS(障碍法) + DIIS	-891.734354	90
DIIS	-891.580787	57

EDIIS算法的使用可以在初期快速降低收敛结果的能量。

DIIS算法与C²DIIS算法

设定每次迭代的输入为

$$D^{\text{in}} = \sum_{i=1}^n c_i D_i^{\text{out}} \quad (4)$$

同时设定对于 D_i^{out} ，其与最优解之间的误差为 e_i ，那么 D^{in} 与最优解之间的误差为

$$e^* = \sum_{i=1}^n c_i e_i \quad (5)$$

通过最小化 e^* 的内积得到优化系数 $\{c_i\}$ ，即最小化

$$\langle e^* | e^* \rangle = \sum_{i,j=1}^n c_i c_j \langle e_i | e_j \rangle \quad (6)$$

DIIS算法与C²DIIS算法

- DIIS算法要求 $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ ，则可通过求解线性方程组式7获得外推系数 $\{c_i\}$

$$\begin{pmatrix} B_{11} & \cdots & B_{1n} & 1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & 1 \\ B_{n1} & \cdots & B_{nn} & 1 \\ 1 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

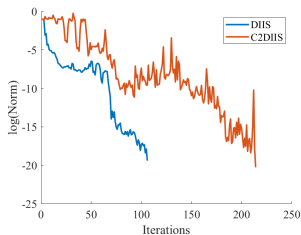
- C²DIIS算法要求 $\sum_{i=1}^n c_i^2 = 1$ ，则可通过求解本征方程式8获得外推系数 $\{c_i\}$

$$\begin{pmatrix} B_{11} & \cdots & B_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{n1} & \cdots & B_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (8)$$

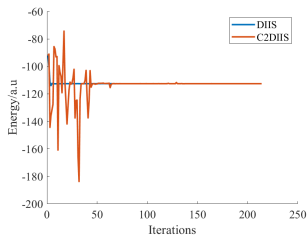
上式中 $B_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$

结果比较

一氧化碳
UHF/6-31G基组



(a) 梯度的模变化趋势



(b) 能量变化趋势

DIIS算法表现优异可以很快收敛，C²DIIS算法性能逊于DIIS算法。

直接最小化算法原理

- HF方法的本质是在归一化条件下优化HF基态能量

$$E_{\text{Ground}} = \text{Min} \{ E_{\text{HF}}(C), C \in \{C | C^T S C = I\} \} \quad (9)$$

可以直接优化参数求函数最小值

- 参数的选取

每个满足条件的矩阵都可以表示为 $C = C_0 U$, $U = \exp(-A)$,
 C_0 表示起始系数矩阵

我们将反厄米矩阵 A 的元素作为优化参数 $\{x\}$ 进行优化

直接最小化算法

设优化的参数组成的向量为 p ，则

- 梯度下降法

$$p_{k+1} = p_k - \alpha g_k$$

- 牛顿法

$$p_{k+1} = p_k - H^{-1}g_k$$

- 拟牛顿法

$$p_{k+1} = p_k - B^{-1}g_k$$

- 增强Hessian法

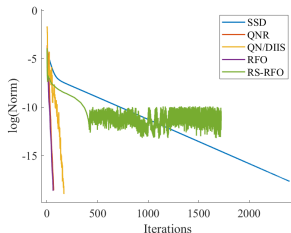
$$p_{k+1} = p_k - (H - \lambda I)^{-1}g_k$$

- QN/DIIS算法

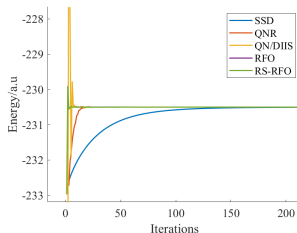
$$p_{k+1} = \sum_{i=1}^m c_i p_i - \sum_{i=1}^m c_i H_k^{-1} g_i$$

结果比较

苯分子
UHF/6-31G基组



(a) 梯度的模变化趋势



(b) 能量变化趋势

拟牛顿法与RFO算法的表现相对良好，SSD算法收敛速度较慢，QN/DIIS算法振荡明显，RS-RFO算法收敛失败。

组合算法

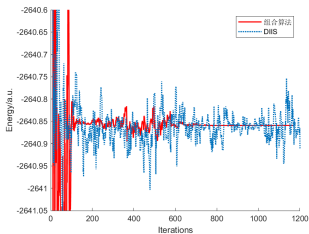
在实际计算，单个算法的效果存在局限性，
程序采用EDIIS算法与DIIS算法的组合，组合方式如下：

$$D^{in} = \begin{cases} D_{EDIIS} & \text{Norm} > 10^{-1}, \\ D_{DIIS} & \text{Norm} < 10^{-4}, \\ 10\text{Norm} \times D_{EDIIS} + & \text{else.} \\ (1 - 10\text{Norm}) \times D_{EDIIS} & \end{cases} \quad (10)$$

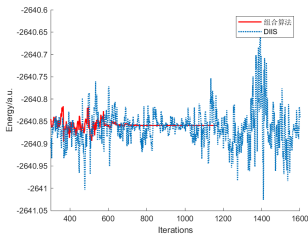
结果比较

三氯化铁

UHF/铁原子cc-pvdz基组, 氯原子6-31G基组



(a) 能量变化趋势



(b) 收敛区域结果放大图

前期使用EDIIS算法可以有效抑制收敛区域的振荡, 加速收敛, 并降低收敛结果的能量。

研究总结与展望

总结

- 1) 实现了DIIS及其衍生算法与QC算法，并对其进行测试；
- 2) 设计出一种组合算法，以计算出大多数体系。

展望

- 1) EDIIS算法中参数优化算法需要进一步调整；
- 2) 各种算法之间的切换仍需进一步调整优化；
- 3) 进一步优化整体算法以计算含过渡金属的大分子体系。

致谢

感谢马海波老师的悉心指导，在论文完成的过程中给了我莫大帮助，这个课题也让我对量子化学有了更进一步的认识。

感谢谢兆轩师兄与李健浩师兄在我完成论文期间，给我的一系列意见与指导，帮我解答一系列困惑。

也感谢实验室其他师兄师姐在我完成毕设期间，给我提供的帮助。

谢谢!
敬请各位老师
批评指正!