

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 8 日

目录

1 研究背景与意义

- 从多电子哈密顿到单电子平均场近似
- Hartree-Fock计算

2 研究内容

- DIIS类算法
- 直接最小化算法
- 组合算法

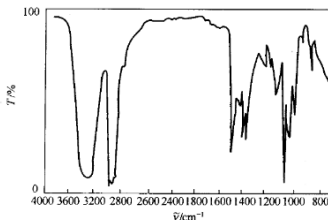
3 研究总结与展望

从多电子哈密顿到单电子平均场近似

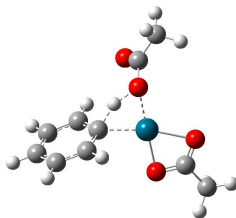
多电子哈密顿量

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

平均场近似：将多体问题转变为单体问题，求解多电子哈密顿量转变为求解单电子算符。



(a) 异丁醇红外光谱图



(b) 过渡金属催化反应过渡态

Hartree-Fock计算

Hartree-Fock-Roothaan方程（HFR方程）

$$FC = SCE \quad (2)$$

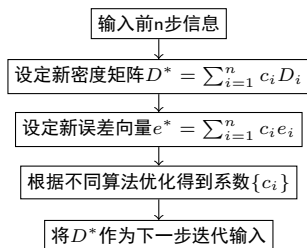


研究内容

- 将DIIS类算法应用在Hartree-Fock计算中；
DIIS算法、EDIIS算法与 C^2 DIIS算法
- 将直接最小化算法应用在Hartree-Fock计算p中；
梯度下降法、拟牛顿法、RFO算法、RS-RFO算法与QN/DIIS算法
- 确定一种算法的组合策略以应对大多数体系的Hartree-Fock计算。

DIIS (Direct Inversion in Iterative Space) 类算法

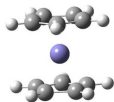
利用多步的信息来调整下一步迭代的输入，实现了DIIS算法、 C^2 DIIS算法与EDIIS算法。



不同点

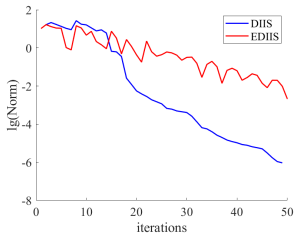
- 1 DIIS算法在 $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ 约束下最小化 $\|e\|$
- 2 C^2 DIIS算法在 $\sum_{i=1}^n c_i^2 = 1$ 约束下最小化 $\|e\|$
- 3 EDIIS算法在寻找使得能量泛函最低的内插值

EDIIS算法与DIIS算法结果比较

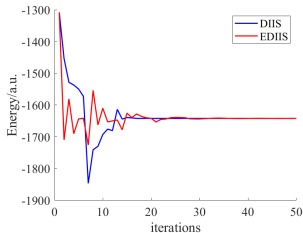


二茂铁

RHF/6-31G 基组



(a) 梯度的模变化趋势



(b) 能量变化趋势

EDIIS算法的使用可以在初期快速降低迭代过程中的能量。

EDIIS算法对收敛结果的影响

HFR方程存在多个自洽解，往往我们需要能量最低的自洽解。



2,3-二乙基噻吩[3,4-B]吡嗪
UHF/6-31G基组

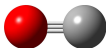
表: 2,3-二乙基噻吩[3,4-B]吡嗪的UHF计算结果。

| 算法 | 能量/(a.u.) | 迭代圈数 |
|------------|-------------|------|
| DIIS | -891.580787 | 57 |
| EDIIS | -891.734354 | 538 |
| EDIIS+DIIS | -891.734354 | 90 |

EDIIS算法可以辅助程序收敛到能量更低的解。

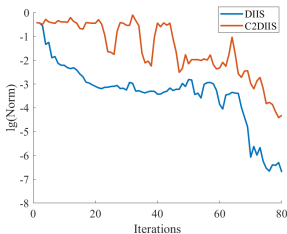
DIIS算法与C²DIIS算法结果比较

C²DIIS算法主要应对DIIS算法中存在奇点的问题

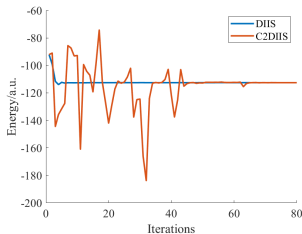


一氧化碳

UHF/6-31G基组



(a) 梯度的模变化趋势



(b) 能量变化趋势

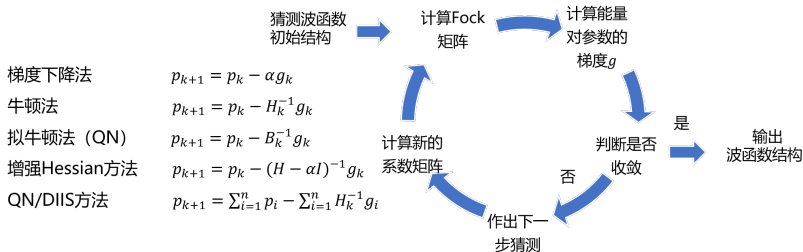
DIIS算法表现优异可以很快收敛，C²DIIS算法性能逊于DIIS算法。

直接最小化算法

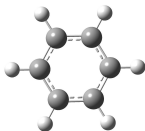
Hartree-Fock方法的本质是在归一化条件下优化Hartree-Fock基态能量

$$E_0 = \min \{ E_{\text{HF}}(C) | C^T S C = I \} \quad (3)$$

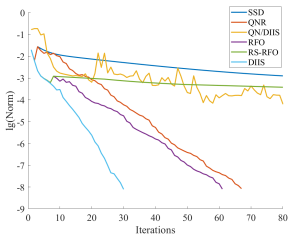
可以直接优化参数求函数最小值，计算流程如下



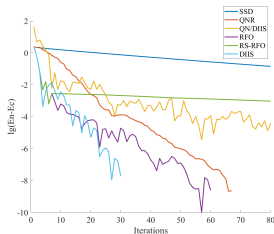
结果比较



苯分子
UHF/6-31G基组



(a) 梯度的模变化趋势



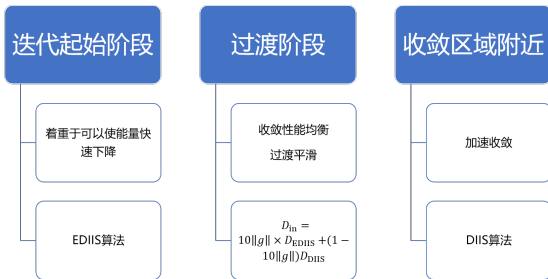
(b) 能量变化趋势

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。

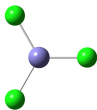
组合算法

在实际计算，单个算法的效果存在局限性——EDIIS算法收敛速度太慢，DIIS算法有时候易收敛到局域极小值。

程序采用EDIIS算法与DIIS算法的组合，组合方式如下：

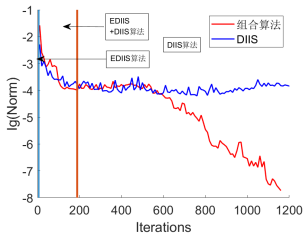


结果比较

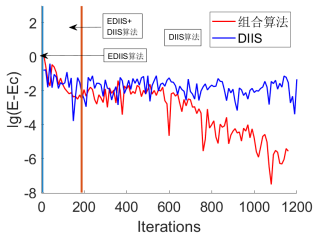


三氯化铁

UHF/铁原子cc-pvdz基组，氯原子6-31G基组



(a) 梯度的模变化趋势



(b) 收敛区域能量变化趋势

前期使用EDIIS算法可以有效抑制收敛区域的振荡，辅助收敛。

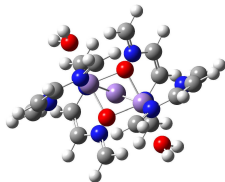
研究总结与展望

总结

- 1) 实现了DIIS类算法与直接最小化算法，并对其进行测试；
- 2) 设计出一种组合算法，可以对大多数体系进行Hartree-Fock计算，包括含过渡金属的小分子体系。

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。



Mn₃配合物

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!