

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 7 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-SCF 计算

2 研究内容

- DIIS 算法及其衍生算法
- 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

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

平均场近似：将多体问题转变为单体问题

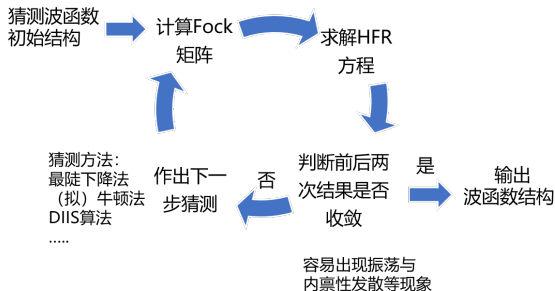
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i \quad (2)$$



Hartree-Fock-SCF 计算

Hartree-Fock-Roothaan 方程

$$FC = SCE \quad (3)$$

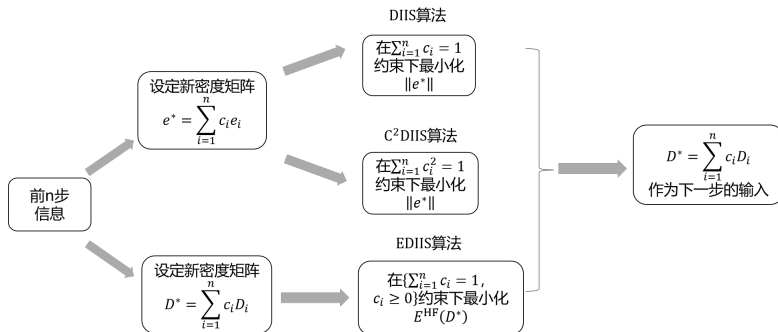


研究内容

- 将 DIIS 算法及其衍生算法应用在 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 算法及其衍生算法

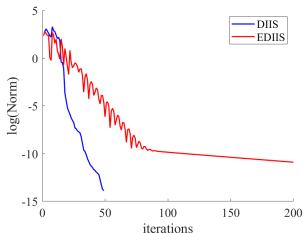
利用多步的信息来调整下一步迭代的输入



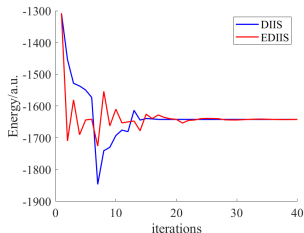
EDIIS 算法与 DIIS 算法结果比较

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

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。

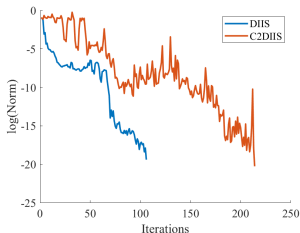
算法	能量/(a.u.)	迭代圈数
DIIS	-891.580787	57
EDIIS(障碍法)	-891.734354	538
EDIIS(能量面扫描)	-891.736841	497
EDIIS(障碍法) + DIIS	-891.734354	90
EDIIS(能量面扫描) + DIIS	-891.701108	93

EDIIS 算法可以有效降低收敛结果能量。

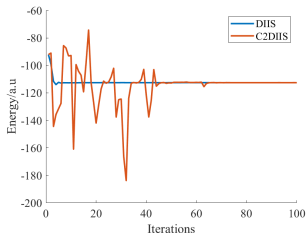
DIIS 算法与 C^2 DIIS 算法结果比较

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

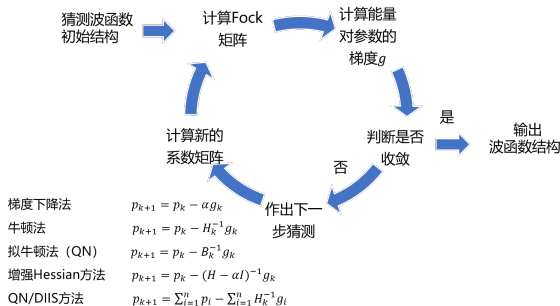
DIIS 算法表现优异可以很快收敛， C^2 DIIS 算法性能逊于 DIIS 算法。

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

$$E_{\text{Ground}} = \text{Min} \{ E_{\text{HF}}(C), C \in \{ C | C^T S C = I \} \} \quad (4)$$

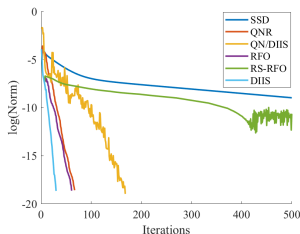
可以直接优化参数求函数最小值，计算流程如下



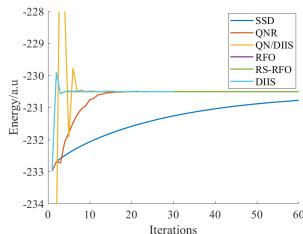
结果比较

苯分子

UHF/6-31G 基组



(a) 梯度的模变化趋势

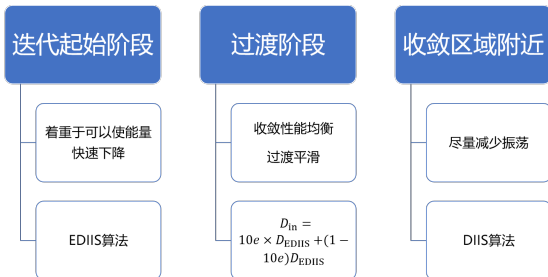


(b) 能量变化趋势

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，
程序采用 EDIIS 算法与 DIIS 算法的组合，组合方式如下：

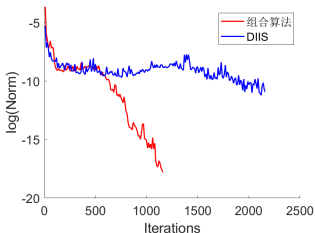


e 为计算中能量对于轨道旋转矩阵元素的梯度的模。

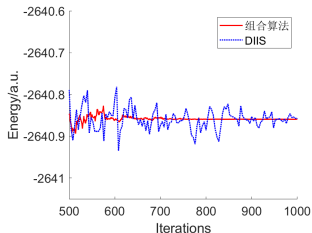
结果比较

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, 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。

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!