**毕业论文答辩讲稿**

**(一)开场白**

各位老师好!我是化学化工学院17级化学专业的张凌志，我的毕业论文答辩主题是《Hartree-Fock自洽场迭代收敛算法实现与测试》，下面我将从研究背景与意义，研究内容与总结与展望三个方面进行汇报。

**(二)具体内容**

1. 研究背景与意义

化学反应在微观角度上可以理解为微观粒子之间的相互作用，无论是体系结构、光谱信息，亦或是化合物的反应性，都可以再微观层面上获得解释。要对化学反应进行理论分析，离不开求解多电子薛定额方程，即多电子哈密顿量的求解。但多体问题到求解是十分困难的，因而我们可以使用平均场近似将多体问题转换为单体问题。其中Hartree-Fock方法是其中的经典方法，其将多电子哈密顿量转变为单电子哈密顿量的和的形式。

Hartree-Fock计算主要是在求解Hartree-Fock-Roothaan方程，由于Fock矩阵F是系数矩阵C的函数，所以我们无法获取解析解，只能迭代求解。其计算流程如下，先给定分子轨道的初猜，之后计算出Fock矩阵F，求解广义本征方程，得到一组新的分子轨道，判断是否收敛。是则输出，否则给出一个新的猜测，重复上述流程，直至收敛。在上述流程中，给出一个新到猜测到环节对体系的收敛有着重要作用。对于部分体系，如含过渡金属的体系，很容易出现振荡或者内禀性发散等现象，导致无法收敛。因而我们从下一步猜测入手，以期待获得一个较好的收敛算法。

2. 研究内容

在查阅了文献与市面上各量化软件的内置算法之后，我的主要工作设定为以下三个部分——实现并测试DIIS算法及其衍生算法的效果，直接最小化算法的效果，以及根据测试结果，确定一种收敛策略应用到量化计算中。

3. DIIS系列

DIIS算法即迭代子空间中的直接求逆方法，是一种使用多步信息的算法，主要通过处理前n步的信息，来获取一个新的密度矩阵作为下一步迭代的输入。我们一共实现了三种DIIS系列算法，即DIIS算法，C2DIIS算法与EDIIS算法。其计算流程如下。三种算法的共同点在于都是使用前n步到密度矩阵到线性组合以获取下一步到输入，区别在于约束与优化的函数的不同。

三种算法其各有特点，其中EDIIS算法的最大特点是前期的抑制振荡快速进入收敛区域，但进入迭代区域之后的收敛速度明显减慢。以二茂铁的RHF计算为例，比较EDIIS算法与DIIS算法的结果。迭代早期EDIIS算法的能量下降要更快，但在收敛能量附近，EDIIS算法缓慢收敛，而DIIS算法则迅速收敛。故EDIIS算法一般用于收敛算法的早期阶段以快速到达收敛区域。

同时EDIIS算法也可以倾向于降低收敛结果的能量，以2,3-二乙基噻吩[3,4-B]吡嗪的UHF计算为例。全程使用EDIIS算法，亦或是只在前期使用EDIIS算法后期转用DIIS算法，得到的能量都要低于只使用DIIS算法得到的能量。

而DIIS算法就前面的结果而言，我们可以发现其主要特点是收敛速度快，此外，DIIS算法对各种体系的计算都有较好的稳定性。C2DIIS算法的特点与其类似，但性能要逊于DIIS算法。以一氧化碳的UHF计算为例，我们可以发现DIIS算法仍然保持了一个较快且稳定的收敛，C2DIIS算法的收敛速度要逊于DIIS算法，且无论是梯度到模还是能量，其振荡都要大于DIIS算法的结果。由于C2DIIS算法是为了应对DIIS算法在计算中存在奇点的问题而引入的，故一般用作DIIS算法的备用算法。

5. QC算法

Hartree-Fock计算的本质是在归一化条件下优化体系的基态能量，故可以直接优化系数矩阵，来获取基态能量的最小值。此时的HF计算流程略微有所改变，计算完Fock矩阵之后我们不再求解HFR方程，而是计算此时的梯度向量（即能量对优化参数的一阶导数），梯度为0即收敛，否则根据公式得出下一步的猜测，计算系数矩阵，再计算Fock矩阵，重复上述流程直至收敛。主要的直接最小化算法有梯度下降法、牛顿法、拟牛顿法、增强Hessian算法、QN/DIIS算法等。我们使用的增强Hessian算法为有理函数法与步长受限的有理函数法，即RFO算法与RS-RFO算法。

直接最小化算法的优点在于可以获得较小的步长，故往往适合用于迭代后期，收敛区域附近以防止振荡。以苯分子的UHF计算为例，将上述提到的算法与DIIS算法的结果进行比较。就梯度的模变化趋势图而言，拟牛顿法与RFO算法的表现相对良好，QN/DIIS算法振荡明显，SSD算法收敛速度较慢但仍收敛，RS-RFO算法收敛失败。在能量变化图中，拟牛顿法曲线相对平滑，虽然这里看不太清楚，但实际上RFO算法，RS-RFO算法与DIIS算法前期的曲线十分相似。但DIIS算法的表现无论是收敛前期还是收敛区域附近都要好于直接最小化算法，故在进一步优化之前暂时不考虑直接最小化算法的应用。

6. 组合算法

根据测试结果，由于目前直接最小化算法的表现还有待优化，我们目前采用EDIIS算法与DIIS算法的组合形式作为程序的主要收敛策略。组合方式如下，迭代起始使用EDIIS算法，过渡阶段使用两种算法得到的密度矩阵的线性组合，在收敛区域附近使用DIIS算法。

以三氯化铁的UHF计算为例，与DIIS算法进行比较。就结果而言，两种算法在前期曲线类似，但组合算法再经历一小段平台期之后，迅速下降，DIIS算法仍在振荡。从收敛区域的能量变化趋势中，我们也可以发现DIIS算法的振荡是要大于组合算法。这也表明前期使用EDIIS算法策略是正确的，其使得迭代更快到达收敛区域，抑制了后续到振荡。

**(三)总结**

目前我们实现了DIIS及其衍生算法与直接最小化算法，并对其进行测试；设计出一种组合算法，可以对大多数体系进行HF计算，包括含过渡金属的小分子体系。

但目前工作仍有优化空间——EDIIS算法中参数优化算法需要进一步调整；各种算法之间的切换仍需进一步调整优化；进一步优化整体算法以计算含过渡金属的大分子体系。

**(三)致谢**

最后，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。