**毕业论文答辩讲稿**

**(一)开场白**

各位老师好!我是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，以及研究内容两个方面进行汇报，恳请各位老师批评指正。

**(二)具体内容**

1. 研究背景与意义

Hartree-Fock方法是量化计算的常用方法，是分子轨道计算的基础，在量化计算中有着重要的应用。Hartree-Fock计算的主要是在求解Hartree-Fock-Roothaan方程，由于Fock矩阵是系数矩阵C的函数，所以无法获取解析解，只能使用迭代的方法求解。其计算流程如下，先给分子轨道的初猜，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，判断前后两次得到的分子轨道相差适合可以接受，即是否收敛。是则输出，否则给出一个新的猜测，重复上述流程，直至收敛。在迭代过程中，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。对于算法收敛性的研究，主要集中在给出一个更好的新的猜测上，目前已经有很多成熟的算法。

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算法是一种使用多步信息的算法，其优点在于可以使用多步信息来校正当前步，防止单步较差结果的过大影响。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，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。新的密度矩阵为前n步得到的密度矩阵的线性组合，三种算法的主要区别在于线性组合系数的获取方式不同。EDIIS算法通过优化内插值的能量泛函，来获取；DIIS算法在外推的约束下，优化误差向量的模来获取。C2DIIS算法在归一化条件下，优化误差向量的模来获取。

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。二茂铁的RHF计算为例，计算基组为6-31G，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。故一般EDIIS算法可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，计算基组为6-31G。EDIIS算法计算得到的能量，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DIIS算法得到的能量。图中的两种方法是EDIIS算法内部的两种优化方法。

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，计算基组为6-31G。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算法的稳定性较差，在能量变化趋势中，我们发现C2DIIS算法在收敛区域的振荡要远大于DIIS算法。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。

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，故可以直接应用凸优化算法，直接优化系数矩阵。此时的HF计算流程略微有所改变，每一步我们不再求解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，在计算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，计算基组为6-31G，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DIIS算法，过渡阶段两种算法得到的密度矩阵按此比例混合，在收敛区域附近使用DIIS算法。

测试算例为三氯化铁的UHF计算，铁原子的计算基组为cc-pvdz，氯原子的计算基组为6-31G，与单纯使用DIIS算法进行比较。就结果而言，组合算法在1000多步收敛，DIIS算法在2000步内未完成收敛。在梯度的模变化趋势图中，两者前期曲线类似，但后期组合算法的曲线忽然稳定下降，DIIS算法的振荡趋势明显，在能量图中，DIIS算法的振荡也要大于组合算法。其主要原因在于前期EDIIS算法将迭代快速带入收敛区域附近，有效抑制了之后的收敛。

**(三)总结**

目前我们实现了DIIS及其衍生算法与QC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。