学校代码：10246
学　　号：17110220038

復旦大學

博 士 学 位 论 文

（学术学位）

双杂化密度泛函分子能量与性质计算方法进展与测评

Recent Progress on Computational Method and Benchmark on Molecular Energy and Property of Doubly Hybrid Functional Approximations

院　　系：化学系

专　　业：物理化学

姓　　名：祝震予

指 导 教 师：徐　昕　教授

完 成 日 期：2024 年 5 月 9 日

指导小组成员

徐　昕　　教　授

张　颖　　教　授

段　赛　青年研究员

郑　晓　　教　授

目　录

插图目录 vii

表格目录 xi

摘要 xiii

Abstract xv

术语缩写对照表 xix

第 1 章 绪论 1

1.1 密度泛函理论 1

1.1.1 Schrödinger 方程 1

1.1.2 Hohenberg-Kohn 定理 3

1.1.3 Kohn-Sham 方程 4

1.1.4 Kohn-Sham 框架与“Jacob 阶梯” 5

1.2 双杂化泛函方法 8

1.3 MP2 型双杂化泛函的测评表现 11

1.4 本文研究思路与主要工作 14

第 2 章 基于成对电子方法的双杂化能量泛函实现与测评 17

2.1 引言 17

2.2 理论背景 18

2.2.1 GLPT2 的理论框架 18

2.2.2 GLPT2 与双杂化泛函 20

2.2.3 电子对方法 23

2.3 实现细节 25

2.3.1 数据集与误差量标 25

2.3.2 数据集计算细节 28

2.3.3 解离曲线计算细节 29

2.4 结果与讨论 30

2.4.1 XYG6+1 模型双杂化近似泛函的参数优化 30
2.4.2 XYG6+1 模型泛函测评表现 32
2.4.3 参数优化讨论：EP 型相关能占比 33
2.4.4 参数优化讨论：严格交换能占比 35
2.4.5 参数优化讨论：数据集的影响 37
2.4.6 闭壳层 XYG6+1 模型泛函在分子解离曲线问题的表现 . . . 38
2.5 本章小结 41

第 3 章 双杂化泛函原子体系电子云密度与能量测评 43
3.1 引言 43
3.2 实现细节 45
3.2.1 计算体系与方法 45
3.2.2 径向函数与密度测评标准定义 46
3.3 测评结果 47
3.3.1 依年代发展的总体表现 47
3.3.2 具体测评表现 49
3.4 讨论与本章小结 51

第 4 章 高精度基组外推方法在 CCSD(T) 静态极化率计算上的应用 55
4.1 引言 55
4.2 具体方法与实现细节 57
4.2.1 误差测评标准 57
4.2.2 电子结构方法与软件 57
4.2.3 数据集 59
4.2.4 基组与 RI 近似 60
4.2.5 数值极化率 60
4.2.6 CBS 外推 61
4.2.7 FPA 策略 61
4.3 结论与讨论 63
4.3.1 RI 误差与数值差分误差 63
4.3.2 小体系的同性极化率基组收敛性 63
4.3.3 自旋非极化小体系的异性极化率基组收敛性 66
4.3.4 极化率参考值的更新 68
4.3.5 对 HF、MP2 与 CCSD 的极化率简要测评 69
4.4 本章小结 71

第 5 章 双杂化泛函的静态极化率测评 **73**
5.1 引言 73
5.2 实现细节 74
5.2.1 数据集 74
5.2.2 电子结构计算 74
5.2.3 误差测评标准 75
5.2.4 泛函参数优化 77
5.3 典型双杂化泛函静态极化率基组误差分析 77
5.3.1 HR46 与 T144 数据集分析 77
5.3.2 HH101 数据集分析 80
5.3.3 基组误差分析小结 81
5.4 密度泛函的静态极化率测评 82
5.4.1 总体误差测评与讨论 83
5.4.2 双杂化泛函误差测评与讨论 84
5.5 xDH@B3LYP 模型静态极化率参数优化 86
5.6 讨论与本章小结 88

附录 A 双杂化泛函的电性质梯度理论与程序实现 **91**
A.1 引言 91
A.2 记号 92
A.2.1 约定俗成 92
A.2.2 变种的 Einstein 求和记号 94
A.3 基础公式与定义 96
A.3.1 电子积分 96
A.3.2 轨道系数及其导出量 97
A.3.3 密度泛函近似的泛函核与其导数 100
A.3.4 双杂化自洽场泛函与能量泛函 101
A.3.5 导数记号与耦合微扰 102
A.4 偶极矩与极化率 103
A.5 双杂化泛函电性质解析梯度 105
A.5.1 正交条件、SCF 条件与自洽场泛函对密度矩阵的依赖关系 105
A.5.2 一阶梯度：轨道系数随外场的变化 107
A.5.3 一阶梯度：U 矩阵占据-占据和非占-非占部分 109
A.5.4 一阶梯度：能量泛函导数 111
A.5.5 一阶梯度：约化密度矩阵 112

A.5.6 一阶梯度：Z-Vector 方法与弛豫密度 113
A.5.7 二阶梯度：二阶能量泛函导数 114
A.5.8 二阶梯度：Z 矩阵导数与交换定理 115
A.5.9 总结 116
A.6 闭壳层 MP2 型双杂化泛函解析极化率程序化 117
A.6.1 记号定义与补充说明 117
A.6.2 A 张量：问题背景 118
A.6.3 A 张量：ERI 贡献部分与密度矩阵缩并实现策略 119
A.6.4 A 张量：ERI 贡献部分与分子轨道基下缩并实现策略 . . . 120
A.6.5 A 张量：DFA 贡献部分 121
A.6.6 MP2 激发张量及相关项 122
A.6.7 MP2 与 DH 的 Laplacian 与 Z 矩阵 123
A.6.8 MP2 激发张量的偶极电场梯度及其相关量 124
A.6.9 $\mathscr{R}^{\mathrm{B}}$ 的实现 125
A.6.10 DH 电性质二阶梯度 127
A.6.11 A 张量性质梯度的缩并计算 128
A.7 程序效率简要测评 128
A.8 附录：非正则 MP2 相关能及其梯度 130
A.8.1 非正则 MP2 相关能 130
A.8.2 电性质一阶梯度：MP2 相关能对性质的 skeleton 导数 . . . 131
A.8.3 电性质一阶梯度：MP2 相关能对轨道系数的导数 132
A.8.4 电性质一阶梯度：MP2 激发张量全导数 135

附录 B 补充内容 137
B.1 第 2 章补充内容 137
B.1.1 Minnesota 部分子集与 GMTKN55 数据集详细测评表 137
B.1.2 开壳层 XYG6+1 模型泛函在分子解离曲线问题的表现 . . . 144
B.1.3 电子对方法不具有正交不变性的说明 144
B.2 第 3 章补充内容 155
B.2.1 密度径向函数的 RI 近似误差 155
B.2.2 电离能的 RI 近似误差 157
B.2.3 密度径向函数测评的基组依赖性 158
B.2.4 其他补充数据 160
B.3 第 4 章补充内容 177
B.3.1 HR46 与 T144 数据集分子结构 177

B.3.2 体系名称的更改 183
B.3.3 CCSD 方法下不同 FPA 模型之间的相对误差 183
B.3.4 对有限差分误差的分析 183
B.3.5 异性极化率 γ 在不同基组下的绝对值方均根误差分析 . . . 184
B.3.6 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$, ^3SO, Cl_2 计算结果的基组收敛趋势 . . . 185
B.3.7 $\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$, ^3SO, HCHS, Cl_2 计算结果的基组收敛趋势 188
B.3.8 更新后的 HR46 与 T144 极化率参考值 190
B.4 第 5 章补充内容 202
B.4.1 对 HH132 数据集自旋极化体系准确性的讨论 202
B.4.2 HH101 数据集下 B2PLYP 极化率分量的相对误差分析 . . . 207
B.4.3 极化率基组不完备性补充推测与推论 208
B.4.4 其他补充数据 215

附录 C 原子轨道基组与程序 221
C.1 原子轨道基组 221
C.2 软件与程序 222

附录 D 波函数方法表 225

附录 E 密度泛函方法表 227

参考文献 235

后记 281

致谢 289

攻读学位期间研究成果 291

插图目录

1.1 双杂化泛函对 GMTKN55 数据集的测评 12
1.2 泛函近似对固体聚合能与分子键解离能问题的测评 13
1.3 泛函近似对分子构型问题的测评 13
1.4 泛函近似对 NMR 屏蔽常数问题的测评 14

2.1 绝热路径曲线示意图 20
2.2 XYG6+1/cr 在限制参数 E_c^{EP} 占比系数下的参数优化误差表现 . . . 34
2.3 XYG6+1/cr 在限制参数 E_c^{EP} 占比系数下误差与 E_x^{exact} 系数表现 . . 35
2.4 诸参数模型在限制 E_x^{exact} 系数下参数优化后误差 36
2.5 XYG6+1/cr 模型在限制 E_x^{exact} 系数下不同参数优化策略测评误差 . 37
2.6 N_2 解离曲线表现 (闭壳层) 39
2.7 F_2 解离曲线表现 (闭壳层) 40
2.8 H_2O 解离曲线表现 (闭壳层) 40
2.9 H_2O 解离曲线 1.4–2.25 Å 段表现 (闭壳层) 41
2.10 H_6 解离曲线表现 (闭壳层) 41

3.1 原子体系电子云密度与能量测评的泛函分类与数量示意 46
3.2 径向函数 maxMNAE 对年代的散点图 48
3.3 电离能平均误差 MAE 对年代的散点图 49
3.4 密度径向函数 $\mathrm{maxMNAE_{RHO}}$ 与 $\mathrm{maxMNAE_{GRD}}$ 对照图 50
3.5 诸泛函密度径向函数 maxMNAE 与电离能 MAE 对照图 51
3.6 双杂化泛函密度径向函数 maxMNAE 与电离能的 MAE 对照图 . . 51
3.7 部分泛函密度径向函数 maxMNAE 与电离能 MAE 测评表现示意图 52

4.1 静态极化率计算的 FPA 模型 62

5.1 静态极化率测评泛函的大致分类与数量示意图 76
5.2 诸泛函极化率 RelRMSD 测评表现图 82
5.3 能量、密度与性质的关系 84
5.4 xDH 与 bDH 极化率 RelRMSD 测评表现与对比图 85
5.5 bDH 依 RSH 分类的极化率 RelRMSD 测评表现图 85

A.1 能量在外加偶极电场下的变化情况 104
A.2 DH 与 ORCA 程序计算 RI-MP2 静态极化率的效率测评 129

B.1 N_2 解离曲线表现 (开壳层) 145
B.2 F_2 解离曲线表现 (开壳层) 145
B.3 H_2O 解离曲线表现 (开壳层) 145
B.4 H_2O 解离曲线 1.4–2.25 Å 段表现 (开壳层) 146
B.5 H_6 解离曲线表现 (开壳层) 146
B.6 Ne_2 对称性简并轨道正交变换误差 151
B.7 N_2 对称性简并轨道正交变换误差 (键长 1.077 Å) 152
B.8 N_2 对称性简并轨道正交变换误差 (键长 2.0 Å) 152
B.9 T_d 点群下 C_4H_4 对称性简并轨道正交变换误差 154
B.10 CO 偶然简并轨道正交变换误差 155
B.11 HF 方法 RI 近似下的 maxMNAE 误差 156
B.12 HF 方法 RI 近似下的 meanMNAE 误差 156
B.13 MP2 方法相关贡献 RI 近似下的 maxMNAE 误差 157
B.14 MP2 方法相关贡献 RI 近似下的 meanMNAE 误差 157
B.15 HF 方法 RI 近似下电离能最大误差 158
B.16 MP2 方法相关贡献 RI 近似下电离能最大误差 158
B.17 aug-cc-pωCV5Z 与 aug-cc-pV5Z 基组下 maxMNAE 误差的比较 . . 159
B.18 部分双杂化泛函与 MP2 方法密度径向函数在 Be、Ne 原子的误差 173
B.19 部分低阶泛函密度径向函数在 Be、Ne 原子的误差 174
B.20 B3LYP 参考态泛函密度径向函数在 Be、Ne 原子的误差 175
B.21 PBE0 参考态泛函密度径向函数在 Be、Ne 原子的误差 176
B.22 HR46 数据集分子结构 177
B.23 T144 数据集分子结构 178
B.24 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$ 计算结果的基组收敛趋势 187
B.25 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 ^3SO 计算结果的基组收敛趋势 187
B.26 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 Cl_2 计算结果的基组收敛趋势 187
B.27 $\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$ 计算结果的基组收敛趋势 188
B.28 $\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 ^3SO 计算结果的基组收敛趋势 188
B.29 $\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 HCHS 计算结果的基组收敛趋势 189
B.30 $\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 Cl_2 计算结果的基组收敛趋势 189
B.31 aCVXZ 与 apc$n$ 碳原子基函数构成 210
B.32 aCV5Z 与 apc$n$ 碳原子基函数构成 210

B.33 B2PLYP α_{SCF} 不同基组相对于 aCV5Z 的相对误差 211
B.34 B2PLYP α_{SCF} 不同基组相对于 apc4 的相对误差 212
B.35 B2PLYP $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 不同基组相对于 aCV[Q5]Z 的相对误差 213
B.36 B2PLYP $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 不同基组相对于 apc[34] 的相对误差 213

表格目录

1.1 泛函近似对分子谐振频率问题的测评 14

2.1 测评数据集概况与参数拟合权重 26
2.2 现有泛函在 GMTKN55 与 Minnesota 2015 部分子集的测评误差 . . 27
2.3 GMTKN55 数据集计算所使用的基组 29
2.4 GMTKN55 数据集计算所使用的冻核近似规则 30
2.5 XYG6+1 模型泛函的参数优化结果 31
2.6 部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型泛函测评表现 32

4.1 静态极化率测评的记号定义 58
4.2 14 个小体系同性极化率 RelRMSD 64
4.3 7 个自旋非极化小体系异性极化率 RelRMSD 67
4.4 HR46 与 T144 数据集分割情况 68
4.5 HR46 与 T144 子集 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 在不同 FPA 模型下 RelRMSD 69
4.6 HR46 与 T144 子集下 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 在不同 FPA 模型下 RelRMSD . . . 69
4.7 HF、MP2、CCSD 方法同性极化率的测评 70
4.8 HF、MP2、CCSD 方法异性极化率的测评 70

5.1 静态极化率测评权重表 76
5.2 B2PLYP 在 HR46 与 T144 下同性极化率 α 的基组 RelRMSD 78
5.3 B2PLYP 在 HR46 与 T144 下异性极化率 γ 的基组 RelRMSD 79
5.4 B2PLYP 在 HH101 下同性极化率 α 的基组 RelRMSD 81
5.5 以静态极化率 WTRE 量标优化的 xDH@B3LYP 参数与测评结果 . 87

A.1 字母记号与指标约定俗成 93

B.1 MR-MGM-BE4 子集测评误差 137
B.2 SR-MGM-BE9 子集测评误差 138
B.3 MR-MGN-BE17 子集测评误差 139
B.4 MR-TM-BE13 子集测评误差 140
B.5 SR-TM-BE17 子集测评误差 141

B.6 GMTKN55 测评误差 142
B.7 MP2/cr 与 IEPA 在不同情形下的正交变换不变性 147
B.8 密度径向函数与 $1s^2 2s^2 \to 1s^2$ 电离能测评详细数据 161
B.9 T144 数据集分子名称勘定 183
B.10 HR46 与 T144 子集 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD}}$ 在不同 FPA 模型下 RelRMSD 183
B.11 HR46 与 T144 子集 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD}}$ 在不同 FPA 模型下 RelRMSD 184
B.12 HR45 数据集同性极化率因数值导数而起的 RelRMSD 185
B.13 12 个自旋非极化小体系异性极化率 RMSD 误差 186
B.14 HR46 数据集子集分割情况与同性极化率 α 参考值 190
B.15 HR46 数据集子集分割情况与异性极化率 γ 参考值 191
B.16 T144 数据集子集分割情况与同性极化率 α 参考值 193
B.17 T144 数据集子集分割情况与异性极化率 γ 参考值 198
B.18 HH132 中存在对称性破缺问题的体系 203
B.19 HH132 解析与数值极化率误差大的体系 204
B.20 HH132 不同程序解析极化率误差大的体系 204
B.21 HH132 双杂化泛函 aCVTZ 数值与解析极化率误差大体系 206
B.22 HH132 双杂化泛函 aCVTZ 数据不同程序解析极化率误差大的体系 207
B.23 本工作所测评的 HH101 数据集体系 208
B.24 B2PLYP 在数据集 HH101 下极化率分量基组 RelRMSD 209
B.25 B2PLYP 泛函 apc[34] 与 aCV[Q5]Z 同性极化率的基组 RelRMSD . . 214
B.26 B2PLYP 泛函 apc3 与 aCV[34]Z 同性极化率的基组 RelRMSD 215
B.27 诸密度泛函近似极化率测评表现 216

摘　要

密度泛函理论作为电子结构方法，其发展目标是解决原子到分子尺度的微观或固体物质模拟问题．在 Kohn-Sham 理论与程序实现框架下，相对于高精度波函数方法，密度泛函理论及其近似可以通过较低计算代价得到相对准确的结果．因此，密度泛函理论广受欢迎，并大量应用于计算化学、凝聚态物理等学科．

密度泛函近似的核心问题是对交换相关泛函的构建．双杂化泛函作为其中一种构建框架，它引入了严格的交换能与基于 Görling-Levy 二阶微扰的相关能，是 Perdew 等人提出的“Jacob 阶梯”上最高、最接近于真实泛函的框架．近期的众多测评工作表明，双杂化泛函在反应能、分子构型优化、分子振动、核磁共振效应、固体聚合能等问题上，相比于“Jacob 阶梯”上更低的泛函 (如杂化泛函) 有更好的表现．随着 RI、Laplace-Transfrom 等张量近似策略的发展，双杂化泛函能量的计算开销，在数十原子的分子体系下与杂化泛函已较为接近．总地来说，双杂化泛函在理论框架、测评结果、计算效率上都可圈可点．

双杂化泛函框架还有未尽的工作有待完成．本工作系统地对双杂化泛函形式设计、程序实现与测评等若干问题作研究．所面对与尝试解决的问题包括：

1. 相比于 Hartree-Fock 或低阶泛函，准确计算双杂化泛函或 post-HF 性质，通常需要较大的基组；这对计算代价提出挑战．本工作从下述两方面入手：
   - 发展 RI 近似下 MP2 型双杂化泛函的静态极化率程序．该程序可以应对 ωB97X-2 (包含长短程分离交换能) 与 lrc-XYG3 (包含长短程分离相关能) 等众多类型的 MP2 型双杂化泛函，具有灵活的程序设计框架．该程序计算效率不亚于主流的计算化学软件．
   - 发展静态极化率的 FPA 策略并验证其有效性．该策略合理组合高精度小基组和低精度大基组方法计算结果，以较小误差为代价，有效降低静态极化率计算开销．在此基础上，本工作对 HR46 与 T144 数据集的各向同性极化率 α 与各向异性极化率 γ 参考值，从 CCSD/aug-cc-pVTZ 或 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 更新到更高精度的 CCSD(T)/CBS 级别．
2. MP2 型相关能的双杂化泛函在一般主族化学和弱相互作用问题下有很好的表现；但在 HOMO/LUMO gap 较小的体系、以及被认为具有多参考效应的体系下，存在较严重的数值偏差．针对该问题，本工作基于 Görling-Levy 微扰理论并参考波函数理论，在不增加大量计算开销的前提下，于双杂化

泛函中引入了成对电子型相关能作为微扰相关能．本工作提出 7 参数泛函框架 XYG6+1，并基于 GMTKN55 集与部分 Minnesota 2015 子集作参数优化．测评结果与参数优化分析表明，成对电子型相关能的引入，确实有助于更好地处理 HOMO/LUMO gap 较小或具有多参考效应的体系，且仍能良好地描述一般主族化学和弱相互作用．但同时，XYG6+1 框架的成对电子型的双杂化泛函对更具有挑战性的分子解离问题的描述还存在一定的困难；该参数模型也容易随被拟合数据的变化而波动，并不非常稳健．我们相信 XYG6+1 框架的泛函向真实泛函迈进了一小步，但仍有很大的提升空间．

3. 本工作将系统地作如下性质测评，以探究双杂化泛函的表现：
   - 原子体系电子云密度与能量的测评．密度泛函作为电子云密度到基态能量的映射，一个好的近似应当能同时描述好电子云密度与能量两者．Medvedev 等 (*Science*, 355, 49–52) 指出，近期发展的部分密度泛函近似，尽管对基态能量有较好的描述，但对原子体系的电子云密度描述欠佳．Medvedev 等人的工作详尽地测评了“Jacob 阶梯”上低阶泛函的电子云密度，悲观地指出最近发展的部分密度泛函近似并未走在正确的道路上．本工作对 Medvedev 等人的工作进行拓展，测评“Jacob 阶梯”最高阶的双杂化泛函．测评结果表明，双杂化泛函在原子体系的电子云密度上显著优于低阶泛函；同时原子体系能量的表现也相当优异．相比于其他双杂化泛函，xDH 型泛函有更为出色的表现．从原子体系的电子云密度与能量的角度来看，双杂化泛函仍然沿着“Jacob 阶梯”，切实地逼近真实泛函．
   - 分子体系静态极化率的测评．静态极化率对光学、分子相互作用、Raman 光谱活性的描述至关重要，是计算化学所关心的重要性质．本工作对参考值达到或接近于 CCSD(T)/CBS 的极化率数据集 HR46, T144 作各向同性极化率 α 与各向异性极化率 γ，对数据集 HH101 作各向同性极化率 α 与极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 的系统测评．测评结果表明，以 XYGJ-OS、XYG6、DSD-PBEPBE-D3BJ 为代表的双杂化泛函极化率误差显著小于低阶泛函的误差．这些双杂化泛函精度不亚于 CCSD 方法，展现出相当高的计算开销与误差精度的性价比．但相比于实验误差精度 0.5%，双杂化泛函仍然有一定差距．本工作还发现，依据极化率测评表现对双杂化泛函参数进行优化，通常会显现同自旋二阶微扰贡献项较小的趋势．

关键词：密度泛函理论；双杂化泛函；电子云密度；解析梯度性质；静态极化率
中图分类号：O641.12

Abstract

Density functional theory, as an electronic structure method, was developed with the goal of solving the problem of modeling microscopic or solid matter at atomic to molecular scales. Within the framework of Kohn-Sham theory and its program implementation, density functional theory and its approximations can yield relatively accurate results at low computational cost compared to high-precision wavefunction methods. Hence, density functional theory has gained popularity and is heavily used in computational chemistry, condensed matter physics, and other disciplines.

The central problem in density functional approximation is to properly construct exchange-correlation functional. As one of the construction frameworks, doubly hybrid introduces the exact exchange energy, as well as the correlation energy based on the second-order Görling-Levy perturbation. Doubly hybrid functionals lay on the highest-rung of "Jacob's ladder" proposed by Perdew et al., closest to the exact functional compared to lower-rung functionals (e.g., hybrid functionals). Numerous recent benchmarks have shown that doubly hybrid functionals perform better than lower-rung functionals in cases such as reaction energies, geometric optimization, molecular vibrations, nuclear magnetic resonance effects, and cohesive energies of condensed-matters. With the development of tensor-decomposition approximation strategies such as resolution-of-identity, Laplace-Transfrom, etc., computational cost of doubly hybrid functional energies is closer to that of lower-rung hybrid functionals for molecular systems with tens of atoms. To summary, doubly hybrid functional is advanced in its theoritical framework, showing considerably well-performed benchmark results with generally low computation cost.

Several research works still to be conducted on doubly hybrid functional framework. This thesis systematically investigates various issues of doubly hybrid functional, including designing, program realization and benchmark. To be more specific,

1. Accurate molecular property computation of doubly hybrid functionals or post-HF methods typically require larger basis sets than that of Hartree-Fock or lower-rung functionals. This poses a challenge in terms of computational cost. In this thesis, we start from the following two aspects:
    - Developing static polarizability evaluation program for MP2-type doubly

hybrid functionals with resolution-of-identity approximation. The program can cope with many types of MP2-type doubly hybrid functionals, such as ωB97X-2 (including range-separated exchange) and lrc-XYG3 (including range-separated correlation), and has a flexible programming framework. Computational efficiency of this program is comparable to that of mainstream computational chemistry softwares.

- Developing and validating FPA strategy for static polarizability. This strategy properly combines results of more demanding electronic-structure methods with small basis set, and coarser electronic-structure methods with small basis set, successfully reducing computation overhead at the expense of relatively small error. Based on this FPA strategy, this work improves isotropic polarizability α and anisotropic polarizability γ reference data of HR46 and T144 from CCSD/aug-cc-pVTZ or CCSD(T)/aug-cc-pVTZ to more accurate CCSD(T)/CBS.

2. Doubly hybrid functionals with MP2-type correlation perform well in general main-group chemistry and weak interaction problems; however, there are serious numerical discrepancies in systems with small HOMO/LUMO gaps, and in systems that are thought to have multi-reference effects. To address this problem, based on the Görling-Levy perturbation theory, co-opting concepts from wavefunction theory, we introduce electron-pair-type correlation as the perturbation contribution of doubly hybrid functional, without adding considerable computational overhead. In this work, the 7-parameter framework XYG6+1 is proposed. Parameters are optimized with GMTKN55 dataset and some subsets of Minnesota 2015. Benchmark results and the parameter optimization analysis show that, introducing electron-pair-type correlation indeed better describes systems with smaller HOMO/LUMO gaps or with multi-reference effects, while also ensures good performance on general main-group chemistry and weak interaction problems. At the same time, however, the XYG6+1 framework still has difficulties in describing more challenging problems, such as molecular dissociation. The parametric model is also prone to fluctuate with the data being fitted, showing that XYG6+1 framework is not very robust. We believe that the generalization from MP2-type doubly hybrid framework to the XYG6+1 framework is a small step towards the exact density functional, but there is still much room for improvement.
3. In this thesis, following systematical benchmarks of molecular properties will

be conducted to explore the performance of doubly hybrid functionals:

- Benchmark of electronic density and energy of atomic systems. Medvedev *et al.* (*Science*, 355, 49–52) pointed out that, while some of the recently developed density functional approximations can accurately describe energy of the ground state, they do not produce the correct electronic density of atomic systems. The work of Medvedev *et al.* thoroughly benchmarks electronic density of low-rung functionals on the "Jacob's ladder", pessimistically suggesting that the some of the recently developed density functional approximations are straying from the path toward the exact functional. The present work extends the work of Medvedev *et al.* by benchmarking doubly hybrid functionals, as functionals laying on the highest rung on the "Jacob's ladder". Benchmark results show that the doubly hybrid functional is significantly better than the lower-rung functionals in terms of electronic density of the atomic system, and the energy of the atomic system is also quite well described at the same time. Compared with other doubly hybridized functionals, the xDH-type functionals gain better benchmark results. From this perspective, doubly hybrid functionals are still climbing the path toward the exact functional along the "Jacob's ladder".
- Benchmark of static polarizabilities of molecular systems. Static polarizabilities are crucial for description of optics, molecular interactions, Raman spectroscopic activity, and are important properties of interest to computational chemistry. In this work, datasets with reference value precision at or close to CCSD(T)/CBS are considered. Thorough benchmark are conducted to isotropic polarizabilities α and anisotropic polarizabilities γ of HR46 and T144 datasets, as well isotropic polarizabilities α and polarizability components $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ of HH101 dataset. Benchmark results show that polarizability errors of doubly hybrid functionals represented by XYGJ-OS, XYG6 and DSD-PBEPBE-D3BJ are significantly smaller than those of the low-rung functionals. The accuracy of these doubly hybrid functionals are comparable or even better than that of CCSD, demonstrating considerable cost-effectiveness in terms of computational overhead and accuracy. However, compared with the experimental error accuracy of 0.5%, the doubly hybrid functionals still slightly fall short. It is also found that optimizing the parameters of the doubly hybrid functional

based on the performance of the polarizability benchmarks usually shows a tendency for the same-spin contribution of second-order perturbation to be smaller.

Keywords: density functional theory; doubly hybrid functional; electron density; analytical derivative property; static polarizability

CLC code: O641.12

术语缩写对照表

简称	中文术语	英文术语
波函数理论		
	第一性	*ab initio*
WFT	波函数理论	wavefunction theory
SCF	自洽场	self-consistent field
post-HF	(专指波函数理论的) 后自洽场	post Hartree-Fock
PT	微扰	perturbation
CI	组态相互作用	configuration interaction
Full-CI	完全组态相互作用	full configuration interaction
CC	偶合簇	coupled-cluster
EP	电子对	electron pair
CEPA	耦合电子对近似	coupled electron pair approximation
CPF	耦合电子对泛函	coupled pair functional
IEPA	独立电子对近似	independent electron pair approximation
波函数组成与性质		
OO	轨道优化	orbital-optimized
SS	自旋相同	same-spin
OS	自旋相反	opposite-spin
SCS	自旋组分缩放	spin-component-scaled
	正交变换不变性	unitary invariance
	大小可延展性	size extensivity
	大小一致性	size consistency
	正则自洽场	canonical SCF
	(非) 限制性方法	(un)restricted
	闭壳层	closed-shell
	开壳层	open-shell
RDM	约化密度矩阵	reduced density matrix
	弛豫密度矩阵	response/relax/Lagragian density matrix

简称	中文术语	英文术语
其他第一性方法		
RPA	无规相近似	random phase approximation
QMC	量子蒙特卡洛	quantum Monte Carlo
DMC	扩散蒙特卡洛	diffusion Monte Carlo
VMC	变分蒙特卡洛	variational Monte Carlo
密度泛函理论		
DFT	密度泛函理论	density functional theory
DFA	密度泛函近似	density functional approximation
post-SCF	后自洽场	post self-consistent field
	无 (电子) 相互作用体系	noninteracting system
	N 可表示性	N-representability
AC	绝热路径	adiabatic connection
GLPT2	二阶 Görling-Levy 微扰	2nd-order Görling-Levy perturbation
OEP	有效优化势	optimized effective potential
ACFD	绝热路径涨落耗散	adiabatic-connection fluctuation-dissipation
密度泛函近似类型		
LDA	局域密度近似	local density apprioximation
LSDA	局域密度近似	local spin-density apprioximation
GGA	广义梯度近似	generalized gradient approximation
meta-GGA/mGGA	广义梯度的梯度近似	meta-generalized gradient approximation
hyb	杂化 (泛函)	hybrid (functional)
RSH	长短程分离杂化 (泛函)	range-separate hybrid (functional)
	局域混合 (泛函)	local hybrid (functional)
DH	双杂化 (泛函)	doubly hybrid (functional)
xDH	XYG3 型双杂化 (泛函)	XYG3-type doubly hybrid (functional)
bDH	B2PLYP 型双杂化 (泛函)	B2PLYP-type doubly hybrid (functional)
DSD	弥散矫正的 SCS DH	dispersion corrected SCS DH
密度泛函组成与性质		
LR	长程效应	long-range
SR	短程效应	short-range
NL	离域	non-local
	半定域	semi-local

简称	中文术语	英文术语
SP	自旋极化的	spin-polarized
NSP	自旋非极化的	non-spin-polarized
电子积分与计算近似方法		
	重叠积分	overlap integral
	(无其他外场的) 单电子积分	Hamiltonian core integral
ERI	电子互斥积分 (双电子积分)	electron-repulsion integral
*n*c-*m*e	*n* 中性、*m* 电子积分	*n*-center *m*-electron integral
conv ERI	传统 4c-2e ERI	conventional ERI
J 积分	库伦积分	Coulomb integral
K 积分	交换积分	exchange integral
	规范原点	gauge origin
GIAO	规范不变原子轨道	gauge-invariant atomic orbital
RI	恒等算符 (简化近似)	resolution-of-identity (approximation)
THC	张量超分解	tensor hyper-contraction
基组与基组外推		
ζ	基组基数	cardinal number
	辅助基组	auxiliary basis set
FPA		focal-point analysis
CBS	完备基组 (极限)	complete basis set (limit)
ETB		even-tempered basis set
ECP	有效内层电子势 (赝势)	effective core potential
BSIE	基组不完备性误差	basis set incomplete error
MW	多重小波	multi-wavelet
GTO	Gaussian 型原子轨道	Gaussian-type atomic orbital
CGTO	缩并的 Gaussian 型原子轨道	contracted GTO
	原始函数	primitive function
误差量标		
MAD/MAE	平均绝对值误差	mean absolute deviation/error
RMSD/RMSE	方均根误差	root mean squared deviation/error
WTMAD-2	(GMTKN55) 第二型加权 MAD	weighted MAD (scheme 2)
MEPUB	平均键绝对值误差	mean unsigned error per bond
RDF	径向分布函数	radial distribution function

简称	中文术语	英文术语
MNAE	归一后的绝对值误差	median normalized absolute error
RMSRE	(HH132 数据集) 方均根相对误差	root mean square relative error
WTRE	加权平均相对误差	weighted relative error
计算机术语		
	元素乘法	elementwise multiplication
FMA	乘积累加运算	fused-multiply-add
FLOPs	浮点运算数	floating-point operations
FLOPS	每秒浮点运算效率	floating-point operations per second
DRAM	动态随机访问内存	dynamic random access memory
	(CPU 的物理) 核心	(physical) core (of CPU)
	线程	thread
NUMA nodes	非一致内存访问节点	non-uniform memory access nodes
I/O	输入输出	in/out
	实际程序运行时间	wall/elapsed time
QMA	量子计算机下非多项式的	quantum Merlin-Arthur
	大 O 记号	big-O notation
电子结构梯度理论		
CP	耦合微扰	coupled-perturbed
CP-SCF	耦合微扰自洽场	coupled-perturbed SCF
	骨架导数	skeleton/core derivative
化学概念术语		
	静态极化率	static polarizability
	(各向) 同性极化率	isotropic polarizability
	(各向) 异性极化率	anisotropic polarizability
HOMO	最高占据分子轨道	highest occupied molecular orbital
LUMO	最低非占分子轨道	lowest unoccupied molecular orbital
HOMO/LUMO gap	HOMO 与 LUMO 能级差	energy gap between HOMO and LUMO
IP	电离能	ionization potential
IR	红外光谱	infrared spectroscopy
UV-Vis	紫外可见光光谱	ultra-violet and visable spectroscopy
Raman	Raman 光谱	Raman spectroscopy
NMR	核磁共振谱	nuclear magnetic resonance

简称	中文术语	英文术语
MS	质谱	mass spectrometry
XRD	X 射线衍射谱	X-ray diffraction
STM	扫描隧道显微镜	scanning tunneling microscopy
	原位红外	*in situ* IR
SERS	表面增强拉曼光谱	surface-enhanced Raman spectroscopy
SEM	扫描电化学显微镜	scanning electron microscopy
PIN	IUPAC 推荐命名规则	preferred IUPAC name

第 1 章　绪论

本工作所涉及的记号、重要公式与约定俗成，在术语缩写对照表与附录 A.2 节中定义．本论文正文将基于这些定义展开．本工作涉及到的基组与程序、波函数方法、密度泛函近似，分别列于附录 C、D、E．正文章节对应的补充内容列于附录 B．

1.1　密度泛函理论

1.1.1　Schrödinger 方程

从第一性的角度出发，对于分子体系的微观状态描述，在 Born-Oppenheimer 近似下[1]，电子与原子核耦合运动问题可以解耦地考虑．非相对论下，分子中电子运动问题在数学形式上，可以化归为对含时 Schrödinger 方程[2]求解关于电子自旋坐标 $\{\boldsymbol{x}_i\}$ $(i = 1, 2, \cdots, n_{\text{elec}}$，其中 $\boldsymbol{x}_i = (\boldsymbol{r}_i, \sigma_i)$ 代表电子的三维空间坐标与自旋) 与时间 t 的波函数 $\Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, t)$：

$$i\frac{\partial \Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, t) \tag{1.1}$$

其中算符 $\hat{H}$ 是表征该分子特性的 Hamilton 算符．

本篇论文工作仅涉及分子的基态问题，不涉及激发态或含时过程；$\hat{H}$ 是与时间无关的算符．对上述方程进行关于时间 t 的变量分离求解，可以得到波函数随时间演化的过程：

$$\Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, t) = \mathrm{e}^{-iEt}\Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, 0) \tag{1.2}$$

其中 E 是分子体系的能量，它是下述本征问题的解：

$$\hat{H}\Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, 0) = E\Psi(\{\boldsymbol{x}_i\}, 0) \tag{1.3}$$

该方程称为定态 Schrödinger 方程．对该 Schrödinger 方程的精确求解，是第一性计算化学的核心问题之一．

本工作中，$\hat{H}$ 包含四部分算符贡献，即动能算符 $\hat{T}$、库伦排斥算符 $\hat{V}_{\text{ee}}$、外势算符 $\hat{V}_{\text{ext}}$ 与非电子参与的算符 $\hat{V}_{\text{non-elec}}$：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{non-elec}} \tag{1.4}$$

若没有其它外加势场作用在分子体系上 (如电场或磁场等)，$\hat{V}_{\text{ext}}$ 表征原子核对电子的库伦吸引作用、$\hat{V}_{\text{non-elec}}$ 表征原子核间的库伦互斥作用．在此情形下，四部分算符贡献的具体表达式是

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n_{\text{elec}}} \nabla_i^2 \tag{1.5}$$

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n_{\text{elec}}} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{1.6}$$

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i}^{n_{\text{elec}}} v(\boldsymbol{r}_i) \quad \text{(no other external fields)} \tag{1.7}$$

$$\hat{V}_{\text{non-elec}} = \frac{1}{2}\sum_{A\neq B}^{n_{\text{atom}}} \frac{Z_A Z_B}{|\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{R}_B|} \tag{1.8}$$

上式中，外势函数为

$$v(\boldsymbol{r}) = -\sum_{A}^{n_{\text{atom}}} \frac{Z_A}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A|} \quad \text{(no other external fields)} \tag{1.9}$$

其中，Z_A 是原子 A 的核电荷数、$\boldsymbol{R}_A$ 是原子 A 的核坐标、n_{atom} 是分子的原子数．

本论文的工作涉及到偶极电场对分子体系的作用．对于电中性体系，该电场对分子的影响是规范不变的；我们始终规定规范原点为原点．在此情形下，$\hat{T}$ 与 $\hat{V}_{\text{ee}}$ 没有发生变化．在强度为 $\boldsymbol{\mathscr{E}}^{\dagger} = (\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$ 的偶极电场下[3] [1]，

$$v(\boldsymbol{r}) = -\sum_{A}^{n_{\text{atom}}} \frac{Z_A}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A|} - \boldsymbol{\mathscr{E}}^{\dagger}\boldsymbol{r} \quad \text{(dipole field)} \tag{1.10}$$

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \frac{1}{2}\sum_{A\neq B}^{n_{\text{atom}}} \frac{Z_A Z_B}{|\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{R}_B|} + \sum_{A}^{n_{\text{atom}}} Z_A \boldsymbol{\mathscr{E}}^{\dagger}\boldsymbol{R}_A \quad \text{(dipole field)} \tag{1.11}$$

定态 Schrödinger 方程求解的困难至少来自于两方面．一者，从应用的角度，计算化学对精度的要求非常高．以化学反应为例，若速率方程满足 Arrhenius 公式 $k = A\exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{RT}\right)$，又自由能 E_{a} 计算若存在 1 kcal/mol 的误差，那么反应速率 k 在 298 K 下就会有约 5 倍的误差．而目前即使是表现最优异的密度泛函，其声称的最佳精度也有 1.2 – 2.0 kcal/mol 的误差[4–5]，还有可以提升的空间．二者，从表达式来看，由于库伦排斥算符 $\hat{V}_{\text{ee}}$ 的存在，无法通过变量分离等技巧快速求解 Schrödinger 方程．

为了在保证一定精度的同时，更快地求解化学所关心的体系，对定态 Schrödinger 方程的近似方法、以及为近似方法所设计的理论框架有着重要的价值．

1　事实上，电场是依频率而随时间变化的场；本工作中，不考虑含频率情形，或认为频率为 0，从而外势电场随时间是恒定的．本工作仅考虑电场多级展开的最低阶展开；因此我们仅考察偶极电场，而不考察更高阶的四极、八极等电场．

1.1.2 Hohenberg-Kohn 定理

若不将自旋看作变量，那么定态 Schrödinger 方程 (1.3) 是关于电子坐标 $\{\boldsymbol{r}_i\}$ 的方程；其中 $i = 1, 2, \cdots, n_{\text{elec}}$，待处理的自变量数量非常大．为避免分析复杂的波函数，Hohenberg 与 Kohn 考虑使用变量数非常少的电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 对体系进行研究，并提出了两条基本定理[6]．

唯一性定理． 体系的基态电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 与体系所处的外势 $v(\boldsymbol{r})$ 存在一一对应关系 (不计入外势函数上的任意常数)．该定理的意义有两者：

- 由于算符 $\hat{H}$ 可以看作是关于外势 $\hat{V}_{\text{ext}}$ 的算符，因此在 Schrödinger 方程下，基态能量 E 可以表达为关于外势函数 $v(\boldsymbol{r})$ 的泛函：

$$E[v] = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \tag{1.12}$$

  而又由于外势 $v(\boldsymbol{r})$ 与基态电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 有一一对应关系，因此基态能量 $E[v]$ 是关于基态电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的泛函，即基态能量也可以以记号 $E[\rho]$ 表示．该理论因此得名为密度泛函理论．

- 对于特定外势 $v(\boldsymbol{r})$ 下的体系，若令其基态波函数为 Ψ_0，那么能量泛函可以展开为四部分：

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{non-elec}} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi_0 \rangle + \int v(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \langle \hat{V}_{\text{non-elec}} \rangle \end{aligned}$$

  其中，$\langle \hat{V}_{\text{non-elec}} \rangle$ 是常数项，在泛函的映射关系中可以忽略；后文也不对该项作讨论．定义泛函 $F[\rho]$ 为

$$F[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi_0 \rangle = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \tag{1.13}$$

  该项表达式没有 v 显式的参与，因此这部分贡献可以看作是对任意外势普适的泛函．具体来说，泛函 $F[\rho]$ 可以应用于任意不同构型的分子体系、以及任意不影响动能与电子库伦互斥效应的外势．

变分定理． 在给定外势 $v(\boldsymbol{r})$ 的体系下，基态能量可以通过对下述泛函求取电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的变分极小得到：

$$E[\rho] = \min_{\rho \to n_{\text{elec}}} \left(F[\rho] + \int v(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right) \tag{1.14}$$

其中电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 不是任意的，它需要满足的边界条件是 $\rho \to n_{\text{elec}}$ 即 $\rho(\boldsymbol{r})$ 为 N 可表示密度、且全空间积分得到 n_{elec} 个电子．变分定理的意义是，假使泛函 $F[\rho]$ 是已知的，那么基态能量可以通过变分计算得到．

Hohenberg-Kohn 定理的提出，标志着密度泛函理论成为了一个原则上严格的理论．然而，如何构建普适泛函 $F[\rho]$，定理本身没有给出具体的思路．如何分析与构建 $F[\rho]$、并且基于这个泛函求解能量基态 $E[\rho]$，是密度泛函理论与近似研究的核心与难点问题．

1.1.3　Kohn-Sham 方程

作为 Hohenberg-Kohn 变分定理的拓展，Kohn 与 Sham 提出一种在假定泛函 $F[\rho]$ 已知的前提下，解决对电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 变分计算的具体过程[7]．

定义给定外势 $v(\boldsymbol{r})$ 下的泛函 $E_v[\rho]$：

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.15}$$

依据 Hohenberg-Kohn 变分定理，对 $E_v[\rho]$ 作关于 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的变分极小即可给出基态能量 $E[\rho]$．考虑到电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 满足 N 可表示性，它可以展开为正交归一的单电子轨道函数基 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}$ 与对应占据数 $\{n_i\}$ 的表达式

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i n_i|\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1.16}$$

其中，对于任意占据轨道 i，电子占据数需要满足下述 N 可表示性条件[1]

$$0 \leqslant n_i \leqslant 1, \quad \sum_i n_i = n_{\mathrm{elec}} \tag{1.17}$$

引入 Lagrange 乘子 $\mu, \{\varepsilon_{ij}\}$ 分别对总电子数条件与单电子轨道正交归一条件作限制，则变分极小问题是

$$\delta\left(E_v[\rho] - \mu\int \rho(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \sum_{ij}\varepsilon_{ij}\int \phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right) = 0 \tag{1.18}$$

将上式应用于对单电子轨道函数基复共轭 $\{\phi_i^*(\boldsymbol{r})\}$ 的变分，并利用正交变换使正交归一条件的 Lagrange 乘子 ε_{ij} 的矩阵对角化，可以得到关于轨道指标 i 的 Euler 方程组

$$\left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho} + v(\boldsymbol{r}) - \mu\right)n_i\phi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1.19}$$

对上述等式乘以 $\phi_i^*(\boldsymbol{r})$ 积分并对角标 i 求和，可以整理得泛函 $E_v[\rho]$ 的表达式

$$E_v[\rho] = \sum_i \varepsilon_i + F[\rho] - \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho}\rho\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \mu n_{\mathrm{elec}} \tag{1.20}$$

1　简单起见，这里的讨论没有引入自旋，且不同电子必须占据不同状态；这不满足电子的真实物理图像．但如果这里的基选为自旋轨道 $\{\phi_i(\boldsymbol{x})\}$、能量是 α, β 电子云密度的泛函 $E[\rho^\alpha(\boldsymbol{r}), \rho^\beta(\boldsymbol{r})]$，那么这部分讨论既考虑了电子的物理图像、同时也是有效的．

为了使 $E_v[\rho]$ 取到最小值，上式的 ε_i 取值应尽可能小．为此，电子要尽可能填充在式 (1.19) 所给出的低能级轨道上．若不考虑能级简并的情形，不失一般性，可以令 $i > n_{\text{elec}}$ 时，$n_i = \varepsilon_i = 0$；而 $1 \leqslant i \leqslant n_{\text{elec}}$ 时，$n_i = 1$[1]．进一步地，将总电子数条件的 Lagrange 乘子 μ 加到 ε_i 中，式 (1.19) 化为

$$\left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} + v(\boldsymbol{r})\right)\phi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\boldsymbol{r}), \quad i = 1, 2, \cdots, n_{\text{elec}} \tag{1.21}$$

该方程即 Kohn-Sham 方程．电子云密度可以通过下式给出：

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^{n_{\text{elec}}} |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{1.22}$$

将上述电子云密度代入 $E_v[\rho]$，就求得了体系的能量 $E[\rho]$．

上述过程表明，对于任意的外势 $v(\boldsymbol{r})$，在没有能级简并的前提下，其密度可以表述为对一系列分子轨道 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}$ 非零即一的占据状态．该状态的波函数 $\Psi_{\lambda=0}$ 也可以表示为下述定义的算符 $\hat{H}_{\lambda=0}$ 的能级最低本征态：

$$\hat{H}_{\lambda=0} = \sum_i^{n_{\text{elec}}} \left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r}_i)} + v(\boldsymbol{r}_i)\right) \tag{1.23}$$

$$\Psi_{\lambda=0} = \arg\min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H}_{\lambda=0} | \Psi \rangle \tag{1.24}$$

由于算符 $\hat{H}_{\lambda=0}$ 没有显式的双电子相互作用项，因此 $\Psi_{\lambda=0}$ 也称为无电子相互作用波函数．其波函数由占据轨道 $\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}$ 的 Hartree 连乘积构成 (或连乘积波函数的线性组合，Slater 行列式是其中一种有效地线性组合)；其密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是泛函 $E_v[\rho]$ 变分取最小值时的密度，即真实基态密度．这个无相互作用体系的电子轨道 $\{\phi_i\}$ 可以通过 Kohn-Sham 方程 (1.21) 导出．它与 Hartree-Fock 方程尽管具有完全不同的意义；但表达式非常相似、都可以用自洽场过程求解．这也就意味着，如果泛函 $F[\rho]$ 的形式是已知的，那么基态能量可以通过已知的数值方法快速求解．

1.1.4 Kohn-Sham 框架与“Jacob 阶梯”

尽管 Kohn-Sham 方程解决了在给定 $F[\rho]$ 的情况下，求解基态密度与能量的具体自洽场方法；但它尚没有解决如何构建 $F[\rho]$ 的问题．Kohn 与 Sham 提出[7]，$F[\rho]$ 中，很大一部分贡献项可以准确地给出．定义无相互作用体系动能为

$$T_{\text{s}}[\rho] = \langle \Psi_{\lambda=0} | \hat{T} | \Psi_{\lambda=0} \rangle \tag{1.25}$$

其中，$\Psi_{\lambda=0}$ 是 Kohn-Sham 方程 (1.24) 最低能级的占据轨道构成的波函数，而非由 (1.12) 给出的真实体系波函数 Ψ_0．定义库伦作用能为

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{1.26}$$

1 这个论断可以推导，但并非显而易见．出于篇幅考虑，这里不对该推导过程作展开．

联系到式 (1.13) 所给出的真实体系波函数 Ψ_0 定义下的动能 $T[\rho]$ 与电子互斥能 $V_{\mathrm{ee}}[\rho]$，Kohn 与 Sham 定义交换相关能 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 为电子相互作用而产生的能量：

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = F[\rho] - T_{\mathrm{s}}[\rho] - J[\rho] = (T[\rho] - T_{\mathrm{s}}[\rho]) + (V_{\mathrm{ee}}[\rho] - J[\rho]) \tag{1.27}$$

相对于完整的普适泛函 $F[\rho]$ 而言，交换相关能 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 数值要小得多.

在 Kohn-Sham 框架下，如何对 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 作精确的近似，是将密度泛函理论应用于数值计算的核心问题. Perdew 与 Schmidt 在 2001 年阶段性地对近似方法提出总结与展望[8]. 他们指出，密度泛函近似的精度与表达式的复杂程度是正相关的. 依照表达式的复杂程度，密度泛函近似可以分为若干等级；这个等级表被称为“Jacob 阶梯”，象征着密度泛函近似从基本的理论一步一步走向化学精度的“天堂”. 发展一个良好的近似方法不仅要引入高等级的表达式，也要注意到低等级表达式作为基石的重要性. 这个展望至今仍然深刻地影响着密度泛函理论与近似的发展.

“Jacob 阶梯”提出的理论背景与 Kohn-Sham 方程有关. 由于无相互作用波函数 $\Psi_{\lambda=0}$ 可以是 Hartree 乘积型波函数 (区别于 Slater 行列式波函数)，因此 Perdew 与 Schmidt 称“Jacob 阶梯”建立在 Hartree 的地面上. 其通往“天堂”的阶梯一般认为有五级：

1. **LDA 或 LSDA.** LDA 下，交换相关能是关于电子云密度本身的函数 $f(\rho)$ 的积分：

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}} = \int f(\rho)\rho \,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.28}$$

为表述方便，后文我们称形如上述公式中的函数 f 为泛函核. 当考虑到体系存在电子的自旋效应时，密度泛函近似会给出 α 自旋密度 ρ^{α} 与 β 自旋密度 ρ^{β}；LSDA 则是将这两个自旋密度作为泛函核变量，即

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LSDA}} = \int f(\rho^{\alpha}, \rho^{\beta})\rho \,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.29}$$

L(S)DA 通常是基于物理中均匀电子气模型而构造，对电子云密度变化较小的体系有较好的描述；但化学分子的电子云密度经常变化较大，因此 L(S)DA 在描述化学现象时误差较大. 但 L(S)DA 仍然是密度泛函近似的重要基石，后来发展的许多泛函是在 L(S)DA 的泛函核上乘以一个矫正函数. 这类泛函的典型是 SVWN3、SVWN5.

2. **GGA.** GGA 下，交换相关能是电子云密度与其梯度的函数 $f(\rho, \nabla\rho)$ 的积分：

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}} = \int f(\rho, \nabla\rho)\rho \,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.30}$$

GGA 以及在“Jacob”阶梯上更高阶的泛函，也有其对应的自旋密度变种形式. GGA 的意义在于引入了半局域 (semi-local) 的电子云密度信息，以能更

好地处理电子云密度变化较大的体系，改善 L(S)DA 倾向于弱化化学成键的特性．这类泛函的典型是 BLYP、PBE、PW91 等．

3. **meta-GGA．** meta-GGA 相对于 GGA，额外引入了基于 Kohn-Sham 轨道的动能密度

$$\tau(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}\sum_{i}^{n_{\text{elec}}} \nabla\phi_i(\boldsymbol{r}) \cdot \nabla\phi_i(\boldsymbol{r})$$

事实上，无相互作用体系的动能 $T_{\text{s}}[\rho]$ 就是动能密度在空间下的积分的负值．电子云密度二阶梯度 $\nabla^2\rho$ 也可以是 meta-GGA 泛函核的参数．meta-GGA 的交换泛函形式如下：

$$E_{\text{xc}}^{\text{mGGA}} = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \nabla^2\rho)\rho \,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.31}$$

meta-GGA 引入动能密度的意义在于考虑对于电子云密度而言离域、对于 Kohn-Sham 轨道而言半定域的效应；引入二阶梯度的意义在于更精细地考虑电子云密度半定域效应．这类泛函的典型是 TPSS、M06-L、SCAN 等．

4. **显式地引入 Kohn-Sham 占据轨道的泛函．** 相比于 meta-GGA，其意义是额外地将 Kohn-Sham 占据轨道的离域效应引入到交换相关泛函中．这类泛函由于通常在交换能 $E_{\text{x}}[\rho]$ 中杂糅一部分无相互作用体系下的严格交换能

$$E_{\text{x}}^{\text{exact}} = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{i\sigma,j\sigma}\iint \frac{\phi_{i\sigma}^*(\boldsymbol{r})\phi_{j\sigma}^*(\boldsymbol{r}')\phi_{j\sigma}(\boldsymbol{r})\phi_{i\sigma}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{1.32}$$

故这类泛函称为杂化泛函．上式的 σ 表示电子自旋．在各种反应、分子性质的测评结果上，杂化泛函经常比 GGA 或 meta-GGA 有更好的表现；在分子体系下，其计算效率又与 meta-GGA 或 Hartree-Fock 相当．因此，这类既能兼顾精度又有较高计算效率的泛函受到广泛的应用．杂化泛函对自相关问题、交换相关势 $v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho}$ 的渐进性质等问题上，相比于更低阶的泛函也有一定的改善．这类泛函的典型是 B3LYP、PBE0、X3LYP、M06-2X 等．由于杂化泛函的计算量相对可接受、计算表现优异，第四阶 Jacob 阶梯到现在还有长足的发展．为了解决一般密度泛函长短程相互作用上不正确的性质、进一减少自相互作用误差、更精确地计算电荷转移与激发态等等问题，长短程分离杂化泛函[9]以及局域混合泛函[10]的概念应运而生，并衍生出类如 ωB97X-V、MN15、DM21 等被广泛使用或有良好测评结果的泛函．

5. **显式地引入 Kohn-Sham 非占轨道的泛函．** 这是“Jacob 阶梯”最接近化学精度“天堂”的一阶．这类泛函相比于杂化泛函，在反应势垒、弱相互作用等问题上有明显的提升；在各种测评计算上，这类泛函表现通常最为优异．由于它杂糅了严格交换能之外的部分严格相关效应，这类泛函也称为双杂化泛函．这类泛函的典型是 B2PLYP、XYG3、ωB97M(2) 等．

双杂化泛函作为目前最高阶的泛函类别，其精度的上限更高、更大程度上接近真实的交换相关泛函 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$．对双杂化泛函的更多物理认知、计算方法与高效实现、拓展双杂化泛函的应用领域，对密度泛函理论和近似的发展都有重要的价值和意义．

1.2　双杂化泛函方法

自第一个提出双杂化概念的方法在 2004 年提出起[11]，双杂化泛函经历大约 20 年的发展，已然成为庞大的密度泛函近似谱系的一个重要且粗壮的分支．这里对双杂化泛函的发展历程与大致分类作说明．

作为“Jacob 阶梯”的第五阶泛函，双杂化密度泛函引入了部分严格相关能；而这类型相关能通常显式地依赖于非占轨道．非占轨道的引入方式可以有多种策略，且经常是 post-SCF 近似应用于 Kohn-Sham 轨道的结果．依照理论框架的不同，双杂化泛函大体分为两类．第一类是在 Görling-Levy 微扰框架[12–13]下引入 MP2 型相关能；这类泛函目前已经广泛应用于具体的计算化学应用、以及机器学习．这类泛函的典型是 B2PLYP[14]、XYG3[15]、ωB97M(2)[16] 等．第二类泛函在绝热路径上的涨落耗散框架[17–19]下引入 RPA 型相关能；这类泛函的典型是 dRPA75[20]、scsRPA[21]、σ-functional[22]等．在本工作中，我们仅考察与测评以 Görling-Levy 微扰为框架的泛函．MP2 型相关能表达式如下：

$$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}} = \frac{1}{4}\sum_{ijab}\frac{\left|\langle ij\|ab\rangle\right|^2}{\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b} \tag{1.33}$$

其中 $\langle ij\|ab\rangle = \langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle$ 表示双电子积分：

$$\langle ij|ab\rangle = \iint \frac{\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')\phi_a(\boldsymbol{r})\phi_b(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \quad (i,a \text{ and } j,b \text{ same spin, respectively}) \tag{1.34}$$

i,j 是 Kohn-Sham 单电子占据轨道角标、a,b 是非占轨道角标．

最早期具有双杂化概念的方法 MC3BB 由赵焱、Lynch 与 Truhlar 提出[11]．其灵感来自于 Gaussian-3[23–24] 的组合系数方法、理论基础是相关能系数缩放[25]．它以 Hartree-Fock 为参考态计算 MP2 能量，并部分地杂糅在密度泛函的计算结果中：

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{MC3BB}} = a_2(E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + a_1 E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}}) + (1-a_2)E_{\mathrm{xc}}^{\text{low-rung}} \tag{1.35}$$

该方法提及其与绝热路径理论有所关联，因此它也可以看作是 Görling-Levy 微扰框架衍生的方法．但该方法需要计算两种不同的自洽场，计算量较大是其缺点之一．另外，该方法使用了 Hartree-Fock 轨道而非 Kohn-Sham 轨道用于计算严格交换能与部分严格相关能；这与 Görling-Levy 微扰理论并不一致．因此，相比于密度泛函近似，MC3BB 具有更强的组合方法的特征．

首个明确以 Görling-Levy 微扰为理论依据的双杂化泛函 B2PLYP 由 Grimme 提出[14]．以该泛函为代表的 bDH 型泛函，是现今双杂化泛函的一种基本范式：自洽场部分泛函为

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{bDH,SCF}} = c_{\mathrm{x}} E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + (1 - c_{\mathrm{x}}) E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{low\text{-}rung}} + (1 - c_{\mathrm{c}}) E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{low\text{-}rung}} \tag{1.36}$$

而总能量泛函是在自洽场泛函的基础上引入 MP2 型相关能：

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{bDH}} = E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{bDH,SCF}} + c_{\mathrm{c}} E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}} \tag{1.37}$$

但需要注意到，bDH 型泛函的自洽场部分并不是完整的相关能．从这个角度来说，bDH 型泛函自洽场所得的轨道是真实的 Kohn-Sham 轨道缺失了部分相关效应的近似替代；而 Görling-Levy 微扰框架则是基于完整的 Kohn-Sham 轨道发展而来的．

徐昕课题组发展的 xDH 型泛函，是现今双杂化泛函的另一种基本范式．其自洽场部分的泛函使用有完整交换与相关的、表现良好的泛函 (如 B3LYP、PBE0、ωB97M-V 等)，导出优质的 (Generalized) Kohn-Sham 轨道：

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{xDH,SCF}} = E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{low\text{-}rung}} \text{ of B3LYP, PBE0, } \omega\text{B97M-V, etc.} \tag{1.38}$$

而能量的计算则引入 MP2 型相关能：

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{xDH}} = c_{\mathrm{x}} E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + (1 - c_{\mathrm{x}}) E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{low\text{-}rung}} + (1 - c_{\mathrm{c}}) E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{low\text{-}rung}} + c_{\mathrm{c}} E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}} \tag{1.39}$$

xDH 型泛函的能量泛函是第五阶泛函，相比于杂化泛函包含更多物理信息．而在单电子轨道的获取上，相比于 bDH 型泛函，xDH 型泛函使用了从 Görling-Levy 微扰框架的角度看更合理的、经过广泛测评而效果优异的杂化泛函；这既保证了单电子轨道的精度，同时也没有因为引入高阶泛函而引起计算量的暴增，从而在精度与效率上达到良好的平衡．同时拥有良好的单电子轨道与能量泛函，为 xDH 方法在各种化学反应与性质上良好的表现提供了原理上的保证．而从表达式的形式上看，xDH 型泛函相比于 bDH 型泛函更为灵活：当 $E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{xDH,SCF}}$ 是 $E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{xDH}}$ 的低阶部分 (不包含 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}}$ 的部分) 时，xDH 型泛函就退化到 bDH 型泛函．若少量经验参数化优化泛函不至于造成严重的过拟合，那么在相同的参数拟合条件下，xDH 型泛函必然相比于 bDH 型泛函有更好的表现．

理论上而言，单电子轨道的导出、与能量计算的两种泛函应同为真实泛函；但不论是 MC3BB，还是 bDH 型或 xDH 型泛函，都在处理单电子轨道与能量计算时使用了不同的泛函．为了避免单电子轨道与能量计算泛函的不自洽，轨道优化双杂化泛函得以提出[26]．这类泛函有希望对静态相关性质等困难的问题给

出比一般双杂化泛函更好的计算结果；但由于轨道优化需要调用多次自洽场与非正则 MP2 型弛豫密度计算，计算量消耗非常大，因此其使用尚未普及.

除了这些主流的框架外，目前也有许多泛函在理论或经验形式上有改进. 这些改进包括但不限于

- **引入色散矫正.** MP2 型相关能处理非共价、氢键等弱相互作用体系有一定优势，但一般的双杂化泛函包含的 MP2 型相关能并不是一整份；因此在描述弱相互作用时仍然有改善的空间. 类如 DFT-D3[27–28]、DFT-D4[29]、VV10[30] 等分子力场型或密度泛函型色散矫正在处理弱相互作用体系时有较好的表现；引入这类色散矫正对杂化泛函或更低阶的泛函测评表现有显著的提升[31]. 对于一部分双杂化泛函，引入这类色散矫正确实可以对非共价测评集有良好的表现[27,32]. 除此之外，尽管一般不称长程分离矫正的 MP2 型相关能为色散矫正，但类如 lrc-XYG3 等泛函引入长程矫正相关能的目的与其它色散矫正相近，在非共价体系上有很好的测评结果[33]. 但对于以 B88 与 LYP 为基础的 xDH 型泛函，如果放开参数拟合限制，不引入色散矫正所造成的测评误差并不很大[4–5]. 在特定的反应种类与双杂化泛函下，引入色散矫正反而可能导致测评结果变差[34]. 因此对于双杂化泛函而言，色散矫正是否真正地改善了泛函测评表现，仍然是值得待进一步讨论的.
- **对自旋相同与自旋相反 MP2 型相关能的分离与参数化.** 基于 SCS 在 MP2 方法应用上的成功[35]，大量实用的经验参数化双杂化泛函使用该方法计算 Görling-Levy 微扰相关能. Head-Gordon 课题组以 B97 泛函作为基础进行多参数优化，得到 ωB97X-2 与 ωB97M(2). Martin 课题组进一步引入色散矫正，发展了一系列参数化的 DSD 泛函，并对基底泛函的组成作了大量系统性地测评；提出了 DSD-PBEP86-D3BJ 等双杂化泛函. 徐昕课题组对以 B3LYP 为基底的 XYG3 泛函作更为仔细的参数优化，提出了 XYG7 等双杂化泛函. 由于对大多数计算化学软件来说容易实现、同时在主族化学与主流测评集上有良好的表现，这类泛函是目前应用最广泛的双杂化泛函. 除此之外，OS-MP2 的计算量在 Laplace-Transform 近似下比 MP2 本身要小一个数量级[36]，这也意味着例如 XYGJ-OS、xDH-PBE0 为代表的 OS-MP2 型泛函在计算量上小于一般的双杂化泛函. 这些泛函的测评结果并不明显劣于其它 MP2 型泛函；在本工作中，我们还会表明 OS-MP2 型泛函在极化率性质上的计算表现经常优于其它双杂化泛函. 因此，这类泛函兼备良好精度与高效率.
- **少参数化的泛函.** 多参数的泛函通常是针对特定的反应与性质数据集进行优化的. 一般来说，参数越多，过拟合的情况会越严重、在拟合集之外的反应与性质表现上越有可能产生不可预料的误差[37]. 以 Adamo 课题组代

表的研究者，基于绝热路径提出了 PBE0-DH 等无参数优化的泛函．这些泛函通过理论推导或验证泛函参数、特别是交换系数 c_x 与相关系数 c_c 的数值范围，避免了重度经验参数拟合泛函所可能产生的问题．

- **引入重整化的 MP2 型相关能．** MP2 型的双杂化泛函是可以看作 Görling-Levy 微扰在二阶近似下的特例．考虑到 Görling-Levy 微扰构建起了波函数理论与密度泛函的联系，一些工作将波函数理论的其它近似形式引入到双杂化泛函的框架中．Martin 课题组通过引入 MP3 型相关能，表明高阶相关能可以进一步提升双杂化泛函在测评集上的表现[5]．由于 MP2 型双杂化泛函在解离态存在严重的误差，一些密度泛函[38–39]近似引入 sBGE2[40]、κ-MP2[41]、OBMP2[42]等重整化策略以改善这类误差的程度；这类重整化型泛函经常也在弱相互作用体系上表现更好．尽管一般来说，这类泛函在计算量上与 MP2 没有差别；但它们所用的相关能形式并不是常规的计算化学软件所实现的，因此这类泛函的推广受制于方法开发者所使用的软件偏好．
- **绝热路径积分泛函．** 一般的双杂化泛函近似对于所有化学体系都假定有相似的绝热路径曲线 $\mathscr{W}_\lambda[\rho]$ 形状 (定义于式 (2.2))；对这类近似的 $\mathscr{W}_\lambda[\rho]$ 作关于 λ 积分，对于不同的分子体系，可以得到相同的交换系数 c_x 与相关系数 c_c．但实际的情况是，不同分子的绝热路径差异可能很大[43]．因此，对于大多数双杂化泛函而言，绝热路径理论的意义在于提供了理论依据；但实际计算中不会真正地构造绝热路径本身．SPL2 型泛函[44–46] 则是依据不同的分子体系近似了不同的绝热路径，并加以积分得到相关能．

1.3 MP2 型双杂化泛函的测评表现

关于 MP2 型双杂化泛函的测评，目前已有大量的文献作了详细的阐述，并为研究工作者提供了有价值的参考意见．近年 xDH 型双杂化泛函发展了一阶梯度、二阶梯度、周期性计算的理论，几何结构、电子云密度、周期性体系、振动频率与偶极矩等性质的计算得以实现并测评．本工作的主要研究对象是 xDH 型泛函，为此我们先对这类型泛函已有的测评情况作说明，以对该类型泛函有直观的认识．这一段的讨论同时参见论文[47–48]．

分子能量测评表现． 目前反应能测评集中，最普遍与流行的测评集之一是 GMTKN55 数据集[31]．该数据集囊括了 1505 个反应的相对能量数据；这些反应包含主族化学的热力学、动力学与非共价相互作用．具体来说，该数据集分为五个子数据集，分别是基本性质与小体系反应能 (Sub1)、大体系反应能与异构能 (Sub2)、反应势垒 (Sub3)、分子间非共价相互作用 (Sub4)、分子内非共价相互作用 (Sub5)．由于 GMTKN55 的反应种类较为全面、数据量相对于双杂化参数量非

常大，该数据集也经常用于新泛函开发、或系统性地测评与比较各种密度泛函近似或波函数方法．GMTKN55 所使用的测评标准是一种加权平均绝对值的误差 WTMAD-2 (单位 kcal/mol)，以公允地对不同类型、大小的体系进行误差表现评价．张颖等对以 B3LYP 为参考态的 xDH 型密度泛函进行了系统性的测评[4]．从图 1.1 可以看到，在爬升“Jacob 阶梯”时，作为第 5 阶的各 bDH 型与 xDH 型泛函在各个数据集上的表现都显著地优于作为第 4 阶的 B3LYP．早期的双杂化泛函，如 B2PLYP、XYG3、DSD-BLYP-D3 等并非在 GMTKN55 数据集上进行优化；因此，进一步地在 GMTKN55 上优化的 XYG7 与 xrevDSD-PBEB86-D4 泛函，在 GMTKN55 测评表现上普遍优于早期的双杂化泛函．即使对泛函可优化参数施加较强的限制，在 GMTKN55 重新优化下的 revXYG3 仍然能达到 2.5 kcal/mol 的精度．总地来说，XYG7、ωB97M(2)、xrevDSD-PBEB86-D4 等泛函在 GMTKN55 下测评精度达到 2.2 kcal/mol 左右，是现在主族反应表现最佳的一类泛函．

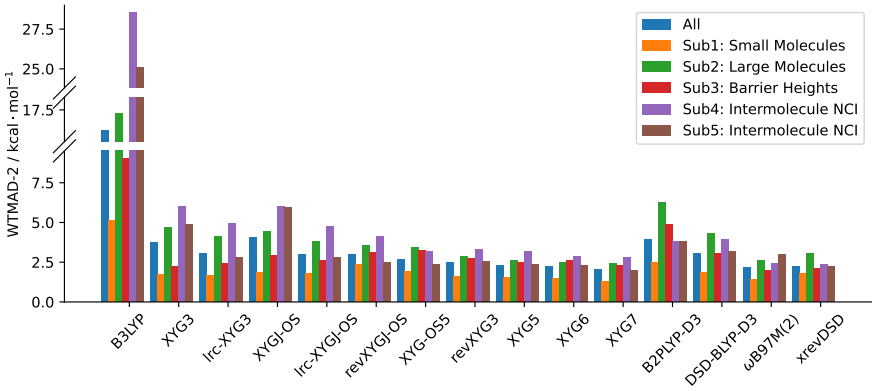


图 1.1　各类双杂化密度泛函与 B3LYP 杂化泛函在 GMTKN55 数据集上的 WTMAD-2 测评表现．数据取自文献[4]．图表样式参考论文[48]．下图中的 xrevDSD 泛函指代 xrevDSD-PBEP86-D4．

固体能量测评表现．图 1.2 中，王艺臻、李亚静等对 XYG3、XYGJ-OS 双杂化泛函、以及部分低阶 (2–4 阶) 泛函作分子解离能与固体聚合能的测评[49]．其中，CE14 测试集包括 14 种具有强聚合能 (包括强共价键与离子键) 的固体，Bond142 测试集则是由 142 个小分子的键解离能．测评结果表明．尽管 SCAN 与 SCAN0 在处理固体聚合能上有不亚于 xDH 的测评结果，但在分子键能问题上则没有很好的表现．XYG3 与 XYGJ-OS 可以相比于其他低阶泛函、或波函数理论下的 MP2 与 RPA 方法，能够更好地同时处理固体与分子体系中强共价作用的问题，取得两家之长．该工作的其它测评表明，XYGJ-OS 在金红石的两相结构、一氧化碳分子在氯化钠晶体下的吸附能等典型固体计算问题下也有优异的表现．

分子几何结构．图 1.3 中，苏乃强等对包括 xDH 型双杂化泛函的部分杂化、双杂化泛函作分子几何结构的测评[50]．为了方便比较测评结果，选取了缩放的

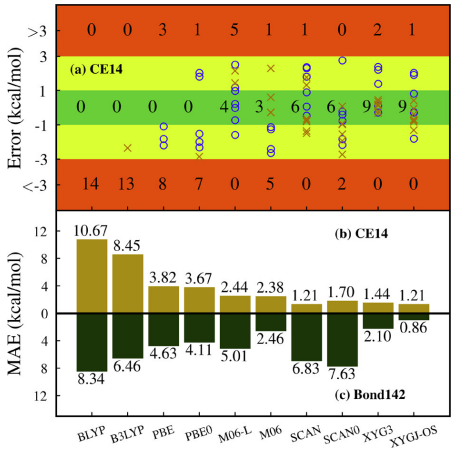


图 1.2 固体聚合能测试集 CE14 与分子键解离能测试集 Bond142 测评结果．CE14 呈现的是分摊到每个原子上的误差表现．图片取自文献[49]．

s-MAD (即以 XYG3 为单位测评结果作为 1 进行缩放的平均绝对值误差) 作为测评依据．其中，Cov 测试集包括 63 种共价分子与离子体系、NBI 测试集选用了 6 种小分子的二聚体结构用于测评非共价相互作用下的键长表现、TS 测试集收录了 12 个过渡态结构信息．可以看到，作为“Jacob 阶梯”第 5 阶的双杂化泛函的总体表现明显优于第 4 阶的 B3LYP 与 PBE0．除了 xDH-PBE0 在非键作用体系有待改进外，xDH 型泛函在各个数据集上的表现也明显优于 B2PLYP 或 MP2．

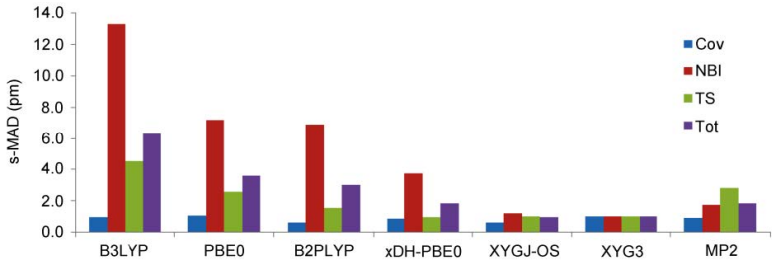


图 1.3 部分杂化、双杂化泛函及 MP2 方法在分子结构上的总体表现．Cov 代表共价键合分子、NBI 代表非键作用体系、TS 代表过渡态结构、Tot 代表三者的平均．图片取自文献[50]．

振动频率．表 1.1 中，谷永浩等对部分泛函的谐振频率作测评[51]．测试集 F38 包含 38 个小分子的高精度谐振频率实验测量结果 (除 NH_3 的伞式振动参考值为 CCSD(T)/cc-pVQZ 计算结果)．XYGJ-OS、B2PLYP、xDH-PBE0 的测评表现较好，与实验结果的误差平均不超过 30 cm^{-1}．与此同时，XYGJ-OS 的误差分布较窄，产生较大误差的分子很少．对比 xDH 中表现较好的泛函 XYGJ-OS 与 xDH-PBE0、与其基底泛函 B3LYP 与 PBE0，可以认为在频率计算问题中，泛函的精度仍然沿着“Jacob 阶梯”的爬升稳步提高．

核磁屏蔽常数．图 1.4 中，颜文杰等对部分双杂化泛函的核磁屏蔽常数作测评[52]．FPA-M 数据集包含 20 个分子的 34 个 ^{13}C、^{15}N、^{17}O、^{19}F 原子核的化学

表 1.1　部分泛函在 F38 测试集下谐振频率计算的测评表现．误差单位为波数 (cm^{-1})．数据取自文献[51]．

	XYG3	XYGJ-OS	xDH-PBE0	B2PLYP	B3LYP	PBE0
MAD	42	19	28	18	33	42
MIN	−87	−65	−105	−51	−75	−55
MAX	115	42	51	96	130	122
误差范围	202	107	156	147	205	177

位移理论计算结果；其参考值是 FPA 模型下的 CCSD(T)/CBS 结果．测评表明，XYGJ-OS 在诸多双杂化泛函中有出色的表现，并且误差明显小于 Stoychev 等的测评文章[53] 中表现最好的 DSD-PBEP86 泛函．该工作同时测评了氢原子的化学位移，表明 XYGJ-OS 与 xDH-PBE0 等泛函在 HC_48/40 数据集上的测评精度对于 ^{1}H 而言约为 0.03 ppm、对于 ^{13}C 而言约为 1 ppm，达到了相当高的精度．

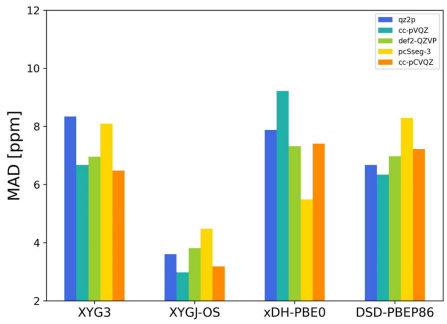


图 1.4　部分双杂化泛函在 FPA-M 集上以 4-ζ 基组计算的 NMR 屏蔽常数测评表现．图片取自文献[52]．

1.4　本文研究思路与主要工作

xDH 型泛函构造的理论框架搭建在绝热路径与 Görling-Levy 微扰之上，使用较好的单电子轨道作为基础，并在能量计算中追求“Jacob 阶梯”上更高、更精确的阶梯，有着良好的理论基础．xDH 型双杂化泛函在分子能量与性质计算上，其精度水平代表了目前密度泛函方法的最高水准．对于类如 MP2 与 RPA 等相近计算量或计算标度的 post-SCF 方法而言，双杂化泛函的精度通常也更为优异．近年来发展的 xDH 泛函在主族化学反应的能量的表现，已经在切实地逼近 1 kcal/mol 的化学精度；而其它性质的测评工作也表明，xDH 型泛函不仅在能量，还在分子几何结构、振动频率、核磁屏蔽常数等问题上有令人鼓舞的表现．而这些良好的数值结果，也印证了 xDH 型泛函良好的理论框架的重要性．但也需要指出，目前发展的大多数 xDH 型泛函近似的具体实现，依赖于 (Generalized)

Kohn-Sham 框架导出的轨道、以及 MP2 型相关能；这两者存在的问题，也可能会反映到 xDH 型双杂化泛函、以及作为退化形式的 bDH 型双杂化泛函的测评表现中.

除了精度上双杂化泛函仍然有发展空间外，其在应用的推广也是重要的课题. 在双杂化泛函刚提出的 2004–2010 年代，由于大多数计算化学软件在处理 MP2 型相关能时的计算量很大；即使测评结果较好，也难以推广到实际的应用中. 随着一系列针对相关能以及双电子积分计算近似方法、算法与程序的发展，在处理 20 原子以下的分子体系时，MP2 相关能的计算耗时经常少于自洽场的计算耗时，使得双杂化泛函在能量计算问题上不再有严重的效率瓶颈. 而对于更大的计算体系，ONIOM 或 XO 等组合化学方法通常可以有效地拆分问题而不严重影响计算精度[54–56]. 因此，在可见的未来内，在分子体系的计算问题上，双杂化密度泛函的主要应用会集中在数十个原子左右尺度、或基于该尺度分块的大体系计算上.

基于以上的研究思路和认识，本文的主要工作从以下五个方面展开.

1. **基于成对电子方法的双杂化能量泛函实现与测评.** (第 2 章) MP2 型相关能在处理分子解离曲线、过渡金属体系等涉及 Kohn-Sham 轨道能级近简并问题时，容易导致及其严重的误差. 为减小近简并体系误差的严重性，双杂化泛函中需要考虑引入其它形式的相关能. 基于 Görling-Levy 微扰所构建的密度泛函与波函数理论的桥梁，本工作尝试在双杂化泛函中，引入以波函数理论中对 MP2 相关能矫正方法 MP2/cr[57] 为代表的成对电子型相关能. 我们将构建新的泛函参数化模型，并对参数作系统的优化，考察该类型泛函在一般双杂化泛函表现优异的主族化学反应、与表现欠佳的多参考体系和解离分子体系下的表现. 我们期望这份工作，在双杂化近似的框架下，向真实泛函迈进一小步.
2. **双杂化泛函的电性质梯度理论与程序实现.** (附录 A) 许多分子的性质，譬如分子频率、偶极矩与极化率、化学屏蔽常数、弛豫密度等都需要基于梯度理论得以计算实现. xDH 型泛函的一阶梯度与二阶梯度已经分别由苏乃强等[50]与谷永浩等[51]提出. 作为本工作中后三章内容的程序实现基础，在电性质外场为微扰的前提下，对 DH 的梯度理论作回顾. 除此之外，本工作将尝试扩充该梯度理论到更为一般的非变分双杂化泛函框架，为将来在同一程序框架下实现多种形式的双杂化泛函能量与梯度性质作准备. 最后，作为该框架的具体应用，我们将基于开源框架 PySCF 发展扩展程序 DH，实现 RI 近似下包含 MP2 型相关能的 DH 极化率，以扩展目前 DH 在分子性质上的算力到 2000 以上基函数的级别. 这部分工作仅程序实现是独立完成的工作；理论部分是前人工作的重新推演与整理，**并非独创性工作**，且由

于较为冗长，因此置于附录.

3. **双杂化泛函原子体系电子云密度与能量测评.** (第 3 章) Medvedev 等指出，在非常基本的原子体系能量与密度计算问题上，密度泛函近似并没有随着提出的年代愈近有更好的表现[37]；这让该文章作者产生了“密度泛函是否偏离了逼近真实泛函的道路上”的疑问. 他们同时指出，表现欠佳的泛函的共性是含有重度的参数拟合、以及没有建立在合理的理论模型之上或泛函近似在“Jacob 阶梯”的阶数较低. 本工作在 Medvedev 等人的测评基础上，对诸多双杂化泛函进行原子能量与密度的计算测评. 我们将探究以 xDH 型泛函为代表的双杂化泛函，作为少或无拟合参数、且不专门针对原子体系进行优化的泛函，是否有着相当良好的测评表现；以及随着密度泛函近似的“Jacob 阶梯”的提升，密度泛函是否在原子体系问题下精度有精度的改善.
4. **高精度基组外推方法在 CCSD(T) 静态极化率计算上的应用.** (第 4 章) 该部分工作是第 5 章测评双杂化泛函静态极化率的前置工作. 静态极化率是描述光学性质与分子间相互作用等问题的重要物理量. 一般来说，静态极化率的实验精度误差为 0.5% 左右；但目前大多数测评数据集的参考值在计算方法或基组上，都与该精度级别有一定差距. 有赖于当前高效率的双杂化泛函的极化率程序，大基组的 MP2 极化率对计算资源的消耗已比较小；但可以作为极化率参考值计算方法的 CCSD(T) 计算消耗仍然巨大. FPA 方法是一种波函数理论的组合方法；在我们的工作中，它将大基组的 MP2 计算结果与中等基组大小的 CCSD(T) 相关能结果结合起来，从而以较低的计算代价实现高精度的极化率计算. 本工作将系统地测评各级别 FPA 方法的误差，并将 FPA 方法应用到现有的极化率数据集，以提升数据集精度.
5. **双杂化泛函的静态极化率测评.** (第 5 章) 本工作对目前流行的 MP2 型双杂化泛函作系统性的静态极化率测评. 该测评的结果将表明，xDH 型泛函在无机与有机、自旋极化与非极化、小分子与中等分子等各类体系下，都有非常良好的极化率表现. 该工作也尝试从长短程分离、自旋相同与相反、泛函拟合参数等方面切入，考察这些效应对双杂化泛函在极化率测评表现上的影响.

从章节编排上，摘要的介绍顺序是程序与数据集等基础的发展 (附录 A、第 4 章)，泛函开发 (第 2 章)，泛函测评 (第 3、5 章). 正文的介绍顺序是能量计算问题 (第 2 章)，作为第 3、4、5 章的技术支撑的程序开发 (附录 A)，作为一阶性质的电子云密度测评 (第 3 章)，作为第 5 章的参考值支撑的高精度组合方法开发 (第 4)，作为二阶性质的极化率测评 (第 5 章).

第 2 章　基于成对电子方法的双杂化能量泛函实现与测评

2.1　引言

分子体系的基态能量始终是计算化学所关心的根本问题．只有准确地描述分子基态能量，才有可能准确描述分子自由能等热力学性质，并进而将计算结果应用于反应动力学、分子动力学、精细光谱等各种具体的化学或物理问题．目前主流的对分子体系基态性质描述的理论体系，有 post-HF、DFT、QMC 等．由于 DFT 的近似方法相比于其它理论框架下的方法而言，在相同的计算资源消耗下，可以对更大的分子体系作计算、并有更高的精度，即计算消耗与精度的性价比高；因此，密度泛函近似在计算化学应用受到广泛的欢迎与使用．在第 1 章中，也回顾到密度泛函近似的其中一个分支，双杂化泛函，在涉及主族化学的各类反应能量、弱相互作用、几何结构、分子振动与谱学问题有良好的表现．

但密度泛函近似仍然存在一些困难．目前主流的密度泛函可以依据开发模式分为两类：经验参数拟合与纯理论模型．一般来说，纯理论模型的泛函在测评数据集上的表现通常稍逊色[31]；但对于经验参数拟合的泛函，可能在拟合范围外产生比较严重误差，即可泛化性通常较差[37]．目前流行的大多数双杂化泛函，为保证一定的泛化能力，可以采用的策略是使用较少的参数数量，如 XYGn[4] 或 DSD 系列[58]等泛函；或者采用复杂的参数拟合策略，如 ωB97X-2 或 ωB97M(2) 等泛函．这些泛函的参数通常是针对主族化学体系的反应能与弱相互作用能数据集上拟合得到；但目前的测评中，这些泛函确实在原子密度[59]、偶极矩与极化率[60–61]、化学位移[53]等问题上有良好的结果，即表现出不错的泛化能力．但同时需要注意到，这些泛函仍然在以过渡金属体系，以及具有静态相关或分数电荷与自旋特性的体系为代表的一些计算问题上，数值表现通常还有提升的空间[4,38,62–65]．

目前流行的双杂化泛函，通常是对基于 Kohn-Sham 参考态的电子云分布，引入 MP2 型相关能 E_c^{MP2}．若分子体系的 HOMO/LUMO gap 较小，则 E_c^{MP2} 会产生严重的负误差．由于一部分过渡金属与多参考问题具有 HOMO/LUMO gap 较小的特性，因此双杂化泛函在这类问题上表现较差．波函数理论中，与 MP2 计算

量相仿的电子对方法 IEPA[66–67]、sIEPA[38]、MP2/cr[57][1] 等可以一定程度地避免 E_c^{MP2} 型相关能的负误差．在双杂化泛函中引入这类相关能，有望在不加大计算量的同时，提高 HOMO/LUMO gap 较小体系问题的计算精度．这三类近似方法在本工作中统称为 EP 型相关能．

在理论层面，掺杂 MP2 型相关能的双杂化泛函基础，一般认为是 Görling-Levy 微扰理论的二阶近似．事实上，Görling-Levy 微扰理论建立起了密度泛函方法与波函数理论之间的联系，而这层联系不仅仅局限于二阶微扰、还可以与更高级的方法产生联系．从这个角度来看，在密度泛函中引入不同于 MP2 的其它波函数理论下的相关能，在 Görling-Levy 微扰理论的角度下是可以立足的．

基于这些认识，在本章工作中，将实现掺杂 EP 型相关能的双杂化泛函，并进行理论合理性说明与测评．2.2.1–2.2.2 小节将回顾 Görling-Levy 微扰理论，进一步详细地阐述其与波函数理论之间的关系，以及在密度泛函近似中引入波函数方法相关能的合理性．2.2.3 节将回顾作为波函数理论的 EP 型相关能近似理论与计算实现．2.4 节将通过参数拟合的方式给出掺杂 EP 型相关能的双杂化泛函，并对部分主族化学、过渡金属体系、多参考问题进行测评，以及对参数优化过程进行讨论．

2.2　理论背景

2.2.1　GLPT2 的理论框架

目前的双杂化泛函，大多数选用 GLPT2 作为其理论框架的支撑依据．我们也将使用 GLPT2 作为理论基础，并对此作简要的讨论．

密度泛函理论，相比于波函数理论，通常被认为可以以更低的计算代价实现较为准确的计算；但普适泛函 $F[\rho]$ 的获得途径并不清晰，因此如何系统性地逼近真实泛函，成为密度泛函发展的瓶颈之一．

对于求取过程方便、但需要借助于形式未知普适泛函 $F[\rho]$ 的 Kohn-Sham 波函数，与计算量巨大、但可以严格逼近确切值求得的真实波函数，绝热路径理论可以通过耦合常数 λ 将两种波函数联系起来．该耦合常数 λ，以及其对应的 Hamiltonian 量定义如下：

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{\mathrm{ee}} + \sum_i^{n_{\mathrm{elec}}} v_\lambda(\boldsymbol{r}_i) \tag{2.1}$$

其中，$v_\lambda(\boldsymbol{r})$ 是随耦合常数 λ 改变而不同的势函数；其作用是用于保持在不同的 λ 下，$\hat{H}_\lambda$ 所给出波函数的密度都等同于真实体系密度 $\rho(\boldsymbol{r})$．

1　在 Dykstra and Davidson 原文[57]中提出了两种 MP2/cr 形式．原文的 MP2/cr-II 的计算需要同占据轨道角标的激发系数 t_{ii}^{ab}；这在 α, β 占据数不同的情形下难以合理地定义．在正文中，我们仅介绍与使用原文的 MP2/cr-I，并将其指代为 MP2/cr．

如同波函数理论从 Hartree-Fock 波函数出发，经过微扰处理可以得到精确波函数；依耦合常数 λ 展开的绝热路径上的微扰，也可以得到精确波函数．后者也称为 Görling-Levy 微扰框架[12–13]．在该微扰框架下，定义 $\hat{H}_\lambda$ 对应的本征态为 $|\Psi_\lambda\rangle$；作为特例，真实波函数为 $|\Psi_{\lambda=1}\rangle$，Kohn-Sham 波函数为 $|\Psi_{\lambda=0}\rangle$；这两个波函数成功地通过耦合常数 λ 得以联系．定义绝热路径上的被积函数

$$\mathscr{W}_\lambda[\rho] = \langle\Psi_\lambda|\hat{V}_{\mathrm{ee}}|\Psi_\lambda\rangle \tag{2.2}$$

$$\mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho] = \mathscr{W}_\lambda[\rho] - E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}[\rho] = \mathscr{W}_\lambda[\rho] - \langle\Psi_{\lambda=0}|\hat{V}_{\mathrm{ee}}|\Psi_{\lambda=0}\rangle \tag{2.3}$$

依上述定义，普适泛函 $F[\rho]$ 中唯一无法由 Kohn-Sham 波函数简单给出的相关能 $E_{\mathrm{c}}[\rho] = E_{\mathrm{c},\lambda=1}[\rho]$，则由 Hellmann-Feynman 定理可以展开为对耦合常数 λ 的积分

$$E_{\mathrm{c},\lambda}[\rho] = \int_0^\lambda \mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]\,\mathrm{d}\lambda \tag{2.4}$$

假使 $E_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]$ 在以 $\lambda = 0$ 为中心的邻域 $(0, 1]$ 下 Taylor 级数收敛，那么我们用下述记号表示该 Taylor 展开：

$$E_{\mathrm{c},\lambda}[\rho] = \sum_{n=2}^{\infty} \lambda^n E_{\mathrm{GL}}^{(n)}[\rho] \tag{2.5}$$

作为具体的结果，Görling-Levy 微扰展开到第二阶时，其能量 $E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$ 具有较为简单的形式：

$$E_{\mathrm{GL}}^{(2)} = \frac{1}{2}\lim_{\lambda\to 0}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}^2\lambda}E_{\mathrm{c},\lambda}[\rho] = \frac{1}{2}\lim_{\lambda\to 0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho] \tag{2.6}$$

$$= \sum_{ia}\frac{\left|\langle i|\hat{v}_{\mathrm{x}}^{\mathrm{NL}} - v_{\mathrm{x}}|a\rangle\right|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} + \frac{1}{4}\sum_{ijab}\frac{\left|\langle ij||ab\rangle\right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{2.7}$$

上式的 $v_{\mathrm{x}}^{\mathrm{NL}}$ 是非局域交换势算符．

对于式 (2.6)，从更直观的角度来看，$\mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]$ 作为关于 λ 的函数，其在 $\lambda = 0$ 处的曲线斜率恰是 $2E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$；同时参考图 2.1．而若进一步假设曲线 $\mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]$ 关于 λ 近似为直线，那么相关能就可以近似为 GLPT2 微扰能，即 $E_{\mathrm{c}}[\rho] \simeq E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$．

而对于式 (2.7)，尽管 $E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$ 的表达式相比于 MP2 相关能 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}}$ 多出了关于 $v_{\mathrm{x}}^{\mathrm{NL}}$ 的单电子贡献项，但一般来说单电子贡献非常小[69]．同时 v_{x} 在实际计算中需要代价昂贵的响应函数方法[70]，或存在数值不稳定可能性的 KLI 方法[69,71]或 OEP 方法[72]；因此忽略上式的第一项，即单电子项，通常是可接受的．从而，$E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$ 可以仅由第二项近似得到：

$$E_{\mathrm{GL}}^{(2)} \simeq E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}} \tag{2.8}$$

这里 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}}$ 是指基于 Kohn-Sham 波函数所给出的 MP2 相关能．

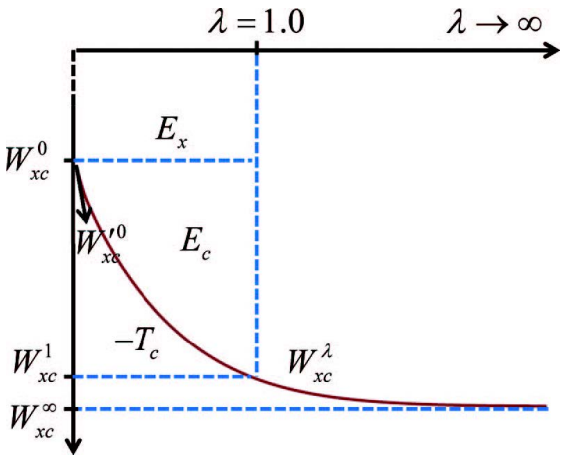


图 2.1　绝热路径曲线示意图．该图取自文献 68．图中的 W_{xc}^λ 即本文中的 $\mathscr{W}_\lambda$．图中的 $W_{xc}'^0$ 数值上等于本文中的 $2E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$．

2.2.2　GLPT2 与双杂化泛函

现在回到近似泛函的问题上．上一小节回顾了 Görling-Levy 微扰理论；表明了 Kohn-Sham 相关能泛函与 MP2 相关能，在 $\mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]$ 关于 λ 接近线性、以及 $\hat{v}_{\mathrm{x}}^{\mathrm{NL}} - v_{\mathrm{x}}$ 算符效果接近于零的假设下，是非常相似的结论；即 $E_{\mathrm{c}}[\rho] \simeq E_{\mathrm{GL}}^{(2)} \simeq E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}}$．当然现实情况下，$\mathscr{W}_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]$ 关于 λ 并非严格线性，因此上述近似一般不能直接使用；但将 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2}}$ 作为杂化项掺入泛函，仍然是有所帮助的．这就构成了一般的 MP2 型双杂化泛函．但 MP2 相关能仅仅是最初步的其中一种引入 Görling-Levy 微扰方式；从具体实现上，如何引入 Görling-Levy 微扰、引入多大程度的近似能得到较精确地结果，都是值得讨论的话题．

理论上，我们可以获得依式 (2.5) 定义的 $\lambda = 0$ 处各阶微扰能量；从而在 λ 的级数收敛区间内给出最终的 $E_{\mathrm{c},\lambda}[\rho]$．显然，若可以求得更高阶数的 Görling-Levy 微扰能 $E_{\mathrm{GL}}^{(n)}$ $(n > 2)$，那么相关能的结果就更为精确．但如果对 Görling-Levy 微扰作更多分析，那么算符 $\hat{H}_\lambda$ 对耦合常数 λ 的展开表达式为

$$\hat{H}_\lambda = \left(\hat{T} - \sum_i^{n_{\mathrm{elec}}} v_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}_i)\right) + \lambda\left(\hat{V}_{\mathrm{ee}} - \sum_i^{n_{\mathrm{elec}}} \left(v_{\mathrm{J}}(\boldsymbol{r}_i) + v_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}_i)\right)\right) - \sum_{n=2}^{\infty} \lambda^n \sum_i^{n_{\mathrm{elec}}} v_{\mathrm{c}}^{(n)}(\boldsymbol{r}_i) \tag{2.9}$$

其中，上式中出现的势函数是一些能量项对密度的函数变分：

$$v_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta T_{\mathrm{s}}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})},\ v_{\mathrm{J}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})},\ v_{\mathrm{x}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})},\ v_{\mathrm{c}}^{(n)}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{GL}}^{(n)}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}$$

由于在算符 $\hat{H}_\lambda$ 中存在算符 $\hat{V}_{\mathrm{ee}}$，因此，n 阶的 Görling-Levy 计算量至少不会低于 Møller-Plesset 对应 n 阶的微扰．

可以预见，Görling-Levy 微扰的计算代价是相当高的．但也需要指出，由于近年来近似算法 (特别是 RI 近似算法)、以及计算硬件 (特别是 CPU、GPU 浮点

效率与 DRAM 容量) 发展，MP2 相关能的计算在数十原子体系以内耗时不多于引入交换效应的 Kohn-Sham 自洽场计算；因此，对于 $n = 2$ 阶 Görling-Levy 微扰即 GLPT2，若近似为 MP2 相关则不会增加太多计算资源负担．而对于 $n = 3$ 阶的情形，现在确实有针对 MP3 相关能的计算所提出或适用的近似算法；这类算法通常基于 THC 或其它张量分解与缩并方法[73–76]，但目前的效率仍然无法达到与自洽场计算齐平的程度[77]．考虑到杂化密度泛函近似近年来的巨大成功，得益于可以在较低自洽场级别的计算代价下获得相对精确的结果；其中计算代价小是非常重要的因素．因此，若 MP3 相关能的计算效率难以进一步提升，那么在可见的未来，基于 Görling-Levy 微扰理论所开发的实用的密度泛函，很可能不会引入**完整的** $n = 3$ 阶或更高阶微扰能量．

因此，若以 Görling-Levy 为基础发展泛函方法，仅引入 GLPT2 从计算资源消耗与精度平衡的角度上，是非常自然的想法．作为最基本的泛函模型，$\mathscr{W}_\lambda$ 若依 λ 接近线性，则高阶 $E_{\mathrm{GL}}^{(n)}$ $(n > 3)$ 微扰近似为零；依式 (2.4) 对 λ 积分，

$$E_{\mathrm{xc},\lambda}[\rho] \simeq \lambda E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}[\rho] + \lambda^2 E_{\mathrm{GL}}^{(2)}[\rho] \tag{2.10}$$

当 $\lambda = 1$ 时，上述的 $E_{\mathrm{xc},\lambda}[\rho]$ 就是真实体系的交换相关能 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$．但事实上，当相关能若仅引入 GLPT2 时，测评表现并不好[68]．事实上，重新回顾式 (2.6) 的结论，微扰理论只能描述取到极限 $\lambda \to 0$ 时绝热路径曲线行为．若 $E_{\mathrm{c},\lambda}[\lambda]$ 作为关于 λ 的函数在 $(0, 1]$ 邻域上 Taylor 级数收敛，那么精确地描述 $\lambda \to 0$ 处越热路径曲线的行为 (可以精确计算 $\lambda \to 0$ 的各阶导数)，也能给出正确的 $\lambda \in (0, 1]$ 下 $\mathscr{W}_\lambda$ 的结果；从而对 $\mathscr{W}_\lambda$ 作关于 λ 的积分得到准确的 E_{xc}．但在计算资源的限制下，如图 2.1 所示，如果无法引入三阶或更高阶微扰能量，即只能相对精确地计算 $\mathscr{W}_\lambda$ 在 $\lambda = 0$ 处的函数值与斜率，我们只能得到非常粗糙的对 $\lambda = 0$ 附近 $\mathscr{W}_\lambda$ 的局部认识、而无法对整体形状有所把握；大多数分子的 $\mathscr{W}_\lambda$ 并不非常接近线性，那么若仅近似 $E_{\mathrm{c}}[\rho] \simeq E_{\mathrm{GL}}^{(2)}[\rho]$，自然无法给出好的测评表现．

为提升测评精度，也为了更好地对大多数类型分子的 $\mathscr{W}_\lambda$ 作合理建模以更好地逼近真实的 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$，其中一种有效且理论上相对严格的策略，是结合 Görling-Levy 微扰与传统的低阶密度泛函近似，对 $\mathscr{W}_\lambda$ 作合理的参数化．尽管传统的低阶泛函[1]未必能正确地描述 $\mathscr{W}_\lambda$ 在 $\lambda \to 0$ 时的行为，但却因为对 $\mathscr{W}_\lambda$ 在 $\lambda \in [0, 1]$ 整体有良好的描述，低阶泛函近似的 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 结果通常相比于仅近似 $E_{\mathrm{c}}[\rho] \simeq E_{\mathrm{GL}}^{(2)}[\rho]$ 的 GLPT2 要更精确．如果在构造绝热路径曲线 $\mathscr{W}_\lambda$ 的过程中，在 $\lambda \to 0$ 时偏重 Görling-Levy 微扰理论、而在 $\lambda \to 1$ 时偏重传统泛函，那么可以取两者所长，获得比传统泛函近似或 GLPT2 更为精确的泛函．在这种新的泛函形式中，交换相

1 低阶泛函 (low-rung functional) 指在“Jacob 阶梯”的第四阶或以下，即杂化泛函或以下的泛函．后文也经常使用该称法．

关能同时有严格交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 与二阶微扰相关能 $E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$ 的掺杂：

$$E_{\mathrm{xc}} = \int_0^{\lambda} \mathscr{W}_{\lambda}\,\mathrm{d}\lambda = E_{\mathrm{xc}}^{\text{low-rung}} + c_{\mathrm{x}} E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + c_{\mathrm{c}} E_{\mathrm{GL}}^{(2)} \tag{2.11}$$

因此这类泛函近似成为双杂化泛函.

许多在测评结果上有优异表现的双杂化泛函，譬如 B2PLYP、XYG3 等，通过上述策略对将双杂化泛函近似合理化[14–15]；但在实践中，则是对 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ 中的参数 $c_{\mathrm{x}}, c_{\mathrm{c}}$ 在数据集下作拟合，而没有直接构造 $\mathscr{W}_{\lambda}$ 本身. 以 PBE-ACDH[68] 为代表的一类泛函，则是使用参数或模型构造 $\mathscr{W}_{\lambda}$ 并对 λ 作积分，得到 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$.

需要指出，对绝热路径曲线 $\mathscr{W}_{\lambda}$ 作参数化或模型化后积分，从而在 E_{xc} 中引入 GLPT2 相关能，是双杂化泛函的其中一种理论基础. 以 PBE0-DH[78] 为代表的双杂化泛函，其理论基础并非构建于 $\lambda = 0$ 的 Kohn-Sham 轨道行列式下 Görling-Levy 微扰，而是构建于 $0 < \lambda < 1$ 下杂化泛函轨道行列式下的二阶微扰基础上[79]；该理论引入绝热路径给出相关能的方式，与 Görling-Levy 微扰有些许不同.

不论是使用绝热路径、还是使用杂化泛函波函数下的微扰理论，都可以构造出双杂化泛函. 但与低阶泛函中纯粹以理论模型驱动所构造 PBE、TPSS、SCAN 或他们对应的杂化泛函，在诸多数据集下测评表现相对于同等级参数拟合方法仍然有不少优势[31,37]的情况不同，存在经验参数的双杂化泛函近似通常要比纯理论模型驱动构造的泛函有更优异的测评表现[80]. 因此，理论模型通常在双杂化泛函中扮演的角色，很可能是对双杂化泛函的合理化. 若要提升双杂化泛函的测评数值表现，参数优化同样非常重要.

但理论模型仍然可以指导双杂化密度泛函的发展. 目前在数值计算上的迹象表明，对于绝大多数体系，绝热路径曲线是凸曲线[43,81–84] (但该结论目前没有对任意体系成立的确切证明[85])：

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\lambda^2}\mathscr{W}_{\lambda} \geqslant 0, \quad \lambda \in [0,1] \quad \text{(conjecture)} \tag{2.12}$$

这意味着图 2.1 所示的绝热路径曲线 $\mathscr{W}_{\lambda}$，数值上必然不小于以 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 为零点、以 $2E_{\mathrm{GL}}^{(2)}$ 为斜率的直线；进而对 $\mathscr{W}_{\lambda}$ 积分后，存在的关系式是

$$E_{\mathrm{xc}} \geqslant E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + E_{\mathrm{GL}}^{(2)} \quad \text{(conjecture)} \tag{2.13}$$

或者等价地，GLPT2 相关能相对于真实体系相关能必然有一定的负误差：

$$E_{\mathrm{GL}}^{(2)} \leqslant E_{\mathrm{c},\lambda=1} \quad \text{(conjecture)} \tag{2.14}$$

作为具体的例子，在低阶密度泛函近似所给出的能量相对精确、且所给出的 Kohn-Sham 轨道足够精确的前提下，若要在能量计算中引入 GLPT2 相关能，那

么对于下述泛函模型

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{DH}} = c_{\mathrm{x}} E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + c_{\mathrm{x}}^{\text{low-rung}} E_{\mathrm{x}}^{\text{low-rung}} + c_{\mathrm{c}} E_{\mathrm{GL}}^{(2)} + c_{\mathrm{c}}^{\text{low-rung}} E_{\mathrm{c},\lambda=1}^{\text{low-rung}}$$

我们应当预期

$$c_{\mathrm{c}} + c_{\mathrm{c}}^{\text{low-rung}} \leqslant 1 \quad \text{(conjecture)}$$

事实上，在 xDH@B3LYP 模型下的诸多泛函的参数优化结果印证了这个结论[4]. 因此，要求 $c_{\mathrm{c}}, c_{\mathrm{c}}^{\text{low-rung}}$ 等相关能参数之和小于 1，是其中一种引入 GLPT2 相关能以构造双杂化泛函的限制条件.

同时，Görling-Levy 微扰理论本身是类似于波函数方法、通过微扰阶数增加而逐步逼近真实泛函的理论框架；因为微扰阶数的增加会导致计算资源的巨量消耗，现在的密度泛函近似避免使用更高阶的 Görling-Levy 微扰相关能而仅考虑 GLPT2. 但注意到波函数理论中存在一些近似方法：它们在 Møller-Plesset 微扰或耦合簇理论的框架下，基于较低阶的近似，引入一部分计算量较小的高阶贡献. 对应于 MP2 的计算消耗，介于 MP2 到 CCSD 的经典波函数方法有 IEPA[66–67]、MP2/cr[57]、CC2[86] 等. 在下一节中，我们将会回顾 IEPA 与 MP2/cr 方法，并表明这类方法的相关能将大于 MP2 的相关能. 由于 GLPT2 相关能通常近似为基于 Kohn-Sham 轨道行列式的 MP2 相关能，而 GLPT2 相关能相对于真实体系的相关能 $E_{\mathrm{c},\lambda=1}$ 总是负误差；同时，由于 Görling-Levy 微扰中包含 $\hat{V}_{\mathrm{ee}}$ 算符，因而一部分表达式预期与 Møller-Plesset 微扰有着同样的结构，在能量计算中引入高阶的基于 Kohn-Sham 轨道行列式的 Møller-Plesset 微扰能量是合理的. 因此，在双杂化泛函近似中引入 IEPA 或 MP2/cr 等相关能，预期一定程度上可以化解 GLPT2 的负误差，并且是理论上合理的.

2.2.3 电子对方法

本工作考虑的 IEPA 方法与 MP2/cr 方法，从计算过程而言，都是基于占据电子成对效应而实现；因此我们统称这两类方法为电子对或 EP 方法. 在将这类电子对方法引入密度泛函前，这里将在波函数理论下，简要介绍电子对方法的部分理论基础.

若参考态为 Hartree-Fock 基态 $|0\rangle$，且依据 Brillouin 定理的推论认为在 Fock 算符下的一次激发态可以近似忽略，那么真实的、含有相关效应的波函数可以写为

$$|\Psi\rangle = |0\rangle + \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} |_{ij}^{ab}\rangle + \cdots \tag{2.15}$$

上式中，$|_{ij}^{ab}\rangle$ 表示 Hartree-Fock 二次激发波函数 $a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i |0\rangle$；$a_i, a_j$ 表示对占据轨道 i, j 的湮灭算符、$a_a^\dagger, a_b^\dagger$ 表示对非占轨道的产生算符. 在这里，t_{ij}^{ab} 称为二次激

发系数 (对于耦合簇理论，也称为二次簇算符系数)．对于本工作所提及的所有 post-HF 方法，在忽略一次激发态的前提下，相关能总是可以表示为二次激发系数与双电子积分的乘积和：

$$E_{\mathrm{c}} = \frac{1}{4}\sum_{ijab} t_{ij}^{ab}\langle ij||ab\rangle \tag{2.16}$$

因此，对二次激发系数 t_{ij}^{ab} 计算方式的差异，区分了不同 post-HF 方法．

在本工作中，我们涉及的电子对方法是 IEPA 及其变种 sIEPA、以及 MP2/cr．大体来说，这些方法可以通过精确的方法一步一步近似得到．依照精度与计算消耗从大到小的排序，

- **Full-CI．** 该方法将所有基于 Fock 算符下基态下的激发态作为变分空间，对分子体系的 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 求取变分极小．在有限基组下，若不考虑溶剂化、分子振动、精细光谱以及其它实验化学影响下，该方法是最精确的计算化学方法；
- **CCD．** 将高次 Hartree-Fock 激发态 (在 Fock 算符下的激发) 近似为二次簇算符的耦合．该方法满足正交不变性与大小延展性等重要的物理条件，且计算精度相对较高；但需要多次 $O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^4)$ 复杂度的计算、且内存资源消耗巨大．
- **CEPA．** 将 CCD 簇算符系数方程中的部分项近似为零，以对计算过程中复杂度为 $O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^4)$ 的巨量计算与内存消耗的项作非占轨道的解耦，从而仅耦合占据电子对．该方法以牺牲一定的精度与正交不变性为代价，换取计算效率的改善、并仍然保证大小延展性的性质．由于解耦非占轨道的方式不唯一，CEPA 存在多种不同的近似形式．
- **CPF．** 该方法是基于 CID 的改善．CPF 方法中，变分所涉及到的分母不同于波函数归一化量 $\langle\Psi|\Psi\rangle$，而是电子对的相关波函数的归一化量．该方法也具有大小延展性，且与 CEPA(1) 方法有所联系．
- **IEPA．** 以 CEPA(2) 为基础，进一步地解耦成对占据轨道．
- **MP2/cr．** 以 CPF 为基础，忽略部分残差项近似而来．亦可以 CEPA(1) 为基础，通过激进的近似给出．
- **MP2．** 对于所有上述涉及到的方法，在求取激发系数 t_{ij}^{ab} 时忽略所有二阶及以上的微扰项、或在求取相关能时忽略所有三阶及以上的微扰项．

简要回顾 IEPA 与 MP2/cr 的具体表达式．对于 IEPA 方法，其能量可以拆解为成对占据电子的贡献总和：

$$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{IEPA}} = \frac{1}{2}\sum_{ij} e_{ij}^{\mathrm{IEPA}} \tag{2.17}$$

电子对 ij 的相关能则表示为

$$e_{ij}^{\mathrm{IEPA}} = \frac{1}{2}\sum_{ab}\frac{|\langle ij||ab\rangle|^2}{D_{ij}^{ab}+e_{ij}^{\mathrm{IEPA}}} \tag{2.18}$$

其中，D_{ij}^{ab} 是轨道能差 $\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b$．作为参照，MP2 的电子对相关能表示为

$$e_{ij}^{\mathrm{MP2}} = \frac{1}{2}\sum_{ab}\frac{|\langle ij||ab\rangle|^2}{D_{ij}^{ab}} \tag{2.19}$$

从程序实现的角度，IEPA 方法需要迭代、而 MP2 方法则可以一次性地给出电子对能量；但迭代计算的计算量并非耗时瓶颈．对于 HOMO/LUMO gap 较小的体系，若此时的 i,j 代表 HOMO 轨道、a,b 代表 LUMO 轨道，则 D_{ij}^{ab} 的数值较小、但 e_{ij} 会因为作为分母的 D_{ij}^{ab} 较小而有较大的数值．对于 MP2 方法，当 D_{ij}^{ab} 接近零时，e_{ij}^{MP2} 将会接近负无穷大；但对于 IEPA 方法，由于较大数值的 e_{ij}^{IEPA} 也在分母中，因而避免了 e_{ij}^{IEPA} 趋于负无穷大的趋势．因此，IEPA 方法在 HOMO/LUMO gap 较小的体系，特别是分子解离曲线问题上，相对于 MP2 有更好的表现[38,40]．

对于 MP2/cr 方法，它相对于 MP2 方法而言，电子对相关能缩放了比例 N_{ij}：

$$e_{ij}^{\mathrm{MP2/cr}} = \frac{1}{2}\sum_{ab}\frac{1}{N_{ij}}\frac{|\langle ij||ab\rangle|^2}{D_{ij}^{ab}} \tag{2.20}$$

其中，比例系数定义为

$$N_{ij} = 1+\frac{1}{2}\sum_{kab}\left((t_{ik}^{ab})^2+(t_{jk}^{ab})^2\right) \quad \text{(MP2/cr)} \tag{2.21}$$

从程序实现的角度，MP2/cr 与 MP2 方法一样，可以一次性地给出电子对能量．对于 HOMO/LUMO gap 较小的体系，由于置于分母中的比例系数 N_{ij} 中包含较大的激发张量平方 $(t_{ij}^{ab})^2$，因此也可以避免 $e_{ij}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 趋于负无穷大的趋势．该方法同样在分子解离曲线上，相比于 MP2 有更好的表现[57]．

由于 IEPA 与 MP2/cr 方法均是增加分母的绝对值；而相关能本身是负值，因此这两个方法一定会给出比 MP2 相关能更大的 (绝对值上更小的) 相关能．回顾到先前关于绝热路径的讨论，可以认为这类方法相对于 MP2 考虑了更多的高阶微扰贡献、且有希望更好地满足绝热路径曲线的凸性．我们预期在密度泛函中引入这类电子对方法的相关能形式，特别在 HOMO/LUMO gap 较小的体系，有望提升泛函的测评精度．

2.3 实现细节

2.3.1 数据集与误差量标

在本工作中，我们将使用 GMTKN55 全数据集[31]与 Minnesota 2015 其中五个数据子集[87] (MR-MGM-BE4、MR-MGN-BE17、MR-TM-BE13、SR-MGM-BE9、SR-TM-BE17)，作为泛函表现的量标．这两个数据集的子集说明列于表 2.1．其中，

表 2.1　测评数据集概况与参数拟合权重.

数据集	子集名称[a]	化学问题	反应数据数	权重
GMTKN55	Sub1	基本性质与小体系反应能	473	48%[b]
	Sub2	大体系反应能与异构能	243	
	Sub3	反应势垒	194	
	Sub4	分子间非共价相互作用	291	
	Sub5	分子内非共价相互作用	304	
Minnesota 2015	MR-MGM-BE4	多参考主族金属键能	4	12%
	MR-MGN-BE17	多参考主族非金属键能	17	8%
	MR-TM-BE13	多参考过渡金属键能	13	12%
	SR-MGM-BE9	单参考主族金属键能	9	8%
	SR-TM-BE17	单参考过渡金属键能	17	12%

a 对于 GMTKN55 数据集，这里列出的 Sub$n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) 是大子集；它囊括其它种类的小子集．在本工作中，我们将很少细致地考察 GMTKN55 的小子集测评情况；因此本工作一般称 GMTKN55 的大子集为子集．

b GMTKN55 数据集所有子集的 WTMAD-2 权重．

Minnesota 2015 数据子集中的“单参考”与“多参考”，是指在波函数或密度泛函方法计算下，依据一定的指标特征[88–91]，若体系的 Hartree-Fock 参考态在考虑相关效应的波函数中占据较大的比例，则称该体系为单参考 (single-reference) 的；否则是多参考 (multi-reference) 的．

测评 GMTKN55 所使用的误差量标是 WTMAD-2：

$$\text{WTMAD-2} = \frac{1}{\sum_i^{n_{\text{sub}}} N_i} \cdot \sum_i^{n_{\text{sub}}} N_i \cdot \frac{56.84\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}}{\overline{|\Delta E|}_i} \text{MAD}_i \tag{2.22}$$

其中，上式的 n_{sub} 是测评数据集的小子集数量、N_i 是小子集 i 的反应数据数量、$\overline{|\Delta E|}_i$ 是小子集 i 反应能参考值的平均绝对值、MAD_i 是泛函近似在小子集 i 上误差的平均绝对值．该测评量标使得反应前后能量差较大的情形 (譬如燃烧焓、键能、电离能等问题) 允许较大的能量误差、而能量差较小的情形 (譬如弱相互作用、配位效应、分子异构等问题) 则有更苛刻的精度要求，从而较好地平衡了不同反应类型的误差标准．

测评 Minnesota 2015 数据子集的误差量标是 MUEPB，即计算误差时先除以断键数量再取平均绝对值．因此，MUEPB 并非反应能量的误差量标、而是均摊到每个分子键后的键能误差量标．该量标不区分化学键种类，即对单键、双键、三键、配位键一视同仁．

表 2.2 现有双杂化泛函在 GMTKN55 全数据集与 Minnesota 2015 部分子集的测评结果．单位 $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$.

计算方法	GMTKN55		Minnesota 2015[a]					
	disp.[b]	no disp.	MR-MGM-BE4	MR-MGN-BE17	MR-TM-BE13	SR-MGM-BE9	SR-TM-BE17	weighted error[c]
B2GPPLYP	3.72[d]	6.26[d]	5.11	2.94	5.87	1.82	9.50	4.62
B2PLYP	5.10[d]	8.70[d]	6.77	2.35	4.69	2.29	9.29	5.31
DSD-BLYP-D3(BJ)	3.50[d]	5.96[d]	6.44	2.39	8.29	1.99	11.76	5.21
DSD-PBEP86-D3(BJ)	2.45[d]	4.21[d]	5.83	2.09	7.47	2.12	11.97	4.55
PBE-QIDH	4.47[e]	5.61[e]	3.24	5.65	7.39	3.44	12.92	5.70
PBE0-DH	5.54[e]	8.13[e]	6.54	7.58	5.59	4.07	10.02	6.25
TPSS-QIDH	4.47[e]	6.50[e]	3.64	9.90	7.27	3.66	12.21	6.00
TPSS0-DH	5.86[e]	9.77[e]	8.05	14.08	6.46	4.69	9.92	7.25
ωB97X-2(TQZ)	3.06[f]	2.80[f]	4.65	2.99	6.77	1.47	10.15	4.41
RS-PBE-P86	–	–	2.77	4.20	7.44	3.30	15.91	–
XYG3	–	3.39[a]	16.93	1.81	10.67	1.59	5.56	5.88
XYG6	–	2.18[a]	22.85	3.97	13.20	1.78	7.23	6.70
XYG7	–	2.01[a]	17.81	2.63	12.12	2.55	6.75	5.78
xDH-PBE0	–	–	18.02	4.54	8.82	2.16	10.29	–

a Minnesota 2015 部分子集、以及 GMTKN55 下 xDH@B3LYP 模型下泛函 (包括 XYG3、XYG6、XYG7) 的测评数据取自本工作．除 DSD-BLYP-D3(BJ) 与 DSD-PBEP86-D3(BJ) 外，其余泛函在 Minnesota 2015 集下的测评没有使用色散矫正．XYG3、XYG6、XYG7 的测评结果与文献[4]有一定差距，这是因为本工作与该文献使用了不同的基组与冻核近似规则．

b 色散矫正模型均选用 DFT-D3(BJ).

c 在计算加权误差时，选取 GMTKN55 误差较低的数值 (一般来说，若有色散矫正，则使用矫正后的 WTMAD-2 误差)，测评结果．

d 数据取自文献[31]．

e 数据取自文献[80]．

f 数据取自文献[32]．

需要指出，GMTKN55 数据集与 Minnesota 2015 数据集存在一定重合．举例来说，Minnesota 2015 数据集中的 MR-MGN-BE17 (多参考主族非金属键能，测评 CO、O_2、N_2 等主族小分子键解离能) 子集中部分反应收录到 GMTKN55 子集 Sub1 中的 W4-11 (Weizmann-4 原子化能) 小子集；MR-MGM-BE4 (多参考主族金属键能，测评 CaO、MgS 等体系的键解离能) 与 SR-MGM-BE9 (单参考主族金属键能，测评 $AlCl_3$、AlF_3、NaO 等分子的键解离能) 子集的部分反应同时收录到 GMTKN55 子集 Sub1 中的 W4-11 与 ALKBDE10 (碱金属键解离能) 小子集．由于大多数经过经验参数拟合的泛函，其拟合数据集通常与 GMTKN55 较为接近，因此这类泛函在部分数据集 (特别是 MR-MGN-BE17 与 SR-MGM-BE9) 上的表现通常较好．而相应地，尽管 SR-TM-BE13 的计算体系被认为是单参考的，但绝大多数经验参数拟合的双杂化泛函没有将过渡金属纳入拟合数据中、或没有针对过渡金属问题对泛函表达式进行优化，因此多数双泛函测评结果较差．因此，从这部分的测评结果来看，计算体系是否纳入了泛函所使用的拟合数据集、以及这类计算问题是否以更大权重地被泛函所拟合，相比于计算问题与近似泛函是否同样有单参考的结构，对泛函的计算表现影响有时更重要．部分当前主流的双杂化泛函在 GMTKN55 数据集与 Minnesota 2015 数据集的测评结果列于表 2.2．

在后续的工作中，我们将对上述数据集进行参数拟合，构造新的密度泛函．该拟合过程选用的误差量标是 GMTKN55 数据集的 WTMAD-2 误差、与 Minnesota 2015 五个子数据集的 MUEPB 误差的加权 (weighted error)．权重列于表 2.3．该权重是人为设置的；其设置方式反映的是我们对新泛函所能应用的化学问题范围与能力的期许．

- 设置 GMTKN55 数据集的权重为 48%，目的是期望参数拟合后的泛函仍然能在诸多主族化学问题中有良好的表现；
- 设置 MR-MGM-BE4、MR-TM-BE13、SR-TM-BE17 数据集的权重为 12%，目的是期望在不严重破坏诸多主族化学计算问题的表现的同时，针对现有泛函难以计算准确的问题作改善；对于表 2.2 中所测评的 xDH@B3LYP 模型泛函，除了单参考、多参考过渡金属键解离问题外，主族碱金属的表现也欠佳，因此对这三类化学体系都加以较大的拟合权重；
- 设置 MR-MGN-BE17、SR-MGM-BE9 数据集的权重为 8%；这两类计算问题下 xDH@B3LYP 模型泛函的测评表现良好；权重数值设置得较小，目的是避免对过渡金属键解离问题过拟合．

2.3.2　数据集计算细节

双杂化能量泛函的计算使用 DH 程序 v0.1.9 与 commit 80ca9e8；该程序的基础框架是 PySCF (ver 2.2.1)．在正文中出现的计算任务没有使用波函数稳定性分

表 2.3 GMTKN55 数据集计算所使用的基组

基组类型	基组	对应的子集
conventional	def2-QZVPPD	WATER27, RG18, IL16, G21EA, BH76, BH76RC, AHB21, ISOL24
	def2-TZVPP	C60ISO, UPU23
	def2-QZVPP	other 45 subsets of GMTKN55
auxiliary (RI-JK)	daug-def2-universal-jkfit	WATER27, RG18, IL16, G21EA, BH76，BH76RC, AHB21, ISOL24
	def2-universal-jkfit	other 47 subsets of GMTKN55
auxiliary (RI-MP2)	def2-QZVPPD-rifit	WATER27, RG18, IL16, G21EA, BH76，BH76RC, AHB21, ISOL24
	def2-TZVPP-rifit	C60ISO, UPU23
	def2-QZVPP-rifit	other 45 subsets of GMTKN55

析，所有自旋投影 S_z 为零的体系使用限制性 Kohn-Sham 轨道、而 S_z 非零的体系使用非限制性 Kohn-Sham 轨道进行计算.

GMTKN55 数据集计算选用的基组列于表 2.3. GMTKN55 计算所选用的冻核近似规则列于表 2.4[1]. Minnesota 2015 数据集所选用的基组是 def2-QZVPP，冻核近似规则为表 2.4 中的 FC-2 规则.

本工作选用 SciPy 进行泛函参数的优化. 优化算法选用 L-BFGS-B 算法[92]，收敛判标是参数梯度模长 (`gtol`) 小于 10^{-5}. 本工作没有进行严格的全局优化；对于后文表 2.5 的参数，优化过程是非对电子能矫正项以 XYG6 的参数、对电子能占比微扰能比例以 0.7 作为初始参数；对于 2.4.3、2.4.4、2.4.5 等小节中的参数优化问题与图像绘制过程，则以其对应的原始泛函参数、或图中相邻的数据点作为初始参数优化.

2.3.3 解离曲线计算细节

分子解离曲线问题的计算中，除作为参考值的 DMC 方法外，其它方法选择 cc-pV5Z 基组. MP2、CCSD、CCSD(T) 方法使用 4c-2e ERI 计算，其它方法使用 RI-JK 与 RI-MP2 算法并使用辅助基组 cc-pV5Z-jkfit 与 cc-pV5Z-rifit. 计算程序是

1 冻核近似对于少部分数据子集，特别是 HEAVY28 和 HAL59 等有较为重要的影响；不同的冻核策略，可能产生 WTMAD-2 量标 0.2 kcal mol^{-1} 的波动[32]. 由于不同软件与计算环境存在细微的差异，因此我们目前无法完全肯定这里的冻核策略是否是最佳的实践方式，或是否严格复现了 31、32 或 4 等文献的冻核近似细节；但同时，我们也认为当前工作的计算数据是有效的.

表 2.4　GMTKN55 数据集计算所使用的冻核近似规则 (Rn 前元素)

FC-0[a]		FC-1[b]		FC-2[c]	
冻结电子	元素	冻结电子	元素	冻结电子	元素
0	H–Be	0	H–Be	0	H–B
2	B–Mg	2	B–Ar	2	C–Si
10	Al–Zn	10	K–Kr	10	P–As
18	Ga–Sr	18	Rb–Cd	18	Se–Cd
28	Zr–Cd	28	In–Xe	28	Cd–Te
36	In–Yb	36	Cs–Yb	36	I–Yb
46	Lu–Hg	46	Lu–Hg	46	Lu–Hg
68	Tl–Rn	60	Tl–Rn	60	Tl–Rn

a 该规则取自 ORCA (ver 5.0.2) 默认冻核近似规则，并应用于除下述特例外的所有其它子集.

b 该规则应用于 HEAVY28 子集.

c 该规则取自文献[32]. 对金属与过渡金属 (B, Si, Ge, As, Sb, Te)，该规则将最靠近价层的电子纳入 post-SCF 的相关能计算；而对于其它非金属，仅有价层电子纳入 post-SCF 的相关能计算. 该规则应用于 ALK8、ALKBDE10、HAL59、HEAVYSB11、MB16-43 子集.

PySCF 与 DH (commit 80ca9e8).

对于 DMC 方法，首先选用 ccecp-cc-pVQZ 基组在 PySCF 下给出 CASSCF 的波函数初猜；随后在 PyQMC 程序下先进行 1000 组态数量的 15 次 VMC 过程；其次进行 10000 组态数量的 4000 次 DMC，并舍弃前 200 次运行结果作能量计算；最后将时间步长为 0.02、0.01、0.005、0.0025、0.001 Hartree 的 DMC 结果线性外推到 0 时间步长的情形.

本工作的分子解离曲线势能面取用相对能量，且在正文中，所有计算限制使用闭壳层. 在补充内容 B.1.2 小节中将展示开壳层解离曲线势能面.

2.4　结果与讨论

2.4.1　XYG6+1 模型双杂化近似泛函的参数优化

本工作将基于 xDH@B3LYP 模型[4]，作新泛函的拟合. 回顾到 xDH@B3LYP 模型定义为

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{xDH@B3LYP}} = {} & a_1 E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}} + a_2 E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{S}} + a_3 E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{B88}} + a_4 E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{VWN3}} + a_5 E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LYP}} \\
& + a_6 E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS\text{-}MP2}} + a_7 E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS\text{-}MP2}}
\end{aligned} \tag{2.23}
$$

其中，$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 表示 (Generalized) Kohn-Sham 轨道下的严格交换能，$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{S}}$ 表示 LDA 型 Slater 交换能[93–94]，$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{B88}}$ 表示 GGA 型 Becke88 交换能[95]，$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{VWN3}}$ 表示 LDA

表 2.5 XYG6+1 模型泛函在 GMTKN55 全集与 Minnesota 2015 五个子集下参数优化结果.

参数	参数意义	XYG6+1/cr	XYG6+1/sIEPA	XYG6+1/IEPA
a_1 或 c_x	E_x^{exact} 系数	0.851546	0.872368	0.716712
a_2[a]	E_x^{S} 系数	[0.209516]	[0.297015]	[0.272940]
a_3	E_x^{B88} 系数	−0.061062	−0.169383	0.010348
a_4	E_c^{VWN3} 系数	0.168713	0.334350	0.359041
a_5	E_c^{LYP} 系数	0.204008	0.088983	0.247560
a_6	$E_c^{OS\text{-}PT}$ 系数	0.460703	0.479659	0.286591
a_7	$E_c^{SS\text{-}PT}$ 系数	0.214325	−0.004645	0.102393
a_8	E_c^{EP} 占比	0.596938	1.421052	1.108974
E_c^{EP}	IEPA 类型	$E_c^{MP2/cr}$	E_c^{sIEPA}	E_c^{IEPA}

a 该系数并非参数优化得到，而是通过式 (2.24) 的限制，给出的 $a_2 = 1 - a_1 - a_3$ 的结果.

型 Vosko-Wilk-Nusair 相关能[96] (B3LYP 泛函的构成部分之一[97–98])，E_c^{LYP} 表示 Lee-Yang-Parr 相关能[99]，$E_c^{OS\text{-}MP2}$ 与 $E_c^{SS\text{-}MP2}$ 分别代表基于参考态的自旋相反与自旋相同的 MP2 相关能.

xDH@B3LYP 模型总共有 7 个可变参数. XYG7 近似泛函的参数是通过对 GMTKN55 数据集的 WTMAD-2 量标进行优化所得到. 而 XYG6 近似泛函的参数则是在下述限制条件下，对 WTMAD-2 量标优化得到：

$$a_1 + a_2 + a_3 = 1 \quad \text{(constrain on XYG6)} \tag{2.24}$$

为引入 EP 型相关能，我们引入额外的参数 a_8，用以控制 EP 型相关能占总高阶微扰相关能的比例；该模型记为 xDH@B3LYP+1，其形式为

$$\begin{aligned} E_{xc}^{xDH@B3LYP+1} &= a_1 E_x^{exact} + a_2 E_x^{S} + a_3 E_x^{B88} + a_4 E_c^{VWN3} + a_5 E_c^{LYP} \\ &\quad + (1 - a_8)(a_6 E_c^{OS\text{-}MP2} + a_7 E_c^{SS\text{-}MP2}) \\ &\quad + a_8 (a_6 E_c^{OS\text{-}EP} + a_7 E_c^{SS\text{-}EP}) \end{aligned} \tag{2.25}$$

上式的 $E_c^{OS\text{-}EP}$ 与 $E_c^{SS\text{-}EP}$ 分别代表基于参考态的自旋相反与自旋相同的 EP 型的相关能. 根据引入到泛函近似的 EP 种类的不同，它可以代表 MP2/cr ($E_c^{MP2/cr}$)、sIEPA (E_c^{sIEPA}) 与 IEPA (E_c^{IEPA}) 相关能. MP2 与 EP 均是微扰形式的相关能；我们也会用记号 PT 表示总微扰相关效应.

在本工作中，我们将始终对 xDH@B3LYP+1 模型引入 XYG6 的限制 (2.24)，并称其为 XYG6+1 模型. 对 GMTKN55 全集与 Minnesota 2015 的五个子集进行加权拟合后，XYG6+1/cr、XYG6+1/sIEPA 与 XYG6+1/IEPA 模型的泛函参数如表 (2.5) 所示.

表 2.6　部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在数据集下的测评表现．误差单位 kcal mol^{-1}.

	xDH@B3LYP				XYG6+1[a]		
数据集或子集	XYG3	revXYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
GMTKN55							
Sub1	1.74	1.57	1.50	1.29	1.53	1.69	2.10
Sub2	4.70	2.83	2.45	2.38	2.54	3.97	4.53
Sub3	1.71	2.25	2.11	1.82	2.22	3.28	2.57
Sub4	5.15	2.94	2.83	2.86	3.38	3.70	6.97
Sub5	4.25	2.80	2.43	2.10	2.59	3.11	6.60
all	3.39	2.38	2.18	2.01	2.36	2.94	4.41
Minnesota 2015							
MR-MGM-BE4	16.93	21.73	22.85	17.81	3.24	3.62	2.62
MR-MGN-BE17	1.81	3.27	3.97	2.63	1.65	2.42	3.97
MR-TM-BE13	10.67	13.88	13.20	12.12	7.40	7.75	5.30
SR-MGM-BE9	1.59	1.82	1.78	2.55	1.97	1.87	2.03
SR-TM-BE17	5.56	7.37	7.23	6.75	4.86	5.61	4.59
weighted error	5.88	6.71	6.70	5.78	3.28	3.79	4.10

a 为方便排版，表头第二行指代的是 XYG6+1 模型泛函所使用的 EP 型相关能 E_c^{EP} 的具体类型；即 MP2/cr 指代 XYG6+1/cr、sIEPA 指代 XYG6+1/sIEPA、IEPA 指代 XYG6+1/IEPA.

对于泛函系数，我们注意到 E_x^{B88} 的比例通常小于零；这一现象也出现在 XYG7 对 GMTKN55 数据集的 WTMAD-2 误差量标参数拟合中．除此之外，代表 E_c^{EP} 占比的参数 a_8 在 XYG6+1/sIEPA 与 XYG6+1/IEPA 中大于一，意味着在这些泛函中 E_c^{MP2} 的占比小于零；而在 XYG6+1/cr 中参数 a_8 则介于零与一之间．从分子解离问题的表现来看，MP2/cr 对 MP2 的矫正相比于 sIEPA 或 IEPA 通常更为激进；因此 $E_c^{MP2/cr}$ 相关能在 XYG6+1/cr 的占比系数更有可能小于 E_c^{sIEPA} 相关能在 XYG6+1/sIEPA 的占比系数.

2.4.2　XYG6+1 模型泛函测评表现

首先考察 XYG6+1 模型下诸泛函经过参数优化后在各测评集下的表现．从表 2.6 中可以看出，在引入 EP 型相关能、并对加权误差进行参数化拟合后，XYG6+1 模型下泛函的总体误差表现，相对于 xDH@B3LYP 模型下泛函有一定提升.

从 GMTKN55 的测评结果来看，XYG6、XYG7 泛函是直接针对 GMTKN55 的

WTMAD-2 量标进行优化，因此这两个泛函在 GMTKN55 的总体测评结果非常优异、误差小于 2.2 kcal mol^{-1}．由于 XYG6+1 模型的优化在 GMTKN55 上的权重为 48% 而非完全针对 GMTKN55 优化、参数量上 XYG6+1 模型与 XYG7 同样为 7 个参数，因此 XYG6+1 模型泛函在 GMTKN55 上的误差表现逊于 XYG7 是符合预期的．但即使如此，XYG6+1/cr 与 XYG6+1/sIEPA 的 GMTKN55 测评表现仍然表现良好．其中，XYG6+1/sIEPA 的 WTMAD-2 误差 2.94 kcal mol^{-1} 小于 XYG3 的误差 3.39 kcal mol^{-1}；XYG6+1/cr 的误差 2.36 kcal mol^{-1} 小于专门针对 GMTKN55 进行优化的 revXYG3 的误差 2.38 kcal mol^{-1}．造成 XYG6+1 模型泛函在 GMTKN55 数据集上 WTMAD-2 误差量标增加的主要化学体系是 Sub4 (分子间非共价相互作用) 与 Sub5 (分子内非共价相互作用)．

对于 Minnesota 2015 部分数据子集的测评结果，所有未引入 EP 型相关能的方法在 MR-MGM-BE4、MR-TM-BE13 子集上有大于 10 kcal mol^{-1} 的 MUEPB 误差；而这一巨大的误差随着 EP 型相关能的引入、以及对这部分数据集进行参数优化，得以降低到 MR-MGM-BE4 子集 4 kcal mol^{-1}、MR-TM-BE13 子集 8 kcal mol^{-1} 以下．但需要指出的是，在这些 Minnesota 2015 子集的测评结果中，XYG6+1 模型泛函并非在主流杂化或双杂化泛函中表现最佳．举例而言，B2PLYP 与 PBE0-DH 泛函在 MR-TM-BE13 子集的 MUEPB 为 4.69 kcal mol^{-1} 与 5.59 kcal mol^{-1}，相比于 XYG6+1/cr 与 XYG6+1/sIEPA 大约 7.5 kcal mol^{-1} 的误差要小许多；但 XYG6+1/cr 与 XYG6+1/sIEPA 泛函在 GMTKN55、MR-MGM-BE4、SR-TM-BE17 等数据集或子集上的有相对更好的表现．因此，XYG6+1 模型泛函尽管并非专精于其中一种化学问题，但在各种问题的表现上达到较好的平衡．

从总体的数值表现来看，XYG6+1/cr 的加权误差 3.28 kcal mol^{-1} 是诸多双杂化泛函中最小；且除了 MR-TM-BE13 子集的 MUEPB 误差稍大外，在 GMTKN55 数据集与其它经测评的 Minnesota 2015 数据集上的误差都有非常良好的表现．对于 MR-TM-BE13 子集，相对于 XYGn ($n = 3, 6, 7$)，XYG6+1/cr 成功地矫正到一般双杂化泛函的误差水平．因此，我们认为 XYG6+1/cr 在处理主族化学与含金属分子体系的解离能等各类问题上有优异的表现．其它 XYG6+1 模型下的泛函，XYG6+1/sIEPA 与 XYG6+1/IEPA，也有相对良好的结果．

2.4.3 参数优化讨论：EP 型相关能占比

构造 XYG6+1 型泛函时，相对于未引入 EP 型相关能的 xDH@B3LYP 模型，有三个重要的变化：

1. 泛函形式上引入 EP 型相关能；
2. 参数重新拟合；
3. 参数拟合中引入 Minnesota 2015 数据子集．

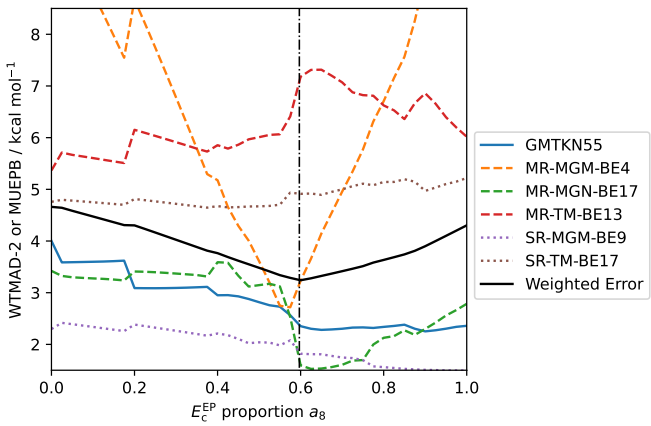


图 2.2　XYG6+1/cr 在限制参数 a_8 下对 GMTKN55 与 Minnesota 2015 部分数据集加权误差拟合后的误差表现.

针对这三个问题对泛函优化结果的影响，我们将这三小节分别进行讨论．下文将考察特定模型下泛函参数变化情况；类如 XYG6+1/cr、XYG7 等上文中作为具体泛函名称的术语，在下文中一般将作为参数化模型出现.

首先考虑 EP 型相关能的引入．这里以 XYG6+1/cr 模型为例．图 2.2 展示的是限制 $E_c^{MP2/cr}$ 的占比数 a_8 时，各数据子集误差随 a_8 取值的变化情况．特别地，当取 $a_8 = 0$ (图像最左侧) 时，该模型化归为 XYG6 模型；当取 $a_8 = 1$ (图像最右侧) 时，该模型的微扰相关能完全是 MP2/cr；点划线表示加权误差取到最小时参数 a_8 的数值，即 2.4.2 小节中所定义的 XYG6+1/cr 近似泛函.

受参数 a_8 影响最大的数据集是 MR-MGM-BE4 (多参考主族金属键解离能)；若不引入 ($a_8 = 0$) 或完全引入 ($a_8 = 1$) $E_c^{MP2/cr}$ 相关能，其 MUEPB 误差都将超过 8 kcal mol^{-1}．事实上，从附录的表 B.1 中可以看到，XYGn ($n = 3, 6, 7$) 在 MR-MGM-BE4 测评中，阴离子 KO^- 与 LiO^- 的误差很大；其误差分别在 40 kcal mol^{-1} 与 20 kcal mol^{-1} 左右．这两个体系具有 1 eV 左右的小 HOMO/LUMO gap，因此可以预期到仅引入 MP2 相关能的 XYGn ($n = 3, 6, 7$) 给出过强的相关效应，在这类体系上表现较差；而仅引入 MP2/cr 则会过份低估相关效应的影响，也会导致较差的表现．当 $a_8 \simeq 0.6$ 时，MP2/cr 的引入有效地缓解了这两个离子的误差到小于 10 kcal mol^{-1}，从而 MR-MGM-BE4 子集的 MUEPB 整体误差降至 3 kcal mol^{-1} 左右.

对于其它数据集，一般来说，参数 a_8 越大，越有利于 GMTKN55 数据集与 SR-MGM-BE9 子集的误差下降，尽管下降幅度较小；a_8 对于 SR-TM-BE17 数据集的影响不大．需要指出的是，对于 $a_8 \simeq 0.6$ 的情形 (如表 B.5 所示)，SR-TM-BE17 数据集的 Zr_2 体系 HOMO/LUMO gap 是较小的 1.34 eV，处于 EP 型相关能可以对 MP2 相关能产生有效矫正的范围；在引入 EP 型相关能后计算误差相对于 XYGn ($n = 3, 6, 7$) 下降约 20 kcal mol^{-1}．但同时因为其它计算体系的误差有小幅上升，

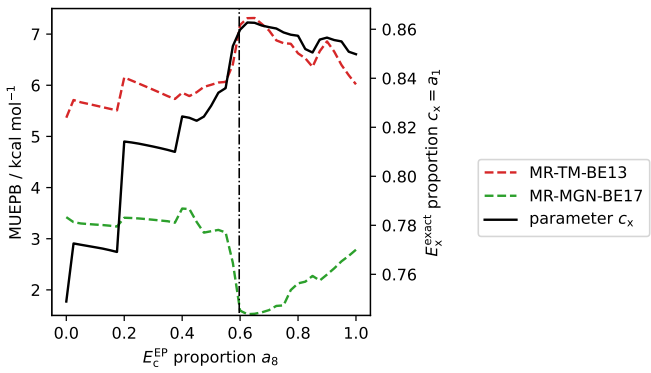


图 2.3 XYG6+1/cr 在限制参数 a_8 下对加权误差的拟合后 MR-TM-BE13、MR-MGN-BE17 数据集的 MUEPB 误差表现、以及参数 $c_x = a_1$ 在给定参数 a_8 下的变化情况.

因此 SR-MGM-BE9 子集的整体误差没有下降太多.

值得注意的是 MR-TM-BE13 与 MR-MGN-BE17 的表现在 XYG6+1/cr 模型下 $a_8 = 0.6$ 附近有较大的跳变；这个跳变的影响因素比较可能是间接地因参数优化过程中 $c_x = a_1$ 即严格交换能的占比跳变较大有关，如图 2.3 所示．可以发现，MR-TM-BE13 数据集的 MUEPB 误差通常随严格交换系数 c_x 的增大而增大；相反地，MR-MGN-BE17 的 MUEPB 误差则随 c_x 的增大而减小．因此，该误差跳变不能简单地归因于 MP2/cr 的引入本身．关于严格交换能占比参数 c_x 对各数据集的影响，将在后一小节 2.4.4 中阐述.

最后，我们考察引入 EP 型相关能后表现较差的体系．以 XYG6+1/cr 近似泛函为例，MR-TM-BE13 子集 (表 B.4) 中的 TiCl、$NiCH_2^+$、VO 以及 SR-TM-BE17 子集 (表 B.5) 中的 CoH、FeH、FeCl，这些体系平均每个键的解离误差大于 10 kcal mol^{-1}．由于这些体系的 HOMO/LUMO gap 均大于 1.5 eV，因此 MP2/cr 相关能与 MP2 相关能表现上会比较接近，从而难以通过仅引入 MP2/cr 相关能解决这类体系的计算误差．对于其他 EP 型相关能泛函，即 XYG6+1/IEPA 与 XYG6+1/sIEPA，这些现象同样存在.

2.4.4 参数优化讨论：严格交换能占比

其次考察严格交换能的占比 $c_x = a_1$ 对数据集测评的影响．图 2.4 展示的是限制严格相关能 E_x^{exact} 在总交换能中的占比数 $c_x = a_1$ 时，各数据子集误差随 c_x 取值的变化情况.

首先，从上一小节 2.4.3 的讨论中，我们已经注意到 EP 型相关能的引入对 MR-MGM-BE4 子集的 MUEPB 测评表现、特别是 KO^- 与 LiO^- 离子的解离能有很大的提升；在图 2.4 中，可以清晰地看到在 $c_x > 0.5$ 时，XYG6+1 参数模型在 MR-MGM-BE4 的测评结果上明显优于没有引入 EP 型相关能的 XYGn ($n = 6, 7$) 参数模型．同时，对于 XYG6+1/cr 模型，其 GMTKN55、MR-MGN-BE17 与 MR-TM-

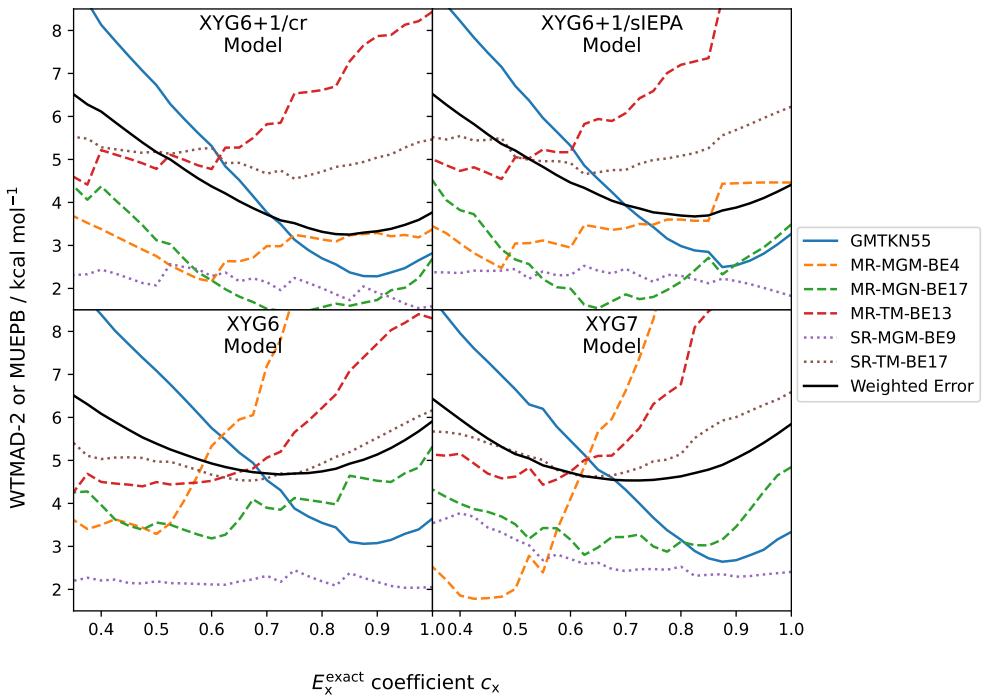


图 2.4　诸参数模型在限制参数 $c_x = a_1$ 下对加权误差的拟合后数据集的误差表现.

BE13 在 $c_x > 0.5$ 时的误差相较于 XYGn ($n = 6, 7$) 有一定提升，SR-MGM-BE9 与 SR-TM-BE17 的误差与 XYGn ($n = 6, 7$) 接近；考虑到一般的双杂化泛函近似都选用 $c_x > 0.5$，因此图 2.4 的结果进一步验证了引入 EP、特别是 MP2/cr 相关能，对整体误差表现确实有所提升.

但对于其它数据集而言，不论选取哪一种模型，总体上

- c_x 愈接近 0.9，GMTKN55 数据集的 WTMAD-2 误差愈小；
- c_x 愈接近 0.5，MR-TM-BE13 子集的 MUEPB 误差愈小；
- SR-TM-BE17 子集的误差比较平稳，在 c_x 取 0.7 时通常较小.

考虑到 GMTKN55 数据集在拟合过程中的权重较大、MR-TM-BE13 与 MR-MGM-BE4 子集的误差本身较大，且这三个数据集误差对 c_x 的变化比较敏感，因此对泛函模型进行参数优化时，c_x 取值事实上平衡这三个数据集的误差. 由于 EP 型相关能的引入大幅降低了 MR-MGM-BE4 的误差、并一定程度地降低了 MR-TM-BE13 的误差以及其对 c_x 取值的敏感程度，因此 XYG6+1 模型所优化得到的参数中 c_x 取值比较接近 GMTKN55 数据集下表现良好的范围即 $c_x \simeq 0.9$. 而对于 XYGn ($n = 6, 7$) 模型而言，降低参数 c_x 可以在牺牲一定的 GMTKN55 误差时显著降低 MR-TM-BE13 与 MR-MGM-BE4 的误差，因此参数这类模型倾向于优化 c_x 到大约 0.7 左右.

Yu 等[100] 认为，较大占比的严格交换能 E_x^{exact} 通常可以提升碳水化合物、弱相互作用、反应能垒等问题上的表现 (这些也是 GMTKN55 数据集着重关心的问

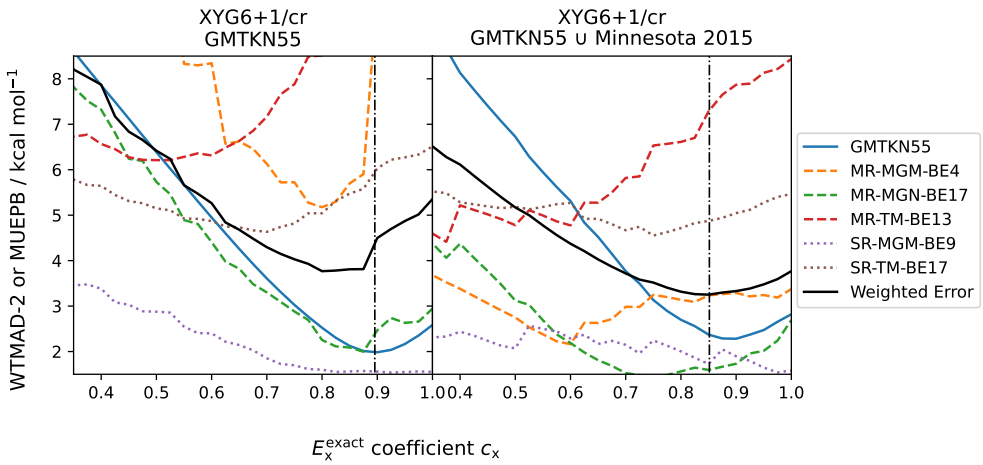


图 2.5 XYG6+1/cr 模型在限制参数 $c_x = a_1$ 下对数据集拟合后数据集的误差表现．左图针对 GMTKN55 的 WTMAD-2 误差量标优化，右图针对 GMTKN55 与 Minnesota 2015 五个子集的加权误差量标优化．点划线表示在对应误差量标下 c_x 的最佳取值．

题)，但会破坏多参考体系问题的表现．尽管 Yu 等的主张是针对杂化泛函，但图 2.4 表明，在 $c_x > 0.5$ 的情形下基于 B3LYP 轨道的双杂化泛函也有相同的结论．

XYG6+1 模型尽管对以 KO^-、LiO^-、Zr_2 为代表的 HOMO/LUMO gap 较小的计算问题有更好的处理，但需要指出的是，尽管引入了 EP 型相关能的 XYG6+1 模型一定程度上减少了 MR-TM-BE13 的误差，但减小幅度远小于降低 c_x 所带来的收益；类如 TiCl、$NiCH_2^+$、VO、CoH、FeH、FeCl 等困难的计算问题，一定程度地降低 c_x 尽管能有更好的计算表现，但同时会推高 GMTKN55 为代表的主族化学问题的误差．因此需要承认，为要更好地同时解决这两类问题，仅使用引入 EP 型相关能的 XYG6+1 框架仍然是不够的．

2.4.5 参数优化讨论：数据集的影响

简单讨论引入 Minnesota 2015 数据集与否，对参数优化结果的影响．图 2.5 展示了 XYG6+1/cr 模型下，仅对 GMTKN55 数据集作参数优化、与额外引入 Minnesota 2015 五个数据子集作参数优化的误差比较．可以看到，引入额外的数据集、并重新定义误差量标，确实会使得部分数据子集的误差表现有明显的变化．引入 Minnesota 2015 数据集进行优化后，在所有图中展示的 c_x 区域内对 GMTKN55 的 WTMAD-2 误差量标有大约 0.5 kcal mol^{-1} 的增加．因此，GMTKN55 的误差总体变化不大；由于我们在构造加权误差时对 GMTKN55 的 WTMAD-2 施加权重为很大的 48%，因此 GMTKN55 的误差变化较小是可以预期的．

当 Minnesota 2015 五个数据子集纳入拟合集时，尽管每个子集分到的权重不超过 12%，但除 SR-MGM-BE9 外的数据子集误差显著下降；SR-MGM-BE9 的误差在 $c_x > 0.5$ 的范围内也可以控制在 3 kcal mol^{-1} 以内．这意味着，从积极的角

度来看，即使参数拟合没有严重地偏向于每一个参与加权误差计算的 Minnesota 2015 数据子集，XYG6+1/cr 模型也能在不严重影响 GMTKN55 误差的前提下，较好地改善这些子集的表现，从而在更广泛的化学问题上有优异的表现．但从消极的角度看，也意味着在当前的加权误差标准下，这些 Minnesota 2015 子集的误差对 XYG6+1/cr 模型的参数并不是非常稳健；若对加权误差的表达式作较大程度的改变、或引入其它数据集参与参数拟合，这些子集的误差有很大可能会被较大程度地改变．

同时需要注意到，若没有引入 Minnesota 2015 数据子集、而仅以 GMTKN55 数据集进行拟合时，XYG6+1/cr 模型对这五个数据子集 (如图 2.5 左侧所示) 的预测表现不能称为良好．若以此现象外推，则不能期望 2.4.2 小节所提出的 XYG6+1/cr 近似泛函可以以与 GMTKN55 和 Minnesota 2015 五个数据子集相同的精度解决被拟合的数据集以外的化学问题．这部分的讨论对除 MP2/cr 以外的其它掺杂 EP 型相关能的 XYG6+1 参数模型泛函同样适用．

2.4.6　闭壳层 XYG6+1 模型泛函在分子解离曲线问题的表现

在本节最后，将简短地考察闭壳层限制下 XYG6+1 模型泛函的在部分分子解离曲线问题的表现．本段落仅讨论闭壳层下的分子解离曲线势能面；对于开壳层下的分析，参考附录 B.1.2 小节．

作为叁键体系，N_2 氮气解离问题是最有挑战性的分子解离势能面问题之一．在图 2.6 中可以看到，在解离曲线 1.0–2.0 Å 的范围内，XYG6+1/cr 方法与 DMC 方法之间的误差普遍在 30 kcal mol^{-1} 以内；而 XYG6+1/IEPA 方法与 CCSD(T)、DMC 方法的结果在 1.0–2.0 Å 非常接近．XYG6+1/sIEPA 尽管存在较大误差，但相较于 MP2、MP2/cr-III、XYGn ($n = 3, 7$) 等方法，在键长超过 1.4 Å 时严重下行的趋势上有所改善．

但需要指出，在图中所测评的基于单参考态的近似方法中，几乎没有可以正确预言超过 2.0 Å 后解离的趋势．CCSD 方法尽管在解离后段趋于准确值 (两个氮原子的能量和)，但由于在 1.0–2.0 Å 区间高估了解离趋势，因此产生了非物理的凸包．CCSD(T) 与 XYG6+1/cr 方法尽管在 1.0–2.0 Å 的范围内表现良好，但在 2.0 Å 以后的区域有明显下行趋势．XYG6+1/sIEPA 与 XYG6+1/IEPA 方法则在 2.0 Å 以后的区域有明显的上行趋势；这是因为尽管 sIEPA 与 IEPA 相关能的趋势是下行，但 MP2 相关能相比于 sIEPA 与 IEPA 相关能下行趋势要明显地多；而 XYG6+1/sIEPA 与 XYG6+1/IEPA 的 MP2 在总微扰型相关能中的占比分别约为 -0.42% 和 -0.11%，由于 MP2 相关能负系数的原因，XYG6+1/sIEPA 与 XYG6+1/IEPA 显现出了与 MP2 相反的上升趋势．由于 XYG6+1/sIEPA 中 MP2 相关能的负系数占比更大，因此 XYG6+1/sIEPA 比 XYG6+1/IEPA 更早、更明显地在势能面上显现

出错误的上升趋势.

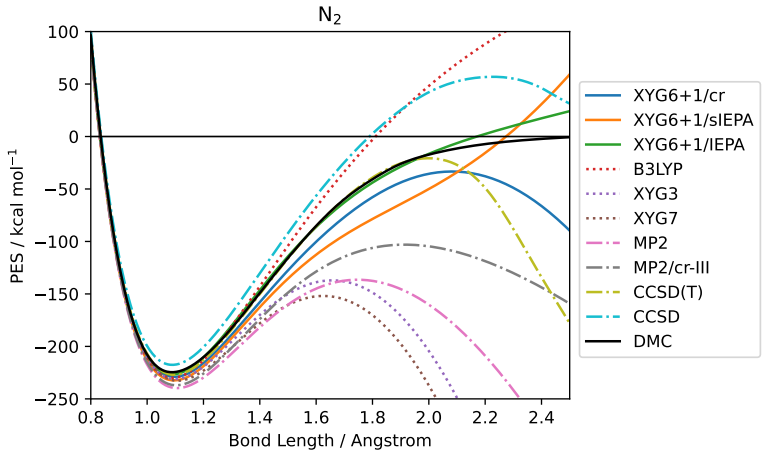


图 2.6 各方法在 N_2 解离曲线的表现. 参考态设为闭壳层.

随后考虑 F_2 解离曲线. 在图 2.7 中, 仍然没有方法能完全正确地预言合理的解离趋势. 尽管 CCSD(T) 的 F_2 解离曲线在 1.2 Å 后始终是倾向于成键的 (势能面的能量在 0 kcal mol^{-1} 以下), 但在 2.2 Å 以后显现出不正确的下行趋势. XYG6+1/cr、XYG6+1/sIEPA 与 XYGn (n=3,7) 在 1.2–1.6 Å 的成键区域中, 能量与 CCSD(T) 非常接近. 但在 2.0 Å 后的区域中, XYGn ($n = 3, 7$) 有着比 CCSD(T) 更加严重的下行. 相反地, 诸 XYG6+1 近似泛函与 CCSD、B3LYP、MP2/cr-III 等方法则在成键区域以后严重高估势能面; 这些方法在 1.6–2.0 Å 的区域中有比较接近的数值.

H_2O 与 F_2 体系同样是单键解离问题. 从图 2.8 与图 2.9 中可以看出, 相比于 F_2, 各方法在 H_2O 体系上的表现明显普遍较好, 但仍然存在一些问题. CCSD(T)、XYG3 方法在 2.0 Å 以前与 DMC 的结果非常接近, 但 2.0 Å 以后显现出下降的趋势. XYG7 在解离曲线后期普遍低估能量. 除 CCSD(T)、XYGn ($n = 3, 7$) 外的方法则对解离曲线有一定程度的高估; 其中 MP2 与 XYG6+1/sIEPA 方法在 1.4–1.8 Å 与作为参考值的 DMC 结果非常接近、其它方法则在这一段解离曲线上也稍有误差.

作为一种不太常规的单键解离问题, 图 2.10 所示的环状 H_6 解离曲线也有一定挑战性. 对于 CCSD 与 CCSD(T) 方法, 它们在 1.8 Å 以前的表现较好, 但在 2.0 Å 以后能量明显地出现了不符合物理直觉的下降. MP2 与 MP2/cr-III 方法则不管是在 0.75–1.25 Å 的成键区域、还是以后的解离区域, 相比于参考值 DMC 都有一定程度的高估. B3LYP 在成键区域低估、但在解离区域则明显高估势能面上的能量. 对于经测评的 xDH 型泛函, 他们都在成键区域有良好的表现, 但在解离区域产生明显的高估.

从上述的讨论中, 我们看到大多数情形下, xDH 型泛函和 CCSD、CCSD(T) 方法在成键区域的势能面与参考值非常接近. 但即使是计算化学中普遍受到认可

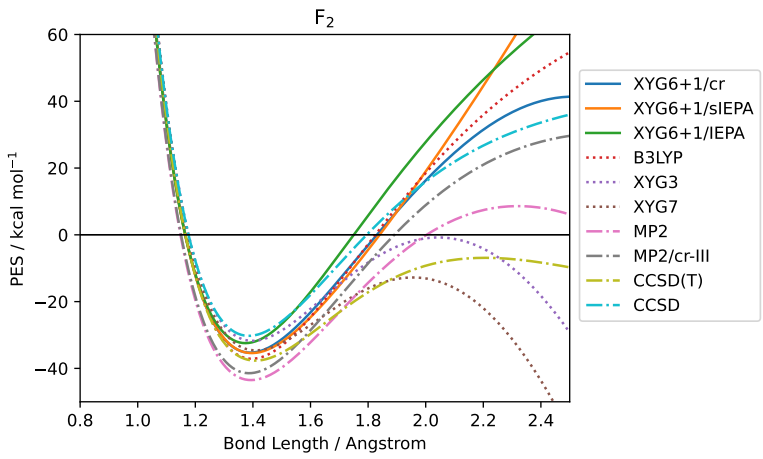


图 2.7　各方法在 F_2 解离曲线的表现．参考态设为闭壳层．

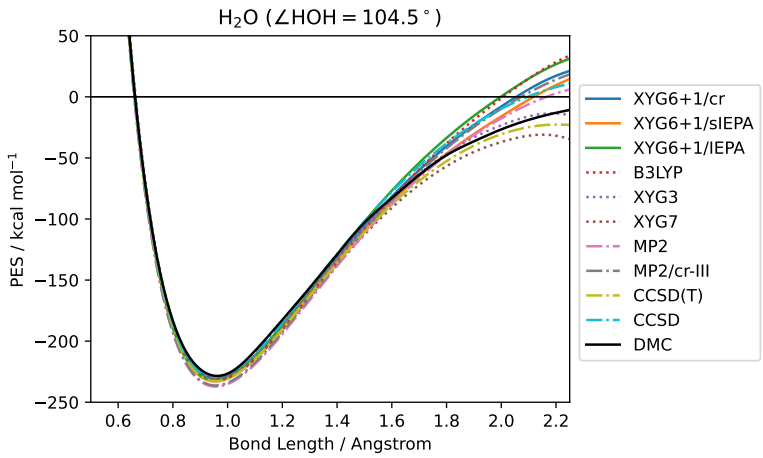


图 2.8　各方法在 H_2O 解离曲线的表现．参考态设为闭壳层．

的高精度 CCSD 与 CCSD(T) 方法，在闭壳层的限制下，也难以给出定性上正确的解离曲线；而对于其它基于单参考态的 post-HF 与密度泛函近似方法更是如此．引入 EP 类型相关能的诸 XYG6+1 模型可以在 N_2 问题上，相较于 XYGn ($n = 3, 7$) 有很大程度的改善，成功地避免了解离过程中段过于严重的负误差；但正因为一般来说 EP 型相关能绝对值小于 MP2 相关能、并且 HOMO/LUMO gap 愈小 EP 型相关能与 MP2 相关能之间的差距愈大，因此绝大多数情况下诸多 XYG6+1 模型近似泛函的势能面比 XYGn 模型要高．对于所有经测评的单键解离体系，相比于 DMC 参考值、或者解离极限的原子能量之和而言，XYGn ($n = 3, 7$) 的势能面在解离区域已经有较大程度的高估；在这种情况下，正因为引入了 EP 型相关能，XYG6+1 模型实际上会更严重地高估势能面．因此，我们无法给出简单的结论，表明 XYG6+1 模型是否在解离曲线问题上，相比于 XYGn ($n = 3, 7$) 是否有改善．

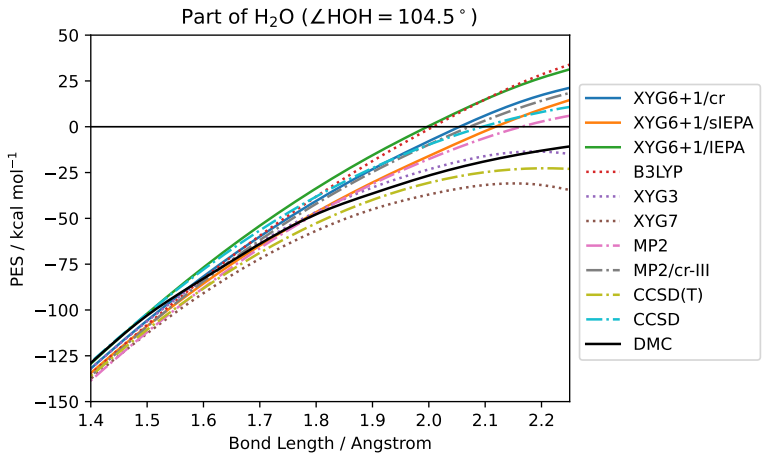


图 2.9 各方法在 H_2O 解离曲线 1.4–2.25 Å 段的表现．参考态设为闭壳层．

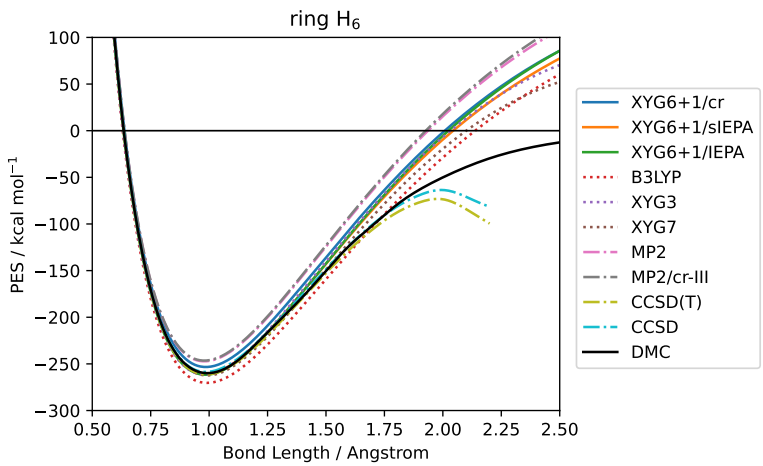


图 2.10 各方法在 H_6 解离曲线的表现．参考态设为闭壳层．

2.5 本章小结

在本章工作中，我们简单回顾了作为双杂化泛函理论基础的 Görling-Levy 微扰理论．该理论联系起 post-HF 方法与密度泛函近似．作为该微扰理论的近似，GLPT2 是诸多双杂化泛函的理论基础．GLPT2 一般由 MP2 相关能实现，而 MP2 相关能在 HOMO/LUMO gap 较小时存在明显的负误差．籍此，我们简单梳理了 IEPA 与 MP2/cr 的理论，并表明这些 EP 型相关能可以缓解 MP2 相关能在 HOMO/LUMO gap 较小情况下的误差．类似于 post-HF 框架之于 IEPA 的关系，我们对 Görling-Levy 微扰框架下引入 EP 型相关能的理论合理性作了说明．

为缓解基于 MP2 型相关能的双杂化泛函在以 N_2 解离、含过渡金属体系为代表的 HOMO/LUMO gap 较小体系上存在一定负误差的情况，同时保证在以主族反应势垒、键解离能、弱相互作用能为代表的主流双杂化泛函表现较好的问题上保持较小的误差，我们尝试在 GMTKN55 数据集上有优异表现的 xDH@B3LYP

框架下引入 EP 型相关能以构造新的 XYG6+1 参数模型．在参数优化上，除了着重主族化学的 GMTKN55 外，我们引入部分含有多参考信息与过渡金属信息的 Minnesota 2015 子数据集，作参数优化得到新的泛函近似；它们依引入的相关能形式不同，称为 XYG6+1/cr、XYG6+1/IEPA 与 XYG6+1/sIEPA．

参数优化与测评结果表明，XYG6+1/cr 近似泛函在各个数据集上的表现有良好的平衡．对于 KO^-、LiO^-、Zr_2 等 HOMO/LUMO gap 小于 1.5 eV 的体系，键解离能的计算误差从 20–40 $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ 降到 10 $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ 以下，有效地降低了这类体系误差．同时，XYG6+1/cr 在 GMTKN55 数据集上的总体 WTMAD-2 误差为 2.36 $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$，其表现相比于目前流行的 MP2 型相关能的双杂化泛函仍然良好；在我们所定义的 GMTKN55 和 Minnesota 2015 部分子数据集上的加权误差为 3.28 $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$，是表现最优异的泛函．XYG6+1/cr 很好地平衡了主族化学问题与多参考特性或过渡金属问题的误差，基本达到了设计该泛函近似的初衷．XYG6+1/sIEPA 泛函也有类似的良好表现．

但需要承认，仅引入 EP 型相关能、并作关于 GMTKN55 和 Minnesota 2015 部分子数据集的优化得到的泛函，仍然存在着困难．

- 首先，HOMO/LUMO gap 小的体系一般具有多参考特性，但反之不成立；在诸如 TiCl、$NiCH_2{}^+$、VO 为代表的 HOMO/LUMO gap 较大的多参考特性的体系上，XYG6+1 模型泛函表现较差．此外，诸如 CoH、FeH、FeCl 等单参考特性含过渡金属体系的键解离也存在较大误差，而多参考特性的 MR-MGN-BE17 数据集的总的误差相当低，表明 XYG6+1 模型的误差来源与单参考或多参考的关联性不一定很强，而可能与过渡金属本身关联性稍大．
- 在分子解离曲线问题上，在闭壳层限制下，尽管 XYG6+1 参数模型在 N_2 体系上 2.0 Å 以前的表现较好，但仍然无法避免解离到更远时定性不正确的趋势；而在以 F_2、H_2O、环状 H_6 为代表的单键解离问题上，不论是否引入 EP 型或 MP2 型相关能，都在解离区域存在较大的正误差．这意味着在密度泛函近似中，仅仅矫正 MP2 相关能在 HOMO/LUMO gap 较小时的误差表现，不足以漂亮地解决解离曲线的问题．
- 对参数优化过程的讨论，表明严格交换能 E_x^{exact} 占比愈大、对 GMTKN55 主族化学问题的误差愈小，但相应地 MR-TM-BE13 等含过渡金属或多参考特性体系的数据集误差愈大；这个现象并不因为在泛函中引入 EP 型相关能而有所改善．同时，对于 XYG6+1 参数模型优化得到的泛函，误差容易随参与拟合数据集的变化而波动，表明该参数模型下的泛函不是非常稳健．我们无法建议将 XYG6+1 参数模型下优化的泛函，应用在 GMTKN55 与 Minnesota 2015 五个子数据集的目标化学问题以外的体系计算上．

第 3 章　双杂化泛函原子体系电子云密度与能量测评

3.1　引言

DFT 在 Hohenberg-Kohn 定理[6]的框架下，是原理上严格的理论；即没有引入任何近似，且必然存在一个对所有体系普适、严格正确的泛函 $F[\rho]$；它可以导出精确的能量、电子云密度、各种分子或物质性质、以至于精确的波函数本身.

但现实是，我们难以获得严格的密度泛函 $F[\rho]$ 本身．依 Levy 的设想[101]，真实泛函需要在完整的波函数空间下作搜索，其代价是巨大的．更晚的讨论表明，所有 k-local Hamiltonian 问题 ($k > 2$) 与 N 可表示问题是 QMA 的[102–103]；进而 DFT 问题也是 QMA 的[104]．具体来说，普适泛函的计算消耗、泛函变量的空间两者总存在其一是 QMA 问题：

- 使用波函数 Ψ 作为基本变量，而不用密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 描述；则由于过大的变量空间，计算消耗是 QMA 的 (Full-CI、QMC 或 Levy 约束搜索)；
- 电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 作为变量，则普适泛函 $F[\rho]$ 的计算消耗是 QMA 的；所有对 $F[\rho]$ 计算消耗将至 P (多项式复杂度) 的尝试都必然是近似 (DFT 理论)；
- 若不使用单粒子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 而使用双粒子密度 $\rho_2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 构造泛函，那么即使 $F[\rho_2]$ 的计算复杂度可能降至 P，但为限制双粒子密度 $\rho_2(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 在其定义域 (N 可表示空间)，其代价仍然是 QMA 的 (2-RDM 框架).

因此，任何理论或实现框架都无法简单地解决分子或物质模拟问题.

但从具体实现上，DFT 理论近似的普适泛函 $F[\rho]$ 计算消耗小、且 $\rho(\boldsymbol{r})$ 作为变量的空间小，从而广受物质计算工作者的欢迎．而跨越构造普适泛函 $F[\rho]$ 的困难，则成为泛函开发者不懈的追求.

而在如何克服 $F[\rho]$ 构造上的困难，对其作有效的近似，不同的研究者持有不同的态度．一些研究者坚持对 $F[\rho]$ 的形式与性质作深入的研究；若了解愈多 $F[\rho]$ 的严格性质，就愈接近真实的严格普适泛函[7,37,65,68,96,105–110]．另一些研究者在承认可预见的未来内 $F[\rho]$ 难以精确地构造的基础上，着重于更准确地描述具体的、当前物质科学所关心的问题；愈多类型的体系与性质可以被精确地描述，就愈接近真实的严格普适泛函[14–15,95,97,99,111–117].

表面上，这两种看法的差异在于构造 $F[\rho]$ 时，是否存在经验参数．一般来

说，前者通过严格性质构造 $F[\rho]$ 的途径，会使用较少甚至于没有经验参数．后者则通常对 $F[\rho]$ 作参数化；针对其所关心的物质计算问题，拟定数据训练集与验证集，对参数化的 $F[\rho]$ 作监督学习．而从实践的经验上，对于经验参数拟合的泛函，若计算问题处在训练集或验证集中，则通常有优异的表现；但若超出这些数据集的范围，则其表现很有可能因过拟合现象而粗强人意．相比之下，非经验参数拟合的泛函更有可能在各种物质及其性质上有良好的表现．

目前常用的密度泛函近似中，大多数都带有经验参数；而这些经验参数通常是针对能量性质的数据集而优化的．Medvedev 等[37]指出，目前绝大多数泛函开发者关注于更精确地描述物质能量；其中不乏声音认为对能量更好的描述，可以给出更精确地泛函．但另一方面，电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 作为密度泛函 $F[\rho]$ 的参量，作为连接多电子体系与能量的关键桥梁，却很少被关注到．基于对轻原子与正离子体系的电子云密度系统性的分析与测评，Medvedev 等认为，依泛函提出的年代顺序，2000 年以前发展的泛函在电子云密度上的表现较好、展现出 DFT 理论与其近似的进步；但 2000 年以后发展的泛函中，一部分泛函由于物理上不满足严格的性质、以及过分宽松的多经验参数拟合，使得后来的部分泛函在电子云密度的总体表现上逐年次第劣化．注意到密度泛函近似的目标是逼近普适泛函，而普适泛函应当能对所有的物质性质作精确的模拟；电子云密度作为密度泛函的重要物理量，当然并不例外．因此，对于这部分泛函，Medvedev 等人无法认同它们正在逼近普适泛函的道路上．同时他们认为，对于非参数或少量经验参数拟合的另一部分泛函，电子云密度确实地随“Jacob 阶梯”[8]的爬升而愈加精确．

对于 Medvedev 等人的工作，不同的研究者表达过不同的看法．在 Kepp 的评论[118]中，其中一个重要的着眼点是：$F[\rho]$ (或者引入外势后的 $E[\rho]$) 作为泛函，它是 $\rho(\boldsymbol{r})$ 作为宗量到能量值作为应变量的映射；只有宗量与应变量两者都能描述好，近似的泛函才能认为真正地走在正确的道路上．同时，Kepp[118] 与王颖等人[119] 对评价标准，特别是关于涉及 $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$ 的径向函数 LR 与基组选取的问题上有针对性的深入研究．

而对于双杂化泛函，特别是 xDH 型泛函[15]，其一方面在“Jacob 阶梯”的顶端，原则上通过这些信息可以精确的描述真实泛函的性质．它同时包含非局域交换 (严格交换能) 与相关效应 (以 MP2 型相关能为典型)；其基于 Görling-Levy 二阶微扰[12–13]、且 xDH 型泛函在自洽场与能量两步计算都使用了包含完整的相关与交换信息，理论上有可靠的依据．另一方面，多数双杂化泛函含有少量的经验参数；这既能保证泛函在化学关心的问题上有良好的表现，但同时也不会轻易地过度拟合，而破坏泛函在训练集外的表现、以及对理论发展的偏离．因此我们期待，以 xDH 型泛函为代表的双杂化泛函，在除能量以外的其他训练集所没有涵盖到的性质上，也可能有良好的表现．

在本章与第 5 章，我们将对上述猜测作验证．我们基于 Medvedev 等人的工作[37]，对双杂化泛函作较为系统地评测．我们将同时关注能量 E 与密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的表现，并对基组依赖性作简要的讨论．我们期望表明，双杂化泛函不仅在反应能量上有良好的表现[4–5,31,120]；在原子体系的电离和电子云密度的表现上，也沿着“Jacob 阶梯”仍然走在正确的道路上．

3.2 实现细节

3.2.1 计算体系与方法

本工作所涉及的体系是 14 个原子或离子体系 ($Be^0, B^+, B^{3+}, C^{2+}, C^{4+}, N^{3+}, N^{5+}, O^{4+}, O^{6+}, F^{5+}, F^{7+}, Ne^0, Ne^{6+}, Ne^{8+}$) 的电子云密度与能量．这些体系均为 2 ($1s^2$)、4 ($1s^2 2s^2$)、10 ($1s^2 2s^2 2p^6$) 电子体系．

与 Medvedev 等人的工作[37]一致地，对于非变分方法，电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 均使用弛豫密度生成 (对于 xDH 型泛函弛豫密度以 $D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}}$ 表示，参考式 (A.95))．测评过程所选用的基组是 aug-cc-pωCV5Z；对于使用到 RI 近似的情形，其辅助基组使用 PySCF 默认的自动生成方案．所有双杂化密度泛函选用经 PySCF 默认简化的 (120, 770) 格点积分，测评所用程序为 PySCF (ver 2.4.0) 与 DH (commit 80ca9e8)；密度泛函计算使用到 LibXC (commit 2a8caee)．对于 CCSD 方法，其自洽场能量收敛限是 10^{-11} Hartree、CCSD 能量收敛限是 10^{-9} Hartree；其余方法的能量收敛限均为 10^{-9} Hartree．本工作中其他 post-HF 方法 (MP4(sdq)、MP3) 计算使用 Gaussian 09 实现[59]．

密度测评的参考值是 CCSD/aug-cc-pωCV5Z 下的弛豫密度；$1s^2 2s^2 \to 1s^2$ 过程电离能测评的参考值是经 HF 方法下 Douglas-Kroll 近似对相对论效应作矫正后的实验值[118,121–122]．本工作也会对基组依赖性、RI 近似精度等问题作讨论；其具体的计算方法将在具体的讨论中展开．

本工作对 Medvedev 等人的工作[37]和苏乃强等人的工作[59]所测评的泛函作重新计算与验证、并补充目前流行的双杂化泛函．由于 PySCF 目前不支持含 $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$ 的 meta-GGA，因此未对 B98 作测评；同时不支持多个长短程参数 μ 的泛函，因此不对 HISS 作测评．出于收敛困难，因此未对含有 G96 交换的泛函 (包括 Gill, GLYP, GOP, GP86, GPBE, GPW91, GPZ81, GVWN, GVWN1RPA)、以及 MVS 和 SCAN 泛函作测评．出于实现方式不一致，本工作不展示 Xα 的测评结果．因此，在 Medvedev 等人测评的 128 个泛函中，本工作测评并汇报其中 114 个泛函．同时，我们将引入 15 个 2015 年以后发展的低阶 (“Jacob 阶梯”上 1–4 阶) 新泛函、以及 44 个双杂化泛函，即总共 173 个泛函近似，如图 3.1 所示．由于不同程序的实现差异，BC, M05, M05-2X, M06-2X, M06-HF, M06-L, M08-SO, M11-L, MN12-L, SOGGA11, SOP, τHTCH, xDH-PBE0 等泛函的结果与早先文献有数值上的略微差

异，但不影响总体结论.

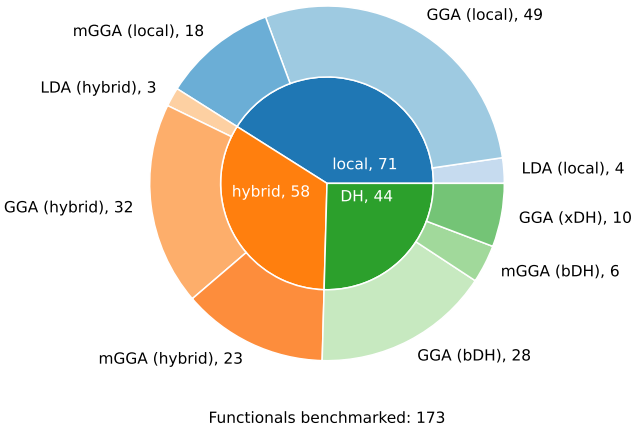


图 3.1　本工作测评泛函的大致分类与数量示意图.

3.2.2　径向函数与密度测评标准定义

本工作所采用的测评标准与 Medvedev 等人的工作[37]一致，通过分析密度格点的 RDF 以作评测. 该 RDF 的坐标选取为以原子核为中心均匀分布的 0 – 10 Å 的 50000 个格点.

在特定密度矩阵 $D_{\mu\nu}$ 下，电子云密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 定义为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}\phi_\mu(\boldsymbol{r})\phi_\nu(\boldsymbol{r}) \tag{3.1}$$

对于原子体系，上述函数仅与电子到原子核距离 r 有关，因此上述密度也写为 $\rho(r)$. 密度径向函数 RHO、梯度 GRD 与二阶梯度 LR 分别定义为

$$\mathrm{RHO}(r) = 4\pi r^2\rho(r) \tag{3.2}$$

$$\mathrm{GRD}(r) = 4\pi r^2|\nabla\rho(r)| = 4\pi r^2\left|\frac{\partial\rho(r)}{\partial r}\right| \tag{3.3}$$

$$\mathrm{LR}(r) = 4\pi r^2\nabla^2\rho(r) = 4\pi r^2\frac{\partial^2\rho(r)}{\partial r^2} \tag{3.4}$$

对于给定的性质 $P \in \{\mathrm{RHO}, \mathrm{GRD}, \mathrm{LR}\}$、原子或离子 $a \in \{\mathrm{Be}^0, \mathrm{B}^+, \cdots, \mathrm{Ne}^{8+}\}$、以及泛函近似或 post-HF 方法 f, g，RMSD 误差定义为

$$\mathrm{RMSD}_{P,a,(f,g)} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i^N \left(P_{a,f}(r_i) - P_{a,g}(r_i)\right)^2} \tag{3.5}$$

其中 $N = 50000$ 为格点数. 特别地，若参考值选为 $g = \mathrm{CCSD}$，则简记 $\mathrm{RMSD}_{P,a,f} = \mathrm{RMSD}_{P,a,(f,\mathrm{CCSD})}$. 为了合理地将不同性质的误差作公平的对比，上述的 RMSD

误差将除以性质均值数 median RMSD，得到均值数归一后的方均误差 MNAE：

$$\mathrm{MNAE}_{P,a,(f,g)} = \frac{\mathrm{RMSD}_{P,a,(f,g)}}{\mathrm{median}_P \mathrm{RMSD}_{P,a,(f,g)}} \tag{3.6}$$

最后，通过对原子指标 a 求取极大值或平均值，可以得到泛函或方法 f 在性质 P 上的表现：

$$\mathrm{maxMNAE}_{P,(f,g)} = \max_a \mathrm{MNAE}_{P,a,(f,g)} \tag{3.7}$$

$$\mathrm{meanMNAE}_{P,(f,g)} = \mathrm{mean}_a \mathrm{MNAE}_{P,a,(f,g)} \tag{3.8}$$

本工作的 median RMSD，对于 RHO (单位 $\mathrm{e\,Å^{-1}}$) 为 0.009943368，对于 GRD (单位 $\mathrm{e\,Å^{-1}\,Bohr^{-1}}$) 为 0.092398036，对 LR (单位 $\mathrm{e\,Å^{-1}\,Bohr^{-2}}$) 为 1.445110833[1].

3.3 测评结果

完整的测评结果参考附录的表 B.8．由于数据较多，后文将对该表格的结果作分析与讨论．

3.3.1 依年代发展的总体表现

Medvedev 等人工作的 Fig. 1 中，展现了随着年代的发展，泛函在密度径向函数 RHO 的测评上，平均误差在 2003 年左右先逐渐减小、尔后到 2015 年显著增大的情况．基于我们的测评，在图 3.2 中，我们复现了这一趋势、并且对该图像作了拓展．图 3.2 的灰色实线是“Jacob 阶梯”上低阶泛函依发展年代平均下密度径向函数的 maxMNAE 误差表现．相比于 Medvedev 等人的工作中，看到低阶密度泛函近似逐渐偏离正确结果的结论，我们看到误差在 2015 年达到高点以后逐渐下降的趋势．因此，从现在的眼光来看，低阶密度泛函近似确实回到了正确的道路上．

除此之外，我们补充了双杂化密度泛函近似的结果．图 3.2 的红色实线体现了“Jacob 阶梯”上所有泛函近似依发展年代平均下密度径向函数的 maxMNAE 误差表现．Medvedev 等人的工作指出，在 2005 年以前，泛函近似大体上依“Jacob 阶梯”的爬升而在密度径向函数上的误差次第降低．而从图 3.2 中，我们看到作为“Jacob 阶梯”上更高级别的方法，双杂化泛函相比于低阶泛函，其误差有显著的进一步降低．被测评的所有低阶泛函中，没有泛函在密度的表现上超越 MP2 方法；但不少双杂化泛函的表现相较于 MP2 更好．因此，尽管双杂化泛函付出了一定程度的计算代价，引入了对大体系而言计算量较大的 MP2 型相关能、以

1 在 Medvedev 等人的工作[37] 中，用于图片展示的 GRD 的单位是 $\mathrm{e\,Å^{-2}}$、LR 的单位是 $\mathrm{e\,Å^{-3}}$；但我们的验证认为其单位换算可能存在问题．尽管如此，由于实际用于衡量泛函或方法间误差与优劣的标准是无量纲的 maxMNAE 或 meanMNAE，因此物理单位的问题不影响结论与讨论．

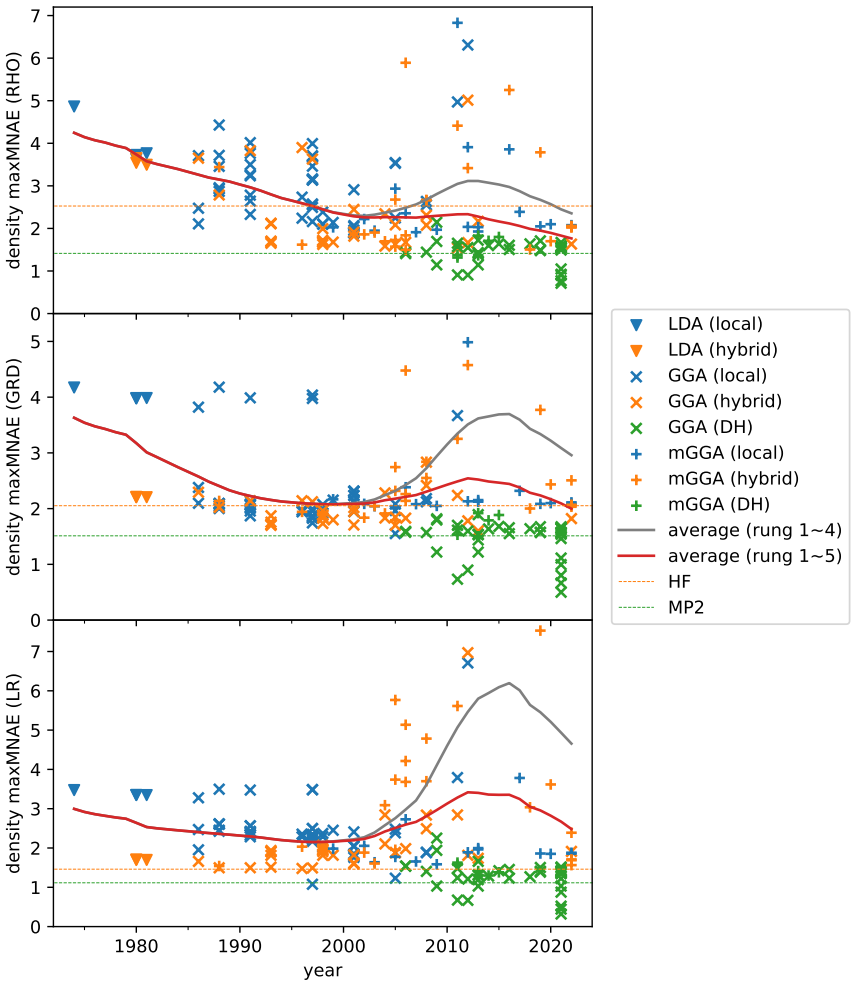


图 3.2　诸泛函密度径向函数最大均值数归一方均误差 (maxMNAE) 对其年代的散点图．实线表示的平均值曲线是通过对年代作 5 年为期的二次平均所得，因此反映的是前后 10 年左右的总体趋势变化．交换泛函中，局域部分所对应的泛函类型 (LDA、GGA、meta-GGA 或 mGGA) 以散点形状 (三角、叉号、加号) 区分；非局域部分 (无非局域、杂化、双杂化) 以颜色 (蓝色、橙色、绿色) 区分．由于部分数据点误差较大，在 GRD 图中 M11-L, N12, N12-SX, MN15, MN15-L 五个泛函、以及 LR 图中 M11-L, MN12-L, MN12-SX, MN15, MN15-L 五个泛函未展示在图中．

及对小体系而言计算量较大的密度泛函近似；但密度表现上有显著提升，同时好于低阶的泛函或 MP2 方法．

与此同时注意到，对于图 3.2，局域、杂化与双杂化泛函三个层级之间有较为明显的差别；但在每个层级内部，对于泛函是否掺杂 LDA、GGA 或 meta-GGA 形式的近似，影响不是非常显著．这表明，总体上来说，相比于引入局域信息仔细程度的多寡而言，泛函包含多少程度的非局域信息，将比较显著地影响泛函近似在密度上的测评结果．由于双杂化泛函同时包含了交换与相关两者的非局域效应，因此预期更有可能给出更好的密度表现．但同时需要指出，Medvedev 等

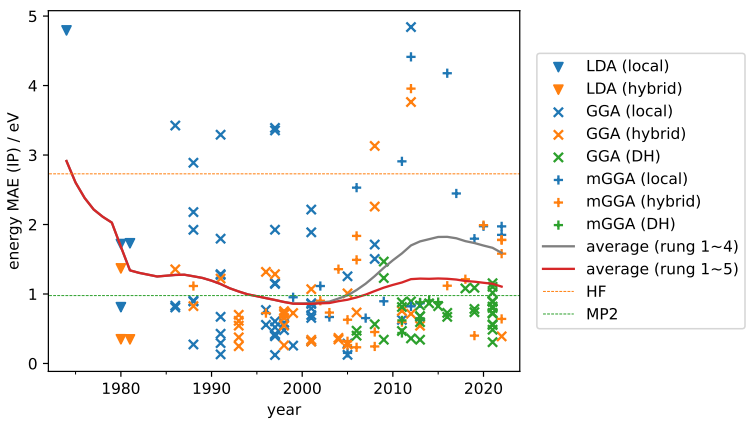


图 3.3 诸泛函电离能平均误差 MAE 对其年代的散点图．图例参考图 3.2．

人 Fig. 2 附近的讨论中，表明对于交换能，并非引入愈多的非局域杂化效应，密度上的表现愈好；引入适当的非局域效应才能正确描述密度性质．

除了密度性质外，在图 3.3 中，我们也对诸泛函在离子体系 $1s^2 2s^2 \to 1s^2$ 过程电离能问题的表现作依泛函年代发展的测评．从年代的发展趋势来看，泛函近似的误差走势在原子电离能测评上与密度测评近乎一致，但细节的结构上有比较明显的不同．相比于密度的测评表现，对于原子的电离能，尽管一般来说包含愈多的非局域信息 (即泛函从“Jacob 阶梯”的第 1–3 阶爬升到第 4 到第 5 阶) 通常有愈稳定且愈低的误差，但这种优势并非是绝对的．事实上，如果仅从表现最优异的泛函来看，甚至结论是相反的：不含任何杂化的 PBELYP (MAE 误差 0.12 eV) 比杂化泛函 M06-2X (MAE 误差 0.23 eV) 比双杂化泛函 revXYG3 (MAE 误差 0.31 eV) 要更为精确．但一方面，误差较大的泛函通常是低阶泛函、而高阶泛函在电离能上的表现可以保证稳定地好于 HF 方法．而另一方面，对于低阶泛函，不少情形下可以对能量或密度的其中一者有良好的描述，但往往难以同时对两者都有出色的表现．以上面列举的三个泛函为例，若以 RHO、GRD、LR 三者的 maxMNAE 取最大值作为密度径向函数的测评标准，则 revXYG3 (1.113) 比 PBELYP (3.710) 比 M06-2X (4.214) 要更为出色．双杂化泛函确实不仅可以平衡能量和密度误差的表现，也可以对两者同时有相当精确的描述．

3.3.2 具体测评表现

这里我们将更具体地讨论泛函的测评误差表现．

密度径向函数的测评包含三个指标，即 RHO ($\rho(\boldsymbol{r})$)、GRD ($|\nabla\rho(\boldsymbol{r})|$) 与 LR ($\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$)．由于这些指标之间有比较强的相互关联，因此泛函在其中一个指标上的表现若更好，往往也在其他的指标上有不错的表现．图 3.4 作为一个例子，对 RHO 与 GRD 的指标误差进行绘制，可以印证上述结论．同时注意到，相比于局域与杂化泛函而言，双杂化泛函在不同的密度径向函数误差指标上的一致性

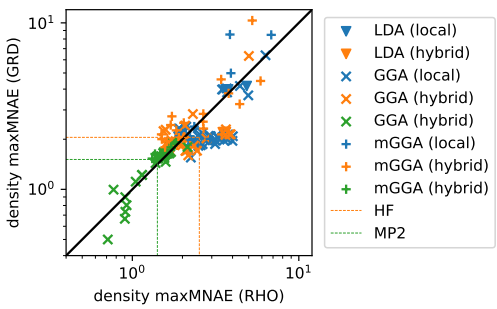


图 3.4　诸泛函密度径向函数测评的 $\mathrm{maxMNAE_{RHO}}$ 与 $\mathrm{maxMNAE_{GRD}}$ 对照图.

更强，即在图 3.4 上代表双杂化泛函的散点更靠近黑色的实线.

但类似的情况，对于电离能和密度径向函数的比较上并不成立. 以图 3.5 为例，尽管大多数泛函大体上在当密度表现较好时，电离能的表现也较好；但注意到低阶的局域与杂化泛函中，不少在能量表现上优异、但在密度表现则稍差. 图 3.5 中橙色虚线表示 HF 方法的误差；我们发现绝大多数能量误差最低的泛函 (包括 PBELYP (0.12 eV), mPWLYP1w (0.12 eV), PW91LYP (0.13 eV), TPSSLYP1w (0.15 eV), M06-2X (0.23 eV), M08-SO (0.25 eV) 等) 的密度误差显著地大于 HF 方法. 一般来说，以 maxMNAE 为考察标准，重参数拟合的泛函如 M08-SO (4.78), M06-2X (4.21) 的误差要大于少参数或无参数泛函如 PBELYP (3.71), mPWLYP1w (3.53)；这在 M11-L (16.27) 与 MN12-SX (13.00) 等泛函体现地更为明显. 对于能量表现良好、但密度表现较差的泛函，我们认为这是由于密度 ρ 的误差与能量泛函的误差 $E[\rho]$ 相互抵消所致；正确的结果不能因为两次错误恰好相互抵消，而就这样认为能量结果导出的过程便是正确的[123–125]；一旦泛函的优化方式有所改变，原本有可能正确的能量，很可能会产生严重的错误 (以电离能的 MAE 作为测评标准，尽管 M06-2X 误差很小，但其衍生发展的泛函误差相当大，其中 M11-L 误差 2.91 eV、MN12-SX 误差 3.96 eV). 而 B3LYPV1R (Gaussian 与 LibXC 默认的 B3LYP 方法，0.25 eV) 与 mPW1LYP (0.26 eV) 等泛函近似的密度误差 (以 maxMNAE 评测) 也小于 HF 方法；这些泛函在与 HF 方法计算量相当的前提下，可以认为有效地同时处理好密度与能量的计算.

但我们同时注意到，目前没有任何低阶的局域与杂化泛函，在密度的表现上 (以 maxMNAE 评测) 可以优于 MP2 方法. 这个情形不仅在 2015 年以前发展的低阶泛函成立，也在 2015 年以后发展的低阶泛函成立. 但对于双杂化泛函而言，一方面不少泛函的密度与能量误差同时小于或接近 MP2 方法的级别；即使超出了 MP2 的误差，也通常不会大于 HF 方法的误差. 因此，目前所有双杂化泛函的密度与能量都可以认为比较可靠. 另一方面，revXYGJ-OS, XYG6, xDH-PBE0, XYGJ-OS, XYG5 等五个泛函的能量与密度的表现甚至超越了 MP3 方法；因此，双

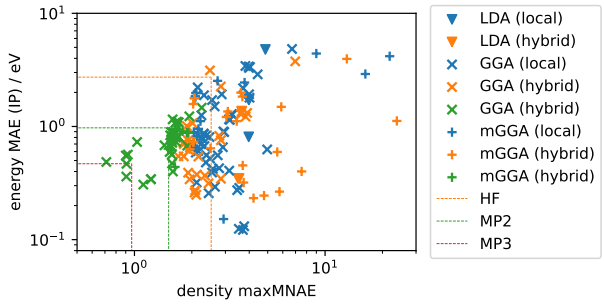


图 3.5 诸泛函密度径向函数测评的 maxMNAE 与电离能的平均绝对值误差 (MAE) 对照图. 这里的 maxMNAE 是指三个密度测评指标 $\text{maxMNAE}_{\text{RHO}}$、$\text{maxMNAE}_{\text{GRD}}$、$\text{maxMNAE}_{\text{LR}}$ 的最大值.

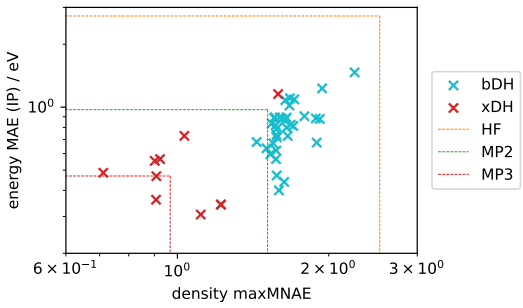


图 3.6 双杂化泛函密度径向函数测评的 maxMNAE 与电离能的平均绝对值误差 (MAE) 对照图. 这里的 maxMNAE 是指三个密度测评指标 $\text{maxMNAE}_{\text{RHO}}$、$\text{maxMNAE}_{\text{GRD}}$、$\text{maxMNAE}_{\text{LR}}$ 的最大值.

杂化泛函有希望以较低的代价，同时在密度与能量的表现上逼近计算量更为庞大的波函数方法.

在双杂化泛函中，xDH 型泛函的表现与 bDH 型泛函的表现也有所差异. 图 3.6 与图 3.5 相同，但仅绘制双杂化泛函的数据，并区分 xDH 型与 bDH 型泛函. 可以看到，xDH 型泛函不仅在能量、也同时在密度上，有着比 bDH 型泛函更优异的表现. 在 bDH 型泛函中，仅有 DSD-PBEPBE-D3BJ 与 DSD-PBEB95-D3BJ 相较于 MP2 而言有更优异的密度与能量表现；但除 XYG7 外的所有测评的 xDH 型泛函，其表现都优于 MP2 方法，且也与 DSD 系列泛函拉开了一定的差距.

3.4 讨论与本章小结

上面的结果分析，确实地验证了当前双杂化泛函、特别是 xDH 型双杂化泛函，在原子体系的电离能与电子云密度上有良好的表现. 作为具体的例子，部分泛函的测评结果用更加直观的方式，呈现在图 3.7 中. 需要注意到，所有本章涉及到的密度泛函，都并未专门针对这些测评标准所优化；因此几乎不存在因为经验参数拟合而有更好表现的可能——良好的测评表现更适合归因于泛函本身

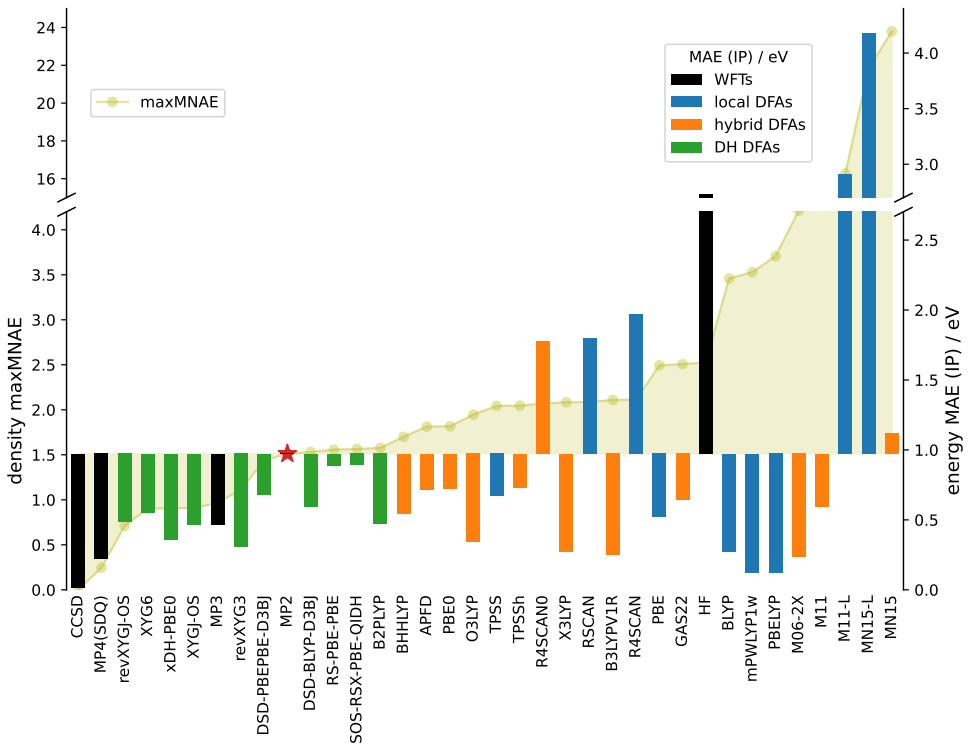


图 3.7　部分泛函的密度径向函数最大误差 maxMNAE 与电离能平均绝对误差 MAE 测评表现示意图．线图 (maxMNAE) 的误差是指三个密度测评指标 $\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{RHO}}$、$\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{GRD}}$、$\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{LR}}$ 的最大值．柱状图 (电离能误差) 的零点选取为 MP2 的误差 (0.973 eV)．对于特定泛函近似，只有其在图上对应的条形柱与散点都在红色五角星标识的 MP2 误差的情形下，该方法才能被认为同时在电离能与密度径向函数的表现上都优于 MP2 方法．

的优势．

Medvedev 等人的工作也已经表明，除了少数特定的泛函，泛函的“Jacob 阶梯”越高、电子云密度表现越好．我们注意到特别在电子云密度的表现上，作为“Jacob 阶梯”上最高的类别，双杂化泛函相比于其他泛函都有明显的优势；从而我们的工作印证并延伸了 Medvedev 等人的结论．因此，对于 xDH 型泛函，其优势之一在于它是“Jacob 阶梯”最高阶的双杂化泛函．

而其优势之二在于，它提供了一种切实可行、易于实现的同时矫正能量与密度误差的方案．现在一种普遍接受与流行的观点是，密度泛函近似存在两个误差来源：一是能量驱动误差、二是密度驱动误差．一般来说，能量驱动误差更为关键[65]；但在一些的情况下，密度驱动的误差也会产生重要的影响[126]．事实上，这两种误差在标准的 Kohn-Sham 框架下是相互耦合的：欠佳的交换相关泛函将会给出欠佳的能量；而对这个欠佳的能量作变分，将会给出偏离真实的 Kohn-Sham 势函数，进而无法给出真实精确地密度．因此，能量与密度通过

Kohn-Sham 势函数得以联系起来：

$$v_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \tag{3.9}$$

或者在 Generalized Kohn-Sham 理论下，将 E_{xc} 看作双粒子密度的泛函 (而并非是局域的关于 $\boldsymbol{r}$ 函数的泛函) 时，能量与密度通过下述势函数得以联系：

$$v_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GKS}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}}{\delta \rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')} \tag{3.10}$$

后者实际上已经突破了 Kohn-Sham 理论框架本身了[120,127–128]．对于“Jacob 阶梯”上第五阶泛函，它并非表示为密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 或密度矩阵 $D_{\mu\nu}$ 的显式泛函；而这应当是真实泛函的特征[129–130]．对于 xDH 型泛函，其使用较低阶的泛函近似，大体上可信与精确、但同时又以良好效率性价比地给出密度与轨道信息；而同时，在最终能量计算时，则引入更高阶的双杂化泛函近似形式，以通过引入非局域相关能效应 (也是 GKS 框架下泛函应当具有的特性) 的方式，进一步提升能量计算的精度．低阶泛函自洽场的电子云密度，则可以通过高阶能量泛函相对于自洽场泛函之差所给出的微扰，以 Z-Vector 方法矫正[131–132]．相比之下，低阶泛函所包含的非局域信息不足；而 bDH 型泛函则在自洽场泛函中没有引入完整的相关效应，因此自洽场所给出的密度也缺失一些相关效应．正因为 xDH 型泛函近似在框架设计上克服了上述两类泛函的困难，可以对能量与密度两者分别作精度的调整与提升；从而，xDH 型泛函近似相比于其他低阶泛函近似、以及 bDH 型双杂化泛函近似，更有可能同时在能量与密度上有良好的表现．

对于低阶泛函普遍逊色于高阶泛函、特别是 xDH 型泛函；我们作如下理解．从分数电荷的表现上，xDH 型泛函表现显著地好于传统泛函[120,127–128,133]，即更接近 PPLB 定理所要求的直线型分数电荷电离趋势[134]．作为第四阶的杂化泛函，分数电荷表现欠佳；这可以归因于非局域的严格交换效应没有很好地被非局域的相关效应所平衡；而 MP2 型相关效应，作为一种非局域相关效应，其引入可以很大程度上缓解分数电荷的计算误差．分数电荷在概念上与电子云有密切的联系，因此上述讨论，很可能适用于对以 xDH 型泛函为代表的双杂化泛函，在密度表现上断档式地好于低阶泛函，这种现象的一种解释．

作为展望，“Jacob 阶梯”不仅是对现有的泛函近似的一种归类方式，同样也是对未来泛函发展思路的一种指导．一方面，对于分子体系计算，从泛函近似的发展上、或从计算可行性上，引入严格交换能已经成为比较普遍的共识；因此，如果泛函近似还有哪些不足，则应该认为在相关贡献上有更多文章可作．为拓展泛函近似的可能性，作为一条前进的道路，在本论文的第 2 章中，我们尝试了在双杂化框架下引入成对电子型相关能，以避免 MP2 型相关能在 HOMO/LUMO gap 过小的体系的误差．我们也期待在“Jacob 阶梯”的最高阶上有更多的工作，

以拓展双杂化泛函的应用范围，在计算量可接受的方法与算法下，其能量与性质越来越接近普适泛函、达到梦想的化学精度.

第 4 章　高精度基组外推方法在 CCSD(T) 静态极化率计算上的应用

4.1　引言

静态极化率是光学中问题重要的物理量[135]；它在化学中，也与 Raman 光谱活性[136]、有机反应机理[137]、以及分子间相互作用[138]等问题有概念上的联系．作为计算化学可以导出的物理量，对静态极化率描述的准确与否，也可以用于判断电子结构近似方法精度与有效性．因此，静态极化率是理论与计算化学都十分关心的重要物理量．

相对于静态极化率的概念是动态极化率．动态极化率 $\alpha(\omega)$ 是在特定频率 ω 的偶极电场扰动下分子能量变化的表征量，而静态极化率是动态极化率在外场频率外推至零的情况即 $\alpha(0)$．本文若不作额外说明，极化率一般指静态极化率．

我们希望对双杂化泛函在静态极化率上的表现作评测与研究；为此，我们需要精确的静态极化率参考值．计算方法的终极目标应当是逼近物理真实的结果，因此参考值应当选取这些真实结果的数值；但现实上，高精度的真实结果难以获得．为了确定参考值以评测近似计算化学方法的有效性，可能的方案是以精确的实验数据、或高精度的计算数据作为参考值．

若要通过实验数据构成参考值以测评理论计算结果，一个关键问题与困难是如何准确地联系理论结果与实验环境[139]．对于静态极化率问题，我们认为，通过实验数据确定与获得参考值较为困难．这种困难不仅来源于实验本身的精度，也同时来源于实验环境的因素本身难于排除；这些因素包括溶剂效应、非谐效应等各种影响，也因静态偶极矩是动态偶极矩在含频电场下频率外推至零的极限、实验上这种外推的矫正难于实现或精确的数据不足．因此，在目前的研究中，电子结构方法的误差经常会被实验本身误差、以及实验环境与理论模拟之间的差距所产生误差的总和所掩盖[140]．因此，相比起使用实验数值作为参照的方式[140]，大多数对静态极化率的测评工作都使用高精度理论计算数值作为参考值[61,141–145]．

若要使用理论参考值作测评工作，有两点非常关键．一者，为了确保评测相对来说公平且完整，数据集应当要足够大、且足够多样，以使得测评结果在统计上是有意义的．目前的极化率数据集中，较为接近这一目标的有 Hickey 与

Rowley 设计的 46 分子数据集 (HR46)[140]，Wu、Kalugina 与 Thakkar 设计的 145 分子数据集 (T145)[143]、以及 Hait 与 Head-Gordon 设计的 132 分子与自由基数据集 (HH132)[61]．二者，作为参考值的电子结构理论计算方法应当足够准确．Full-CI/CBS 所给出的结果是最理想的情况，但其计算量巨大，显然是不现实的．HH132 数据集选择使用 CCSD(T)/CBS，即化学中常称为“黄金标准”的 CCSD(T) 方法、并结合有限基组下的 CBS 外推方法[146–147]，给出了极化率的参考值．其中，对于较小的体系，用于 CBS 外推的模式是 aCV[Q5]Z[1]；对于较大的体系，用于 CBS 外推的模式是 aCV[TQ]Z[60–61]．这些 CBS 外推所用的基组，几乎已是目前计算化学通常所用的最大基组．对于 CCSD(T) 在电性质计算问题上的准确性，已有文献对此作较为深入的讨论并给出正面的结论[60,148–149]．因此，HH132 数据集的参考值可以认为是可信的．与此同时，HR46 数据集中理论计算给出参考值的模型是 CCSD/aVTZ，而 T145 数据集是 CCSD(T)/aVTZ；CCSD 被认为在计算电性质时精度较低、而 aVTZ 基组也相对较小，因此这两个数据集的理论计算参考值相对于 HH132 数据集，还有进一步提升的空间．

但需要指出，HH132 之所以可以使用 CCSD(T) 结合 aV[TQ]Z 或 aV[Q5]Z 的 CBS 外推模型给出参考值，是因为该数据集最大的分子仅包含 3 个非氢原子 (包括 BHF_2, ClCN, CO_2, CSO, FCN, FCO, HCCCl, HCCF, $HCNH_2$, HCOOH, NaCN, NOCl, O_3, OCl_2, OF_2, SCl_2, SF_2, SO_2)、或 7 个原子 (包括 CH_3NH_2)；其计算资源需求在较小的体系下是可以接受的．而作为对比，HR46 与 T145 数据集的分子相对来说大许多；HR46 最大的体系包含 15 个原子 (toluene 或 C_7H_8)；T145 数据集最大的体系包含 14 个原子 (1,4-dithiane 或 $C_4H_8S_2$)．HR46 与 T145 数据集中，单个体系含有非氢原子数量最多可达 8 个原子 (例如 6-amino-1*H*-pyrimidin-2-one 或 $C_4H_5ON_3$ 以及 5,5,5-trichloropenta-1,3-diyne 或 C_5HCl_3)．因此，HR46 与 T145 数据集难以在有限的计算资源下，使用与 HH132 相同的 CCSD(T) 结合大基组 CBS 外推的方式，给出精确的理论计算参考值．

为尽可能地推高 HR46 与 T145 数据集的精度，我们考虑到使用组合化学方法．典型的组合化学方法是 G*n*[23,150–153] 与 W*n*[154–155]；其做法是针对特定的电子结构方法 (如 CCSD(T), CCSD, MP2, HF)，使用对应的、代价上可以承受的基组进行计算，并最终合理地依计算层级对这些方法与基组组合的结果作线性的加减处理，给出更为精确的计算结果．FPA 与组合化学方法有着类似的思想[156]．由于能量或极化率张量等性质具有可加性，因此可以将总量上占大头的 HF 方法

1　在本文中，我们约定约定，作为双基组 CBS 外推模式，aV[*XY*]Z 代表基组从 aV*X*Z、aV*Y*Z 外推到 aV∞Z 的基组极限近似；aCV[*XY*]Z 代表基组从 aCV*X*Z、aCV*Y*Z 外推到 aV∞Z 的基组极限近似．本工作中，Dunning 系列基组具体的 CBS 外推方式定义于式 (4.7)．本文使用基组简写，同时参考附录 C.1；aug-cc-pV*X*Z 将简写为 aV*X*Z，aug-cc-pCV*X*Z 将简写为 aCV*X*Z．

下大基组计算的结果、MP2 与 HF 方法差减部分在中等基组下计算结果、以及计算复杂度最高但总量上较小的 CCSD(T) 与 MP2 方法差减部分在较小基组下的计算结果作加和．这样的结果一般总是比单纯使用低级别的 HF 结合大基组、或高级别的 CCSD(T) 结合小基组要更为准确．FPA 已经应用于计算化学的各种问题，包括反应生成热[156–157]、构象能[158–160]、非共价相互作用[161–163]、激发能[164]、核磁共振屏蔽常数[165–166]、以及本工作所关心的静态极化率问题[142,149]．

本工作中，我们将着眼于提升 HR46 与 T145 静态极化率数据集的质量至 CCSD(T)/CBS 的精度．为此，我们首先在可以承受 aCV[Q5]Z 级别计算的小分子体系下，对 HF, MP2, CCSD 与 CCSD(T) 作详细的静态极化率基组收敛性分析．这部分工作的目标是确认对于静态极化率问题，FPA 确实可以给出与 HH132 数据集参考值相似精度的结果，即 FPA 是有效的．随后，我们将 FPA 应用于 HR46 与 T145 数据集的参考值计算上；这些参考值的精度将是 CCSD(T)/aCV[Q5]Z 级别的．我们希望这些高精度的参考值能为未来化学工作者在极化率测评，特别是对密度泛函方法的测评上，提供有效的数据来源．

4.2 具体方法与实现细节

4.2.1 误差测评标准

对于一个数据量为 N 的数据集，其参考值是 $\tilde{r} = \{r_n\}$；若近似计算方法的结果是 $\tilde{c} = \{c_n\}$、以及作为分母的数据 $\tilde{d} = \{d_n\}$，那么数据 $\tilde{c}$ 的相对方均根误差 RelRMSD 定义为

$$\mathrm{RelRMSD}(\tilde{c}, \tilde{r}, \tilde{d}) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{c_n - r_n}{d_n}\right)^2} \times 100\% \tag{4.1}$$

不少情况下，参考值 $\tilde{r}$ 与分母值 $\tilde{d}$ 是相同的；此情形下将简记 $\mathrm{RelRMSD}(\tilde{c}, \tilde{r}, \tilde{d})$ 为 $\mathrm{RelRMSD}(\tilde{c}, \tilde{r})$．一般来说，愈低的 RelRMSD 数值，意味着近似计算方法的表现统计上来看愈精确．

RelRMSD 误差多大，才认为是可以被接受或容许的范围？首先，本工作的目标是对较大分子体系的极化率作逼近 CBS 外推模型的 CCSD(T)/aCV[Q5]Z 精度的计算；因此，该级别精度在本工作中视为最精确的参考值 $\tilde{r}$．由于静态极化率的基组极限误差与实验误差通常在 0.5% 以内[167–168]；因此我们认为，对于稍低等级的 FPA 模型或稍小基组下的计算结果，如果其相比于 CCSD(T)/aCV[Q5]Z 的 RelRMSD 误差在 0.5% 以下，即可认为是足够准确的．

4.2.2 电子结构方法与软件

本工作的极化率同时使用数值梯度与解析梯度的方式计算．MP2 与 HF 解析极化率是通过 PySCF (commit 3d592b0) 的扩展程序脚本 DH (ver 0.1.3) 所实现．正

表 4.1　本工作中使用的电子结构方法及其对应极化率的记号[a].

记号	说明
num	数值极化率
anal	解析极化率
conv	传统电子积分方法，即无 RI 近似的计算方法
α	同性极化率
γ	异性极化率
$\Delta\alpha_{(2)}$	$\alpha^{\text{anal}}_{\text{RI-MP2}} - \alpha^{\text{anal}}_{\text{RI-HF}}$
$\Delta\alpha_{\text{D}}$	$\alpha^{\text{num}}_{\text{CCSD}} - \alpha^{\text{num}}_{\text{MP2}}$ (不引入 RI 近似)
$\Delta\alpha_{(\text{T})}$	$\alpha^{\text{num}}_{\text{CCSD(T)}} - \alpha^{\text{num}}_{\text{CCSD}}$ (不引入 RI 近似)
$\Delta\alpha_{\text{D(T)}}$	$\alpha^{\text{num}}_{\text{CCSD(T)}} - \alpha^{\text{num}}_{\text{MP2}}$ (不引入 RI 近似)
$\Delta\alpha_{\text{HF}}$	$\alpha^{\text{anal}}_{\text{RI-HF}}$
$\Delta\alpha_{\text{MP2}}$	$\alpha^{\text{anal}}_{\text{RI-MP2}} = \alpha_{\text{HF}} + \Delta\alpha_{(2)}$
α_{CCSD}	$\alpha^{\text{num}}_{\text{CCSD}} - \alpha^{\text{num}}_{\text{MP2}} + \alpha^{\text{anal}}_{\text{RI-MP2}} = \alpha_{\text{HF}} + \Delta\alpha_{(2)} + \Delta\alpha_{\text{D}}$
$\alpha_{\text{CCSD(T)}}$	$\alpha^{\text{num}}_{\text{CCSD(T)}} - \alpha^{\text{num}}_{\text{MP2}} + \alpha^{\text{anal}}_{\text{RI-MP2}} = \alpha_{\text{HF}} + \Delta\alpha_{(2)} + \Delta\alpha_{\text{D(T)}}$

[a] 上述所有应用于同性极化率 α 的记号，将同样应用于异性极化率 γ.

因为该程序可以高效地实现包括双杂化泛函在内的 MP2 型相关能解析极化率，因此本工作中涉及到的所有分子的 MP2 极化率，在引入 RI 近似的前提下，都可以以最精确的 CBS 外推模式 aCV[Q5]Z 实现．对于 CCSD 与 CCSD(T) 方法，本工作使用 Q-Chem (ver 5.1.1) 作数值极化率计算．这部分计算将不引入 RI 近似．本工作不对 post-HF 计算过程引入冻核近似．自由基与其他开壳层体系的 HF 自洽场参考态通过自旋非限制性计算给出．

本工作将在 4.3.1 小节对极化率的数值与解析之间的误差、RI 近似所导致的误差、以及基组误差进行分析．最终汇报的极化率数值中，HF 与 MP2 是通过 RI 近似下解析给出 (这两个方法将分别记为 RI-JK 与 RI-MP2)；CCSD 与 CCSD(T) 的结果将是 RI-MP2 解析极化率、以及更高阶贡献的数值极化率的加和．为更清晰明了地表示极化率数值的构成，本文将使用简记记号；这些记号列于表 4.1．该表格的所有记号是针对单个分子或自由基体系的；对于一个数据集合，我们将上标波浪号．举例而言，$\text{RelRMSD}(\Delta\tilde{\alpha}_{(2)/\text{aVTZ}}, \Delta\tilde{\alpha}_{(2)/\text{ref}}, \tilde{\alpha}_{\text{CCSD(T)}/\text{ref}})$ 代表 MP2/aVTZ 同性极化率相对于高精度 MP2 参考值的相对方均根误差；该相对误差计算所用的分母，是高精度 CCSD(T) 参考值．

4.2.3 数据集

本工作着重考察的数据集是 HR46 与 T144．原始的 HR46 数据集[140]包含 46 个体系 (化合物结构参考附录图 B.22)；其最精确的计算模型是在 MP2/aVTZ 结构下 CCSD/aVTZ 极化率，且该工作中使用了冻核近似．该数据集的特点是

- 包含的原子种类较多，包括 H, C, N, O, F, S, P, Cl, Br 等元素；
- 在 15 个原子以内的限制下，包含大多数常见有机官能团与无机共价键或离域键；
- 分子或自由基的选取契合化学反应、污染控制、生物化学与能源化学的需求；
- 除了 3 个体系是自由基体系 (^{2}NO, $^3O_2$, ^{3}SO，上标的数字表示自旋多重度) 为自旋极化体系 (SP)，其余体系均为非自旋极化的体系 (NSP)．

在本工作中，HR46 中的所有分子的几何结构经过 RI-MP2/aVTZ 级别作优化，且没有启用冻核近似．所有极化率的计算也在此几何结构下实现．

原始的 T145 数据集[143]包含 145 个有机体系．该数据集使用 B3LYP/aVTZ 下的优化结构，最精确的极化率计算模型是 CCSD(T)/aVTZ．T145 数据集是 TABS 数据集[169]的子集．TABS 数据集本身是一大类着眼于药物化学、有机化学与生物化学应用的、自旋非极化的数据集．TABS 数据集的分子数量为 1641；一方面该数据集本身数量较大、另一方面为使该数据集用于机器学习，Blair 等人对 TABS 挑选 298 分子作为极化率与分子容量的训练集，即 T298 数据集[170]．但由于并非所有 T298 数据集中的分子都可以承受 CCSD(T)/aVTZ 的计算代价，因此 Wu 等人从 T298 选出 145 个较小的分子，以给出极化率参考值更精确的数据集，即 T145 数据集[143]．本工作中，我们选取其中的 144 个分子，并称其为 T144 数据集．相比于 T145 数据集，我们排除了第 1363 号分子 (TABS 分子编号，分子名称为 2,3-dihydro-1,3-oxazole)；这是因为 TABS 数据集提供的分子构型中，1363 号分子与分子式对应的结构相差两个氢原子，即可能存在数据的损坏．T144 数据集的分子构型使用 TABS 原始数据库提供的 B3LYP/aVTZ 几何结构[169] (化合物结构参考附录图 B.23)．

关于 HR46 与 T144 数据集化合物名称的变化与勘定，参考附录 B.3.2．

本工作的一个关键点是基组收敛性评测．为作有效的评测，测评的体系应可承受高精度大基组 (如 CCSD(T)/aCV5Z 级别模型) 的计算量与资源需求．在 HR46 与 T144 数据集中，14 个体系 (Cl_2, CO, CO_2, H_2O, N_2, NH_3, $^3O_2$, PH_3, SH_2, SiH_4, ^{3}SO, SO_2, FCN, HCHS) 可以承受大计算量的计算．这 14 个数据也同样出现在 HH132 数据集中．在测评基组收敛性问题时，这 14 个小体系的分子构型将采用 NIST 计算化学数据库中实验的数据[171]；这些构型也同样为 HH132 数据集所采用．

4.2.4　基组与 RI 近似

在本工作中，我们将使用 Dunning 系列基组 aVXZ 与 aCVXZ．H 与 Br 原子并不出现在 aCVXZ 系列基组中；对于这两个原子作 aCVXZ 级别计算时，将不加说明地替换为对应的 aVXZ 基组．RI 近似可以大幅减少 MP2 的计算耗时，并且不会产生严重的误差损耗，是性价比相当高的技术手段[172]．本工作的解析极化率计算中，我们对 Weigend 算法实现的 RI-JK[173] 与 RI-MP2 相关贡献[174]计算均使用 ETB 自动辅助基；等比参数设为 PySCF 程序默认的 $\beta = 2$．由于基于 PySCF 的扩展程序 DH 的高效率实现、以及对大基组下内存的合理控制，使得本工作中所有体系都可以在 MP2/aCV5Z 下完成计算．作为自洽场的 RI-JK 方法的能量收敛精度为 10^{-10} Hartree．

4.2.5　数值极化率

在附录 A 中，我们已经了解极化率是对外电场强度的二阶梯度；依外电场 $\boldsymbol{\mathscr{E}}$ 在三个空间方向取向的大小 $(\mathscr{E}_x, \mathscr{E}_y, \mathscr{E}_z)$，极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}$ 是 3×3 的对称矩阵：

$$\alpha_{ts} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \mathscr{E}_t \partial \mathscr{E}_s} \quad t, s \in \{x, y, z\} \tag{4.2}$$

作为物理上可观测的量，本工作着重测评同性极化率 α[1]和异性极化率 γ：

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\alpha}) \tag{4.3}$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}\left((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)\right)^{1/2} \tag{4.4}$$

对于数值极化率的求取过程，对角元部分 α_{tt} $(t \in \{x, y, z\})$ 通过线性的三点格式作数值导数给出：

$$\alpha_{tt} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \mathscr{E}_t^2} = -\frac{1}{h^2}\left(E(-\boldsymbol{h}_t) - 2E(0) + E(\boldsymbol{h}_t)\right) + o(h^2) \tag{4.5}$$

非对角元部分 α_{ts} $(t, s \in \{x, y, z\},\ t \neq s)$ 通过平面上的三点格式作数值导数给出：

$$\begin{aligned}\alpha_{ts} &= -\frac{\partial^2 E}{\partial \mathscr{E}_t \partial \mathscr{E}_s} \\ &= -\frac{1}{4h^2}\left(E(-\boldsymbol{h}_t - \boldsymbol{h}_s) - E(-\boldsymbol{h}_t + \boldsymbol{h}_s) - E(\boldsymbol{h}_t - \boldsymbol{h}_s) + E(\boldsymbol{h}_t + \boldsymbol{h}_s)\right) + o(h^2)\end{aligned} \tag{4.6}$$

其中，$\boldsymbol{h}_t, \boldsymbol{h}_s$ 分别是 t, s 方向外加微扰电场强度矢量：

$$\boldsymbol{h}_x = (h, 0, 0)^\dagger, \quad \boldsymbol{h}_y = (0, h, 0)^\dagger, \quad \boldsymbol{h}_z = (0, 0, h)^\dagger$$

1　通过非加粗的标量记号表示，用以区分作为矩阵的极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}$．

标量 h 是微扰电场的强度；在本工作的数值差分计算中，我们对所有体系均使用 $h = 0.004$ au．关于使用该外加微扰强度的合理性，我们在附录的 B.3.4 小节中作讨论．

数值梯度计算大多使用 Q-Chem．自洽场收敛判据 (SCF_CONVERGENCE 关键词) 设为 10^{-11} au，CCSD 能量与振幅收敛判据 (CC_E_CONV 与 CC_T_CONV) 分别设为 10^{-10} au 与 10^{-7} au．作为特例，对于 ^{2}NO 分子，其数值梯度是通过 PySCF 在限制分子对称性的不可约表示而实现；其自洽场与 CCSD 收敛判据与 Q-Chem 设置相同．由于我们在以 aCV5Z 基组计算 SO_2 分子时遇到收敛困难，因此该情形下我们分别降低 Q-Chem 的收敛判据 SCF_CONVERGENCE, CC_E_CONV, CC_T_CONV 为 10^{-10} au, 10^{-9} au, 10^{-6} au．

4.2.6 CBS 外推

CBS 外推方法通常被认为在计算资源不足、以及有限基组不充分大时，可以有效地提升计算精度以更接近完备基组极限的手段．关于具体的 CBS 外推方法与策略，目前已有许多文献对此作说明与讨论[146–147,175–185]．HH132 数据集的原始工作使用的 CBS 策略是三次外推式[61]

$$\alpha(\zeta) = \alpha(\mathrm{CBS}) + A\zeta^{-3} \tag{4.7}$$

其中，ζ 是基组的基数．对于 Dunning 基组，aVXZ 或 aCVXZ 的 $X = \mathrm{D, T, Q}, 5$ 分别对应的基数是 $\zeta = 2, 3, 4, 5$．对于 CBS 外推模型 aCV[TQ]Z，其相对于 aCV5Z 的误差，对于偶极矩大约是 $\sim 0.2\%$[60,148]，对于极化率大约是 $\sim 0.1\%$[61]；这意味着三次外推式 (4.7) 对电性质的计算是有效的．在本工作中，对极化率的计算将沿用该 CBS 外推策略．对于 HR46 与 T144 全部分子的 MP2 极化率的计算，我们都使用 aCV[Q5]Z 作为参考值；而对于 CCSD 与 CCSD(T) 计算，则会依照分子体系的大小而给予相适应的 CBS 外推模型 aV[XY]Z ([XY] = [Q5], [TQ], [DT]) 计算．

4.2.7 FPA 策略

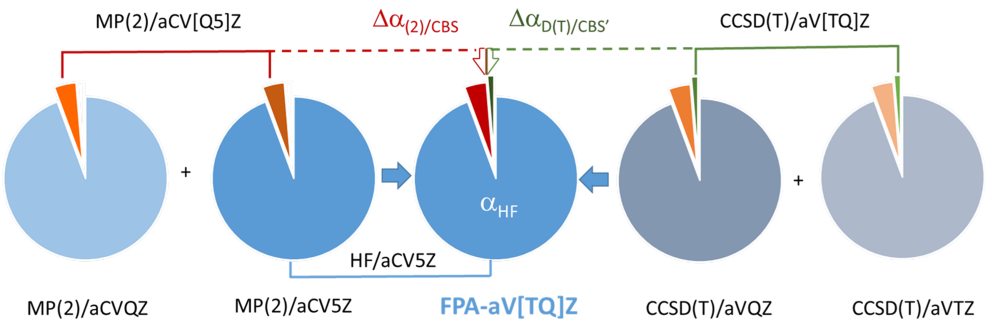
在有限的计算资源内，若高等级方法难以直接计算得到，那么 FPA 方法会是一种尽可能逼近高等级计算方法结果、但使用相对较小计算资源的手段．在本工作中，我们的目标是给出 CCSD(T)/CBS 的参考值，其中的 CBS 是通过高精度的 aCV[Q5]Z 外推近似得到．考虑到不是所有体系都可以承受如此大的计算量，因此对极化率作三部分拆分：以同性极化率为例，CCSD(T) 极化率 $\alpha_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 拆分出

这三部分是 HF 部分 α_{HF}、MP2 相关贡献部分 $\Delta\alpha_{(2)}$、以及更高阶贡献部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)}}$：

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathrm{CCSD(T)/CBS}} &= \alpha_{\mathrm{HF/CBS}} + \Delta\alpha_{(2)/\mathrm{CBS}} + \Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS}} \\ &\simeq \alpha_{\mathrm{HF/LB}} + \Delta\alpha_{(2)/\mathrm{CBS}} + \Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS'}} \\ &\simeq \alpha_{\mathrm{HF/LB}} + \Delta\alpha_{(2)/\mathrm{CBS}} + \Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/SB}}\end{aligned} \tag{4.8}$$

上式下标的 LB 是指大基组 (large basis set)、SB 是指小基组 (small basis set)．我们的工作对 HF 方法直接采用 LB = aCV5Z 基组．对于 MP2 的相关贡献部分 $\Delta\alpha_{(2)/\mathrm{CBS}}$，我们始终选择使用最高精度的 aCV[Q5]Z 外推模型．更高阶贡献部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS'}}$ 是指对高精度 CBS 外推 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS}}$ 的近似；目前针对 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS'}}$ 的计算基组级别取决于体系的大小．若对 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS'}}$ 的计算使用基组 aV[XY]Z 与 aCV[XY]Z，那么我们称该 FPA 策略为 FPA-aV[XY]Z 与 FPA-aCV[XY]Z．同样地，若对 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/SB}}$ 的计算使用基组 aVXZ 与 aCVXZ ($X < 5$)，那么我们称该 FPA 策略为 FPA-aVXZ 与 FPA-aCVXZ．

图 4.1　本工作所使用的 FPA 模型．该图以 FPA-aV[TQ]Z 作为例子；其中 $\alpha_{\mathrm{HF/LB}}$ 以 aCV5Z 计算所得、$\Delta\alpha_{(2)/\mathrm{CBS}}$ 以 aCV[Q5]Z 计算所得、$\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/CBS'}}$ 以 aV[TQ]Z 计算所得．



以 FPA-aV[TQ]Z 作为例子，使用 FPA 策略的合理性通过图 4.1 展示．HF 方法的结果占真实结果的绝对大头；但为正确描述物性，高质量的相关效应描述也是重要的．由于 HF 方法一般来说依基组基数 ζ 的收敛速度相当快[177–178]，因此许多 CBS 策略、包括 HH132 数据集的参考值，都对 HF 方法直接使用计算量上最大可承受的基组．而对于相关效应，则依基组基数 ζ 的增大，收敛速度相对缓慢．大多数情况下，MP2 占据相关效应的主要部分；因此，对 MP2 的大基组精确描述也非常重要．但对于更高阶的相关效应，一方面其绝对数值已然较小，另一方面数值对基组基数 ζ 的敏感性较小、或相对于 MP2 相关效应的收敛速度更快．对于后一方面所述的现象，目前已经在核磁屏蔽常数的计算[165–166,186]、能量计算[179]等诸多情形下有所验证．因此，我们也会期望在极化率问题中，对于 CCSD(T) 相对于 MP2 之间的高级相关效应，使用较低等级基组或 CBS 外推方

法，也可以提供一个合理的对高等级 CBS 外推方法的近似．本工作的其中一个重点，即是验证这个猜想的合理性．

4.3 结论与讨论

4.3.1 RI 误差与数值差分误差

在本工作中，HF 与 MP2 的极化率是通过解析梯度给出，但引入了 RI 近似；CCSD 与 CCSD(T) 尽管未使用 RI 近似，但引入了数值差分误差．注意到表 4.1 中，将要汇报的 $\alpha_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 参考值是由 $\alpha^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}MP2}} + \Delta\alpha^{\mathrm{num}}_{\mathrm{D(T)}}$ 两部分构成；这两部分分别包含 RI 近似误差与数值差分误差．为了估计这部分误差的大小，我们考察了 HF 与 MP2 方法在 aVTZ 基组下、包含 RI 近似与不使用 RI 近似的同性极化率结果．

我们看到，解析 RI-HF 与数值 HF 方法同性极化率之间相对方均根误差 $\mathrm{RelRMSD}(\tilde{\alpha}^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}HF}}, \tilde{\alpha}^{\mathrm{num}}_{\mathrm{HF}})$，对于 HR46 与 T144 数据集，分别是 0.018% 与 0.022%．解析 RI-MP2 与数值 MP2 方法相关能贡献部分的方均根误差 $\mathrm{RelRMSD}(\Delta\tilde{\alpha}^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}(2)}}, \Delta\tilde{\alpha}^{\mathrm{num}}_{(2)}, \tilde{\alpha}^{\mathrm{num}}_{\mathrm{MP2}})$，对于两个数据集的误差均小于 0.01%．这些误差都远远小于实验误差标准的 0.5%，因此我们认为 RI 近似与数值差分误差对总的同性极化率 $\alpha_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 计算结果影响相当小，以至于可以忽略．我们猜测该结论对异性极化率 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 也同样适用．

我们还看到，对于相关贡献部分，自洽场收敛条件会对数值差分误差有一定影响．相关的数据与结论列于附录的 B.3.4 小节．

4.3.2 小体系的同性极化率基组收敛性

在这两小节中，我们将对 14 个小体系 (Cl_2, CO, CO_2, H_2O, N_2, NH_3, $^3O_2$, PH_3, SH_2, SiH_4, ^3SO, SO_2, FCN, HCHS) 作系统的基组收敛性分析，并籍此确定用于计算同性极化率的、高效同时精确的 FPA 模型．在该分析中，参考值由 CCSD(T)/CBS 计算所得：

$$\alpha_{\mathrm{CCSD(T)/CBS}} = \alpha_{\mathrm{HF/aCV5Z}} + \Delta\alpha_{\mathrm{(2)/aCV[Q5]Z}} + \Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/aCV[Q5]Z}} \tag{4.9}$$

该参考值也对应了 HH132 数据集中最精确的 CBS 外推模型．详细的对 Dunning 系列基组的误差分析展示于表 4.2．

首先，从具体的计算结果来看，首先可以肯定的是 HF 方法所给出的同性极化率确实占总同性极化率的主要部分；而 MP2 相关效应所贡献的部分，一般来说要比更高阶相关效应的部分要大一些．总的相关效应对于同性极化率上可能是正也可能是负；MP2 贡献部分与更高阶贡献部分的正负号经常是相反的．因此，为给出非常精确的极化率数据，我们需要仔细地分别考虑每个贡献部分的数值．

表 4.2　14 个小体系同性极化率的相对方均根误差[a].

基组基数	基组	RelRMSD / %			
		$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$[b]	$\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$[c]	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D}}$[c]	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$[c]
2-ζ	aVDZ	3.385	0.853	1.113	0.787
	aCVDZ	3.376	0.799	1.053	0.748
3-ζ	aVTZ	0.703	0.516	0.406	0.297
	aCVTZ	0.671	0.385	0.339	0.270
	aV[DT]Z		0.535	0.155	**0.144**
	aCV[DT]Z		0.373	0.156[d]	0.178[d]
4-ζ	aVQZ	0.097	0.403	0.168	0.124
	aCVQZ	0.084	0.244	0.120	0.101
	aV[TQ]Z		0.359	0.111	**0.086**
	aCV[TQ]Z		0.179	0.131[e]	0.096[e]
5-ζ	aV5Z	0.024	0.233	0.082	0.065
	aCV5Z	**0**[f]	0.125	0.061	0.052
	aV[Q5]Z		0.071	0.013	**0.017**
	aCV[Q5]Z		**0**[f]	0[f]	0[f]

a 粗体的数字表示除参考值模型 FPA-aCV[Q5]Z 外，不同计算水平下最佳的 FPA 模型；即依 3,4,5-ζ 分类下 FPA-aV[DT]Z、FPA-aV[TQ]Z 与 FPA-aV[Q5]Z.

b HF 同性极化率相对方均根误差为 RelRMSD($\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF/basis}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{HF/ref}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)/ref}}$). 其中，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF/ref}}$ 指代的是 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF/aCV5Z}}$，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)/ref}}$ 指代的是作为参考值的 $\alpha_{\mathrm{CCSD(T)/CBS}}$.

c 相关能贡献的同性极化率相对方均根误差为 RelRMSD($\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{corr/basis}}, \Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{corr/ref}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)/ref}}$). 其中，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{corr}}$ 可以是指 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$、$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D}}$ 或 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$；而 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{corr/ref}}$ 指代的是 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{corr/aCV[Q5]Z}}$.

d 在排除 $^3O_2$ 与 ^{3}SO 体系后，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D}}$ 与 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$ 的 RelRMSD 误差分别降至 0.126% 与 0.136%. 对于这两个体系的基组收敛分析，将在附录 B.3.6 小节展开.

e 在排除 Cl_2 体系后，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D}}$ 与 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$ 的 RelRMSD 误差分别降至 0.089% 与 0.069%. 对于该体系的基组收敛分析，将在附录 B.3.6 小节展开.

f 这些数值依据参考值的选取方式，从定义上是零.

从表 4.2 总结的数据来看，我们发现对于 HF 方法而言，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$ 的相对方均根误差在 2-ζ 基组下的误差相当大 (> 3%). 因此，在极化率计算中，即使引入了弥散基组，2-ζ 级别下的计算结果也不具有实用性. 在 3-ζ 基组下，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$ 的相对方均根误差骤降至 0.7%；到 4-ζ 基组时已经降至 0.1% 以下，依基组基数 ζ 的收敛速度非常快. 因此，我们可以放心地认为在 aCV5Z 基组下，HF 方法的同性极化率已经非常精确、而不需要特意作额外 CBS 外推. 该分析也印证了 HH132 数据集

参考值构建过程中对 HF 方法的处理方式是合理的[61].

一个有意思的现象是，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$ 的相对方均根误差在 2-ζ 与 3-ζ 等小基组下误差比对应的相关部分贡献 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{corr}}$ 更大；但当基组到 4-ζ 时，相关效应的误差比 HF 反过来更大．注意到 4-ζ 时，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$ 的相对方均根误差是 0.1% 以下；但对于 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$ 则在 aCVQZ 下是 0.244%、aVQZ 下是 0.403%．这些误差表现可以说明，MP2 相关效应贡献的部分依基组基数 ζ 的收敛速度相对于 HF 而言慢得多；这也与 HH132 的测评结论一致[61]．同时，我们看到，若在 4-ζ 与 5-ζ 级别的基组上引入 CBS 外推，则误差可以降低大约 0.05%；并且当引入核层基函数时，极化率的误差表现普遍更低一些．考虑到即使是 4-ζ 的 CBS 下 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$ 仍有一定的误差、且在引入了 RI 近似后 MP2 的计算量在更大的 5-ζ 下是可接受的；那么为了与 HH132 的参考值维持尽可能相似的精度，我们采用 aCV[Q5]Z 的 CBS 外推模型计算 $\Delta\alpha_{(2)}$ 的参考值．至此，同性极化率在精度上可以提升的空间，就是如何精确且高效地计算 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)}}$ 的结果．

幸运的是，从表 4.2 的数据来看，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$ 的相对方均根误差，比起 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$ 来说依基组基数 ζ 的收敛速度更快且误差更小．举例而言，对于 aVTZ 与 aVQZ 基组，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$ 相对方均根误差为 0.297% 与 0.124%，在数值上与收敛速度上都明显快于 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$ 的 0.516% 与 0.403%．对于 aVTZ 与 aVQZ 基组，引入 CBS 外推得到 aV[DT]Z 与 aV[TQ]Z 后，其误差可以有大约一半的降幅，且两个 CBS 外推模型的误差都小于 0.2%．同时，aV[Q5]Z 外推模型相比于 aCV[Q5]Z 的误差是非常小的 0.017%．

需要指出，对于如 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)}}$ 高阶的相关贡献部分，基组中引入核层的函数不仅会大幅增加计算消耗，同时对部分体系也会破坏收敛趋势、以至于 CBS 外推模型失效．举例而言，对于我们目前研究的 14 个小体系，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$ 在 aCV[DT]Z 外推下的相对方均根误差是 0.178%，比 aV[DT]Z 的 0.144% 要更大；只有当排除了 $^3O_2$ 与 ^3SO 这两个异常体系，误差才能降至比 aV[DT]Z 更低的 0.136%．类似的情形在 aCV[TQ]Z 与 aV[TQ]Z 的比较中也存在．对于这些异常体系的讨论，我们在附录 B.3.6 小节中展开．

综上所述，我们建议对同性极化率使用的 FPA 模型是

$$\alpha_{\text{FPA-aV}[XY]\text{Z}} = \alpha_{\mathrm{HF}/\mathrm{aCV5Z}} + \Delta\alpha_{(2)/\mathrm{aCV[Q5]Z}} + \Delta\alpha_{\mathrm{D(T)}/\mathrm{aV}[XY]\mathrm{Z}} \tag{4.10}$$

其中，$[XY]$ 依据分子大小可以取为 [DT], [TQ], [Q5]．相对于最佳的理论计算模型 $\alpha_{\text{FPA-aCV[Q5]Z}}$，$\alpha_{\text{FPA-aV}[XY]\text{Z}}$ 的误差来源仅出现在 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{D(T)}}$ 的基组不完备程度．因此，从表 4.2 的数据来看，FPA-aV[DT]Z、FPA-aV[TQ]Z、FPA-aV[Q5]Z 在计算同性极化率时的相对方均根误差分别是 0.144%、0.086%、0.017%．这些 FPA 模型的误差都明显小于我们的目标精度 0.5%．我们期待这些 FPA 模型应用于更大体系、如 HR46 或 T144 中更大的分子时，计算精度可以与 HH132 的参考值相比较．

4.3.3　自旋非极化小体系的异性极化率基组收敛性

本工作同样考虑了异性极化率 γ 的计算问题．在这一小节中，我们考虑 7 个自旋非极化分子 (Cl_2, CO, CO_2, FCN, HCHS, N_2, SO_2) 的基组收敛性与 CBS 外推精度，以确定对异性极化率计算所适合使用的 FPA 模型．相对于同性极化率分析过程中使用的 14 个体系，我们排除了 5 个自旋非极化与 2 个自旋极化分子．其中，5 个自旋非极化分子 (H_2O, H_2S, NH_3, PH_3, SiH_4) 由于异性极化率的数值过小 (小于 0.5 $Å^3$)，使用相对方均根误差对这些分子作分析不是非常合理．在附录的表 B.13 中，我们使用绝对值的方均根误差作为判标，将这 5 个小分子引入基组收敛性与 CBS 外推精度分析，并且认为引入这 5 个异性极化率 γ 较小的体系不影响结论．同时，由于 HR46 与 T144 的绝大多数分子都是自旋非极化分子；在对异性极化率的讨论中，我们将局限于自旋非极化体系，因此排除了自旋极化体系 $^3O_2$ 与 ^3SO．详细的对 Dunning 系列基组的误差分析展示于表 4.3．

异性极化率 γ 在基组收敛性上的表现，与同性极化率 α 在不少特征上是相似的；譬如高阶的相关效应贡献普遍小于 MP2 相关效应的贡献、且远小于 HF 贡献；HF 方法的收敛速度快于 MP2 与更高阶相关效应的收敛速度等等．但与同性极化率 α 不同地，$\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$ 在较大的 4-ζ 基组下也仍然有很大的误差：aVQZ 的误差 0.508% 已经超过了我们的目标精度 0.5%；因此，不能简单地认为 5-ζ 已经非常接近基组收敛极限．但如果从 $\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$ 较快的收敛速度来看，我们预期 aCV5Z 到基组极限的误差大约在 0.1% 左右．

对于 MP2 相关贡献部分 $\Delta\tilde{\gamma}_{(2)}$，我们发现若基组中没有核函数的描述，那么以 aV[DT]Z 与 aV[TQ]Z 为例的 CBS 外推，其误差反而要比 aVTZ 与 aVQZ 更大．这表明精确地计算异性极化率 γ 的计算相比于同性极化率 α，确实更有挑战性．但若基组中引入核函数，一方面 CBS 外推模型 aCV[XY]Z ($Y > X$) 的误差确实相比于 aCVYZ 的误差有所减小；另一方面，这些 CBS 外推模型下的 $\Delta\tilde{\gamma}_{(2)}$ 相对方均根误差与表 4.2 所示的 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)}$ 处在同样的误差水平上．因此，我们认为 $\Delta\tilde{\gamma}_{(2)/\mathrm{aCV[Q5]Z}}$ 相比于基组极限之间的精度，与 $\Delta\tilde{\alpha}_{(2)/\mathrm{aCV[Q5]Z}}$ 是相当的．

对于 MP2 之上的更高阶相关效应，仍然非常幸运的是，$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$ 不仅是在误差数值上更小、也在依基组基数 ζ 收敛速度上比 $\Delta\tilde{\gamma}_{(2)}$ 更快．大多数情形下，对于我们考察的 7 个自旋非极化小体系，更大的基组下 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$ 的计算结果更精确，CBS 外推模型一般来说也可以有效降低误差．尽管我们看到对于 aV[TQ]Z 的 CBS 外推模型下，Cl_2 与 HCHS 的收敛趋势较为特殊，我们也将在附录 B.3.7 中作更细致的讨论；但即使包含了这两个特例情形，不同级别的 CBS 外推模型给出的 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$ 误差都小于 0.3%．对比 aV[XY]Z 与 aCV[XY]Z 这两类 CBS 外推模型，我们认为计算消耗更大的、引入核函数的 aCV[XY]Z 在误差表现上，没有明显好于 aV[XY]Z．因此，我们认为不引入核函数，给出的 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$ 结果也是可接受的．类

表 4.3 7 个自旋非极化小体系异性极化率的相对方均根误差[a].

基组基数	基组	RelRMSD / %			
		$\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$ [b]	$\Delta\tilde{\gamma}_{(2)}$ [b]	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D}}$ [b]	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$ [b]
2-ζ	aVDZ	5.825	1.161	1.515	0.864
	aCVDZ	5.939	1.137	1.320	0.842
3-ζ	aVTZ	1.632	0.468	0.536	0.328
	aCVTZ	1.127	0.420	0.395	0.313
	aV[DT]Z		0.603	0.200	**0.177**
	aCV[DT]Z		0.408	0.173	0.177
4-ζ	aVQZ	0.508	0.390	0.276	0.186
	aCVQZ	0.203	0.251	0.122	0.101
	aV[TQ]Z		0.417	0.246[c]	**0.230**[c]
	aCV[TQ]Z		0.229	0.168	0.131
5-ζ	aV5Z	0.130	0.173	0.129	0.091
	aCV5Z	**0**[d]	0.129	0.063	0.052
	aV[Q5]Z		0.115	0.070	**0.037**
	aCV[Q5]Z		**0**[d]	0[d]	0[d]

a 粗体的数字表示与式 (4.10) 相似的 FPA 模型所用到的结果.

b 这些记号的定义参考表 4.2；所有同性极化率 α 的记号替换为异性极化率 γ 记号.

c 在排除 Cl_2 与 HCHS 体系后，$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D}}$ 与 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$ 的 RelRMSD 误差分别降至 0.195% 与 0.134%. 对于该体系的基组收敛分析，将在附录 B.3.7 小节展开.

d 这些数值依据参考值的选取方式，从定义上是零.

似的讨论也适用于 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D}}$.

综上所述，我们建议对自旋非极化的异性极化率使用的 FPA 模型，与同性极化率的情形 (4.10) 相同：

$$\gamma_{\text{FPA-aV}[XY]\text{Z}} = \gamma_{\text{HF/aCV5Z}} + \Delta\alpha_{(2)/\text{aCV[Q5]Z}} + \Delta\gamma_{\text{D(T)/aV}[XY]\text{Z}} \tag{4.11}$$

从表 4.3 与上述讨论中，我们认为对于各种 FPA-aV[XY]Z 模型，其误差相比于作为最精确结果的 FPA-aCV[Q5]Z，应会小于 0.3%. 我们也期待这些 FPA 模型可以应用到更大体系的计算，并且由于基组不完备而引起的误差不会超过实验误差精度 0.5%.

最后，我们指出，这里所测评的自旋极化体系 ($^3O_2$, ^3SO) 的异性极化率，其收敛趋势与精度都相当有挑战性. 这些测评在附录 B.3.7 中展示. 因此，若要对

各类体系的异性极化率 γ 作更全面的研究，那么需要在表 4.3 的基础上引入更多的自旋非极化体系.

4.3.4　极化率参考值的更新

我们现在将 FPA-aV[DT]Z、FPA-aV[TQ]Z、FPA-aV[Q5]Z 这三个 FPA 模型，应用于 HR46 与 T144 数据集的同性极化率 α 与异性极化率 γ 参考值的计算，以提升参考值的精度到 CCSD(T)/CBS 的级别上．出于计算资源限制、但同时要以尽可能高的精度给出数据，我们需要对 HR46 与 T144 分出子集；不同的子集将使用不同级别的 FPA 模型．表 4.4 展示了数据集分割的总体情况．需要指出，该数据分割方式并非毫无偏向性：以 HR46 数据集为例，其 Set I 子集仅包含无机分子、而 Set III 的大多数分子都具有芳环．详细的数据集分割情况参考表 B.14, B.15, B.16, B.17.

表 4.4　HR46 与 T144 数据集依 CCSD(T) 计算能力限制的分割总体情况、以及分割后子集在计算极化率时对应使用的 FPA 模型.

数据集	数据子集	物种数	原子数	参考值的 FPA 模型
HR46	Set I	14	2–5	FPA-aV[Q5]Z
	Set II	14	5–11	FPA-aV[TQ]Z
	Set III	18	9–15	FPA-aV[DT]Z
T144	Set I	34	3–8	FPA-aV[TQ]Z
	Set II	110	8–14	FPA-aV[DT]Z

对于 HR46 Set I，其最适用的 FPA 模型是 FPA-aV[Q5]Z，它也是本工作所有 FPA 模型近似中最精确的．对于该子集，FPA-aV[TQ]Z 与 FPA-aV[DT]Z 由于计算量小，数据因此较容易获得．同样地，HR46 Set II 与 T144 Set I 最适用的 FPA 模型是 FPA-aV[TQ]Z；它们也有更低一等级的 FPA-aV[DT]Z 模型．对于这些分子体系较小、可以应用更昂贵的 FPA 模型的子集，我们测评了这些子集下不同 FPA 模型之间的相对误差；数据展现在表 4.5 与 4.6 中．可以看到，所有纳入误差分析的数据子集中，同性极化率的误差均小于 0.2%、异性极化率的误差均小于 0.3%，即所有情形下的误差都大幅小于目标精度 0.5%．这也意味着，尽管 FPA-aV[DT]Z 与 FPA-aV[TQ]Z 的计算代价较低，但精度上没有比最精确的 FPA-aCV[Q5]Z 低太多；这三种 FPA 模型的精度都是令人满意的.

尽管我们对 FPA-aV[XY]Z 模型应用于异性极化率 γ 在自旋非极化体系 (如 $^3O_2$, ^3SO, ^2NO) 下的计算，是否其精度达到目标需求，这个问题上我们报以保留的态度；但在我们关心的 HR46 与 T144 数据集中，仅有 3 个分子是自旋极化、且

表 4.5 HR46 与 T144 子集下同性极化率 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 在不同 FPA 模型下的相对方均根误差[a].

数据集	数据子集	Scheme	Reference	RelRMSD / %
HR46	I	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.158
	I	FPA-aV[TQ]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.127
	II	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.091
T144	I	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.127

a 相对误差以 RelRMSD($\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)/Scheme}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD(T)/Reference}}$) 呈现.

表 4.6 HR46 与 T144 子集下异性极化率 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 在不同 FPA 模型下的相对方均根误差[a].

数据集	数据子集	Scheme	Reference	RelRMSD / %
HR46	I[b]	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.197
	I[b]	FPA-aV[TQ]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.277
	II[c]	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.225
T144	I[d]	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.205

a 相对误差以 RelRMSD($\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD(T)/Scheme}}, \tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD(T)/Reference}}$) 呈现. 统计误差时，仅考虑 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 大于 0.5 Å^3 的体系.

b HR46 Set I 的 14 个分子中，6 个被纳入误差统计.

c HR46 Set II 的 14 个分子中，12 个被纳入误差统计.

d T144 Set I 的 34 个分子中，32 个被纳入误差统计.

它们足够小以至于可以通过最高精度的 FPA-aV[Q5]Z 计算. 而 HR46 与 T144 数据集剩下的所有分子均为自旋非极化的；对于这些体系可以应用 FPA-aV[DT]Z 或 FPA-aV[TQ]Z 模型作高精度计算. 因此，对于提升这两个数据集精度的目的而言，表 4.4 的策略是完全有效的. 通过 FPA-aV[*XY*]Z 模型提升精度后的、具体的 HR46 与 T144 极化率数据列于表 B.14, B.15, B.16, B.17.

4.3.5 对 HF、MP2 与 CCSD 的极化率简要测评

如前所述，参考值的极化率计算中，HF 方法通过 aCV5Z 给出、MP2 相关部分通过 aCV[Q5]Z 给出. 对于 CCSD 方法，我们使用了与 CCSD(T) 相同的 FPA 模型给出结果，具体的情形总结在表 4.4 中. CCSD 方法在部分子集、不同 FPA 模型下的误差比较也列于表 B.10 与表 B.11；这些表格可以与 CCSD(T) 情形的表 4.5 与表 4.6 作对照. CCSD 的基组收敛性与 CBS 外推误差分析也在表 4.2 与表 4.3 呈现. 我们认为，CCSD 方法在基组误差上与 CCSD(T) 有近乎相似的表现；因此，所有针对 CCSD(T) 的分析，应可用于 CCSD 的计算上.

从而，我们已经获得了 HR46 与 T144 数据集下 HF、MP2、CCSD 的参考值；

表 4.7　HF、MP2、CCSD 方法同性极化率的测评[a]．误差以相对方均根误差统计．

	RelRMSD / %		
数据集	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{MP2}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD}}$
HR46	4.727	2.609	1.294
HR46'[b]	4.682	1.185	1.328
T144	4.126	0.813	1.567

a $\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF}}$ 指代的是 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF/aCV5Z}}$；$\tilde{\alpha}_{\mathrm{MP2}}$ 指代的是 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{HF/aCV5Z}} + \Delta\tilde{\alpha}_{(2)/\mathrm{aCV[Q5]Z}}$．CCSD 与作为参考值的 CCSD(T)，是由其对应的 FPA 模型下给出．

b 在此条目中，自旋极化分子 ($^3O_2$, ^3SO, ^2NO) 被排除统计范围，因此该误差反应的是 43 个自旋非极化分子的情形．

表 4.8　HF、MP2、CCSD 方法异性极化率的测评[a]．误差以相对方均根误差统计．

	RelRMSD / %		
数据集	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{MP2}}$	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD}}$
HR46[b]	13.901	10.532	2.372
HR46'[c]	11.144	2.263	2.219
T144[d]	8.483	1.625	2.313

a $\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$ 指代的是 $\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF/aCV5Z}}$；$\tilde{\gamma}_{\mathrm{MP2}}$ 指代的是 $\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF/aCV5Z}} + \Delta\tilde{\gamma}_{(2)/\mathrm{aCV[Q5]Z}}$．CCSD 与作为参考值的 CCSD(T)，是由其对应的 FPA 模型下给出．

b 仅考虑 39 个 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}} > 0.5\,\text{Å}^3$ 的体系．

c 在此条目中，自旋极化分子 ($^3O_2$, ^3SO, ^2NO) 被排除统计范围，因此该误差反应的是 36 个自旋非极化分子的情形．

d 仅考虑 141 个 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}} > 0.5\,\text{Å}^3$ 的体系．

并可以将它们与 CCSD(T)/CBS 参考值的结果作比较和评测．评测的结果展示于表 4.7 与表 4.8 中．可以看到，所有被测评的三种电子结构方法，都与作为参考值的 CCSD(T) 有一定误差．注意到 T144 的测评情况与 HR46 稍有区别．这两个数据集的重要差别之一，是 T144 数据集的分子均为自旋非极化体系、但 HR46 中存在 3 个自旋极化体系．以同性极化率为例，α_{MP2} 下 $^3O_2$, ^3SO, ^2NO 的相对于 $\alpha_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 的误差分别是 −13.5%, −5.3%, −6.5%．这三个误差都是相当大的；当排除了这三个体系后，整个数据集的 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{MP2}}$ 相对方均根误差从 2.609% 降到了 1.185%．这个现象与 HH132 数据集对 MP2 的测评如出一辙，即 MP2 方法在自旋极化体系下的表现并不好．类似的情形也出现在分子振动问题中[187]．

比较有意思的是，MP2 方法，作为最基础、计算代价最小的波函数方法，在自旋非极化体系下 (表 4.7 与表 4.8 呈现的 HR46' 与 T144 数据集)，其同性极化率

$\tilde{\alpha}_{\mathrm{MP2}}$ 与异性极化率 $\tilde{\gamma}_{\mathrm{MP2}}$ 相较于计算代价更昂贵的 CCSD 方法 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD}}$、$\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD}}$ 要更小．这与 HH132 数据集的测评结论并不完全一致[61]．在表 B.14 的具体结果中，可以看到不同级别的相关效应对极化率的贡献，在不同的体系下大小有很大差异、符号上也不一定一致．因此，准确地描述极化率问题下的相关效应较为困难；MP2 更低的误差更可能归结为高阶相关效应 $\Delta\alpha_{\mathrm{D}}$ 与 $\Delta\alpha_{(\mathrm{T})}$ 之间的相互抵消．这些结果也表明，对于 MP2 或 CCSD 等方法而言，分子体系尺寸大小的不同，可能会有不同的误差表现．因此，若要对极化率问题作系统的电子结构方法测评，我们认为有必要考虑稍大一些体系的情形．综上所述，我们认为 MP2 作为波函数方法，在自旋非极化体系下可以相对有效地对静态极化率作计算模拟．而 CCSD 方法由于缺少了三阶微扰的贡献部分，而在极化率描述上略显欠缺；同时考虑到其庞大的计算代价，因此我们认为 CCSD 方法的性价比稍低．

4.4 本章小结

本工作的目标是提升 HR46 与 T144 数据集参考值同性极化率的精度、并且给出异性极化率的高精度结果．为此，我们对 CCSD(T) 到 HF 之间的各级波函数方法的基组收敛性、相关效应的 CBS 外推误差作分析，并确定与 CCSD(T)/CBS 精度匹配、但计算代价上更可接受的 FPA 模型．我们确认了在使用 ETB 辅助基，且数值差分所引入外加偶极电场强度为 $h = 0.004$ au 时，RI 误差与数值差分误差几乎不会干扰极化率的计算精度．在 RI 近似下，HR46 与 T144 的所有分子，对于大基组 MP2 的极化率计算，其代价是可接受的；因此，我们总是使用高度精确的 aCV[Q5]Z 给出 MP2 极化率的相关效应．在此前提下，更高阶的相关效应 (CCSD 或 CCSD(T) 与 MP2 之间的差距)，其对基组的敏感性较低、可以使用如 aV[DT]Z 等较小基组的 CBS 外推模型而不致产生严重精度损耗．基于这个推断，三个 FPA 模型 FPA-aV[XY]Z ([XY] = [DT], [TQ], [Q5]) 得以提出，其定义也在表达式 (4.10, 4.11) 给出．通过 14 个小体系数据集对各 FPA 模型作测评，我们认为相比于 HH132 所采用的精确的 FPA-aCV[Q5]Z 模型，三个 FPA-aV[XY]Z 在同性极化率 α 上的误差普遍小于 0.2%、在自旋非极化的异性极化率 γ 上的误差普遍小于 0.3%．因此，我们认为这些情形下 FPA 模型的误差小于实验精度的 0.5%；这些模型用于数据集参考值的计算是误差可接受、且计算代价可承受的．

作为 FPA 模型的应用，我们对 HR46 与 T144 的极化率参考值作计算．目前这些参考值的精度应当可以与 HH132 数据集的参考值 aCV[Q5]Z 级别精度相媲美；而同时，HR46 与 T144 的分子大小扩张到 15 原子左右，即本工作增加了 aCV[Q5]Z 级别精度的数据数量和体系大小．我们也对 HF、MP2、CCSD 作为电子结构的方法精度作简要测评．我们认为，作为波函数方法，MP2 从精度与效率上看，适合应用于自旋非极化体系的极化率计算．

我们期待本工作所建立的 FPA 方法将可以用于构建新的的极化率数据集、并且拓展高精度计算的体系大小至 15 原子左右．我们将在第 5 章中，对提升后的 HR46 与 T144 数据集、结合 HH132 等高质量的极化率数据集，对密度泛函方法作系统性的测评．

第 5 章　双杂化泛函的静态极化率测评

5.1　引言

在上一章中，我们已经了解静态极化率的意义、其物理定义与计算策略、以及精确的理论计算极化率的具体实现方法．我们还注意到，静态极化率是现在机器学习方法在化学中应用的重要标准之一；许多机器学习方法都将静态极化率作为学习目标[188–196]．作为二维张量，静态极化率是最基本的具有等变性的分子性质之一；因此对它的正确描述也可以验证机器学习网络的等变性、以及确认等变网络参数的有效性[194,197–199]．同时，作为参数化方法的学习目标，一些分子力学方法也对电子结构方法的极化率精确性有较高的需求[200–203]．在大数据与 AI for Science 思潮盛行的时代，可信的、大通量高效的、精确的电子结构方法计算得到的静态极化率，将会、或已经成为亟待解决的重要需求．

尽管上一章中发展的 FPA 策略、以及其给出的 CCSD(T)/CBS 级别精确的极化率相当重要，但 CCSD(T) 计算消耗仍然十分巨大；若要将极化率计算应用到更大的体系，或者提升精确极化率计算的效率，则需要计算量更小的基组或电子结构方法．密度泛函近似在计算量与精度上，是普遍为计算化学与固体物理应用工作者所接受的方法；它有希望成为解决大量精确计算静态极化率问题的方法．

如第 1 章所述，双杂化泛函已经在许多化学反应能量与分子性质的测评上，展现出良好的结果．如附录 A 的所述，双杂化泛函的极化率计算尽管相比于杂化泛函更为耗时，但对于 2000 基组大小以内的中等体系是可以接受的，这也契合目前流行的诸多大数据集 20 重原子以内的分子大小[188,196,204–205]．因此，双杂化泛函从计算效率上，应可以胜任静态极化率的大规模计算．对于偏重无机小分子与自旋极化分子的 HH132 数据集，Hait 与 Head-Gordon 的测评结果展示了双杂化泛函、特别是 xDH 型泛函静态极化率计算结果相当精确[61]．

本章将拓展静态极化率测评结果，以更全面地展示密度泛函的精确性、以及如何高效但不失精度地计算静态极化率．在一定的、可容忍的误差范围内，使用合理大小的基组，可以有效地以较小的代价实现极化率的计算；5.3 节将对典型的双杂化泛函，B2PLYP 泛函与 xDH@B3LYP 类型泛函，在静态极化率问题上作基组误差分析，以探讨基组对计算精度的影响．目前基于高精度 CCSD(T)/CBS 精度的测评，仅涉及到少量双杂化泛函以及 HH132[61] 为代表的小型无机分子；5.4 节将基于第 4 章的 CCSD(T)/CBS 精度的参考值，拓展数据集到 HR46[140] 与

T144[143]，测评包括更多双杂化泛函在内的诸密度泛函近似在静态极化率上的表现．对于分子性质的测评，最终应服务于密度泛函的发展；作为最初步的探索，5.5 节将基于 xDH@B3LYP 参数化模型[4]，仅针对极化率测评表现进行参数优化，探究 xDH@B3LYP 模式在极化率问题上的极限．

5.2　实现细节

本章工作继承第 4 章工作；大多数实现细节上也参考 4.2 节．需要额外说明或有所不同的实现细节列出如下．

5.2.1　数据集

本章将测评 HR46[140] 与 T144[143] 数据集．这两个数据集的 CCSD(T) 方法 FPA-aV[DT]Z、FPA-aV[TQ]Z 或 FPA-aV[Q5]Z 级别下计算得到的同性极化率 α、异性极化率 γ 的参考值已由表 B.14, B.15, B.16, B.17 给出．

本章工作也对 HH132 数据集[61]的部分分子作测评与分析．由于诸多原因，HH132 中实际被测评的分子是 75 个自旋非极化分子、以及 26 个自旋极化分子，总共 101 个分子．详细说明见 B.4.1 节的讨论．本章后续将称该数据集为 HH101 数据集；对该数据集的误差讨论与分析中，将区分 26 个自旋极化 (SP) 与 75 个自旋非极化分子 (NSP)．该数据集的参考值是 CCSD(T) 方法 aCV[TQ]Z 或 aCV[Q5]Z 计算得到．

5.2.2　电子结构计算

本工作测评的极化率是解析梯度计算得到的结果．程序通过 PySCF (介于 2.1.0 到 2.4.0 版本) 以及扩展程序脚本 DH (commit 80ca9e8) 实现．对于所有泛函，DFT 积分所使用的密度格点为第 4 级 (默认修剪、第一周期 (60, 434)、第二周期 (90, 590)、第三周期 (95, 590))．辅助基组均使用 ETB 自动生成基组．在极化率测评中，基组统一使用 aug-pc-3；在基组误差分析中，我们将使用 aCVXZ (X = D, T, Q, 5) 与 aug-pc-n (n = 1, 2, 3, 4) 基组；所使用到的 CBS 模型与 4.2.6 节相同，且 CBS 外推仅针对相关贡献部分、而对自洽场部分不作外推．后续文段中，我们将简记基组 aug-pc-n 为 apc$n$ (n = 1, 2, 3, 4)．

本工作测评并汇报 62 个密度泛函近似的极化率误差结果．被测评泛函分布如图 5.1 所示．我们尽可能对目前流行的、且在 DH 程序中实现的双杂化泛函做极化率测评；涉及到 B95 的双杂化泛函由于部分体系存在收敛问题，本工作暂不纳入 DH 程序已经实现的 DSD-PBEB95-D3BJ 与 PWPB95-D3Zero 泛函；对于 ωB97X-2 泛函，我们仅测评其 TQZ 版本．本工作所涉及到的低阶泛函包括

- mBEEF, MVS, SCAN, MPW1K, PBE50, SCAN0, MPW91, N12 等泛函是 Hait 与

Head-Gordon 测评工作[61]中表现较好的 GGA 或 mGGA 泛函；

- M11, M06-2X 是 T145 测评工作[143]中表现较好的泛函；
- PBE, BLYP, TPSS, N12, M06-L, B3LYP, PBE0, M06, TPSSh, MN15, CAM-B3LYP, ωB97M-V 等泛函是目前计算化学应用的常见泛函.

对于 ωB97M-V 泛函，本工作的计算不考虑其 VV10 贡献项.

我们同时对 HF、MP2、CCSD 的极化率表现作测评. 对于 HH101 数据集，计算结果取自 Hait 与 Head-Gordon 的工作的 aCV[TQ]Z 或 aCV[Q5]Z 计算结果. 对于 HR46 与 T144 数据集，计算结果取自第 4 章工作；即 HF 与 MP2 使用 aCV[Q5]Z 计算结果，CCSD 使用 FPA-aV[DT]Z、FPA-aV[TQ]Z 或 FPA-aV[Q5]Z 计算结果.

5.2.3 误差测评标准

对于同性极化率 α、异性极化率 γ 的计算，我们将沿用式 4.1 的 RelRMSD 误差量标. 对于 HH101 数据集的测评，我们也对其极化率分量使用 RelRMSD 量标[1].

由于我们将测评多种数据集以及多种类型的极化率；为简化分析，这里定义加权相对误差 WTRE (weighted relative error) 以对泛函的总体极化率误差进行合适的排序. 对于数据集以及其对应的测评性质 d，泛函 f 的相对方均根误差 RelRMSD 的测评结果 $\epsilon_{f,d}$，泛函的加权相对误差是

$$\mathrm{WTRE}_f = \sum_d w_d \epsilon_{f,d} \tag{5.2}$$

具体的测评性质 d、以及权重 w_d 定义如表 5.1 所示. WTRE 是无量纲量，也并非百分比误差. 权重 w_d 定义为反比于本工作所测评泛函平均 RelRMSD 误差的量：

$$w_d = \frac{1}{\mathrm{count}\{d\}} \frac{1}{\mathrm{count}\{f\}} \frac{1}{\sum_f \epsilon_{f,d}} \tag{5.3}$$

1 HH132 原始文献[61]中，Hait 等提出的误差量标是 RMSRE；若 RelRMSD 表达式 4.1 的指标 n 代表的不是分子、而是分子极化率的 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 分量之一，那么 HH132 原始文献式 (3) 所表达的 RMSRE 与本工作的 RelRMSD 是等价的. 但需要注意到，在 HH132 文献的 Supporting Information 中，Hait 等实际计算与汇报的误差是三个分量的平均值、而非方均根平均；即以 HH132 原始文献的记号，

$$\mathrm{RMSRE\ (reported)} = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_{i,n}^2}$$

这与 HH132 原文献的式 (3) 表述的方式有所不同；式 (3) 的具体表述是

$$\mathrm{RMSRE\ (designed)} = \sqrt{\frac{1}{3N} \sum_{i=x,y,z} \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_{i,n}^2} \tag{5.1}$$

尽管一般来说两者数值上非常接近、且几乎不会影响泛函测评表现. 在本工作中，我们使用 HH132 原文献式 (3) 的表述、或者等价地使用 RelRMSD 对数据集的极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 作测评.

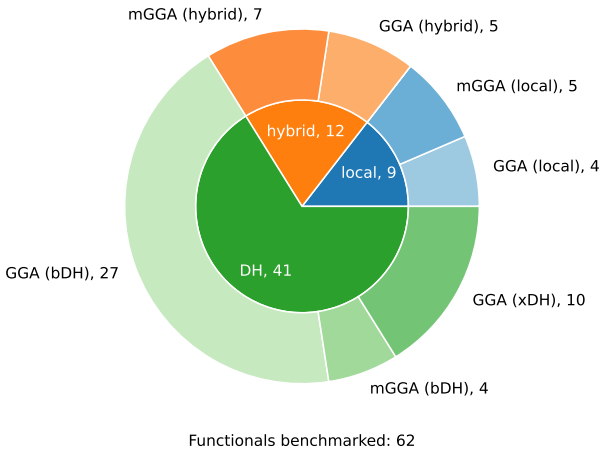


图 5.1　本工作测评泛函的大致分类与数量示意图.

其中，$\mathrm{count}\{d\} = 8$ 是指 8 个被测评的性质 (参考表 5.1)，$\mathrm{count}\{f\}$ 是指被测评的 64 个泛函 (参考图 5.1)．在此定义下，本工作所测评的泛函 WTRE 误差的平均值是 1，即

$$\frac{1}{\mathrm{count}\{f\}} \sum_f \mathrm{WTRE}_f = 1$$

若泛函 f 所对应的加权误差 WTRE_f 越小，则泛函 f 的总体极化率表现越好；若 WTRE_f 接近 1，则表明泛函 f 的测评表现处于平均水平.

表 5.1　静态极化率测评权重表.

性质	数据集 (d)	权重 (w_d)
同性极化率	HR46	0.0618371
	T144	0.0548781
	HH101 (NSP)	0.0382151
	HH101 (SP)	0.0326924
异性极化率[a]	HR46	0.0245850
	T144	0.0250915
极化率分量	HH101 (NSP)	0.0370998
	HH101 (SP)	0.0298901

a 部分分子异向极化率 γ 小于 0.5 Å^3，不适合作相对误差分析；因此对于异向极化率，HR46 数据集总共测评 39 个分子 (除去 H_2O, CH_4, CH_3F, PH_2, H_2S, SiH_4, NH_3 共七个分子)，T144 数据集总共测评 141 个分子 (除去 0351 C_2H_5F, 0353 CH_3F, 0998 CF_3CHF_2 共三个分子).

5.2.4 泛函参数优化

本工作将会简要地考察泛函的参数调整问题．我们选用 SciPy[206] 进行泛函参数的优化．优化算法选用 L-BFGS-B 算法[92]，收敛判标是参数梯度模长 (`gtol`) 小于 10^{-5}．我们采用简单的全局优化方法，即在优化后的泛函参数上施加不超过 0.5 的随机参数系数再次优化，反复 20 次，并汇报取得最低 WTRE_f 时的泛函参数．

5.3 典型双杂化泛函静态极化率基组误差分析

这一节中，我们将以典型的双杂化泛函 B2PLYP 作为例子，分析其静态极化率的基组误差．

对于 B2PLYP 而言，其同性极化率 α_{DH} 可以分解为自洽场部分 α_{SCF} 与二阶微扰部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT}}$ 之和

$$\alpha_{\mathrm{DH}} = \alpha_{\mathrm{SCF}} + \Delta\alpha_{\mathrm{PT2}} \quad \text{(B2PLYP-like doubly hybrid)}$$

我们将对这两部分分量，分别作基组收敛分析．作为基准，我们选取 aCV[Q5]Z 的 CBS 外推模型作为参考值；这也与第 4 章的最佳 CBS 外推标准相同：

$$\alpha_{\mathrm{DH}}(\mathrm{aCV[Q5]Z}) = \alpha_{\mathrm{SCF}}(\mathrm{aCV5Z}) + \Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}(\mathrm{aCV[Q5]Z})$$

对于其他 CBS 外推模式下的双杂化泛函极化率，其自洽场部分将使用较大的基组结果、而二阶微扰部分将采用 CBS 外推：

$$\begin{aligned}
\alpha_{\mathrm{DH}}(\mathrm{aCV}[XY]\mathrm{Z}) &= \alpha_{\mathrm{SCF}}(\mathrm{aCV}YZ) + \Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}(\mathrm{aCV}[XY]\mathrm{Z}) && ([XY] = [\mathrm{DT}], [\mathrm{TQ}]) \\
\alpha_{\mathrm{DH}}(\mathrm{apc}[nm]) &= \alpha_{\mathrm{SCF}}(\mathrm{apc}m) + \Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}(\mathrm{apc}[nm]) && ([nm] = [12], [23], [34])
\end{aligned}$$

对于异性极化率 γ_{DH} 也可以作类似的拆解．

5.3.1 HR46 与 T144 数据集分析

HR46 与 T144 大多数分子为有机分子、且分子大小较大，两个数据集较为相近．表 5.2 与表 5.3 分别展示了 HR46 与 T144 数据集下 B2PLYP 在同性极化率 α 与异性极化率 γ 下的基组收敛性表现．

可以看到，若不考虑计算量相当大的 5-ζ 基组或 CBS 方法，对于双杂化泛函总极化率 α_{DH} 或 γ_{DH}，Jensen 基组 apc$n$ ($n = 1, 2, 3$) 通常比 Dunning 基组 aCVXZ ($X = \mathrm{D, T, Q}$) 在相同的基组基数 ζ 下，有更低的误差 (例外是 T144 数据集 4-ζ 下同性极化率 α_{DH} 的相对方均根误差)．而同时注意到，对于相同的基组基数 ζ，Jensen 基组 apc$n$ 的大小通常小于 Dunning 基组 aCVXZ；因此对于 2,3,4-ζ 的情

表 5.2　B2PLYP 在数据集 HR46 与 T144 下同性极化率 α 的基组相对方均根误差 (RelRMSD / %)[a].

		HR46			T144		
基组基数	基组	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$ [b]	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$ [c]	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$ [d]	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$
2-ζ	aCVDZ	2.428	0.250	2.528	1.560	0.185	1.448
	apc1	1.001	0.188	0.905	0.855	0.225	0.686
3-ζ	aCVTZ	0.542	0.120	0.571	0.241	0.134	0.152
	apc2	0.262	0.144	0.187	0.222	0.166	0.099
	aCV[DT]Z		0.111	0.532		0.124	0.146
	apc[12]		0.153	0.224		0.150	0.114
4-ζ	aCVQZ	0.086	0.069	0.121	0.018	0.082	0.073
	apc3	0.067	0.061	0.120	0.029	0.078	0.104
	aCV[TQ]Z		0.057	0.096		0.049	0.041
	apc[23]		0.029	0.073		0.019	0.044
5-ζ	aCV5Z	0[e]	0.036	0.036	0[e]	0.042	0.042
	apc4	0.099	0.046	0.140	0.050	0.054	0.102
	aCV[Q5]Z		0[e]	0[e]		0[e]	0[e]
	apc[34]		0.034	0.127		0.032	0.080

a 该表格的部分数值因为选取为参考值，因此 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$ 在 aCV5Z、$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$ 与 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$ 在 aCV[Q5]Z 下的误差值严格为零.

b 自洽场部分同性极化率相对方均根误差为 RelRMSD($\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF/basis}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF/ref}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/ref}}$). 其中，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF/ref}}$ 指代的是大基组的 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF/aCV5Z}}$，$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/ref}}$ 指代的是作为大基组参考值的 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/aCV[Q5]Z}}$.

c 二阶微扰部分同性极化率相对方均根误差为 RelRMSD($\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2/basis}}, \Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2/ref}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/ref}}$). 其中，$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2/ref}}$ 指代的是大基组的 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2/aCV[Q5]Z}}$.

d 双杂化总同性极化率相对方均根误差为 RelRMSD($\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/basis}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/ref}}$).

e 这些数值依据参考值的选取方式，从定义上是零.

形，Jensen 基组 apc$n$ 在极化率计算问题上，不论是性能需求还是误差都要好于 Dunning 基组 aCVXZ.

在 4.3.5 小节对小分子体系 MP2 极化率的基组误差分析中，HF 方法的极化率 α_{HF} 与 γ_{HF} 的误差，随着基组基数 ζ 的增大而快速减小. 而相对地，MP2 的相关贡献 $\Delta\alpha_{(2)}$ 与 $\Delta\gamma_{(2)}$ 的收敛趋势较慢；对于同性极化率 $\Delta\alpha_{(2)}$ 的误差在 4,5-ζ 下远远大于 α_{HF}. 而对于 HR46 与 T144 数据集的 B2PLYP 计算下，二阶微扰贡献 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 与 $\Delta\gamma_{\mathrm{PT2}}$ 的误差相比于自洽场部分 α_{SCF} 与 γ_{SCF} 一般来说相当或更小. 注意到 B2PLYP 泛函的二阶微扰贡献系数 $c_{\mathrm{c}} = 0.27$，因此尽管二阶微扰本身的收敛

表 5.3 B2PLYP 在数据集 HR46 与 T144 下异性极化率 γ 的基组相对方均根误差 (RelRMSD / %)[a].

基组基数	基组	HR46			T144		
		$\tilde{\gamma}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{DH}}$	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{DH}}$
2-ζ	aCVDZ	3.389	0.505	3.596	1.742	0.264	1.860
	apc1	2.271	0.892	2.885	1.321	0.446	1.530
3-ζ	aCVTZ	0.777	0.122	0.845	0.313	0.090	0.374
	apc2	0.342	0.311	0.503	0.159	0.145	0.201
	aCV[DT]Z		0.230	0.845		0.137	0.383
	apc[12]		0.130	0.351		0.103	0.170
4-ζ	aCVQZ	0.140	0.073	0.196	0.053	0.059	0.090
	apc3	0.102	0.124	0.174	0.061	0.058	0.085
	aCV[TQ]Z		0.058	0.183		0.043	0.079
	apc[23]		0.099	0.115		0.050	0.055
5-ζ	aCV5Z	0	0.038	0.038	0	0.030	0.030
	apc4	0.108	0.053	0.130	0.061	0.038	0.073
	aCV[Q5]Z		0	0		0	0
	apc[34]		0.041	0.122		0.037	0.071

a 该表格的图例参考表 5.2.

趋势较慢、但在系数的缩放下并没有体现出很大的误差.

对于 Jensen 基组 apc$n$，其计算同性极化率 α_{DH} 时，apc2 的误差已经小于 0.2%；甚至在 T144 数据集下 α_{DH} 的相对方均根误差为 0.099%，比之计算代价更大的 apc3 基组的误差更小. 但同时考虑到构成 α_{DH} 的两个分项 α_{SCF} 与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$，apc2 在这两个分项的误差远远大于 apc3. 因此，apc2 同性极化率 α_{DH} 相当小的误差，应当归因于 α_{SCF} 与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 误差的相互抵消，而不应认为其同性极化率 α_{DH} 已经接近基组极限；考虑到其他双杂化泛函的构造与 B2PLYP 有所不同，apc2 的 α_{DH} 计算结果未必能保证对 B2PLYP 以外的其他双杂化泛函有稳定的低误差.

CBS 外推模型在 4-ζ 的基组基数下有较好的效果：相对于单一基组 aCVQZ 或 apc3 计算，CBS 外推的 aCV[TQ]Z 或 apc[23] 的误差有所降低. 对于 3-ζ 下，CBS 外推与否对同性极化率 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 影响较小；而对异性极化率 $\Delta\gamma_{\mathrm{PT2}}$，Dunning 基组 aCV[DT]Z 的误差比 aCVTZ 误差大、但 Jensen 基组 apc[12] 的误差比 apc2 小. 值得注意的是，apc[12] 的同性极化率误差比 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 小、但 α_{DH} 的误差反而

更大；即每个极化率贡献项分别更小的误差，反而在总和的结果上给出更大的误差；这也印证了 apc2 较低的 α_{DH} 误差不能表明 apc2 本身的误差很小.

尽管 CBS 外推模型在 4-ζ 基组基数有良好表现，但注意到 4-ζ 基组 aCVQZ、apc3 本身的计算误差也仅有不到 0.2%，CBS 外推的优势比较有限. 因此，我们认为对于 HR46 与 T144 数据集，使用 4-ζ 基组 aCVQZ、apc3 进行双杂化泛函的计算，误差较低且远低于实验误差的 0.5%，是适合用于测评的基组. 而对于 3-ζ，若分别考察 α_{SCF} 与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 分别的误差并作加和，则对于 HR46 数据集的 aCVTZ 或 aCV[DT]Z 误差在 0.65% 左右，HR46 数据集的 apc2 或 apc[12]、以及 T144 数据集的 3-ζ 基组或 CBS 外推模型的误差在 0.40% 左右. apc2 或 apc[12] 的误差尽管小于实验误差的 0.5%，但幅度不是很大. 我们认为，apc2 或 apc[12] 也是可以接受的；但在计算量可接受的情形下，应尽可能使用 4-ζ 基组或 CBS 外推模型.

最后，我们指出，表 5.2 与表 5.3 的数据将表明 5-ζ 情形下 Jensen 基组 apc4 与 apc[34] 的误差普遍比 Dunning 基组 aCV5Z 更大；并且尽管 apc4 与 apc[34] 计算代价更大，其误差并未比 apc3 与 apc[23] 更进步、甚至误差更大. 对此，我们认为，5-ζ 情形下 Jensen 基组与 Dunning 基组之间的误差反映的是 5-ζ 级别基组的基组不完备程度；这个不完备程度一般小于 0.2%，且远小于 0.5% 的实验误差，这是完全可以接受的误差范围. 除此之外，这里作 B2PLYP 基组误差分析的目的，是确认一种在可接受误差的前提下计算效率更高的基组、以及确定基组误差对双杂化泛函测评的影响；当基组达到 4-ζ 或更大时，其极化率相对误差已经远小于 0.5%，不会对泛函测评的结果产生明显影响. 关于 5-ζ 级别基组或 CBS 外推方法精度的更多分析，我们在附录 B.4.3 小节中展开.

5.3.2　HH101 数据集分析

HH101 数据集包含的分子或原子较小、且有机分子很少；其数据集构成与 HR46 与 T144 有较大差异. 表 5.4 展示了 HH101 数据集下 B2PLYP 在同性极化率 α 下的基组收敛性表现.

可以看到，在相同的基组大小下，HH101 数据集的基组误差相比于 HR46 或 T144 数据集有更大的误差. 以 4-ζ 级别基组来看，HR46 与 T144 数据集同性极化率对于 aCVQZ 与 apc3、以及对应的 CBS 外推模型下，α_{SCF} 与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的相对方均根误差之和普遍在 0.15% 以内；但在 HH101 数据集中，aCVQZ 在自旋非极化的 74 个分子中，其 α_{SCF} 与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的相对方均根误差之和可以达到 0.45%；apc3 的误差也达到 0.31%；这表明 apc3 基组的误差仍然可以接受，但已经比较接近实验误差的 0.5%.

需要指出，即使到 5-ζ 级别，apc4 基组 α_{SCF} 与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的相对方均根误差之和也达到了 0.29%，意味着我们所测评的最高等级基组之间也存在不能完全忽视

表 5.4 B2PLYP 在数据集 HH101 下同性极化率 α 的基组相对方均根误差 (RelRMSD / %)[a].

		HH101 (NSP)[b]			HH101 (SP)		
基组基数	基组	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$
2-ζ	aCVDZ	4.565	0.569	4.939	3.721	0.746	4.030
	apc1	1.783	0.882	1.991	1.642	0.944	1.800
3-ζ	aCVTZ	1.358	0.294	1.568	0.866	0.325	1.006
	apc2	0.508	0.334	0.450	0.622	0.618	0.693
	aCV[DT]Z		0.218	1.469		0.213	0.916
	apc[12]		0.550	0.578		0.500	0.605
4-ζ	aCVQZ	0.302	0.150	0.432	0.146	0.205	0.282
	apc3	0.196	0.109	0.248	0.167	0.143	0.190
	aCV[TQ]Z		0.070	0.344		0.161	0.219
	apc[23]		0.257	0.329		0.224	0.344
5-ζ	aCV5Z	0	0.077	0.077	0	0.105	0.105
	apc4	0.216	0.075	0.256	0.136	0.112	0.190
	aCV[Q5]Z		0	0		0	0
	apc[34]		0.155	0.283		0.094	0.177

a 该表格的图例参考表 5.2.

b 由于氢原子在 DH 程序中无法给出解析极化率，因此分析自旋非极化分子总体误差时排除氢原子，即总共分析 74 个自旋非极化体系.

的相对误差；这应归因于 5-ζ 级别基组的 BSIE.

若不考虑 CBS 外推模型，与 HR46、T144 数据集在 4-ζ 下 α_{SCF} 比起 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 相对方均根误差较为接近或者更小的情况不同，HH101 数据集即使基组达到了 4-ζ 的较大级别，α_{SCF} 仍然具有一定的相对误差、且数值上与 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的相对误差接近或更大.

作为表 5.4 的补充，在本章附录中，表 B.24 的测评数据引入了非同性的效应，展示了极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 下的基组收敛性表现. 从数据数值来看，HH101 数据集 B2PLYP 双杂化泛函下极化率分量的基组收敛性与同性极化率的基组收敛性表现相近；因此，上述分析对于非同性的电子极化效应仍然适用.

5.3.3 基组误差分析小结

这一节中，我们对 B2PLYP 双泛函的基组收敛性作了分析. 我们认为，对于所有本工作所涉及的数据集 (HH101, HR46, T144)、在同性极化率 α 与异性极化

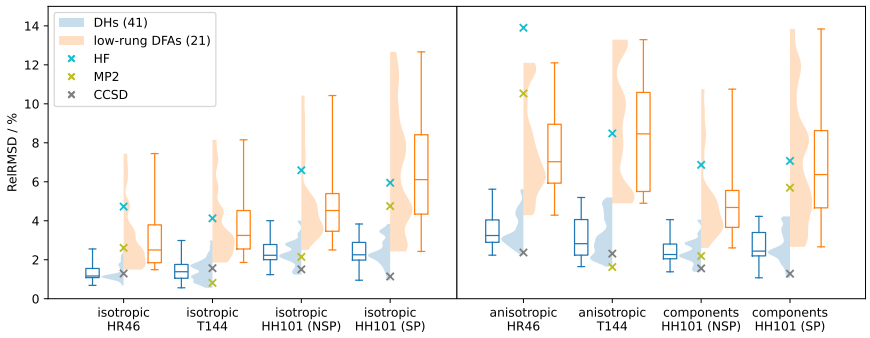


图 5.2　诸双杂化泛函 (DH) 与诸低阶泛函 (low-rung DFA) 泛函极化率数据集相对方均根误差 (RelRMSD) 测评表现图．小提琴图的数据密度建模方式是 Gaussian 核，参数 `bw_method` 设为 0.2．箱型图展示了密度泛函测评误差的 1/4 位次、中位次、3/4 位次误差．图例中括号数字表示其对应分类被测评的泛函数量．

率 γ 上，4-ζ 基组可以同时在自洽场部分 $\alpha_{\mathrm{SCF}}, \gamma_{\mathrm{SCF}}$ 与二阶微扰部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}, \Delta\gamma_{\mathrm{PT2}}$ 稳定地达到不大于 0.5% 的误差．在 4-ζ 级别的基组或 CBS 外推模型中，apc3 基组不仅误差相对较低、其基组大小也相对较小；使用 apc3 精确地计算静态极化率是性价比相对较高的计算方式．

B2PLYP 是典型的双杂化泛函；其他各式各色双杂化泛函的严格交换能杂化系数 c_{x} 与二阶微扰相关能杂化系数 c_{c} 与 B2PLYP 相对接近，因此可以预期其他双杂化泛函将有类似的基组误差表现．下一节的泛函静态极化率测评中，我们将统一使用 apc3 基组．

上述分析中，我们没有非常细致地分析不同 5-ζ 基组或 CBS 外推模型的误差．我们认为这很有可能是作为参考值的 aCV[Q5]Z 仍然存在一定的 BSIE；但由于更大基组计算上存在困难、一些基组系列欠缺更大的 Gaussian 函数型基组 (如目前没有标准的 aug-cc-pCV6Z 基组)、以及我们尚未掌握更精确的双杂化泛函的非 Gaussian 函数型基组解析极化率计算方法[167]，因此目前无法在更高的基组精度上做严格的 BSIE 分析．我们猜测，在考虑 5-ζ 级别基组或 CBS 外推方法 BSIE 的前提下，上述基组误差分析的结论仍然成立、apc3 基组的误差将不会严重影响双杂化泛函的测评．更多关于 BSIE 误差的推测与推论，参考附录 B.4.3 的讨论．

5.4　密度泛函的静态极化率测评

这一节对诸多密度泛函在静态极化率上的测评表现作讨论．详细的测评数据在附录的表 B.27 中呈现；这里将对该表格数据作整理与分析．

5.4.1 总体误差测评与讨论

首先对所有泛函总体表现作简要的测评．图 5.2 展示了双杂化泛函与低阶泛函的总体误差表现、以及这两者之间的对比情况：

- 对于所有泛函，HR46 与 T144 数据集的异性极化率 γ 误差都大于同性极化率 α 误差．对于双杂化泛函，HR46 与 T144 数据集的异性极化率 γ 误差平均比同性极化率 α 误差分别大 2.14% 与 1.69%；对于低阶泛函，误差分别增大了 4.43% 与 4.80%．这也意味着同性极化率 α 与异性极化率 γ 的误差表现有必要分开讨论．
- 对于所有泛函，HH101 数据集的分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 大于同性极化率 α 误差；但增幅并不大，且泛函误差分布情况也非常相近．对于双杂化泛函，HH101 数据集的自旋非极化 (NSP) 与极化 (SP) 子集的分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 误差平均比同性极化率 α 误差分别大 0.06% 与 0.28%；对于低阶泛函，误差分别增大了 0.17% 与 0.45%．因此，尽管分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 作为与同性极化率 α 不同的测评标准，其测评结果可以一定程度地反映极化率在各分量上的表现；但其测评结果与同性极化率 α 非常相近．
- 双杂化泛函在所有数据集上的表现明显优于低阶泛函；即使是如 MPW1K、SCAN0 等低阶泛函中表现最好的泛函，其误差也仍然高于所测评的双杂化泛函误差的中位数．
- 双杂化泛函中表现最好的泛函，可以在 HR46、HH101 数据集上与 CCSD 有相近的良好误差表现，在 T144 数据集上与 MP2 有相近的良好误差表现．

在极化率计算问题上，双杂化泛函的计算误差显著小于低阶泛函；而相比于高精度波函数方法，双杂化泛函可能同时大幅降低计算量、但同时有更精准的计算结果．对于双杂化泛函优异的极化率表现，我们对此作如下理解．

回顾附录 A，DH 的静态电性质的计算可以归结为分子总能量 E^{DH} 对外场 $\mathscr{E}$ 的梯度计算；偶极矩 $t \in \{x, y, z\}$ 分量的计算可以化归为问题

$$\mu_t^{\mathrm{DH}} = \partial_{\mathscr{E}_t} E^{\mathrm{DH}} = D_{pq}^{\mathrm{DH}} F_{pq}^{\mathscr{E}_t} + \partial_{\mathscr{E}_t} E^{\text{non-elec}}$$

该式的 $\partial_{\mathscr{E}_t} E^{\text{non-elec}}$ 一般情况下是原子核受外电场影响下的能量变化，与电子结构方法无关．如果将分子轨道下的密度矩阵作基变换到原子轨道下：

$$D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}} = D_{pq}^{\mathrm{DH}} C_{\mu p} C_{\nu q}$$

则偶极矩的计算问题可以继续化归为

$$\mu_t^{\mathrm{DH}} = D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}} F_{\mu\nu}^{\mathscr{E}_t} + \partial_{\mathscr{E}_t} E^{\text{non-elec}} \tag{5.4}$$

其中 $F_{\mu\nu}^{\mathscr{E}_t}$ 作为电性质 Skeleton 导数，也仅与分子结构有关，而与电子结构无关．因而，可以左右计算电子结构在偶极矩计算问题上计算表现的唯一变量，是该

方法的弛豫密度矩阵 $D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}}$．作为密度矩阵的导出量，第 3 章的测评已经表明双杂化泛函的密度 $\rho^{\mathrm{DH}}(\boldsymbol{r}) = D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}}\phi_\mu(\boldsymbol{r})\phi_\nu(\boldsymbol{r})$ 及其关于空间坐标的梯度，有良好的表现；而在 Hait 与 Head-Gordon 的工作[60]中，双杂化泛函也有良好的偶极矩测评结果．

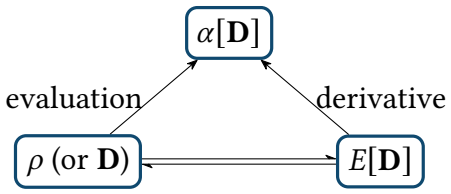


图 5.3　能量 E、密度 ρ 或密度矩阵 $\mathbf{D}$、以极化率 α 为代表的性质的相互关系．

结合第 3 章的讨论，我们将能量、密度与性质的关系表述为图 5.3．尽管该图并不严格适用于所有泛函[1]，但该图希望表达的意义或主张是比较明确的：分子性质是密度或能量的导出关系．如果密度泛函近似仅仅在能量上有良好的描述，那么它确实可能依照梯度的通路，给出良好的性质．但也需要指出，目前评价泛函能量描述是否准确，通常仅仅考察反应能等性质，而较少考察外加外场情况下的能量表现；因此，仅仅从无外场能量测评良好的表现，通常难以推知性质计算也会有好的表现．

但从另一个角度看图 5.3，密度 (或密度矩阵) 的良好描述，往往也意味着性质计算良好的表现．密度与性质的关系更为紧密．对于极化率计算，具体来说，其分量 $t, s \in \{x, y, z\}$ 则是偶极矩在偶极外场下的梯度：

$$\alpha_{ts} = -\partial_{\mathscr{E}_s}\partial_{\mathscr{E}_t}E^{\mathrm{DH}} = -\left(\partial_{\mathscr{E}_s}D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}}\right)F_{\mu\nu}^{\mathscr{E}_t} \tag{5.5}$$

因此，与偶极矩类似地，可以左右计算电子结构在极化率计算问题上计算表现的唯一变量，是该方法弛豫密度矩阵在偶极电场下的微扰响应 $\partial_{\mathscr{E}_s}D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}}$．因此，我们认为双杂化泛函，特别是 xDH 型泛函，在极化率计算问题上有良好的表现，其根本的原因是对 $\partial_{\mathscr{E}_s}D_{\mu\nu}^{\mathrm{DH}}$ 有成功的描述．

5.4.2　双杂化泛函误差测评与讨论

随后对不同类型的双杂化的误差作更细致的讨论．图 5.4 展示了 xDH 型泛函与 bDH 型泛函误差的比较示意图．可以看到，对于 HR46 同性极化率 α、T144 数据集以及 HH101 自旋非极化分子子集，比之于 bDH 型泛函，xDH 型泛函的

1　双杂化泛函可以描述为密度矩阵 $\mathbf{D}$ 的泛函，如附录 A.8 节所隐含的意义；但通常更习惯认为双杂化泛函是轨道系数 $\mathbf{C}$ 的泛函．另外，从 Kohn-Sham 方程角度来看，泛函及其性质必须是密度 ρ、而非密度矩阵 $\mathbf{D}$ 的泛函；因此严格来说，如果杂化泛函或双杂化泛函要纳入 Kohn-Sham 的体系，则需要通过 OEP 等策略重新构建密度 ρ 与高阶泛函能量 E 的映射关系．

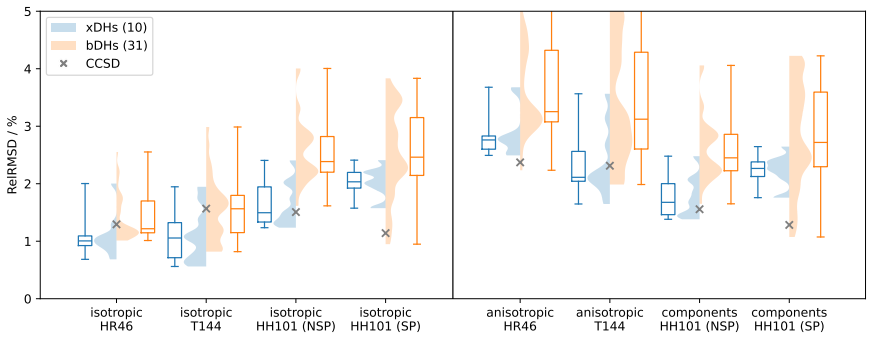


图 5.4 诸 XYG3 型双杂化泛函 (xDH) 与诸 B2PLYP 型双杂化泛函 (bDH) 泛函极化率数据集相对方均根误差 (RelRMSD) 测评表现图．图例参考图 5.2.

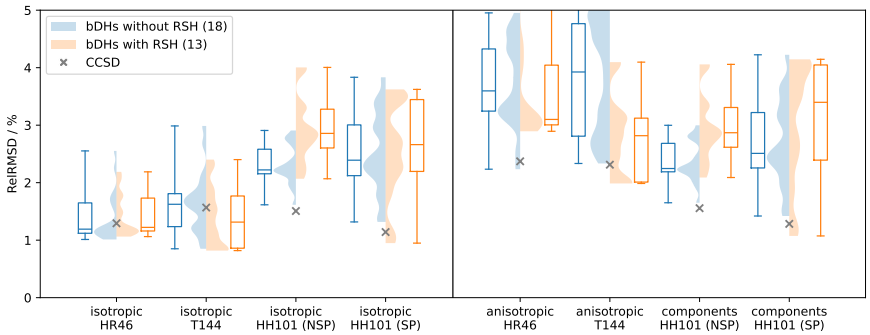


图 5.5 诸 bDH 型双杂化泛函依交换部分是否为 RSH 型泛函而分类的极化率数据集相对方均根误差 (RelRMSD) 测评表现图．图例参考图 5.2.

总体表现与最低误差都更好．作为特例，在 HR46 异性极化率 γ 数据集上，DSD-PBEPBE-D3BJ 的 RelRMSD 误差是 2.23%，比 xDH 型泛函中误差最低的 revXYG3 (2.49%) 更低一些；但除此泛函以及 DSD-PBEP86-D3BJ (2.56%) 之外，其余的 bDH 型泛函误差都比除 XYG-OS5 (3.68%) 外的所有经测评的 xDH 泛函误差更大．因此，我们认为，诸多 xDH 型泛函在 HR46 与 T144 等中等分子的、以自旋非极化体系为主的数据集上，不论是同性极化率 α 还是异性极化率 γ，都有较为稳定且优异的误差表现．

但 HH101 自旋极化分子子集上，xDH 泛函尽管在平均表现上比 bDH 型泛函更好，但更多的 bDH 型泛函在该数据集上展现出优势．为简化讨论，我们仅考察 HH101 自旋极化子集的同性极化率 α 测评结果．在该数据集上，表现较好的 xDH 型泛函是 XYG7 (1.58%)、XYGJ-OS (1.59%)、XYG6 (1.91%)；而 bDH 型泛函中，ωPBEPP86 (0.95%)、ωB88PP86 (1.13%)、DSD-PBEP86-D3BJ (1.32%)、DSD-PBEPBE-D3BJ (1.41%) 的表现相当出色．除此之外，ωB2GP-PLYP (1.83%) 也有较好的误差表现．我们注意到，ωPBEPP86、ωB88PP86、ωB2GP-PLYP 等泛函在交换部分包含长短程矫正．

由于本工作不涉及交换部分 RSH 型的 xDH 型泛函，因此这里在测评交换部分 RSH 对极化率误差表现时，我们仅考察 bDH 型双杂化泛函．误差表现展示于图 5.5．可以发现，RSH 项的引入确实提升了部分泛函在 HH101 自旋非极化数据集的测评表现，但交换部分 RSH 型泛函总体表现并非总是比非 RSH 型泛函更具有优势．我们还发现，交换部分 RSH 型泛函的测评表现与泛函的构成风格有较大关系：

- RSX-QIDH、SOS-RSX-PBE-QIDH 等泛函是非参数优化的泛函；它们的表现相对一般；
- ωPBEPP86、ωB88PP86、ωB2GP-PLYP、ωB2PLYP 等泛函是专门针对激发态计算所优化；这些泛函在 HH101 数据集上有较好的表现；
- RS-B88-LYP、RS-PBE-PBE、RS-PBE-P86、RS-PW91-PW91 等泛函也专门针对激发态作优化，但在泛函形式上还包含相关部分 RSH 的贡献；这些泛函在 T144 数据集上有较好的表现，但在 HH101 自旋极化子集上表现较差．

因此，尽管对双杂化泛函引入 RSH 项，确实可以提升部分静态极化率数据集的评测表现；但 RSH 项并非唯一的影响因素、也并非能保证在所有静态极化率计算问题上有所提升．

5.5　xDH@B3LYP 模型静态极化率参数优化

这一节将基于 xDH@B3LYP 参数化模型[4]，仅针对极化率测评表现进行参数优化．需要指出，本节所涉及的泛函名称 (如 XYG7、B3LYP 等) 可能指代其对应的参数化模型，而并非指代业已发表的泛函本身．本节的参数优化仅适用于静态极化率测评与分析；既不额外引入基于能量或结构等测评结果、也未引入对泛函公式形式的物理限制的前提下，我们认为这里的泛函参数优化过程并非是对普适泛函的一种逼近策略．

表 5.5 展示了针对极化率的加权相对误差量标 WTRE，xDH@B3LYP 模型下的参数优化结果与测评误差．可以看到，

- 原始的 B3LYP 泛函的 WTRE 误差为 1.647；而对 B3LYP 三参数模型作优化后，其 WTRE 误差降低到 0.884，与本工作所被测评的最好的低阶泛函 MPW1K 的 WTRE 误差 0.877 较为接近．这一方面表明，对于类似于 B3LYP 的低阶泛函，其极化率表现可以通过参数重新优化得到大幅提升；但另一方面，在没有引入二阶微扰贡献的前提下，即使放开 B3LYP 的三参数优化，也难以达到普通双杂化泛函的极化率计算误差表现．这加强了先前泛函测评得到的结论，即双杂化泛函的表现明显优于低阶泛函．
- 除 XYG3 之外，其余 xDH@B3LYP 泛函的参数化模型都可以优化得到 0.41 以下的 WTRE (在表 B.27 所测评的泛函中，表现最好的是 XYGJ-OS，其 WTRE

表 5.5 以 WTRE 误差量标优化的 xDH@B3LYP 模型静态极化率参数，及各静态极化率数据集误差结果 [a].

		B3LYP	XYG3	XYG5	XYG6	XYG7	XYG-OS3	XYGJ-OS	XYG-OS5
泛函参数[b]	a_1 (E_x^{exact})	0.330646	0.887385	0.843480	0.707769	0.714877	0.794151	0.667163	0.681864
	a_2 (E_x^{S})	[0.113675]	[0.297922]	[0.231657]	[0.520989]	0.523649	[0.205849]	[0.332837]	[0.338714]
	a_3 (E_x^{B88})	0.555679	−0.185307	−0.075137	−0.228758	−0.259884	[0.]	[0.]	−0.020578
	a_4 (E_c^{VWN3})	[0.741727]	[0.]	[0.]	0.995154	1.271473	[0.]	0.883246	1.120226
	a_5 (E_c^{LYP})	0.258273	[0.659253]	0.615211	−0.667102	−0.811699	0.673447	−0.500754	−0.614148
	a_6 ($E_c^{\mathrm{OS\text{-}PT}}$)	[0.]	0.340747	0.408184	0.365681	0.371477	0.419592	0.353082	0.359351
	a_7 ($E_c^{\mathrm{SS\text{-}PT}}$)	[0.]	[0.340747]	0.115199	0.049551	0.038238	[0.]	[0.]	[0.]
同性极化率[c]	HR46	1.365	0.926	0.739	0.560	0.553	0.720	0.637	0.661
	T144	2.102	1.004	0.729	0.794	0.784	0.668	0.875	0.867
	HH101 (NSP)	2.307	1.341	0.815	0.879	0.971	0.913	0.800	0.853
	HH101 (SP)	3.577	2.158	2.035	1.288	1.106	2.118	1.281	1.123
异性极化率[c]	HR46	5.201	2.185	2.238	2.290	2.322	2.565	2.537	2.585
	T144	6.007	2.343	1.826	2.252	2.205	1.853	2.431	2.367
极化率分量[c]	HH101 (NSP)	2.398	1.431	0.998	1.020	1.131	1.118	0.942	1.003
	HH101 (SP)	3.725	2.395	2.237	1.418	1.240	2.306	1.410	1.259
WTRE[d]		0.884	0.471	0.388	0.347	0.342	0.405	0.360	0.356

a 该表格的泛函名称 (如 B3LYP、XYG7 等) 并不指代业已发表的泛函，而是指代其对应的参数模型．B3LYP 参数模型参考 Stephens 等人工作[98]，XYG-OS3 为本工作的参数模型，其余参数模型参考张颖与徐昕的工作[4]．

b 该参数表的定义参考张颖与徐昕的工作[4]，或参考表 2.5.

c 测评误差以 RelRMSD (%) 表示．

d 加权相对误差的定义参考式 (5.2) 附近的讨论．

为 0.418). 这意味着放开部分或所有 xDH@B3LYP 模型参数确实可以提升静态极化率测评表现. 但同时需要指出，当放开所有参数时，XYG7 参数化模型的 WTRE 误差仍然有 0.342；该误差并未比原始的 XYGJ-OS 泛函误差 0.418 小许多. 因此，对 xDH@B3LYP 模型参数放开优化确实有所提升，但提升较为有限.

- 对于同时放开 VWN3 型相关能参数 a_4 与 LYP 型相关能参数 a_5 的情形 (XYG6, XYG7, XYGJ-OS, XYG-OS5 四种模型)，参数 a_5 的数值会产生相当严重的负值、同时参数 a_4 有较大的数值；这些参数化模型给出的 WTRE 误差也相对较小 (在 0.34–0.36 之间). 但考虑到 xDH@B3LYP 参数化模型在对诸如 GMTKN55 等反应能误差量标下，参数优化很少遇到这种严重负值的情形；且同时放开 a_4 与 a_5 参数优化的极化率测评 WTRE 误差表现并不显著地比冻结其中一者优化的情形有优势 (XYG5 模型或 XYG-OS3 模型的误差在 0.38–0.41 之间)；因此我们担忧，过度放开参数优化限制、且仅针对极化率问题作参数优化，尽管在 WTRE 量标上有微少的提升，但却会导出偏离物理图像或直觉的泛函.
- 在放开同自旋二阶微扰贡献项 $E_c^{\text{SS-PT}}$ 的 a_7 参数模型中 (XYG5, XYG6, XYG7 三种模型)，所有优化得到的 a_7 参数接近零值 (均小于 0.12). 而若将 a_7 参数置零，如 XYG-OS5 模型之于 XYG6 模型，误差不会显著地提升. 而对比 XYG3 模型与 XYG-OS3 模型，可以发现同样为三参数模型，XYG-OS3 模型静默 a_7 参数的 WTRE 误差 0.41 明显小于 XYG3 模型的 0.47. 因此，限制 $E_c^{\text{SS-PT}}$ 的贡献、或合理地分离二阶微扰的两种自旋贡献 $E_c^{\text{OS-PT}}$ 与 $E_c^{\text{SS-PT}}$，可以有效地提升极化率测评表现.

5.6　讨论与本章小结

基于对双杂化泛函极化率测评的目的，本章展开了一系列分析、验证与测评工作.

为确认一种高效且具有足够精度的计算基组，我们以 B2PLYP 泛函作为双杂化泛函的典型，作细致的基组收敛性分析；并最终估计 aug-pc-3 基组作为计算代价较小的基组，其同性极化率 α 或异性极化率 γ 的 BSIE 误差在 0.5% 误差范围内. 我们认为，以该基组作为双杂化或低阶泛函的静态极化率测评是合适的.

我们对诸多双杂化与低阶泛函，对 HR46、T144、HH101 三个数据集的同性极化率 α，HR46 与 T144 两个数据集的异性极化率 γ，以及 HH101 数据集极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 作系统的测评. 这部分测评表明，双杂化泛函的极化率误差显著地小于低阶泛函的误差；且表现最优异的双杂化泛函，在以 CCSD(T) 为基准的前提下，其误差可以媲美波函数方法 MP2、或计算开销上更为昂贵 CCSD 或

甚至更小．双杂化泛函适合用于以 HR46、T144、HH101 为代表的一系列中小分子的静态极化率计算；而在其中，以 XYGJ-OS、XYG6、xDH-PBE0 为代表的 xDH 型泛函，与 DSD-PBEPBE-D3BJ 为代表的 bDH 型泛函，在各极化率数据集上有相当低的误差表现，是适合用于静态极化率计算的双杂化泛函．

本工作还对各种 xDH@B3LYP 模型下的泛函作参数优化的尝试．我们发现，异自旋二阶微扰贡献项 $E_c^{\text{OS-PT}}$ 对于静态极化率的描述有重要的作用；即在合理的泛函构造下，双杂化泛函确实比专门针对极化率作参数优化的低阶泛函，有更低的误差．同时，当同自旋二阶微扰贡献项 $E_c^{\text{SS-PT}}$ 贡献相比于 $E_c^{\text{OS-PT}}$ 较少甚至于零贡献时，双杂化泛函的极化率误差通常较小．专门针对静态极化率而优化的 xDH@B3LYP 模型泛函确实有更好的极化率表现，但也容易产生非物理或不符合直觉的泛函参数，测评误差的提升也比较有限；考虑到密度泛函的泛用性，我们认为使用以 XYGJ-OS、XYG6、xDH-PBE0、DSD-PBEPBE-D3BJ 为代表的基于能量误差量标优化的泛函，也可以很好地描述静态极化率．

附录 A　双杂化泛函的电性质梯度理论与程序实现

工作独创性声明

本工作一部分程序实现 (A.6、A.7 节) 内容是独创性工作；理论推演部分是前人工作的重新推演与整理，**并非独创性工作**.

A.1　引言

表征技术是实验科学问题的重要分支之一. 对于化学而言，经典的 IR、UV-Vis、Raman、NMR 等表征手段被合称为“四大光谱”[1]，在以有机化学为代表的分支学科中是必要的佐证手段. 近年来，STM、*in situ* IR、SERS、SEM 等众多新兴表征手段兴起. 由于其中的许多表征问题可以归结为电子结构或分子振动效应，因此可以或有希望通过第一性的计算化学方法计算得到，从而实验与理论或计算可以相互印证，推动化学学科的发展.

在第 1、2 章中已经表明密度泛函方法，特别是双杂化密度泛函近似，在基态能量计算上有较好的表现. 我们预期在谱学计算上，双杂化密度泛函方法也能有良好的表现. 为此，我们需要发展双杂化泛函的谱学计算方法. 由于较多光谱问题 (包括 IR、Raman、NMR 等) 可以归结为偶极电场或磁场 $\mathscr{E}$ 下平衡态分子的基态能量 $E(\mathscr{E})$ 扰动问题，其中 $\mathscr{E}$ 为微扰外场；那么光谱的强度经常取决于导数量

$$\lim_{|\mathscr{E}|\to 0} \frac{\mathrm{d}^n E(\mathscr{E})}{\mathrm{d}\mathscr{E}^n} \tag{A.1}$$

或其导出量、或多种外场下的混合导数量. 光谱问题也经常与分子振动有关；若上式的外场 $\mathscr{E}$ 替换为原子坐标移动向量，那么分子振动将化归为 $n = 2$ 即二阶导数问题. 对于这类光谱计算问题，为通过计算化学手段进行模拟，我们需要对能量在外场下的梯度理论作研究与程序化. 我们也称可以化归为梯度计算的光谱或振动问题为**梯度性质**问题.

1　“四大光谱”的说法并不是正式的. 也有将其中一类谱替换为 MS 或 XRD 等. 正文中说道计算化学对谱学问题有所帮助；但并不是所有谱学问题都与电子结构有紧密的关系、基于第一性的计算化学也未必能解决或解释所有谱学问题. 例如 MS 与分子构型关联度更大、XRD 与晶格本身更有关、通过计算化学难以给出色谱的保留时间等.

双杂化泛函的梯度性质已经有先驱性的程序实现与测评[51–53,132,207–208]．这些工作表明，双杂化泛函，特别是 xDH 型泛函，在分子振动、NMR 光谱预测等问题上有优异的表现．但目前的程序在计算双杂化解析梯度问题上，效率还一定提升空间．同时，考虑到双杂化泛函除了 MP2 型相关能外还有其它的杂化可能性；在理论推导与程序化过程中，也应尽量留出空间以容纳其它杂化形式．

基于前人的工作[51–53,131–132,207–229]，将以电性质外场微扰为前提下，进行双杂化二阶梯度梯度的理论推演、与基于原子轨道基的程序化．本章节的内容自成完整的篇章．为清晰地表述程序实现思路与原则，在复述电性质二阶梯度理论时，本文着重于

- 一般不使用波函数，避免大量使用矩阵或张量记号、尽量使用展开了指标的矩阵或张量元素记号 (同时参见文献 225)，并一定程度地规范指标记号 (参见 A.2 节)；
- 对于 DFT 格点计算，也尽量使用张量记号展开密度在空间坐标上的数值；
- 文段自成篇章，尽可能展示诸多张量的定义，减少未定义记号的出现；
- 强调现有流行的密度泛函、其能量泛函 E^{DH} 及其导出量的可加和性，即它是诸多能量贡献项的线性加和；在初步的理论推演中，弱化每个能量项的表达细节以求适用性更宽泛的表达式；在程序实现中，这些能量贡献具体展开为可扩展的实例列表．

A.3 与 A.4 节对计算化学与电性质的基本概念的记号作定义．A.5 节对双杂化泛函电性质梯度涉及到的记号作定义；这节内容不引入具体的 MP2 相关能，因此预期可以推广到包含长短程的 MP2 型相关能、或者其他相关能形式的双杂化泛函，使得程序可以有灵活的框架．A.6 节解释了本工作中，闭壳层 MP2 相关能构成的双杂化泛函的程序实现细节与思路．A.7 节通过简单的例子，展示本工作程序的实现效率．本工作的梯度实现是基于弱的正则 SCF 条件 (A.72)；作为附录的 A.8 节展示当前记号体系下，非正则 MP2 相关能及其梯度的推演过程．

A.2　记号

A.2.1　约定俗成

字母记号

表 A.1 给出本工作的记号与指标约定俗成．在该表基础上，对于开壳层问题，为简化记号，不同自旋下的轨道通过上标横线区分 (p 表示 α 自旋、$\bar{p}$ 表示 β 自旋)，矩阵或张量则将上标具体的自旋．没有上标横线的情形可能是闭壳层轨道或自旋轨道，这两类情况本工作不用记号加以区分；除非特别指明，若并非开壳层问题，则轨道记号指代闭壳层情形．

表 A.1 字母记号与指标约定俗成.

字母记号	记号意义	标记	字集	字体
ϕ	原子轨道	标量函数	特定	斜体
$\mu, \nu, \kappa, \lambda, \eta$	原子轨道 (基轨道)	下标	希腊	斜体
i, j, k, l	占据分子轨道	下标、标量函数	小写	斜体
a, b, c	非占分子轨道	下标	小写	斜体
p, q, r, s, m	任意分子轨道	下标	小写	斜体
P, Q, R, S	RI 辅助基轨道	下标	大写	斜体
A, B, M	原子核	下标	大写	斜体
$\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}$	原子核坐标	三维向量	大写	粗斜体
$\boldsymbol{r}$	电子坐标	三维向量	特定	粗斜体
$\boldsymbol{x}$	电子自旋坐标	四维向量	特定	粗斜体
w, t	坐标分量 (用于指代 x, y, z)	上下标	小写	斜体
σ, ς	自旋 (指代 α, β)	上标	希腊	斜体
ρ	电子云密度	标量函数	特定	斜体
γ	电子云密度的梯度导出量	标量函数	特定	斜体
χ	电子云密度导出量	下标、标量函数	希腊	斜体
n	非变分 (相对于自洽场泛函)	上标	特定	正体
S	skeleton 导数	上标	特定	正体
U	轨道旋转导数	上标	特定	正体
x	交换效应	下标	特定	非衬线
c	相关效应	下标	特定	非衬线
g	空间离散格点	下标	小写	斜体
$\mathbb{A}, \mathbb{B}$	外场微扰量、被求导量	下标、向量	大写	双线体
$\mathscr{E}$	偶极电场	上下标、三维向量	特定	粗花体

部分指标会上标波浪线 (如 $t_{\tilde{i}\tilde{j}}^{ab}$). 这是在程序实现中，对该指标作分批处理.

特殊符号

- $\coloneqq$ (冒号等号符号)：表达式定义；
- $\simeq$ (近似等于符号)：涉及 RI 近似的情形；
- $\doteq$ (点等于符号)：涉及 DFT 格点积分的情形；
- $\sim$ (相似符号)：计算复杂度的正比渐进；
- $\leftarrow$ (左箭头符号)：对左侧表达式产生线性加和的贡献项；

- $\not\equiv$ (非恒等符号)：表达式可能是、但不总是等于特定常数.

数量记号

- N：一种大概的、正比于体系大小的数量；
- n_{basis}：基函数数量；
- n_{orb}：分子轨道数量；
- n_{occ}：闭壳层下占据轨道数量；
- n_{vir}：闭壳层下非占轨道数量；
- n_{aux}：辅助基函数数量；
- n_{prop}：外场向量大小；
- $n_{\text{slice}}(i)$：对 i 指标的分割数.

其他记号规则

- 粗斜体或粗花体表示一维向量；
- 粗体表示二维矩阵或高维向量；
- 非衬线体表示近似方法或分量的物理意义；
- 在不引起歧义的情况下，将使用矩阵或张量元素指代矩阵或张量本身，例如用 $D_{\mu\nu}$ 表示完整的自洽场密度矩阵 $\mathbf{D}$；

本工作的全部理论推导与程序实现使用实数；正文中不涉及对偶空间的概念. 为简化公式表达，将不使用复共轭记号；二维矩阵上标 † 仅表示转置. 通常使用 $\phi_\mu(\boldsymbol{r})$ 表示原子轨道 μ 在空间坐标 $\boldsymbol{r}$ 下的函数表达式. 对于 DFT 格点积分，若记坐标在指标 g 下的离散格点为 $\boldsymbol{r}_g$，那么也经常用 $\phi_{g\mu}$ 作为二阶张量表示空间格点下的原子轨道函数值 $\phi_\mu(\boldsymbol{r}_g)$.

涉及近似计算复杂度的部分，本工作仅作简单分析，并统一使用大 O 记号.

A.2.2　变种的 Einstein 求和记号

出于简化公式表达，在本章节中，将对张量缩并大量使用变种的 Einstein 求和记号[230].

在该求和记号下，对于本工作中公式最左侧的等号，等式的左边没有出现的指标，将在等式右边对这些指标作乘积并求和；等式左边出现的指标，则在等式右边作数乘. 对照表 A.1，本工作所涉及的被求和指标，其字集必是大写、小写或希腊，其字体必是斜体. 本文档的公式所使用的变种 Einstein 求和记号，会比较接近于具体程序实现时的情形，并允许打破一些物理记号的限制.

作为一些例子，下述列表的推出号 (⇒) 左边是正常的求和记号，右边是变种的 Einstein 求和记号：

- **普通的求和**．以 Fock 矩阵自原子轨道基到分子轨道基的变换为例，

$$F_{pq} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu p} F_{\mu\nu} C_{\nu q} \Rightarrow F_{pq} = C_{\mu p} F_{\mu\nu} C_{\nu q} \tag{A.2}$$

等式左边有指标 p, q，但没有指标 μ, ν；因此等式右边就对 μ, ν 作求和．需要注意到，通常的 Einstein 求和需要定义在对偶空间下；指标 μ, ν 并非表示相同的基，而是分别表示对偶两空间的基 (对于 p, q 同理)；相互对偶的空间指标分别写为上下标．因此，上式在通常的 Einstein 求和下应写为

$$F_q^p = C_\mu^p F_\nu^\mu C_q^\nu$$

- **特殊形式下标的求和**．以 ERI 积分自原子轨道到分子轨道的变换为例，

$$(ia|jb) = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} C_{\mu i} C_{\nu a} (\mu\nu|\kappa\lambda) C_{\kappa j} C_{\lambda b} \Rightarrow (ia|jb) = C_{\mu i} C_{\nu a} (\mu\nu|\kappa\lambda) C_{\kappa j} C_{\lambda b} \tag{A.3}$$

在本工作中，$(ia|jb)$ 的指标 i, a, j, b 尽管以普通斜体字母出现，但它们均将被视为下标．若将 $(ia|jb)$ 记为 g_{ij}^{ab}、$(\mu\nu|\kappa\lambda)$ 记为 $g_{\mu\kappa}^{\nu\lambda}$，那么上式在通常的 Einstein 求和下应写为

$$g_{ij}^{ab} = C_i^\mu C_\nu^a g_{\mu\kappa}^{\nu\lambda} C_j^\kappa C_\lambda^b$$

- **带有数乘的求和**．以电子云密度在原子轨道基下的矩阵到空间格点计算过程为例，

$$\rho_g = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \phi_{g\mu} \phi_{g\nu} \Rightarrow \rho_g = D_{\mu\nu} \phi_{g\mu} \phi_{g\nu} \tag{A.4}$$

该式等式左右都包含代表空间位置的指标 g；该指标在等式右边被数乘，而没有最终被求和．由于 g 指标并非在对偶空间中，因此若不将 g 看作指标，那么在通常的 Einstein 求和下应写为

$$\rho_g = (\phi_g)_\mu D_\nu^\mu (\phi_g)^\nu$$

- **带有加减过程的求和**．以双杂化密度的 Lagrangian 求取过程为例，

$$\begin{aligned} L_{ai}^{\mathsf{DH}} &= -(\varepsilon_a - \varepsilon_i) Z_{ai}^{\mathsf{DH}} - \sum_{bj} A_{ai,bj} Z_{bj}^{\mathsf{DH}} \\ \Rightarrow L_{ai}^{\mathsf{DH}} &= -(\varepsilon_a - \varepsilon_i) Z_{ai}^{\mathsf{DH}} - A_{ai,bj} Z_{bj}^{\mathsf{DH}} \end{aligned} \tag{A.5}$$

对于该式，DH 并非是斜体指标；被求和的指标 b, j 仅针对其所在的项 $A_{ai,bj} Z_{bj}^{\mathsf{DH}}$ 进行，而不对其他项 $\varepsilon_a Z_{ai}^{\mathsf{DH}}$ 与 $\varepsilon_i Z_{ai}^{\mathsf{DH}}$ 进行．该式在通常的 Einstein 求和下应写为

$$(L^{\mathsf{DH}})_a^i = -F_a^b (Z^{\mathsf{DH}})_b^i + F_j^i (Z^{\mathsf{DH}})_a^j - A_{aj}^{ib} (Z^{\mathsf{DH}})_b^j$$

上式的 F_p^q 是 Fock 分子轨道基下的矩阵，在正则 Hartree-Fock 轨道下等于 $\delta_{pq}\varepsilon_p$．事实上，上式通常的 Einstein 求和记号对非正则 Hartree-Fock 也成立，但式 (A.5) 的变种 Einstein 求和记号只对正则 Hartree-Fock 有意义．强制使用通常的 Einstein 求和记号更符合求取 Lagrangian 本来的意义；但使用变种的 Einstein 求和跟接近程序实现的思路．

- **带有直和的求和**．以自旋轨道下 MP2 相关能计算为例，

$$E_c^{(2)} = -\frac{1}{4}\sum_{iajb}\frac{\left|\langle ij||ab\rangle\right|^2}{\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b} \Rightarrow E_c^{(2)} = -\frac{1}{4}\frac{\left|\langle ij||ab\rangle\right|^2}{\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b} \tag{A.6}$$

该式在一般的 Einstein 求和记号下，需要事先定义张量 D_{ij}^{ab} 为轨道能量的直和 $\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b$，再作张量乘法计算．

A.3　基础公式与定义

A.3.1　电子积分

本工作中，对于原子轨道基或辅助基的重要电子积分列举如下：

- 重叠积分 $S_{\mu\nu}$：

$$S_{\mu\nu} := \int \phi_\mu(\boldsymbol{r})\phi_\nu(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{A.7}$$

- 无外场下的外势积分 $V_{\mu\nu}$：

$$V_{\mu\nu} := \int \phi_\mu(\boldsymbol{r})\frac{-Z_A}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{A}|}\phi_\nu(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{A.8}$$

上式对原子核指标 A 求和；Z_A 是原子单位下的原子核电荷数．

- Hamiltonian core 积分 $h_{\mu\nu}$：

$$h_{\mu\nu} := S_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} \tag{A.9}$$

- 4c-2e ERI $(\mu\nu|\kappa\lambda)$：

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) := \iint \phi_\mu(\boldsymbol{r}_1)\phi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\kappa(\boldsymbol{r}_2)\phi_\lambda(\boldsymbol{r}_2)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{A.10}$$

该积分也称传统双电子积分，并简记为 conv ERI．上式的 $r_{12} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$．

- 3c-2e ERI $(\mu\nu|P)$：

$$(\mu\nu|P) := \iint \phi_\mu(\boldsymbol{r}_1)\phi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_P(\boldsymbol{r}_2)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{A.11}$$

- 2c-2e ERI J_{PQ}：

$$J_{PQ} := \iint \phi_P(\boldsymbol{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_Q(\boldsymbol{r}_2)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{A.12}$$

- ERI 的 Cholesky 分解[1]：

$$Y_{\mu\nu,P} \coloneqq (\mu\nu|Q)(\mathbf{L}^{-1})_{QP} \tag{A.13}$$

其中，矩阵 L_{PQ} 是 2c-2e ERI 的 Cholesky 分解：

$$J_{PQ} = L_{PR}L_{QR} \quad \text{or} \quad \mathbf{J} = \mathbf{L}\mathbf{L}^{\dagger} \tag{A.14}$$

ERI 的 Cholesky 分解，可以用于对 4c-2e ERI 作 RI-V 近似：

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \simeq Y_{\mu\nu,P}Y_{\kappa\lambda,P} \tag{A.15}$$

本工作的 RI 近似即指上述的 RI-V 近似.

上述表达式中的原子轨道也可以换为分子轨道．一般来说，电子积分 (包括 Fock 矩阵等其他矩阵或张量，但不包括密度矩阵等)，其原子轨道基转换到分子轨道基时总是乘以轨道系数矩阵 $C_{\mu p}$．以原子与分子轨道混合基下的 3c-2e 积分 $(\mu i|P)$ 为例，

$$(\mu i|P) = (\mu\nu|P)C_{\nu i}$$

本工作在一般的文段中，仅考虑普通的 ERI 积分，即以 $1/r_{12}$ 作为算符的积分．但在程序中，也允许引入其他种类的 ERI 积分，以实现长短程分离泛函的计算．则目前较为常见的算符列举如下：

$$\hat{g} = 1/r_{12} \tag{A.16a}$$

$$\hat{g}^{\mathrm{LR}} = \mathrm{erf}(\mu r_{12})/r_{12} \tag{A.16b}$$

$$\hat{g}^{\mathrm{SR}} = \mathrm{erfc}(\mu r_{12})/r_{12} \tag{A.16c}$$

$$\hat{g}^{\mathrm{Yukawa}} = \exp(-\mu r_{12})/r_{12} \tag{A.16d}$$

$$\hat{g}^{\mathrm{terf}} = \mathrm{terf}(r_{12}, r_0)/r_{12} \tag{A.16e}$$

Yukawa 衰减形式由文献 231 给出；terf 衰减形式由文献 232 给出．Libcint 已经实现了 $\hat{g}, \hat{g}^{\mathrm{LR}}, \hat{g}^{\mathrm{SR}}$ 的 ERI 计算，因此我们的程序也可以对应地给出包括 ωB97X-2、RS-PBE-PBE、lrc-XYG3 等目前常见的长短程分离泛函的能量结果.

A.3.2 轨道系数及其导出量

本工作所发展与探讨的方法，均是单参考态方法，即以 Slater 行列式型波函数、或 Hartree 连乘积型波函数为基础发展的方法．这些方法都的能量与性质，

1 本工作中，Cholesky 分解积分是为 RI-V 近似而准备．但 RI-V 近似对 4c-2e ERI 的分解并非唯一；QR 分解或特征分解同样可以给出 RI-V 近似，且这些分解方式完全等价．Cholesky 分解是 PySCF 的默认分解方式；其对 J_{PQ} 矩阵分解的 FLOPs 较少，运行速度较快，因此本工作的程序实现也使用这种分解方式.

决定于作为基函数线性组合的分子轨道．对于分子轨道 p，其轨道函数 $\phi_p(\boldsymbol{r})$ 与其对应的线性组合系数 $C_{\mu p}$ 的关系是

$$\phi_p(\boldsymbol{r}) \coloneqq C_{\mu p}\phi_\mu(\boldsymbol{r}) \tag{A.17}$$

若 p 表示自旋轨道，则其变量是四维的 $\boldsymbol{x} = (\boldsymbol{r}, \sigma)$；其中 σ 代表 p 自旋的取向：

$$\phi_p(\boldsymbol{x}) \coloneqq \phi_p(\boldsymbol{r})\sigma \tag{A.18}$$

自洽场方法能量决定于密度矩阵．对于开壳层方法，本工作仅考虑非限制性情形，即 α 与 β 轨道能级不需要对应地匹配．开壳层 α 自旋的密度矩阵 $D^\alpha_{\mu\nu}$ 如下定义：

$$D^\alpha_{pq} \coloneqq \delta_{pq}\delta_{p\in\mathrm{occ}} \tag{A.19a}$$

$$D^\alpha_{\mu\nu} \coloneqq C_{\mu p}D^\alpha_{pq}C_{\nu q} = C_{\mu i}C_{\nu i} \tag{A.19b}$$

上式的 $\delta_{p\in\mathrm{occ}}$ 是指当 p 属于占据轨道时取 1、不属于占据轨道时取 0．对于 β 自旋的情形是类似的：

$$D^\beta_{\bar{p}\bar{q}} \coloneqq \delta_{\bar{p}\bar{q}}\delta_{\bar{p}\in\mathrm{occ}} \tag{A.20a}$$

$$D^\beta_{\mu\nu} \coloneqq C_{\mu\bar{p}}D^\beta_{\bar{p}\bar{q}}C_{\nu\bar{q}} = C_{\mu\bar{i}}C_{\nu\bar{i}} \tag{A.20b}$$

总密度矩阵记为

$$D_{\mu\nu} \coloneqq D^\alpha_{\mu\nu} + D^\beta_{\mu\nu} \quad \text{(open-shell)} \tag{A.21}$$

开壳层的情形可以退化到闭壳层．闭壳层的自洽场密度矩阵也可以如下定义：

$$D_{pq} \coloneqq 2\delta_{pq}\delta_{p\in\mathrm{occ}} \qquad \text{(closed-shell)} \tag{A.22a}$$

$$D_{\mu\nu} \coloneqq C_{\mu p}D_{pq}C_{\nu q} = 2C_{\mu i}C_{\nu i} \quad \text{(closed-shell)} \tag{A.22b}$$

对于“Jacob 阶梯”上低阶的泛函，其能量 $E^{\mathrm{tot}}[\mathbf{D}]$ 可以写为密度矩阵的函数：

$$E^{\mathrm{tot}}[\mathbf{D}] \coloneqq E^{\mathrm{core}}[\mathbf{D}] + E^{\mathrm{ERI}}[\mathbf{D}] + E^{\mathrm{DFA}}[\mathbf{D}] + E^{\text{non-elec}} \quad \text{(low-rung)} \tag{A.23}$$

其中，

- Hamiltonian core 积分能量 $E^{\mathrm{core}}[\mathbf{D}]$：

$$E^{\mathrm{core}}[\mathbf{D}] \coloneqq h_{\mu\nu}D_{\mu\nu} \tag{A.24}$$

- 对于非长短程泛函，ERI 积分能量 $E^{\mathrm{ERI}}[\mathbf{D}]$：

$$E^{\mathrm{ERI}}[\mathbf{D}] \coloneqq E^{\mathrm{J}}[\mathbf{D}] + c_{\mathrm{x}}E^{\mathrm{exact}}_{\mathrm{x}}[\mathbf{D}] \tag{A.25}$$

其中，$E^{\mathrm{J}}[\mathbf{D}]$ 是库伦能[1]

$$E^{\mathrm{J}}[\mathbf{D}] = J[\rho] \coloneqq \frac{1}{2} D_{\mu\nu}(\mu\nu|\kappa\lambda) D_{\kappa\lambda} \tag{A.26}$$

c_{x} 特指严格交换系数 (区别于其它 DFA 交换能分量的系数)，$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}[\mathbf{D}]$ 是严格交换能

$$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}[\mathbf{D}] \coloneqq -\frac{1}{2} D^{\sigma}_{\mu\nu}(\mu\lambda|\kappa\nu) D^{\sigma}_{\kappa\lambda} \tag{A.27}$$

对于闭壳层问题，严格交换能可以写为

$$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}[\mathbf{D}] \coloneqq -\frac{1}{4} D_{\mu\nu}(\mu\lambda|\kappa\nu) D_{\kappa\lambda} \quad \text{(closed-shell)} \tag{A.28}$$

部分泛函在交换能部分考虑了长短程分离效应；对应地，其交换能除了由 $\hat{g}$ 算符给出的 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 外，也将包括由 $\hat{g}^{\mathrm{LR}}$ 等算符给出的 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LR}}$ 等能量项．由于其计算、程序调用过程与严格交换能相同，因此正文中不对更一般的长短程分离型交换能作展开．

- DFA 格点积分能量 $E^{\mathrm{DFA}}[\mathbf{D}]$[2] 用以处理“Jacob 阶梯”上 1–3 阶 (LDA, GGA, meta-GGA) 交换相关能．密度泛函近似通常表示为参量为 $\boldsymbol{\xi}$ 的泛函核 $f(\boldsymbol{\xi})$ 在电子坐标空间上的积分

$$E^{\mathrm{DFA}}[\mathbf{D}] \coloneqq \int f(\boldsymbol{\xi}(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{A.29}$$

参量 $\boldsymbol{\xi}(\boldsymbol{r})$ 是由密度矩阵 $\mathbf{D}$ 所决定的密度的空间函数或其导出量所组成的向量，其定义与计算在 A.3.3 小节中有更多展开．

- 无外场下的非电子效应能量 $E^{\text{non-elec}}$[3]：

$$E^{\text{non-elec}} \coloneqq \frac{1}{2}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \tag{A.30}$$

其中，距离 r_{AB} 定义为

$$r_{AB} \coloneqq \begin{cases} |A-B| & A \neq B \\ +\infty & A = B \end{cases}$$

1 本文段不考虑电子积分的稀疏化．事实上，尽管本工作对双电子积分 $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ 作近似；但该近似是 RI 近似，它使用了计算复杂度为 $O(n_{\mathrm{basis}}^2 n_{\mathrm{aux}}) \sim O(N^3)$ 的三中心双电子积分 $(\mu\nu|P)$，因而在实际程序中仍然使用密度矩阵 $\mathbf{D}$ 描述库伦能．库伦能在程序实现上，确实可以通过密度格点 ρ 而非具有更多细节的密度矩阵 $\mathbf{D}$ 计算实现、且计算复杂度为更小的 $O(N^2)$[233]；但我们的主要研究对象是双杂化泛函，在交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 与微扰能 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}}$ 难以使用密度格点 ρ 进行计算、或交换能在较小体系下使用密度格点的计算代价较大[234] 的情况下，在程序实现中使用密度矩阵 $\mathbf{D}$ 以描述库伦能相信是可以接受的．

2 区别于 DFA 近似总能量 E^{tot}．

3 $E^{\text{non-elec}}$ 不是轨道系数导出量，但由于是能量贡献项的一部分，因此在这里陈述其定义．

对于“Jacob 阶梯”上高阶的泛函，其能量项可以写为轨道系数矩阵的函数：

$$E^{\mathrm{tot}}[\mathbf{C}] \coloneqq E^{\mathrm{core}}[\mathbf{D}] + E^{\mathrm{ERI}}[\mathbf{D}] + E^{\mathrm{DFA}}[\mathbf{D}] + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}}[\mathbf{C}] + E^{\text{non-elec}} \text{ (high-rung)} \tag{A.31}$$

其中，$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}}[\mathbf{C}]$ 是 DH 中的高阶近似部分．目前流行的高阶杂化形式是 MP2 型相关能；它也可以代表成对电子即 EP 型相关能 (Görling-Levy 微扰)、或无规相近似即 RPA 型相关能 (ACFD 理论) 等等，这些类型的能量大多来源于绝热路径上的微扰所导出的相关能，因此统称为微扰相关能．

A.3.3　密度泛函近似的泛函核与其导数

式 (A.29) 的程序实现是对电子空间坐标的格点积分．令格点 $\boldsymbol{r}_g$ 上的变量 $\xi_g = \xi(\boldsymbol{r}_g)$、$f_g = f(\xi_g)$，且该格点的积分权重为 w_g，则 DFA 格点积分能量为

$$E^{\mathrm{DFA}}[\mathbf{D}] \doteq w_g f_g \rho_g \tag{A.32}$$

本工作的程序实现目前不考虑引入 Laplacian 的参量 $\nabla^2\rho(\boldsymbol{r})$．因此，对于闭壳层情形，$\xi(\boldsymbol{r})$ 在本工作中指代[1]

$$\xi(\boldsymbol{r}) \coloneqq \big(\rho(\boldsymbol{r}), \partial_x\rho(\boldsymbol{r}), \partial_y\rho(\boldsymbol{r}), \partial_z\rho(\boldsymbol{r}), \tau(\boldsymbol{r})\big) \tag{A.33}$$

若以格点表示，则

$$\xi_g = (\rho_g, \rho_{xg}, \rho_{yg}, \rho_{zg}, \tau_g) \tag{A.34}$$

其中，若定义 $\phi_{tg\mu} \coloneqq \partial_t\phi_\mu(\boldsymbol{r})|_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_g}$，$\rho_{tg} \coloneqq \partial_t\rho(\boldsymbol{r})|_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_g}$，则

$$\rho_g = D_{\mu\nu}\phi_{g\mu}\phi_{g\nu} \tag{A.35a}$$

$$\rho_{tg} = D_{\mu\nu}\big(\phi_{tg\mu}\phi_{g\nu} + \phi_{g\mu}\phi_{tg\nu}\big) = 2D_{\mu\nu}\phi_{tg\mu}\phi_{g\nu} \tag{A.35b}$$

$$\tau_g = \frac{1}{2}D_{\mu\nu}\phi_{tg\mu}\phi_{tg\nu} \tag{A.35c}$$

由此可见，若基组与格点确定，即 $\phi_{g\mu}$ 与 $\phi_{tg\mu}$ 是确定的，那么 $\xi(\boldsymbol{r})$ 完全由密度矩阵 $D_{\mu\nu}$ 确定[2]．有时我们需要用到自洽场密度矩阵以外的矩阵 $X_{\mu\nu}$；这种情况下，我们会记该参量为 $\xi[\mathbf{X}]$．

1　下式的 $(\partial_x\rho(\boldsymbol{r}), \partial_y\rho(\boldsymbol{r}), \partial_z\rho(\boldsymbol{r}))$ 作为向量等价于 $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$．不少程序与文章中，GGA 泛函是通过 $\gamma(\boldsymbol{r}) \coloneqq \nabla\rho(\boldsymbol{r})\cdot\nabla\rho(\boldsymbol{r})$ 作为参量给出．本文的程序参考 PySCF (ver > 2.1) 的程序，使用 $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$ 的三个分量以替代 $\gamma(\boldsymbol{r})$ 作为 GGA 泛函的参量．

2　若外加微扰涉及到分子振动效应，尽管强度通常不大且不影响测评结果，但格点并非完全确定的常量，而应视为变量．但本工作仅涉及外加电场微扰，因此基组与格点确定．同时需要指出，尽管对于 LDA 或 GGA 型的近似，$\xi(\boldsymbol{r})$ 也可以认为是由 $\rho(\boldsymbol{r})$ 完全确定；但本工作的程序框架接受动能密度 $\tau(\boldsymbol{r})$ 作为 meta-GGA 的参量；而 $\tau(\boldsymbol{r})$ 并非仅由密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ 决定．将密度矩阵 $O(n_{\mathrm{basis}}^2)$ 大小的 $D_{\mu\nu}$ 作为参量，尽管存在一定代价，但可以解决 meta-GGA 的定义问题，也与目前程序实现策略一致．

对于开壳层情形，则令密度泛函近似的泛函核为 $f(\xi^\alpha(\boldsymbol{r}), \xi^\beta(\boldsymbol{r}))$；其中，$\xi^\alpha, \xi^\beta$ 的定义与式 (A.34–A.35c) 类似，但其密度矩阵分别使用 $D^\alpha_{\mu\nu}$ 与 $D^\beta_{\mu\nu}$．为方便起见，定义开壳层下的 $\xi(\boldsymbol{r}) \coloneqq (\xi^\alpha(\boldsymbol{r}), \xi^\beta(\boldsymbol{r}))$．

指标 χ 或带有数字的 χ_n $(n = 1, 2, 3, \cdots)$ 表示向量 ξ 的分量，即它们可以指代 $\rho, \rho_t (t = x, y, z), \tau$．这里定义泛函核梯度为

$$f_\chi(\boldsymbol{r}) \coloneqq \frac{\partial\big(f(\xi(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})\big)}{\partial\xi_\chi(\boldsymbol{r})} \tag{A.36a}$$

$$f_{\chi_1\chi_2}(\boldsymbol{r}) \coloneqq \frac{\partial^2\big(f(\xi(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})\big)}{\partial\xi_{\chi_1}(\boldsymbol{r})\partial\xi_{\chi_2}(\boldsymbol{r})} \tag{A.36b}$$

$$f_{\chi_1\chi_2\chi_3}(\boldsymbol{r}) \coloneqq \frac{\partial^3\big(f(\xi(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})\big)}{\partial\xi_{\chi_1}(\boldsymbol{r})\partial\xi_{\chi_2}(\boldsymbol{r})\partial\xi_{\chi_3}(\boldsymbol{r})} \tag{A.36c}$$

需要指出，上式的梯度是对 $f\rho$ 的乘积作偏导数，而非对 f 作导数．格点数值对应地是 $f_{\chi g} = f_\chi(\boldsymbol{r}_g)$．本工作涉及的导数最高到三阶．

A.3.4 双杂化自洽场泛函与能量泛函

本工作涉及的 DH 分别对自洽场与总能量使用两种泛函形式；我们分别称之为**自洽场泛函** E^{SCF} 与**能量泛函** E^{DH}．由于 DH 最终的能量并非通过变分得到，我们也称能量泛函为非变分泛函．自洽场是对下述能量求取分子轨道系数 $C_{\mu i}$ 的变分极小得到：

$$E^{\mathsf{SCF}} = E^{\mathsf{core}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{ERI}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{DFA}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{non\text{-}elec}} \tag{A.37}$$

能量泛函部分项使用上标 n 进行区分；将由式 (A.40) 给出的分子轨道系数 $C_{\mu p}$ 代入下式得到 DH 能量：

$$E^{\mathsf{DH}} = E^{\mathsf{core}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{n,ERI}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{n,DFA}}[\mathbf{D}] + E_{\mathsf{c}}^{\mathsf{PT}}[\mathbf{C}] + E^{\mathsf{non\text{-}elec}} \tag{A.38}$$

其中，$E^{\mathsf{core}}[\mathbf{D}]$ 与 $E^{\mathsf{non\text{-}elec}}$ 对于能量泛函和自洽场泛函没有区别．微扰能 $E_{\mathsf{c}}^{\mathsf{PT}}[\mathbf{C}]$ 仅在能量泛函出现；出于行文便利，将不对其作 n 的上标区分．为了后文讨论上的方便，我们额外定义 $E^{\mathsf{n,hyb}}$ 作为 E^{DH} 中仅依赖于密度矩阵 $\mathbf{D}$ 的所有项之和：

$$E^{\mathsf{n,hyb}} \coloneqq E^{\mathsf{core}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{n,ERI}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{n,DFA}}[\mathbf{D}] + E^{\mathsf{non\text{-}elec}} \tag{A.39}$$

需要补充的是，xDH 型泛函的结果即是上述计算过程给出．bDH 型泛函是当 xDH 型泛函的 $E^{\mathsf{n,ERI}} = E^{\mathsf{ERI}}$、$E^{\mathsf{n,DFA}} = E^{\mathsf{DFA}}$ 时的退化版本．bDH 型泛函由于仍然存有 $E_{\mathsf{c}}^{\mathsf{PT}}[\mathbf{C}]$ 一项，因此总能量泛函与 xDH 同样都是通过非变分途径计算得来；bDH 与 xDH 计算代价相近且渐进复杂度相同．在目前的程序实现与公式推演上，可以不区分 bDH 与 xDH 两者．

A.3.5　导数记号与耦合微扰

本工作仅涉及微扰情况，即求导时仅取外场为零时的极限．依是否存在耦合微扰，分为 skeleton 导数、轨道旋转导数、与一般的全导数．对于导数记号，在不引起歧义的情况下，

- 以分数形式描述的导数，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}$ 表示全导数，$\frac{\partial}{\partial\mathbb{A}}$ 表示偏导数；
- 以简写形式描述的导数，$\partial_{\mathbb{A}}$ 记号是**全导数** $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}$ 的简记 (并非偏导数的含义，这是为了字母 d 被认为是变量)；对性质量 $\mathbb{A}$ 的偏导数称为 skeleton 导数并记为 $\partial^{\mathrm{S}}_{\mathbb{A}}$；涉及轨道系数的导数记为 $\partial^{\mathrm{U}}_{\mathbb{A}}$．$\partial^{\mathrm{S}}_{\mathbb{A}}$ 与 $\partial^{\mathrm{U}}_{\mathbb{A}}$ 将在这一小节的后文定义．

以总能量为例，在**特定**外加微扰 $\mathbb{A}$ 与轨道系数 $\mathbf{C}$ 下，其能量记为 $E^{\mathrm{DH}}(\mathbb{A},\mathbf{C})$．对于 DH，轨道系数是通过自洽场泛函得到；在正交条件 (A.51) 下，该轨道系数是随外加微扰而变化的[1,2]：

$$\boxed{\mathbf{C}^{\mathrm{SCF}}(\mathbb{A}) \coloneqq \arg\min_{\mathbf{C}} E^{\mathrm{SCF}}(\mathbb{A},\mathbf{C}) \quad \text{(coupled perturbation)}} \tag{A.40}$$

从而，实际的 DH 能量不仅受外加微扰 $\mathbb{A}$ (作为函数 $E^{\mathrm{DH}}(\mathbb{A},\mathbf{C})$ 的变量参数第一项) 而产生变化，同时轨道系数 $\mathbf{C}^{\mathrm{SCF}}(\mathbb{A})$ (作为变量参数的第二项) 也受外加微扰 $\mathbb{A}$ 的耦合扰动；因此准确地来说，外场下 DH **基态能量**应写为 $E^{\mathrm{DH}}(\mathbb{A},\mathbf{C}^{\mathrm{SCF}}(\mathbb{A}))$．由于我们总是处理基态的能量与梯度计算问题，因此后文默认轨道系数 $\mathbf{C}$ 是自洽场变分极小的 $\mathbf{C}^{\mathrm{SCF}}(\mathbb{A})$，即将 $\mathbf{C}$ 视作关于 $\mathbb{A}$ 的函数．

为讨论问题的方便，定义 skeleton 导数为轨道系数未耦合扰动下的导数．以 DH 能量为例，

$$\partial^{\mathrm{S}}_{\mathbb{A}} E^{\mathrm{DH}} \coloneqq \frac{\partial E^{\mathrm{DH}}(\mathbb{A},\mathbf{C}(\mathbb{A}))}{\partial\mathbb{A}} \tag{A.41}$$

$$\lim_{\mathbb{A}\to\mathbf{0}} \partial^{\mathrm{S}}_{\mathbb{A}} E^{\mathrm{DH}} = \lim_{\mathbb{A}\to\mathbf{0}} \frac{\mathrm{d}E^{\mathrm{DH}}(\mathbb{A},\mathbf{C}(\mathbf{0}))}{\mathrm{d}\mathbb{A}}$$

1　式 (A.37) 的定义表明，视 E^{SCF} 作为以密度矩阵 $D_{\mu\nu}$ 为参量的函数更为合理．但由于本章推导利用到正则 SCF 条件 (A.69) 以简化表达式与提升程序实现效率，因此后文也将 E^{SCF} 视为轨道系数 $C_{\mu p}$ 的函数．

2　在本工作中，我们假定轨道系数随外加微扰是可以变化的，进而定义 U 矩阵 (A.61) 以描述轨道扰动情况[131]．能量项的计算比较复杂时、或导数阶数高时，分子轨道系数对微扰外场的依赖性会增加推导难度．另一类做法是完全避免使用 U 矩阵，而将轨道系数 $C_{\mu p}$、自洽场方程 (A.55) 的 Lagrange 乘子 ε_{pq}、弛豫密度矩阵 D^{DH}_{pq} 作为自洽场方程 (A.55) 的 Lagrange 乘子、加权密度矩阵 W^{DH}_{pq} 作为正交条件 (A.51) 的 Lagrange 乘子，这些变量都作为新构造的 Lagrangian 的参数；从而对该 Lagrangian 作梯度推演[235–236]．通过这个大量利用 Lagrange 乘子的方法，弛豫密度与能量加权密度矩阵都是自然定义的，而不需要像本工作以 skeleton 梯度 (A.88) 定义 (难以通过波函数确定的、非变分方法的) 约化密度、以 Z-Vector 方程 (A.89) 进一步定义弛豫密度的复杂做法．同时，该推导途径也不需要特意引入作为数学技巧的 Z-Vector 方法 (A.90) 与交换定理 (A.102)；且不需要考虑因轨道能级简并，而产生在强的正则 SCF 条件 (A.69) 下，U 矩阵部分矩阵元数值不稳定的情形 (A.75)．但该推导途径在目前大量涉及 MP2 型相关能的二阶梯度推演与计算中不是主流，且不会因其推演方式不同而给出更简洁的公式或更高效的程序；因此我们的工作仍然依通常的方法，使用 U 矩阵 (A.61)．

为与一般的全导数作区分，skeleton 导数使用记号 $\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}}$，即上标 S．同时，我们定义轨道旋转导数

$$\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{U}} E^{\mathrm{DH}} := \frac{\partial E^{\mathrm{DH}}(\mathbb{A}, \mathbf{C})}{\partial \mathbf{C}} \frac{\mathrm{d}\mathbf{C}(\mathbb{A})}{\mathrm{d}\mathbb{A}} \tag{A.42}$$

我们使用 $\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{U}}$，即上标 U，表示轨道旋转导数．进而，DH 能量的全导数，依据求导规则，等于 skeleton 导数与对轨道系数导数的和：

$$\partial_{\mathbb{A}} E^{\mathrm{DH}} = \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E^{\mathrm{DH}} + \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{U}} E^{\mathrm{DH}} \tag{A.43}$$

除能量外，上述导数记号对其它标量或张量也成立．以分子轨道基下单电子积分矩阵 h_{pq} 导数为例，

$$h_{pq} = C_{\mu p} h_{\mu\nu} C_{\nu q}$$

注意到原子轨道基下 $h_{\mu\nu}$ 没有分子轨道系数的参与，因此 skeleton 导数是

$$h_{pq}^{\mathbb{A}} := \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} h_{pq} := C_{\mu p} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbb{A}} C_{\nu q}$$

而轨道系数导数为

$$\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{U}} h_{pq} := \frac{\partial C_{\mu p}}{\partial \mathbb{A}} h_{\mu\nu} C_{\nu q} + C_{\mu p} h_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\nu q}}{\partial \mathbb{A}}$$

全导数为上述三项之和：

$$\begin{aligned}
\partial_{\mathbb{A}} h_{pq} &= \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} h_{pq} + \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{U}} h_{pq} \\
&= \frac{\partial C_{\mu p}}{\partial \mathbb{A}} h_{\mu\nu} C_{\nu q} + C_{\mu p} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbb{A}} C_{\nu q} + C_{\mu p} h_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\nu q}}{\partial \mathbb{A}} \\
&= \frac{\partial C_{\mu p}}{\partial \mathbb{A}} \frac{\partial h_{pq}}{\partial C_{\mu p}} + h_{pq}^{\mathbb{A}} + \frac{\partial h_{pq}}{\partial C_{\nu q}} \frac{\partial C_{\nu q}}{\partial \mathbb{A}}
\end{aligned}$$

A.4 偶极矩与极化率

这一小节将引入偶极电场下的梯度量：偶极矩 (dipole) 与静态极化率 (static polarizability)[1]．后文也将经常简称静态极化率为极化率．

在偶极电场 $\boldsymbol{\mathscr{E}}$ 的微扰下，Hamilton 算符的形式定义于式 (1.4, 1.10, 1.11)．令外场下微扰 Hamilton 算符为 $\hat{H}^{(1)}$；微扰算符是由单电子算符与常数项所构成：

$$\hat{H}^{(1)} = -\sum_{i}^{n_{\mathrm{elec}}} \boldsymbol{\mathscr{E}}^{\dagger} \boldsymbol{r}_i + \sum_{A}^{n_{\mathrm{atom}}} Z_A \boldsymbol{\mathscr{E}}^{\dagger} \boldsymbol{A} \tag{A.44}$$

1 需要指出，极化率作为二阶梯度量，与 Møller-Plesset 二阶微扰 (MP2) 一样，可以通过 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论导出．在该理论下，还可以得出一定频率下外加偶极电场扰动下能量的变化；此情形下的极化率称为动态极化率 (dynamic polarizability)．动态极化率在以化学增强 SERS 为代表的问题中有重要的意义[237–239]；但在本工作中，我们将不考察动态极化率问题．

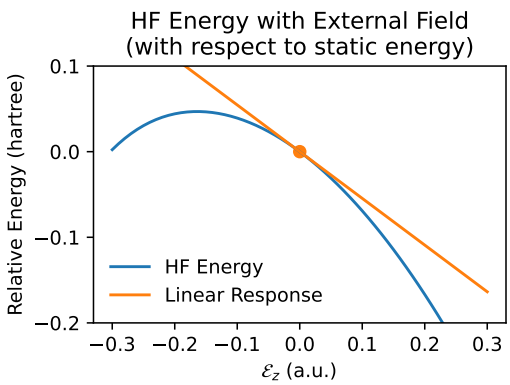


图 A.1　能量在外场下的变化情况 $E(\boldsymbol{\mathscr{E}})$. 图中的体系是键长 0.9914 Å、键角 116.10° 的 NH_3 体系；C_3 旋转轴与 z 轴重合；计算模型为 HF/6-31G；外场沿 z 轴即外场强度向量 $\boldsymbol{\mathscr{E}}^\dagger = (0, 0, \mathscr{E}_z)$. 蓝色曲线绘制了 $E(\boldsymbol{\mathscr{E}})$ 关于 $\mathscr{E}_z$ 的函数. 橙色曲线绘制了 $\mathscr{E}_z = 0$ 时 $\partial_{\mathscr{E}_z} E$ 的导数值；该导数值等于偶极矩在 z 轴上的分量 μ_z.

作为三维向量的偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与作为三维矩阵的极化率 $\boldsymbol{\alpha}$ 分别定义为分子基态能量受偶极电场扰动的一阶导数与二阶导数量[3]：

$$\begin{aligned} E(\boldsymbol{\mathscr{E}}) &= E(\mathbf{0}) + \boldsymbol{\mathscr{E}}^\dagger \cdot \boldsymbol{\mu} - \boldsymbol{\mathscr{E}} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\mathscr{E}} + o(|\boldsymbol{\mathscr{E}}|^3) \\ &= E(\mathbf{0}) + \mathscr{E}_t \mu_t - \mathscr{E}_t \alpha_{ts} \mathscr{E}_s + o(|\boldsymbol{\mathscr{E}}|^3) \end{aligned} \tag{A.45}$$

上式的 t, s 指代坐标分量 x, y, z. 偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与极化率 $\boldsymbol{\alpha}$ 也可以通过下式定义：

$$\boldsymbol{\mu} := \left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathscr{E}}}\right|_{\boldsymbol{\mathscr{E}}=\mathbf{0}}, \quad \boldsymbol{\alpha} := -\left.\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathscr{E}}^2}\right|_{\boldsymbol{\mathscr{E}}=\mathbf{0}} \tag{A.46}$$

分量的数值定义为

$$\mu_t = \left.\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\mathscr{E}_t}\right|_{\boldsymbol{\mathscr{E}}=\mathbf{0}}, \quad \alpha_{ts} = -\left.\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}\mathscr{E}_t \mathrm{d}\mathscr{E}_s}\right|_{\boldsymbol{\mathscr{E}}=\mathbf{0}} \tag{A.47}$$

在计算化学程序中，定义微扰下的单电子积分

$$h^t_{\mu\nu} = -\int \phi_\mu(\boldsymbol{r}) t \phi_\nu(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{A.48}$$

$$h_{\mu\nu}(\boldsymbol{\mathscr{E}}) = h_{\mu\nu}(\mathbf{0}) + \mathscr{E}_t h^t_{\mu\nu} \tag{A.49}$$

以及微扰下的原子核能量

$$E^{\text{non-elec}}(\boldsymbol{\mathscr{E}}) = \frac{1}{2}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + Z_A \mathscr{E}_t A_t \tag{A.50}$$

可以求得偶极电场 $\boldsymbol{\mathscr{E}}$ 下的分子能量. 因此，偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与极化率 $\boldsymbol{\alpha}$ 可以通过对 $E^{\text{tot}}(\boldsymbol{\mathscr{E}})$ 作数值差分或解析导数得到.

需要指出，式 (A.44) 所述的 $-\mathscr{E}^{\dagger}\boldsymbol{r}$ 形式的偶极电场仅仅是外加电场其中一种可能性．若外加电场是 $-\mathscr{E}^{\dagger}Q\mathscr{E}$ 的形式，其中

$$Q = \begin{pmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{pmatrix}$$

那么在该类型的外加电场下，一阶梯度将给出四极矩．电场的其它多级展开还将给出八极矩、十六极矩等等．所有类型的外加电场，在计算化学程序中都表现为对单电子积分与原子核能量的微扰，而对双电子积分、DFA 格点积分能量、原子轨道等部分不产生微扰．本工作着重于极化率，即 $-\mathscr{E}^{\dagger}\boldsymbol{r}$ 形式的偶极电场下的一阶与二阶梯度，即偶极矩与静态极化率的推导与程序实现；但本文也将用 $\mathbb{A}$ 等记号表示更为一般的外电场；这样能比较容易地拓展到其它形式的外加电场一阶与二阶梯度．

A.5 双杂化泛函电性质解析梯度

本节将在双杂化框架下，讨论电性质导数问题；被求导的性质将以 $\mathbb{A}, \mathbb{B}$ 表示．除非特别指明，一般讨论的是闭壳层情形．不同于分子坐标导数或 GIAO 轨道导数，许多 skeleton 导数对于电性质是零值；因此，这里的讨论不适合推广到所有的梯度问题中．本节不考虑开壳层情形；对于 MP2 型双杂化泛函，将在 A.6 节中展开．

A.5.1 正交条件、SCF 条件与自洽场泛函对密度矩阵的依赖关系

在开始梯度理论推演前，先对式 (A.37) 所给出的自洽场计算过程与结果作必要的回顾．这一小节不考虑外场效应．

作为低阶泛函，闭壳层自洽场能量 E^{SCF} 仅决定于依式 (A.22a, A.22b) 所定义的双占据的密度矩阵 $D_{\mu\nu}$．密度矩阵 $D_{\mu\nu}$ 由分子轨道系数 $C_{\mu i}$ 构成；分子轨道正交归一条件 (后文简称为**正交条件**) 具体表达为

$$\boxed{S_{pq} = C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu q} = \delta_{pq} \quad \text{(orthogonalization constraint)}} \tag{A.51}$$

原子轨道基的 Fock 矩阵定义为自洽场能量对密度矩阵的导数：

$$F_{\mu\nu} := \frac{\partial E^{\mathrm{SCF}}}{\partial D_{\mu\nu}} \tag{A.52}$$

它是自洽场作为变分方法的重要中间量，且为对称矩阵．自洽场能量 E^{SCF} 对占

据轨道 $C_{\mu i}$ 的导数为

$$\frac{\partial E^{\mathrm{SCF}}}{\partial C_{\mu i}} = \frac{\partial E^{\mathrm{SCF}}}{\partial D_{\kappa\lambda}} \frac{\partial D_{\kappa\lambda}}{\partial C_{\mu i}} = F_{\kappa\lambda}\left(2\delta_{\kappa\mu}C_{\lambda i} + 2\delta_{\lambda\mu}C_{\kappa i}\right) = 4F_{\mu\nu}C_{\nu i} \tag{A.53}$$

占据轨道系数 $C_{\mu i}$ 是通过引入正交条件 (A.51) 对 E^{SCF} 作条件极小值计算得到，同时参考式 (A.40)．定义对称的 Lagrange 乘子矩阵为 ε_{jk}；下式作为变分方程，对指标 ν, j, k 求和：

$$\frac{\partial}{\partial C_{\mu i}}\left(E^{\mathrm{SCF}} - 2\varepsilon_{jk}(S_{jk} - \delta_{jk})\right) = 4\left(F_{\mu\nu}C_{\nu i} - S_{\mu\nu}C_{\nu j}\varepsilon_{ji}\right) = 0 \tag{A.54}$$

若自洽场泛函是 Hartree-Fock，那么上式即 Hartree-Fock-Roothaan 方程[240]．

$F_{\mu\nu}$ 作为原子轨道基下的矩阵，秩 n_{orb} 明显大于占据轨道数 n_{occ}；在程序实现中，一般将求取 n_{orb} 个分子轨道的系数 $C_{\mu p}$：

$$F_{\mu\nu}C_{\nu p} = S_{\mu\nu}C_{\nu q}\varepsilon_{qp} \quad \text{(SCF working equation)} \tag{A.55}$$

但需要注意到，只有占据轨道对自洽场能量产生贡献．关于自洽场对占据布局的限制条件，可以通过对式 (A.54) 等式两边乘以非占轨道系数 $C_{\mu a}$、并对原子轨道指标 μ, ν 求和结果所体现：

$$4(C_{\mu a}F_{\mu\nu}C_{\nu i} - C_{\mu a}S_{\mu\nu}C_{\nu j}\varepsilon_{ji}) = 4(F_{ai} - S_{aj}\varepsilon_{ji}) = 0$$

或更简洁地，Fock 矩阵在分子轨道基下是分块对角化的：

$$\boxed{F_{ai} = 0 \quad \text{(SCF constraint)}} \tag{A.56}$$

上式在后文称为 **SCF 条件**；推演过程利用了正交条件 (A.51) 所给出的 $S_{aj} = 0$ (占据轨道与非占轨道指标不可能一致)．

正交条件与 SCF 条件是梯度推演中，所有必要的额外限制条件．

最后，为了后面推导的便利，这里引入 A 张量的前导张量 $\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ (Fock 轨道响应张量) 作为 Fock 矩阵对密度矩阵的导数量：

$$\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda} := \frac{\partial^2 E^{\mathrm{SCF}}}{\partial D_{\mu\nu}\partial D_{\kappa\lambda}} = \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial D_{\kappa\lambda}} \tag{A.57}$$

该张量通常具有 4 重对称性：

$$\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda} = \tilde{A}_{\kappa\lambda,\mu\nu} = \tilde{A}_{\nu\mu,\lambda\kappa} = \tilde{A}_{\lambda\kappa,\nu\mu}$$

但需要指出，若交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ (或不同于 $\hat{g}$ 的算符所贡献的 ERI 交换能) 对能量项有贡献，那么该张量不是 8 重对称性的 (即不满足 $\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda} = \tilde{A}_{\mu\nu,\lambda\kappa}$)．出于便利，我们将定义下述 8 重对称性的张量 $A_{\mu\nu,\kappa\lambda}$，该张量称为 A 张量：

$$A_{\mu\nu,\kappa\lambda} := 2\left(\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda} + \tilde{A}_{\mu\nu,\lambda\kappa}\right) \tag{A.58}$$

上式定义中的 2 倍，是出于闭壳层情形下，下述表达式方便而给出：

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial C_{\kappa i}} &= \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial D_{\eta\lambda}}\frac{\partial D_{\eta\lambda}}{\partial C_{\kappa i}} = 2\tilde{A}_{\mu\nu,\eta\kappa}\left(\delta_{\eta\kappa}C_{\lambda i} + \delta_{\lambda\kappa}C_{\eta i}\right) \\ &= 2\left(\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda} + \tilde{A}_{\mu\nu,\lambda\kappa}\right)C_{\lambda i} \\ &= A_{\mu\nu,\kappa\lambda}C_{\lambda i} = A_{\mu\nu,\kappa i}\end{aligned} \tag{A.59}$$

上式的第三个等号利用了被求和指标 η, λ 的轮换.

A.5.2 一阶梯度：轨道系数随外场的变化

自洽场泛函 E^{SCF} 与能量泛函 E^{DH} 的运算共用同一轨道系数 $C_{\mu i}$. 这一小节进一步讨论正交条件、SCF 条件在外场微扰 $\mathbb{A}$ 下的响应，并籍此给出描述轨道系数在外场微扰下变化的 U 矩阵 $U^{\mathbb{A}}_{pq}$[1]：

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}} C_{\mu q} = C_{\mu p} U^{\mathbb{A}}_{pq}} \tag{A.61}$$

这一小节首先确定 U 矩阵在占据-非占部分 $U^{\mathbb{A}}_{ai}$ 的表达式. 其余部分在后一小节详细描述.

对正交条件 (A.51) 作性质 $\mathbb{A}$ 的导数：

$$\begin{aligned}\partial_{\mathbb{A}} S_{pq} &= \partial_{\mathbb{A}} C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu q} + C_{\mu p}\partial_{\mathbb{A}} S_{\mu\nu} C_{\nu q} + C_{\mu p} S_{\mu\nu}\partial_{\mathbb{A}} C_{\nu q} \\ &= S_{mq} U^{\mathbb{A}}_{mp} + S_{pm} U^{\mathbb{A}}_{mq} = U^{\mathbb{A}}_{pq} + U^{\mathbb{A}}_{qp} = 0\end{aligned}$$

或更简洁地，

$$\boxed{U^{\mathbb{A}}_{pq} + U^{\mathbb{A}}_{qp} = 0 \quad \text{(corollary of orthogonalization constraint)}} \tag{A.62}$$

上述推导过程中利用到电性质微扰下基轨道没有变化，因此 $\partial_{\mathbb{A}} S_{\mu\nu} = 0$. 上述结论表明，U 矩阵在电性质导数下是反对称的[2].

进而将对 SCF 条件 (A.56) 的等式两边作性质 $\mathbb{A}$ 的导数. 但在考虑 $\partial_{\mathbb{A}} F_{ai}$ 前，我们先考虑更一般的原子轨道基下 Fock 矩阵的导数：

$$\partial_{\mathbb{A}} F_{\mu\nu} = \partial^{\mathrm{S}}_{\mathbb{A}} F_{\mu\nu} + \partial^{\mathrm{U}}_{\mathbb{A}} F_{\mu\nu} = F^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} + \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial C_{\kappa i}}\partial_{\mathbb{A}} C_{\kappa i} = F^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} + A_{\mu\nu,mi} U^{\mathbb{A}}_{mi} \tag{A.63}$$

1 式 (A.61) 中 U 矩阵的定义并非在等式左边. 利用正交条件 (A.51)，可知

$$U^{\mathbb{A}}_{pq} := C_{\mu p} S_{\mu\nu}\partial_{\mathbb{A}} C_{\nu q} \tag{A.60}$$

上述定义式与导出式 (A.61) 是等价的. 出于推演方便，我们仅使用导出式 (A.61).

2 需要指出，对于其它性质梯度，由于 $\partial_{\mathbb{A}} S_{\mu\nu}$ 未必是零，因此 U 矩阵一般来说未必是反对称或反厄米的. 后文将有许多结论只能用于电性质微扰，而无法简单地扩展到所有情形. 在本工作中，不会一一列举所有无法扩展的情形.

其中，$F^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} \coloneqq \partial^{\mathrm{S}}_{\mathbb{A}} F_{\mu\nu}$ 定义为不受密度矩阵扰动、而仅受外场扰动产生变化的 skeleton 导数部分．作为特例，对于外加偶极电场而言，从式 (A.49) 附近的讨论出发，仅有单电子算符部分产生贡献：

$$F^{\mathscr{E}_t}_{\mu\nu} = h^{\mathscr{E}_t}_{\mu\nu} \coloneqq \partial_{\mathscr{E}_t} h_{\mu\nu} = h^t_{\mu\nu} \tag{A.64}$$

$$F^{\mathscr{E}_t}_{pq} = h^{\mathscr{E}_t}_{pq} = C_{\mu p} F^{\mathscr{E}_t}_{\mu\nu} C_{\nu q} \tag{A.65}$$

对于多级展开的外电场也是类似的；我们将在所有电性质导数问题中，假定 $F^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} = h^{\mathbb{A}}_{\mu\nu}$ 与 $F^{\mathbb{A}}_{pq} = h^{\mathbb{A}}_{pq}$.

得到原子轨道基 Fock 矩阵导数 $\partial_{\mathbb{A}} F_{\mu\nu}$ 后，分子轨道下的导数可以顺势得到：

$$\begin{aligned}\partial_{\mathbb{A}} F_{pq} &= F_{mq} U^{\mathbb{A}}_{mp} + F_{pm} U^{\mathbb{A}}_{mq} + C_{\mu p} \partial_{\mathbb{A}} F_{\mu\nu} C_{\nu q} \\ &= F_{mq} U^{\mathbb{A}}_{mp} + F_{pm} U^{\mathbb{A}}_{mq} + F^{\mathbb{A}}_{pq} + A_{pq,mj} U^{\mathbb{A}}_{mj}\end{aligned} \tag{A.66}$$

上式在二阶梯度求取、以及 MP2 的激发张量导数计算上经常用到；但在这一小节，我们只对其非占-占据部分感兴趣．对 SCF 条件 (A.56) 的两边求导，得到

$$\partial_{\mathbb{A}} F_{ai} = F_{mi} U^{\mathbb{A}}_{ma} + F_{am} U^{\mathbb{A}}_{mi} + F^{\mathbb{A}}_{ai} + A_{ai,mj} U^{\mathbb{A}}_{mj} = 0 \tag{A.67}$$

该式还可以简化．首先，SCF 条件要求分子轨道基下 Fock 占据-非占部分为零；这意味着上式第一项指标 m 对非占轨道求和、第二项指标 m 对占据轨道求和的部分不产生贡献；即前两项的贡献可以写为

$$\partial_{\mathbb{A}} F_{ai} \leftarrow F_{mi} U^{\mathbb{A}}_{ma} + F_{am} U^{\mathbb{A}}_{mi} = F_{ij} U^{\mathbb{A}}_{ja} + F_{ab} U^{\mathbb{A}}_{bi} = -F_{ij} U^{\mathbb{A}}_{aj} + F_{ab} U^{\mathbb{A}}_{bi}$$

同时，利用 U 矩阵的反对称性和 A 张量的对称性，最后一项 $A_{ai,mj} U^{\mathbb{A}}_{mj}$ 中 m 仅对占据轨道求和为零，

$$\partial_{\mathbb{A}} F_{ai} \leftarrow A_{ai,kj} U^{\mathbb{A}}_{kj} = \frac{1}{2}\left(A_{ai,kj} U^{\mathbb{A}}_{kj} + A_{ai,jk} U^{\mathbb{A}}_{kj}\right) = \frac{1}{2}\left(A_{ai,kj} U^{\mathbb{A}}_{kj} + A_{ai,kj} U^{\mathbb{A}}_{jk}\right) = 0$$

因而 SCF 条件 (A.56) 两侧求导后的最终结论可以写为

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}} F_{ai} = -F_{ij} U^{\mathbb{A}}_{aj} + F_{ab} U^{\mathbb{A}}_{bi} + F^{\mathbb{A}}_{ai} + A_{ai,bj} U^{\mathbb{A}}_{bj} = 0 \quad \text{(corollary of SCF constraint)}} \tag{A.68}$$

若引入**正则 SCF 条件**，即 Fock 矩阵是对角化的：

$$\boxed{F_{pq} = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad \text{(canonical SCF constraint)}} \tag{A.69}$$

那么，式 (A.68) 可以写为

$$\partial_{\mathbb{A}} F_{ai} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) U^{\mathbb{A}}_{ai} + F^{\mathbb{A}}_{ai} + A_{ai,mj} U^{\mathbb{A}}_{mj} = 0 \tag{A.70}$$

对上式整理，得到电性质导数下的 CP-SCF 方程

$$\boxed{\begin{aligned} F_{ai}^{\mathbb{A}} &= -(\varepsilon_a - \varepsilon_i)U_{ai}^{\mathbb{A}} - A_{ai,bj}U_{bj}^{\mathbb{A}} \\ &= -\left((\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ai,bj} + A_{ai,bj}\right)U_{bj}^{\mathbb{A}} \quad \text{(CP-SCF)} \end{aligned}} \tag{A.71}$$

通过该方程可以求得 U 矩阵的非占-占据部分 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$. 其耦合微扰的意义是，不仅 Hamilton 算符受外场扰动、自洽场波函数也因 Hamilton 算符的微扰而随之产生变化；CP-SCF 方程所给出的 U 矩阵确定了轨道系数 (作为描述自洽场波函数的参数) 是如何随外场发生扰动的.

A.5.3 一阶梯度：U 矩阵占据-占据和非占-非占部分

对于自洽场泛函 E^{SCF} 求得轨道系数 $C_{\mu p}$ 的过程，只有正交条件 $S_{pq} = \delta_{pq}$ 与 SCF 条件 $F_{ai} = 0$ 是必须满足的条件. 这意味着

- 在外场微扰下，正交条件与 SCF 条件也需要满足，这已经在式 (A.62, A.68) 附近的讨论有所展开；
- 正则 SCF 条件 (A.69) 不是必要的，这同时意味着轨道系数 $C_{\mu p}$ 的选取并非是唯一的；通常只是为公式推演的便利与程序实现的高效，而引入了正则 SCF 条件.

外场 $\mathbb{A}$ 对轨道系数的扰动即是 U 矩阵. 上一小节的推演，在仅仅使用正交条件与 SCF 条件时，作为结论的式 (A.62, A.68) 表明 U 矩阵仅仅在占据-非占部分 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$ 有非平凡的贡献与确定的定义；而对占据-占据 $U_{ij}^{\mathbb{A}}$ 和非占-非占 $U_{ab}^{\mathbb{A}}$ 部分只有反对称的限制，没有确定的定义.

不失一般性，下面的讨论在没有外场微扰的情形下，仍然引入正则 SCF 条件 (A.69)；但存在外场微扰的情形改下，Fock 矩阵在占据-占据或非占-非占部分的导数未必是对角阵：

$$\partial_{\mathbb{A}} F_{ij} \neq 0 \quad (i \neq j); \quad \partial_{\mathbb{A}} F_{ab} \neq 0 \quad (a \neq b) \quad \text{(weak canonical SCF)} \tag{A.72}$$

对于这种情形，我们称之为**弱的正则 SCF 条件**.

下面先讨论占据-占据部分. 弱的正则 SCF 条件下，利用 Fock 矩阵为对角阵、以及 U 矩阵反对称性质，

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbb{A}} F_{ij} &= F_{im}U_{mj}^{\mathbb{A}} + F_{mj}U_{mi}^{\mathbb{A}} + F_{ij}^{\mathbb{A}} + A_{ij,mk}U_{mk}^{\mathbb{A}} \\ &= (\varepsilon_i - \varepsilon_j)U_{ij}^{\mathbb{A}} + F_{ij}^{\mathbb{A}} + A_{ij,bk}U_{bk}^{\mathbb{A}} \end{aligned} \tag{A.73}$$

通过 CP-SCF 方程 (A.71) 可以求得 $U_{bj}^{\mathbb{A}}$；同时注意到 U 矩阵的反对称性 (A.62) 即

U 矩阵对角元为零，从而上式整理为

$$U_{ij}^{\mathbb{A}} = \begin{cases} -\dfrac{F_{ij}^{\mathbb{A}} + A_{ij,bk}U_{bk}^{\mathbb{A}} - \partial_{\mathbb{A}}F_{ij}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} & (i \neq j) \\ 0 & (i = j) \end{cases} \tag{A.74}$$

若 Fock 矩阵导数也是对角矩阵，即 $\partial_{\mathbb{A}}F_{ij} = \delta_{ij}\partial_{\mathbb{A}}\varepsilon_i$，那么我们称其为**强的正则 SCF 条件**．代入该条件到式 (A.74, A.73)，

$$U_{ij}^{\mathbb{A}} = -\frac{F_{ij}^{\mathbb{A}} + A_{ij,bk}U_{bk}^{\mathbb{A}}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (i \neq j,\ \text{strong canonical SCF}) \tag{A.75}$$

$$\partial_{\mathbb{A}}\varepsilon_i = F_{ij}^{\mathbb{A}} + A_{ij,bk}U_{bk}^{\mathbb{A}} \quad (\text{strong canonical SCF}) \tag{A.76}$$

上式的分子一般非零，而分母 $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ 则有可能接近或等于零；举例而言，甲烷分子的最高能级占据轨道为 T_d 不可约表示，即三重简并，因此存在 $i \neq j$ 且 $\varepsilon_i - \varepsilon_j = 0$ 的情形，从而将 $U_{ij}^{\mathbb{A}}$ 推向无穷大．这在程序实现中将导致严重的数值误差，因此一般来说不适合引入强的正则 SCF 条件．方才分析的是 Fock 矩阵导数占据-占据部分 $\partial_{\mathbb{A}}F_{ij}$；对于非占-非占部分 $\partial_{\mathbb{A}}F_{ab}$ 也有类似的结论．

但也需要指出，对于 MP2 的激发张量梯度 $\partial_{\mathbb{A}}t_{ij}^{ab}$ (A.180)，其存在贡献项：

$$\partial_{\mathbb{A}}t_{ij}^{ab} \leftarrow -\partial_{\mathbb{A}}F_{ca}t_{ij}^{cb}$$

若 $\partial_{\mathbb{A}}F_{ij}$ 与 $\partial_{\mathbb{A}}F_{ab}$ 是对角矩阵，那么该项计算复杂度可以从 $O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^3) \sim O(N^5)$ 降至 $O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^2) \sim O(N^4)$；即使用强正则 SCF 条件可以付出数值误差的代价、换取计算效率．

若仅考虑弱的正则 SCF 条件 (A.72)，那么 $U_{ij}^{\mathbb{A}}$ 与 $U_{ab}^{\mathbb{A}}$ 只需要满足条件 (A.62) 即可；其最简单的定义方式是置零：

$$\boxed{U_{ij}^{\mathbb{A}} = U_{ab}^{\mathbb{A}} = 0 \quad (\text{definition of program implementation})} \tag{A.77}$$

本工作的程序也按上式实现．依上述定义，Fock 矩阵的导数在非对角元上未必为零；以占据-占据部分为例，

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbb{A}}F_{ij} &= F_{ij}^{\mathbb{A}} + A_{ij,ck}U_{ck}^{\mathbb{A}} \not\equiv 0 \quad (\forall i,j \in \text{occ}) \\ \partial_{\mathbb{A}}F_{ab} &= F_{ab}^{\mathbb{A}} + A_{ab,ck}U_{ck}^{\mathbb{A}} \not\equiv 0 \quad (\forall a,b \in \text{vir}) \end{aligned} \quad ((\text{A.77})\ \text{satisfied}) \tag{A.78}$$

如此可以避免 U 矩阵的数值不稳定性；但对于 MP2 的激发张量梯度 $\partial_{\mathbb{A}}t_{ij}^{ab}$ (A.180) 的计算，其复杂度将是 $O(N^5)$．

上述两种情形 (A.75, A.77) 在计算 (A.180) 时，或者存在潜在的数值误差、或者计算复杂度较高．一种折中方案由 Stoychev 等人在程序中实现．对于简并或

近简并的一部分轨道，定义非对角的 $\partial_{\mathbb{A}} F_{pq}$；而剩余下来不存在简并情况的轨道，它们构成的 $\partial_{\mathbb{A}} F_{pq}$ 仍然是对角的．在这种方案下由于三维空间的最大不可约表示是三维，而 3×3 矩阵的元素数是长度为 3 向量数的 3 倍，因此 FLOPs 不会超过 3 倍于 $n_{\text{prop}} n_{\text{occ}}^2 n_{\text{vir}}^2$ 的乘积累加运算[53]．但这种方案并非简单的张量乘积，程序实现上会引入一定的复杂性；在我们目前的公开程序中，没有实现上述折中方案．

若不加说明，后文的讨论将基于式 (A.77) 的弱正则 SCF 条件．

A.5.4 一阶梯度：能量泛函导数

这一小节讨论能量泛函 E^{DH} 在性质 $\mathbb{A}$ 微扰下的导数．

DH 总能量的全导数可以分为 skeleton 部分与对轨道系数的导数两部分：

$$\partial_{\mathbb{A}} E^{\text{DH}} = \partial_{\mathbb{A}}^{\text{S}} E^{\text{DH}} + \frac{\partial E^{\text{DH}}}{\partial C_{\mu q}} \partial_{\mathbb{A}} C_{\mu q} \tag{A.79}$$

对于轨道系数导数部分，我们作更多讨论．定义 DH 广义 Fock 矩阵为

$$\mathscr{F}_{pq}^{\text{DH}} := C_{\mu p} \frac{\partial E^{\text{DH}}}{\partial C_{\mu q}} \tag{A.80}$$

该矩阵的性质是

- 若 $E^{\text{DH}} = E^{\text{SCF}}$，则广义 Fock 矩阵的占据-占据部分 $\mathscr{F}_{ij}^{\text{DH}}$ 退化到自洽场 Fock 矩阵 F_{ij}；但非占-非占部分 $\mathscr{F}_{ab}^{\text{DH}}$ 数值上是零，因非占轨道对自洽场能量没有影响；
- 对于本工作考虑的 DH，广义 Fock 矩阵一般不是对角化的、对称的；非占-占据或占据-非占部分也未必为零[1]．

进而引入 DH Lagrangian 为广义 Fock 反对称化矩阵[2]：

$$L_{pq}^{\text{DH}} := \mathscr{F}_{pq}^{\text{DH}} - \mathscr{F}_{qp}^{\text{DH}} \tag{A.81}$$

注意到对于电性质而言，U 矩阵可以定义为 (A.77)；因此，

$$\begin{aligned}
\partial_{\mathbb{A}} E^{\text{DH}} \leftarrow \frac{\partial E^{\text{DH}}}{\partial C_{\mu q}} \frac{\partial C_{\mu q}}{\partial \mathbb{A}} &= \mathscr{F}_{pq}^{\text{DH}} U_{pq}^{\mathbb{A}} \\
&= \mathscr{F}_{ai}^{\text{DH}} U_{ai}^{\mathbb{A}} + \mathscr{F}_{ia}^{\text{DH}} U_{ia}^{\mathbb{A}} + \mathscr{F}_{ij}^{\text{DH}} U_{ij}^{\mathbb{A}} + \mathscr{F}_{ab}^{\text{DH}} U_{ab}^{\mathbb{A}} \\
&= (\mathscr{F}_{ai}^{\text{DH}} - \mathscr{F}_{ia}^{\text{DH}}) U_{ai}^{\mathbb{A}} + 0 = L_{ai}^{\text{DH}} U_{ai}^{\mathbb{A}}
\end{aligned} \tag{A.82}$$

1 并非所有双杂化泛函 Fock 矩阵不是对角矩阵．轨道优化 (orbital-optimized) MP2 或双杂化泛函，其变分条件即是广义 Fock 矩阵对角化[241]．轨道优化泛函尽管在性质计算上有一定的优势[26]，但其计算代价很大．这类型方法需要多次迭代地计算广义 Fock 矩阵、单步 MP2 相关能因非正则 SCF 的缘故也需迭代计算得到，且广义 Fock 矩阵计算消耗一般不小于 MP2 相关能计算．

2 在本文中，Lagrangian 通过广义 Fock 矩阵所定义．但一般来说，Lagrangian 应当通过轨道或密度在旋转矩阵下的导数定义[242]；因此，应当认为广义 Fock 反对称化矩阵的结果等于 Lagrangian，而非后者为前者所定义．但比较严格地引入 Lagrangian 将占用一定的篇幅．

特别地，对于自洽场方法，$L_{ai}^{\mathrm{SCF}} = 0$．从而，电性质微扰下 DH 一阶泛函能量导数可以写为

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}} E^{\mathrm{DH}} = \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E^{\mathrm{DH}} + L_{ai}^{\mathrm{DH}} U_{ai}^{\mathbb{A}}} \tag{A.83}$$

正因为 DH 包含了公式形式复杂的 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}}[\mathbf{C}]$、其 Lagrangian 一般地非零即 $L_{ai}^{\mathrm{DH}} \not\equiv 0$，从而 DH 的梯度理论相比之自洽场而言要复杂不少．

A.5.5　一阶梯度：约化密度矩阵

本工作区分约化密度 $D_{pq}^{\mathrm{DH,RDM}}$ (A.88) 与弛豫密度 D_{pq}^{DH} 为不同的量．

约化密度与电性质 skeleton 导数有直接的联系．这里先以 CI 波函数 $|\Psi^{\mathrm{CI}}\rangle$ 开始讨论，随后引申到 DH 约化密度．本小节与下一小节参考 Trucks 等的工作[215]．

CI 的 (一阶) 约化密度在分子轨道基下，通过二次量子化算符，一般定义为

$$D_{qp}^{\mathrm{CI,RDM}} := \frac{\langle \Psi^{\mathrm{CI}} | a_p^\dagger a_q | \Psi^{\mathrm{CI}} \rangle}{\langle \Psi^{\mathrm{CI}} | \Psi^{\mathrm{CI}} \rangle} \tag{A.84}$$

约化密度矩阵的意义是，对于任意的单电子算符 $\hat{o} = o_{pq} a_p^\dagger a_q$，其期望值总是可以写为约化密度矩阵 $D_{qp}^{\mathrm{CI,RDM}}$ 与算符矩阵表示 o_{pq} 的乘积：

$$\langle \hat{o} \rangle = \frac{\langle \Psi^{\mathrm{CI}} | \hat{o} | \Psi^{\mathrm{CI}} \rangle}{\langle \Psi^{\mathrm{CI}} | \Psi^{\mathrm{CI}} \rangle} = o_{pq} D_{qp}^{\mathrm{CI,RDM}}$$

注意到 $(a_p^\dagger a_q)^\dagger = a_q^\dagger a_p$，因此 $D_{qp}^{\mathrm{CI,RDM}}$ 是复共轭的．由于本工作仅考虑实数范围内的问题，因此可以认为约化密度矩阵是对称的．

现在考虑 CI 波函数的电性质 skeleton 导数问题．对于 Hamilton 算符 $\hat{H}$，电子所引起的能量效应中，电性质仅对单电子算符 $\hat{h} = \hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{ext}}$ 中的外势 $\hat{V}_{\mathrm{ext}}$ 有微扰贡献：

$$\partial_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} \hat{H} = \partial_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} \hat{h} + \partial_{\mathrm{A}} \hat{V}_{\text{non-elec}} = h_{pq}^{\mathbb{A}} a_p^\dagger a_q + \partial_{\mathrm{A}} \hat{V}_{\text{non-elec}} \tag{A.85}$$

依 Hellmann-Feynman 定理，算符期望的 skeleton 导数等于 skeleton 导数下算符的期望：

$$\begin{aligned} \partial_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} E^{\mathrm{CI}} &= \partial_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} \langle \hat{H} \rangle = \langle \partial_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} \hat{H} \rangle = \langle \partial_{\mathrm{A}}^{\mathrm{S}} \hat{h} \rangle + \partial_{\mathrm{A}} E^{\text{non-elec}} \\ &= h_{pq}^{\mathbb{A}} D_{pq}^{\mathrm{CI,RDM}} + \partial_{\mathrm{A}} E^{\text{non-elec}} \end{aligned} \tag{A.86}$$

但作为常见的 DH 能量贡献项，MP2 相关能或其它形式的相关能，在定义约化密度的问题上存在困难．MP2 方法的波函数并非是对 $\hat{H}$ 变分极小的，因此 Hellmann-Feynman 定理失效，从而 MP2 方法的约化密度矩阵不能通过与 CI 相

同的方式 (A.84) 所定义[1]．但我们注意到，若能量的电性质 skeleton 导数的电子效应部分可以写为下述矩阵乘积与非电子效应导数之和：

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E =: h_{pq}^{\mathbb{A}} D_{pq}^{\mathrm{RDM}} + \partial_{\mathbb{A}} E^{\text{non-elec}} \quad \text{(electric property)}} \tag{A.88}$$

那么就可以从 skeleton 导数 $\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E$ 推出约化密度矩阵 D_{pq}^{RDM}[2]．该约化密度矩阵的定义不仅适用于 MP2 等非变分的后自洽场方法，也适用于双杂化泛函．我们记 DH 的约化密度为 $D_{pq}^{\mathrm{DH,RDM}}$．

A.5.6 一阶梯度：Z-Vector 方法与弛豫密度

式 (A.83) 中 $\partial_{\mathbb{A}} E^{\mathrm{DH}}$ 求取的第二项可以进一步整理．该整理过程对二阶梯度的推导也是重要的．

注意到 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$ 有三个指标，其张量维度是 $(n_{\text{prop}}, n_{\text{vir}}, n_{\text{occ}})$．$U_{ai}^{\mathbb{A}}$ 的求取是通过 CP-SCF 方程 (A.71) 给出，其计算量在不预先存储 A 张量 $A_{ia,jb}$ 时较大，是有效率优化价值的计算过程．

Handy 与 Schaefer III 指出[131]，对于一阶梯度，若 Lagrangian 为 L_{ai}，则不需要求取 $(n_{\text{prop}}, n_{\text{vir}}, n_{\text{occ}})$ 维度的 U 矩阵 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$，而只需要求取 $(n_{\text{vir}}, n_{\text{occ}})$ 维度的 Z 矩阵 Z_{ai}：

$$\boxed{-(\varepsilon_a - \varepsilon_i) Z_{ai} - A_{ai,bj} Z_{bj} = L_{ai} \quad \text{(definition of } Z_{ai})} \tag{A.89}$$

理想情况下，相比于求解 CP-SCF 方程 (A.71) 得到 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$，通过上式求解 $Z_{ai}^{\mathbb{A}}$ 的计算耗时要少 n_{prop} 倍．在本工作中，该方程称为 Z-Vector 方程．那么 Lagrangian 对能量的贡献可以化为

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}} E \leftarrow L_{ai} U_{ai}^{\mathbb{A}} = Z_{ai} F_{ai}^{\mathbb{A}}} \tag{A.90}$$

1 作为波函数方法，MP2 相关能可以通过 Hylleraas 泛函给出[214,243]：

$$E_{\mathrm{c}}^{(2)} = \min_{\Psi^{(1)}} \left(2\langle \Psi^{(1)} | \hat{H} - E^0 | \Phi^0 \rangle - \langle \Psi^{(1)} | \hat{F} - E^0 | \Psi^{(1)} \rangle \right)$$

这里的 Φ^0 是 Hartree-Fock 行列式，$E^0 = \langle \Phi^0 | \hat{F} | \Phi^0 \rangle$ 为零阶能量 (占据轨道能之和)，$\Psi^{(1)}$ 是 MP2 相关波函数．上式对 $\Psi^{(1)}$ 取变分极小，因此尽管 MP2 并非变分方法，但 Hellmann-Feynman 定理适用于上式．又由于 Brillouin 定理，$\Psi^{(1)}$ 只有二次激发项贡献、没有单次激发项，故对于任何单电子算符 $\hat{o}$ 总有 $\langle \Psi^{(1)} | \hat{o} | \Phi^0 \rangle = 0$．故 MP2 相关部分对约化密度矩阵贡献是

$$D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}} = -\langle \Psi^{(1)} | a_p^\dagger a_q | \Psi^{(1)} \rangle \tag{A.87}$$

上述推导基于自旋轨道；应当可以验证，在开壳层或闭壳层的限制下，通过 $\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E \leftarrow h_{pq}^{\mathbb{A}} D_{pq}^{\mathrm{RDM}}$ 给出的约化密度矩阵，与通过二次量子化算符下给出的约化密度矩阵是一致的．闭壳层 $D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}}$ 的具体表达式、以及其与 skeleton 导数的联系，在 A.8.2 小节给出．

2 但注意到，若是其它性质，譬如原子核导数问题，skeleton 导数对基组本身产生扰动，因而式 (A.38) 所定义的能量项的每一项都有 skeleton 导数的贡献；这将导致表达式较为复杂，即单电子 skeleton 导数 $\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E \leftarrow h_{pq}^{\mathbb{A}} D_{pq}^{\mathrm{RDM}}$ 只是众多原子核导数贡献的其中一个电子效应项．因此，通过 skeleton 导数给出约化密度，只能在电性质梯度下、或其它仅对单电子算符产生微扰的性质下，方能成立．

这里有必要回顾 Z-Vector 方法，因为其推演过程将对二阶梯度的计算有所帮助．为方便起见，定义

$$\mathscr{A}_{ai,bj} := -\big((\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ai,bj} + A_{ai,bj}\big) \tag{A.91}$$

现在将指标 ai 和 bj 看作联合指标 (即将 Z_{ai} 视作关于指标 ai 的一维向量 $\mathbf{Z}$、将 $\mathscr{A}_{ai,bj}$ 视作关于指标 ai、bj 的二维矩阵 $\boldsymbol{\mathscr{A}}$)．那么，CP-SCF 方程 (A.71) 与 Z-Vector 方程 (A.89) 分别写为

$$\boldsymbol{\mathscr{A}}\mathbf{U}^{\mathbb{A}} = \mathbf{F}^{\mathbb{A}} \tag{A.92}$$

$$\boldsymbol{\mathscr{A}}\mathbf{Z} = \mathbf{L} \tag{A.93}$$

从而，U 矩阵可以表示为 $\mathbf{U}^{\mathbb{A}} = \boldsymbol{\mathscr{A}}^{-1}\mathbf{F}^{\mathbb{A}}$，Z 矩阵可以表示为 $\mathbf{Z} = \boldsymbol{\mathscr{A}}^{-1}\mathbf{L}$．注意到 $\mathscr{A}_{ai,bj} = \mathscr{A}_{bj,ai}$ 即 $\boldsymbol{\mathscr{A}}$ 具有对称性，式 (A.83) 中 Lagrangian 对能量的贡献可以写为

$$\partial_{\mathbb{A}}E \leftarrow \mathbf{L}^{\dagger}\mathbf{U}^{\mathbb{A}} = \mathbf{L}^{\dagger}(\boldsymbol{\mathscr{A}}^{-1}\mathbf{F}^{\mathbb{A}}) = (\boldsymbol{\mathscr{A}}^{-1}\mathbf{L})^{\dagger}\mathbf{F}^{\mathbb{A}} = \mathbf{Z}^{\dagger}\mathbf{F}^{\mathbb{A}} \tag{A.94}$$

这就证明了式 (A.90)．该推导也适用于 DH；我们记 DH 的 Z 矩阵为 Z_{ai}^{DH}．

最后，我们引入弛豫密度矩阵．注意到对于 DH，由式 (A.88) 给出的电性质的 skeleton 导数对总梯度的贡献是 $\partial_{\mathbb{A}}E^{\mathrm{DH}} \leftarrow \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}}E^{\mathrm{DH}} = D_{pq}^{\mathrm{DH,RDM}}F_{pq}^{\mathbb{A}} + \partial_{\mathbb{A}}E^{\text{non-elec}}$，轨道导数对总梯度的贡献是 $\partial_{\mathbb{A}}E^{\mathrm{DH}} \leftarrow L_{ai}^{\mathrm{DH}}U_{ai}^{\mathbb{A}} = Z_{ai}^{\mathrm{DH}}F_{ai}^{\mathbb{A}}$；两者都可以写为矩阵与 $F_{pq}^{\mathbb{A}}$ 的乘积之和．那么就不妨令 DH 弛豫密度 D_{pq}^{DH} 为 DH 约化密度与 Z 矩阵之和；弛豫密度与 Fock 矩阵 skeleton 导数的乘积和就是 DH 电子效应的电性质梯度：

$$\boxed{\begin{aligned} D_{pq}^{\mathrm{DH}} &:= D_{pq}^{\mathrm{DH,RDM}} + Z_{ai}^{\mathrm{DH}}\delta_{ap}\delta_{qi} && \text{(A.95)} \\ \partial_{\mathbb{A}}E^{\mathrm{DH}} &= D_{pq}^{\mathrm{DH}}F_{pq}^{\mathbb{A}} + \partial_{\mathbb{A}}E^{\text{non-elec}} && \text{(A.96)} \end{aligned}}$$

式 (A.95) 给出的 D_{pq}^{DH} 并非是对称的；对称性并不影响梯度性质的计算．

A.5.7　二阶梯度：二阶能量泛函导数

从式 (A.96) 出发，利用链式法则，立即可以导出 DH 的电性质二阶导数：

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E^{\mathrm{DH}} = D_{pq}^{\mathrm{DH}}\partial_{\mathbb{B}}F_{pq}^{\mathbb{A}} + \partial_{\mathbb{B}}D_{pq}^{\mathrm{DH,RDM}}F_{pq}^{\mathbb{A}} + \partial_{\mathbb{B}}Z_{ai}^{\mathrm{DH}}F_{ai}^{\mathbb{A}} + \partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E^{\text{non-elec}}} \tag{A.97}$$

式 (A.97) 的第一项比较容易求取：

$$\partial_{\mathbb{B}}F_{pq}^{\mathbb{A}} = U_{mp}^{\mathbb{B}}F_{mq}^{\mathbb{A}} + U_{mq}^{\mathbb{B}}F_{mp}^{\mathbb{A}} + F_{pq}^{\mathbb{AB}} \tag{A.98}$$

特别地，对于外加偶极电场而言，由于式 (A.49) 所给出的 $h_{\mu\nu}(\mathscr{E})$ 关于外场 $\mathscr{E}$ 的微扰只有一阶项，因此二阶导数为零即当 $\mathbb{A},\mathbb{B}$ 指代电场微扰量 $\mathscr{E}$ 时，$F_{pq}^{\mathbb{AB}} = 0$．非电子效应项出于同样的理由，也有 $\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E^{\text{non-elec}} = 0$．

式 (A.97) 的第二项需要求取 DH 的约化密度梯度；对于不同的泛函而言，其具体表达式不同，我们将在后一节中对 MP2 型 DH 具体实现作更多说明．

A.5.8 二阶梯度：Z 矩阵导数与交换定理

式 (A.97) 的第三项需要求取 Z 矩阵的导数与 Fock 矩阵 skeleton 导数的乘积和．这里我们将用与 Z-Vector 方法相同的思路处理该项的计算．

首先回顾到一阶梯度的运算．从式 (A.96) 的推导结果与式 (A.89) 附近的讨论来看，DH 能量的一阶梯度不需要给出 $(n_{\text{prop}}, n_{\text{vir}}, n_{\text{occ}})$ 维度的 U 矩阵 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$，而只需要计算出 $(n_{\text{vir}}, n_{\text{occ}})$ 维度的 Z 矩阵 Z_{ai}；这很大程度上是为了节省计算量．但对于二阶梯度，对式 (A.98) 的计算不可避免地用到 U 矩阵．因此，这里的推导以已经计算得到 U 矩阵为前提．

首先仿照式 (A.90) 的形式，写出 Z 矩阵导数对能量二阶梯度的贡献：

$$\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E \leftarrow \partial_{\mathbb{B}}\mathbf{Z}^{\dagger}\mathbf{F}^{\mathbb{A}} \tag{A.99}$$

为给出 Z 矩阵的导数 $\partial_{\mathbb{B}}Z_{ai}$，我们对式 (A.93) 两边作关于性质 $\mathbb{B}$ 的导数：

$$\partial_{\mathbb{B}}\boldsymbol{\mathscr{A}}\mathbf{Z} + \boldsymbol{\mathscr{A}}\partial_{\mathbb{B}}\mathbf{Z} = \partial_{\mathbb{B}}\mathbf{L}$$

定义

$$\boldsymbol{\mathscr{R}}^{\mathbb{B}} := \partial_{\mathbb{B}}\mathbf{L} - \partial_{\mathbb{B}}\boldsymbol{\mathscr{A}}\mathbf{Z}$$

或依矩阵元素的定义

$$\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}} := \partial_{\mathbb{B}}L_{ai} - \partial_{\mathbb{B}}\mathscr{A}_{ai,bj}Z_{bj} \tag{A.100}$$

于是可整理得到

$$\boldsymbol{\mathscr{A}}\partial_{\mathbb{B}}\mathbf{Z} = \boldsymbol{\mathscr{R}}^{\mathbb{B}} \tag{A.101}$$

这意味着求取维度为 $(n_{\text{prop}}, n_{\text{vir}}, n_{\text{occ}})$ 的 $\partial_{\mathbb{B}}Z_{ai}$ 矩阵导数，需要与 CP-SCF 相同的计算过程．但事实上，可以再一次使用 Z-Vector 方法避免直接求取 $\partial_{\mathbb{B}}Z_{ai}$．利用式 (A.92) 的结论，

$$\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E \leftarrow \partial_{\mathbb{B}}\mathbf{Z}^{\dagger}\mathbf{F}^{\mathbb{A}} = (\boldsymbol{\mathscr{A}}^{-1}\boldsymbol{\mathscr{R}}^{\mathbb{B}})^{\dagger}\mathbf{F}^{\mathbb{A}} = \boldsymbol{\mathscr{R}}^{\mathbb{B}\dagger}(\boldsymbol{\mathscr{A}}^{-1}\mathbf{F}^{\mathbb{A}}) = \boldsymbol{\mathscr{R}}^{\mathbb{B}\dagger}\mathbf{U}^{\mathbb{A}}$$

或者写为矩阵元素乘积和的形式：

$$\boxed{\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E \leftarrow \mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}}U_{ai}^{\mathbb{A}}} \tag{A.102}$$

该过程也被称为交换定理 (interchange theorem)[226]．

Z 矩阵导数对总能量二阶梯度的贡献，其求取难度在于如何给出 $\partial_{\mathbb{B}}L_{ai}$ 与 $\partial_{\mathbb{B}}\mathscr{A}_{ai,bj}$．其中，式 $\partial_{\mathbb{B}}\mathscr{A}_{ai,bj}$ 在这里可以进一步展开讨论．注意到式 (A.91) 对 $\mathscr{A}_{ai,bj}$ 的定义中，存在轨道能 ε_p；但在 A.5.3 小节中的讨论中，表明由于轨道能的导数 $\partial_{\mathbb{B}}\varepsilon_p$ (A.76) 只在强的正则 SCF 条件下成立、而这将会使得 U 矩阵部分矩阵元

$U_{ij}^{\mathbb{A}}, U_{ab}^{\mathbb{A}}$ (A.75) 出现数值问题．当前二阶梯度 (A.97) 的计算基于弱的正则 SCF 条件，确实需要使用到 $U_{ij}^{\mathbb{A}}, U_{ab}^{\mathbb{A}}$，因而不能简单地对轨道能导数 $\partial_{\mathbb{B}}\varepsilon_p$ 直接作计算．为此，我们回顾式 (A.68)，对于非正则 SCF 的情形下 $\mathscr{A}_{ai,bj}$ 作重新定义：

$$\mathscr{A}_{ai,bj} := F_{ij}\delta_{ab} - F_{ab}\delta_{ij} - A_{ai,bj} \tag{A.103}$$

其全导数的项目很多，但都可以利用基本的链式法则给出．

A.5.9　总结

至此，我们推演了 DH 框架下双杂化泛函的电性质一阶与二阶梯度．目前为止的推演没有引入具体的能量计算表达式，因此该推导预期应可用于任何基于 SCF 所给出的分子轨道 $C_{\mu p}$、进行非变分能量 E^{DH} 计算的方法；这种计算方法可以是类如 B2PLYP 的能量泛函中低阶部分与自洽场相同的 bDH 泛函、可以是类如 XYGJ-OS 的 OS-MP2 型 xDH 泛函、也应预期可以是 dRPA75 的 RPA 型泛函．为具体地实现该框架下的二阶梯度程序化，需要做的是细化框架的表达式．

这里总结二阶梯度的计算流程，以及有必要进行细化的表达式：

- 电性质的梯度量 $F_{\mu\nu}^{\mathbb{A}} = h_{\mu\nu}^{\mathbb{A}}$，对于偶极外场依式 (A.64) 给出；
- 自洽场泛函 A 张量 $A_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 依式 (A.58) 给出；该项有待细化；
- 能量泛函的广义 Fock 矩阵 $\mathscr{F}_{pq}^{\mathsf{DH}}$ 与 Lagrangian L_{ai}^{DH} 分别依式 (A.80, A.81) 给出；该项有待细化；
- 通过与 CP-SCF 相同的计算过程的 Z-Vector 方法 (A.89) 给出 Z 矩阵 Z_{ai}^{DH}；
- 通过类如式 (A.84) 所使用的二次量子化算符运算、或通过式 (A.88) 的 skeleton 导数推演，给出能量泛函对应的约化密度矩阵 $D_{pq}^{\mathsf{DH,RDM}}$，该项有待细化；进而依式 (A.95) 与 Z 矩阵结合给出弛豫密度 D_{pq}^{DH}；
- 通过式 (A.96) 给出能量一阶梯度 $\partial_{\mathbb{A}}E^{\mathsf{DH}}$；
- 描述轨道旋转的 U 矩阵的非占-占据部分 $U_{ai}^{\mathbb{A}}$ 依式 (A.71) 给出；占据-非占部分 $U_{ia}^{\mathbb{A}}$ 依轨道正交条件推论 (A.62) 给出；其余部分对于电性质可以依式 (A.77) 直接置零，也可以依其它规则给出；
- 电性质的二阶梯度量 $F_{\mu\nu}^{\mathbb{AB}}$，对于偶极外场为零；
- 依导数规则求取 Fock 导数 $\partial_{\mathbb{B}}F_{pq}$、约化密度导数 $\partial_{\mathbb{B}}D_{pq}^{\mathsf{DH,RDM}}$、Lagrangian 导数 $\partial_{\mathbb{B}}L_{ai}$、A 张量导数 $\partial_{\mathbb{B}}A_{ai,bj}$，计算得到 $\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}}$ (A.100) 并最终汇总到能量二阶梯度 $\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E^{\mathsf{DH}}$ (A.97)；计算过程有待细化．

A.6 闭壳层 MP2 型双杂化泛函解析极化率程序化

A.6.1 记号定义与补充说明

这一节中，我们将具体地考察双杂化泛函在偶极电场下的二阶梯度计算过程与程序化思路．需要指出，本节内容**并非所有程序或内容是本工作的**，而是对已有程序或工作在当前记号下的重新整理．程序使用 PySCF (ver 2.3.0) 与 DH (commit 80ca9e8)．关于程序化实现的一些具体路线与限制、以及必要的补充记号定义是

- 可以实现以 XYG7 (作为区分同自旋与异自旋 MP2 相关能的泛函)、ωB97X-2 (作为含有长程交换能的泛函)、TPSS0-DH (作为含有 meta-GGA 的双杂化泛函)、lrc-XYG3 (作为含有普通、长程、短程 MP2 相关能的泛函) 等为代表的双杂化泛函的极化率计算．
- 对于含有多种 MP2 相关能形式的泛函 (以 lrc-XYG3、RS-PBE-P86 为代表)，其微扰能形式是

  $$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}} = E_{\mathrm{c}}^{(2)} + E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{LR}} + E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{SR}}$$

  这类泛函的微扰能对 Lagrangian 的贡献写为

  $$L_{ai}^{\mathrm{PT}} = L_{ai}^{(2)} + L_{ai}^{(2),\mathrm{LR}} + L_{ai}^{(2),\mathrm{SR}}$$

  即微扰总 Lagrangian 的贡献等于各子项的 Lagrangian 的线性加和．这种可加性也同样可以应用到交换相关泛函的子项拆分；弛豫密度、Z 矩阵、A 张量等也适用这种可加性．同时，除了使用了不同类型但维度相同的 ERI，短程、长程 MP2 相关能计算方式与普通的 MP2 完全一致；因此，不失一般性，我们仅讨论 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}} = E_{\mathrm{c}}^{(2)}$ 的情形，而在程序中实现所有类型的 MP2 相关能．
- 对于含有多种严格交换能的泛函 (以 ωB97X-2、RS-PBE-P86 为代表)，首先短程交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{SR}}$ 可以拆分为普通的严格交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 与长程交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LR}}$ 的差减；其次，长程交换能的计算与普通严格交换能计算流程一致．与 MP2 相关能同样，我们也仅在正文中引入严格交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$，而在程序中引入长程交换能．
- MP2 相关能依自旋平行或反平行，拆分为同自旋与异自旋两部分：

  $$E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{SS}} = c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}}(t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba})(ia|jb) \tag{A.104}$$

  $$E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{OS}} = c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS}} t_{ij}^{ab}(ia|jb) \tag{A.105}$$

  若同自旋能量系数为 $c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}}$、异自旋能量系数为 $c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS}}$，则总 MP2 相关能是

  $$E_{\mathrm{c}}^{(2)} = E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{SS}} + E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{OS}} = \big((c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}} + c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS}})t_{ij}^{ab} - c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}} t_{ij}^{ba}\big)(ia|jb) \tag{A.106}$$

出于公式推演的方便，我们会记

$$g_{ij}^{ab} := (ia|jb) \tag{A.107}$$

$$T_{ij}^{ab} := (c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}} + c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS}})t_{ij}^{ab} - c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}}t_{ij}^{ba} \tag{A.108}$$

$$G_{ij}^{ab} := (c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}} + c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS}})g_{ij}^{ab} - c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}}g_{ij}^{ba} \tag{A.109}$$

由此，MP2 相关能还可以写为

$$E_{\mathrm{c}}^{(2)} = T_{ij}^{ab}g_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab}G_{ij}^{ab} \tag{A.110}$$

- 在极化率问题中，$F_{\mu\nu}^{\mathbb{AB}} = 0$ 且 $\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}}E^{\text{non-elec}} = 0$.
- 在当前的所有程序实现中，要求可以在内存储存 $n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}n_{\text{vir}}n_{\text{aux}}$ 与 $n_{\text{vir}}^2n_{\text{aux}}$ 大小的张量、以及在硬盘储存 $n_{\text{basis}}^2n_{\text{aux}}$ 与 $n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^2$ 大小的张量.

A.6.2　A 张量：问题背景

A 张量 $A_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 或其分子轨道基表示，不仅出现在 CP-SCF 方程的计算中、也出现在后续各表达式．其调用次数较多，且涉及到双电子积分、计算较为耗时；因此涉及 A 张量的运算有讨论和效率优化的价值.

在 DH 中，不仅自洽场泛函下会导出 A 张量 (A.58)；非变分部分也会使用到该量．回顾到在非变分的 DH 能量 E^{DH} (A.38) 中，所有仅与密度矩阵相关的部分被提取出为 $E^{\mathrm{n,hyb}}$．仿照式 (A.52, A.57) 对该能量在密度矩阵下的导数，可以给出非变分 Fock 矩阵 $F_{\mu\nu}^{\mathrm{n}}$ 与非变分 A 张量的前导量 $\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{n}}$：

$$F_{\mu\nu}^{\mathrm{n}} := \frac{\partial E^{\mathrm{n,hyb}}}{\partial D_{\mu\nu}} \tag{A.111}$$

$$\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{n}} := \frac{\partial^2 E^{\mathrm{n,hyb}}}{\partial D_{\mu\nu}\partial D_{\kappa\lambda}} = \frac{\partial F_{\mu\nu}^{\mathrm{n}}}{\partial D_{\kappa\lambda}} \tag{A.112}$$

$$A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{n}} := 2(\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{n}} + \tilde{A}_{\mu\nu,\lambda\kappa}^{\mathrm{n}}) \tag{A.113}$$

由于非变分的能量 $E^{\mathrm{n,hyb}}$ 在数学结构上与自洽场能量 E^{DH} 完全相同，因此我们在这几小节仅讨论自洽场泛函的 A 张量计算问题．但在后文讨论 DH 梯度计算时，仍然需要引入该量.

由于单电子 Hamilton 算符的矩阵表示 $h_{\mu\nu}$ 与电子密度 $D_{\mu\nu}$ 无关，因此作为 Fock 矩阵的贡献项之一，其对密度矩阵 $D_{\kappa\lambda}$ 的导数为零，即不对 A 张量产生贡献．因此，A 张量仅由 ERI 部分与 DFA 部分所构成；即 A 张量的前导量可以写为：

$$\tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda} = \tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathsf{ERI}} + \tilde{A}_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathsf{DFA}} := \frac{\partial^2 E^{\mathsf{ERI}}}{\partial D_{\mu\nu}\partial D_{\kappa\lambda}} + \frac{\partial^2 E^{\mathsf{DFA}}}{\partial D_{\mu\nu}\partial D_{\kappa\lambda}} \tag{A.114}$$

同样地，A 张量也将拆分为 $A_{\mu\nu,\kappa\lambda} = A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathsf{ERI}} + A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathsf{DFA}}$ 两部分．在程序实践中，出于实现上的便利、以及计算复杂度的区别，这两部分通常是分开计算的.

A.6.3 A 张量：ERI 贡献部分与密度矩阵缩并实现策略

主要程序 (PySCF 程序，非本工作程序)

`pyscf.df.df_jk.get_jk`

依式 (A.25) 的定义，若不考虑长程交换能 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LR}}$ 等其他形式的交换能，闭壳层下双电子积分能量可以写为

$$E^{\mathrm{ERI}} = \frac{1}{2} D_{\mu\nu}(\mu\nu|\kappa\lambda) D_{\kappa\lambda} - \frac{c_{\mathrm{x}}}{4} D_{\mu\nu}(\mu\lambda|\kappa\nu) D_{\kappa\lambda}$$

依据导数规则，ERI 对 A 张量的贡献是

$$A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{ERI}} = 4(\mu\nu|\kappa\lambda) - c_{\mathrm{x}}(\mu\lambda|\kappa\nu) - c_{\mathrm{x}}(\mu\kappa|\lambda\nu) \tag{A.115}$$

在程序计算中，一般 A 张量不会单独出现，而是会与特定的 X 矩阵 $X_{\kappa\lambda}$ 进行乘积得到 $B_{\mu\nu}$：

$$B_{\mu\nu} = A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{ERI}} X_{\kappa\lambda} \tag{A.116}$$

首先，考虑到 A 张量的对称性，不论矩阵 $X_{\kappa\lambda}$ 是否有对称性，容易验证 A 张量对 X 矩阵或其转置乘积后的结果总是相同的：

$$B_{\mu\nu} = A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{ERI}} X_{\kappa\lambda} = A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{ERI}} X_{\lambda\kappa}$$

从而，在实际程序实现中，会首先给出对称化的 X 矩阵：

$$\tilde{X}_{\kappa\lambda} := \frac{1}{2}(X_{\kappa\lambda} + X_{\lambda\kappa})$$

对 X 矩阵的对称化的意义在于，式 (A.115) 对 $A_{\mu\nu,\kappa\lambda}^{\mathrm{ERI}}$ 原先给出了三项双电子积分；若要与 $X_{\kappa\lambda}$ 作乘积求和，则需要调用三次 ERI 与 X 矩阵乘法的过程；但当 X 矩阵化为对称的 $\tilde{X}_{\kappa\lambda}$ 后，则可以验证只需要两次乘法调用：

$$B_{\mu\nu} = 4(\mu\nu|\kappa\lambda)\tilde{X}_{\kappa\lambda} - 2c_{\mathrm{x}}(\mu\lambda|\kappa\nu)\tilde{X}_{\kappa\lambda} \tag{A.117}$$

上式的计算过程与 Fock 矩阵中涉及双电子积分的计算过程完全一致．在我们的程序中，一般将直接使用 PySCF 的接口给出结果，不对此作程序实现．除开系数，我们称上式前者为 J 积分、后者为 K 积分：

$$J_{\mu\nu}[\tilde{\mathbf{X}}] := (\mu\nu|\kappa\lambda)\tilde{X}_{\kappa\lambda} \tag{A.118}$$

$$K_{\mu\nu}[\tilde{\mathbf{X}}] := (\mu\lambda|\kappa\nu)\tilde{X}_{\kappa\lambda} \tag{A.119}$$

在 RI 近似下，J 积分的复杂度在 RI 近似下可以是较低的 $O(n_{\mathrm{basis}}^2 n_{\mathrm{aux}}) \sim O(N^3)$：

$$\mathcal{T}_P = Y_{\kappa\lambda,P}\tilde{X}_{\kappa\lambda} \quad (n_{\mathrm{basis}}^2 n_{\mathrm{aux}}\ \mathrm{FMAs})$$

$$J_{\mu\nu} \simeq Y_{\mu\nu,P}\mathcal{T}_P \quad (n_{\mathrm{basis}}^2 n_{\mathrm{aux}}\ \mathrm{FMAs})$$

但 K 积分仍然需要 $O(n_{\text{basis}}^3 n_{\text{aux}}) \sim O(N^4)$ 复杂度的计算量：

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\lambda\nu,P} &= Y_{\kappa\nu,P}\tilde{X}_{\kappa\lambda} \qquad (n_{\text{basis}}^3 n_{\text{aux}} \text{ FMAs}) \\ K_{\mu\nu} &\simeq Y_{\mu\nu,P}\mathcal{T}_{\lambda\nu,P} \quad (n_{\text{basis}}^3 n_{\text{aux}} \text{ FMAs}) \end{aligned}$$

这里的运算数没有考虑到张量对称性可能会产生的加速．相比较而言，对于传统 ERI 下的 J 与 K 积分 (A.118, A.119) 而言，它们所需要的 FMA 运算次数都是 $O(N^4)$．由于 RI 近似下的 K 积分需要进行两次 $n_{\text{basis}}^3 n_{\text{aux}}$ 的 FMA 计算，因此仅从 FMA 运算次数而言 RI 近似的计算量会比传统 4c-2e ERI 情形要大．但 4c-2e ERI 若可以保存在 RAM，则会有更严重的访存消耗；若 on-the-fly 生成 4c-2e ERI，则会因为 ERI 本身的计算开销而拖累 J 与 K 积分的计算时间 (单个电子积分元素 $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ 的计算耗时远超两次 FMA 运算与相应的内存访问时间)．因此，即使 RI 近似下的 K 积分 FMA 运算次数更多，但仍然有更高的计算效率．

A.6.4　A 张量：ERI 贡献部分与分子轨道基下缩并实现策略

主要程序 (部分是 PySCF 程序，非本工作程序)

```
pyscf.dh.response.hdft.rhdft.get_eri_cpks_vovo
pyscf.dh.response.hdft.rhdft.get_Ax0_cpks_HF
pyscf.scf._response_functions._gen_rhf_response
```

在本工作中，处理 xDH 型双杂化泛函二阶梯度问题时，A 张量通常是通过分子轨道基所表示：

$$A_{pq,rs}^{\text{ERI}} = 4(pq|rs) - c_{\text{x}}(ps|rq) - c_{\text{x}}(pr|sq) \tag{A.120}$$

但并非所有情况都会使用全部的 $A_{pq,rs}$ 元素：以 CP-SCF 方程 (A.71) 的求解过程为例，其使用到的仅仅是 A 张量的非占-占据-非占-占据部分 $A_{ai,bj}$．由于 CP-SCF 方程求解的程序调用次数较多，有比较重要的优化价值，因此我们先对 $A_{ai,bj}^{\text{ERI}}$ 与分子轨道基下的 X 矩阵 X_{bj} 作讨论：

$$B_{ai} = A_{ai,bj}^{\text{ERI}} X_{bj} \tag{A.121}$$

随后再扩展到更一般的情况．

在分子轨道基下，$A_{ai,bj}^{\text{ERI}}$ 的 RI 近似可以展开为

$$A_{ai,bj}^{\text{ERI}} = 4Y_{ai,P}Y_{bj,P} - c_{\text{x}}Y_{aj,P}Y_{bi,P} - c_{\text{x}}Y_{ab,P}Y_{ji,P} \tag{A.122}$$

与原子轨道基的情况不同，分子轨道基下 K 积分部分无法利用对称性进行计算

简化：

$$
\begin{aligned}
B_{ai} &= 4(ai|bj)X_{bj} - c_{\mathrm{x}}(aj|bi)X_{bj} - c_{\mathrm{x}}(ab|ji)X_{bj} \\
&\simeq 4Y_{ai,P}Y_{bj,P}X_{bj} - c_{\mathrm{x}}Y_{aj,P}Y_{bi,P}X_{bj} - c_{\mathrm{x}}Y_{ab,P}Y_{ji,P}X_{bj}
\end{aligned} \tag{A.123}
$$

因此，对于 $B_{ai} = A^{\mathrm{ERI}}_{ai,bj}X_{bj}$ 张量缩并过程，其有三种具体的实现方式：

1. 依式 (A.117) 在原子轨道基下作 J/K 积分；
2. 依式 (A.122) 通过实现生成的 RI 近似下的 $A^{\mathrm{ERI}}_{ai,bj}$ (A.120)，随后作直接张量缩并；该实现方法在 ORCA 中以 `RITrafo` 关键词实现；
3. 依式 (A.123) 进行 RI 近似下 ERI 拆解时的张量缩并.

我们认为，对于非占-占据-非占-占据 A 张量缩并问题 (A.121)，使用分子轨道基表示进行计算尽管存在无法充分利用张量对称性、需要较多中间张量的困难，但计算效率相比于原子轨道基下的 J/K 矩阵计算效率高. 当前的程序工作默认使用第 2 种实现；对于电子数较少的情形，尽管该实现方式是 $O(n^2_{\mathrm{occ}}n^2_{\mathrm{vir}}n_{\mathrm{aux}}) \sim O(N^5)$ 的高复杂度，但只需要一次性计算；CP-SCF 迭代时则是 FLOPs 相比于其他 $O(N^4)$ 过程更小的 $n^2_{\mathrm{occ}}n^2_{\mathrm{vir}}$.

在涉及 MP2 相关的梯度计算问题中，还将遇到其它分子轨道下的 A 张量缩并计算，例如非占-占据-全轨-全轨的情形 $A^{\mathrm{ERI}}_{ai,pq}$ 或全轨道情形 $A^{\mathrm{ERI}}_{rs,pq}$. 对于这些情形，A 张量对内存消耗过大，当前的程序将作第 1 种实现.

A.6.5 A 张量：DFA 贡献部分

主要程序 (PySCF 程序，非本工作程序)

`pyscf.dft.numint.nr_rks_fxc`

`pyscf.scf._response_functions._gen_rhf_response`

$A^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 与密度矩阵 $X_{\kappa\lambda}$ 的缩并方式，与 $A^{\mathrm{ERI}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 的缩并方式完全不同. 这是因为生成 $A^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 张量的计算代价巨大. 但为讨论上的方便，我们先给出 $A^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 的具体表达式. 这小节用到的记号同时参考 A.3.3.

首先注意到 $E^{\mathrm{DFA}} \doteq w_g f_g \rho_g$，而 f_g 是 ξ_g 的函数；因此 E^{DFA} 也是 ξ_g 的函数. 同时注意到式 (A.36b)，从 A 张量的定义出发：

$$
\begin{aligned}
\tilde{A}^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda} &= \frac{\partial^2 E^{\mathrm{DFA}}}{\partial D_{\mu\nu}\partial D_{\kappa\lambda}} \doteq \frac{\partial \xi_g}{\partial D_{\mu\nu}} \cdot \frac{\partial^2 E^{\mathrm{DFA}}}{\partial \xi_g^2} \cdot \frac{\partial \xi_g}{\partial D_{\kappa\lambda}} \\
&= \frac{\partial \xi_{\chi_1 g}}{\partial D_{\mu\nu}} w_g f_{\chi_1\chi_2 g} \frac{\partial \xi_{\chi_2 g}}{\partial D_{\kappa\lambda}}
\end{aligned}
$$

对 $\xi_{\chi g}$ 的密度矩阵导数作下述定义：

$$
\xi_{\chi g\mu\nu} \coloneqq \frac{\partial \xi_{\chi g}}{\partial D_{\mu\nu}} \tag{A.124}
$$

回顾式 (A.35a–A.35c)，上述定义具体展开为

$$
\begin{aligned}
\xi_{\chi g\mu\nu} &= \phi_{g\mu}\phi_{g\nu} && \text{(when } \chi \text{ refers to } \rho\text{)} \\
\xi_{\chi g\mu\nu} &= \phi_{tg\mu}\phi_{g\nu} + \phi_{g\mu}\phi_{tg\nu} && \text{(when } \chi \text{ refers to } \rho_t\text{)} \\
\xi_{\chi g\mu\nu} &= \frac{1}{2}\phi_{tg\mu}\phi_{tg\nu} && \text{(when } \chi \text{ refers to } \tau\text{)}
\end{aligned}
$$

那么，$\tilde{A}^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 可以简写为

$$
\tilde{A}^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda} = w_g f_{\chi_1\chi_2 g}\xi_{\chi_1 g\mu\nu}\xi_{\chi_2 g\kappa\lambda} \tag{A.125}
$$

该项的计算复杂度是 $O(n_{\mathrm{grid}}n_{\mathrm{basis}}^4) \sim O(N^5)$，且计算量巨大.

但实际情形下，我们考虑的是与 (A.116) 类似的问题：

$$
B_{\mu\nu} = A^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}X_{\kappa\lambda} = 4\tilde{A}^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}X_{\kappa\lambda} \doteq 4w_g f_{\chi_1\chi_2 g}\xi_{\chi_1 g\mu\nu}\xi_{\chi_2 g\kappa\lambda}X_{\kappa\lambda}
$$

我们注意到，上式的 $\xi_{\chi_2 g\kappa\lambda}X_{\kappa\lambda}$ 可以先作缩并；由于参量 ξ 关于密度矩阵是线性的，注意到 (A.35a–A.35c) 的定义及其下方的讨论、以及 (A.124) 的定义，

$$
\xi_{\chi g}[\mathbf{X}] = \xi_{\chi g\kappa\lambda}X_{\kappa\lambda} \tag{A.126}
$$

上式的计算复杂度是 $O(n_{\mathrm{grid}}n_{\mathrm{basis}}^2) \sim O(N^3)$. 那么，$A^{\mathrm{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 的缩并问题最终化为

$$
B_{\mu\nu} \doteq 4w_g f_{\chi_1\chi_2 g}\xi_{\chi_1 g\mu\nu}\xi_{\chi_2 g}[\mathbf{X}] \tag{A.127}
$$

上式的计算复杂度仍然是 $O(n_{\mathrm{grid}}n_{\mathrm{basis}}^2) \sim O(N^3)$. 因此，密度泛函近似对 A 张量的贡献的计算复杂度较小. 尽管如此，在分子体系较小时经常有 $n_{\mathrm{grid}} \gg n_{\mathrm{basis}}^2$，因此其计算仍然可能是耗时的.

A.6.6　MP2 激发张量及相关项

主要程序

`pyscf.dh.response.mp2.rmp2ri.get_mp2_integrals`

在计算 MP2 相关能的 Lagrangian $L^{(2)}_{ai}$ 前，为了避免对较大的、可能储存在 I/O 效率较低的硬盘上的 MP2 激发张量 t^{ab}_{ij} 作多次遍历，目前的程序实现首先将

对下述三个计算目标同时作计算：

$$g_{ij}^{ab} \simeq Y_{ia,P} Y_{jb,P} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2 n_{\mathrm{aux}}) \qquad \text{cf. (A.15, A.107)} \tag{A.128a}$$

$$D_{ij}^{ab} := \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2) \tag{A.128b}$$

$$t_{ij}^{ab} = g_{ij}^{ab} / D_{ij}^{ab} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2) \qquad \text{cf. (A.152)} \tag{A.128c}$$

$$T_{ij}^{ab} = (c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{OS}} + c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}}) t_{ij}^{ab} - c_{\mathrm{c}}^{\mathrm{SS}} t_{ij}^{ba} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2) \qquad \text{cf. (A.108)} \tag{A.128d}$$

$$E_{\mathrm{c}}^{(2)} = T_{ij}^{ab} g_{ij}^{ab} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2) \qquad \text{cf. (A.110)} \tag{A.128e}$$

$$D_{jk}^{(2),\mathrm{RDM}} \leftarrow -2 T_{ij}^{ab} t_{ik}^{ab} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^3 n_{\mathrm{vir}}^2) \qquad \text{cf. (A.164a)} \tag{A.128f}$$

$$D_{ab}^{(2),\mathrm{RDM}} = 2 T_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^3) \qquad \text{cf. (A.164b)} \tag{A.128g}$$

$$G_{ia,P} := T_{ij}^{ab} Y_{jb,P} \qquad O(n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2 n_{\mathrm{aux}}) \tag{A.128h}$$

上述计算过程的最终导出量是 t_{ij}^{ab}, $E_{\mathrm{c}}^{(2)}$, $D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}}$, $G_{ia,P}$. 上述计算过程的共同特征是，指标 i 是可以拆分的；即上述计算可以对指标 i 作简单循环，从而将内存消耗控制在 $(n_{\mathrm{occ}} n_{\mathrm{vir}}^2)$ 量级. 同时，如果只考虑一阶梯度问题，t_{kj}^{ab} $(k \neq i)$ 不影响涉及 t_{ij}^{ab} 的计算，因此张量 t_{ij}^{ab} 不需要保存 (但二阶梯度问题，目前的程序实现仍然需要该张量).

A.6.7 MP2 与 DH 的 Laplacian 与 Z 矩阵

主要程序 (部分是 PySCF 程序，非本工作程序)

```
pyscf.dh.response.mp2.rmp2ri.get_lag_vo
pyscf.dh.response.dh.rdh.RDHResp.make_lag_vo
pyscf.dh.response.dh.rdh.RDHResp.make_rdm1_resp
pyscf.scf.cphf.solve
```

MP2 的 Lagrangian 已经通过式 (A.179) 导出；在 RI 近似下，该 Lagrangian 可以通过下式计算而来：

$$L_{ai}^{(2)} \simeq 4 G_{ib,P} Y_{ab,P} - 4 G_{ja,P} Y_{ij,P} + A_{ai,pq} D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}} \tag{A.129}$$

上式的 $Y_{ab,P}$ 对内存的占用压力较大，程序将对辅助基指标 P 作分批求和. 计算复杂度是 $O(n_{\mathrm{occ}} n_{\mathrm{vir}}^2 n_{\mathrm{aux}}) \sim O(N^4)$.

注意到 Lagrangian 是广义 Fock 矩阵的反对称化结果、而广义 Fock 矩阵是能量对轨道系数的导数；能量 E^{DH} 依 (A.38, A.39) 可以写为 $E^{\mathrm{n,hyb}} + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}}$，从而 Lagrangian 也可以写为

$$L_{ai}^{\mathrm{DH}} = L_{ai}^{\mathrm{n,hyb}} + L_{ai}^{(2)} \quad (\text{when } E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}} = E_{\mathrm{c}}^{(2)}) \tag{A.130}$$

$E^{\mathrm{n,hyb}}$ 给出的推论有

$$\mathscr{F}_{pq}^{\mathrm{n,hyb}} = C_{\mu p}\frac{\partial E^{\mathrm{n,hyb}}}{\partial D_{\kappa\lambda}}\frac{\partial D_{\kappa\lambda}}{\partial C_{\mu q}} = 4F_{pq}^{\mathrm{n,hyb}}\delta_{q\in\mathrm{occ}} \tag{A.131}$$

$$L_{ai}^{\mathrm{n,hyb}} = \mathscr{F}_{ai}^{\mathrm{n,hyb}} - \mathscr{F}_{ia}^{\mathrm{n,hyb}} = 4F_{ai}^{\mathrm{n,hyb}} \tag{A.132}$$

综上，DH 的 Lagrangian L_{ai}^{DH} 便是可以求得的了．代入 Z-Vector 方程 (A.89)，便求得 Z_{ai}^{DH}．该步骤的计算量依 A.6.4 小节中的不同算法而不同，但均为 $O(N^4)$．

这里补充讨论 L_{ai}^{DH} 的实现细节．当 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PT}}$ 不仅有 $E_{\mathrm{c}}^{(2)}$、还需要允许有长程 $E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{LR}}$ 或短程贡献 $E_{\mathrm{c}}^{(2),\mathrm{SR}}$ 时，程序的框架需要灵活地设计，以允许众多不同相关能的 Lagrangian 贡献加和；但对于仅有 $E_{\mathrm{c}}^{(2)}$ 的情形，也不应增加计算量．当前程序中，attribute `pyscf.dh.DH.inherited` 用于保存构成 E^{DH} 各个能量分量的实例．这些实例分别单独实现了能量 E、Lagrangian 矩阵 L_{ai}、以及如式 (A.138) 所表示的 $\mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{A}}$ 等可以线性加和的量；最终在计算 DH 的能量与梯度性质时，对这些量作线性加和．尽管目前仅实现了 MP2 型相关能以及其梯度，但该程序框架也应当容易地作扩展，以应对 E^{DH} 包含不同于 MP2 形式的相关能时的情形．

A.6.8　MP2 激发张量的偶极电场梯度及其相关量

主要程序

```
pyscf.dh.dipole.mp2.rmp2ri.get_pd_cderi_uov
pyscf.dh.dipole.mp2.rmp2ri.get_mp2_integrals_deriv
pyscf.dh.dipole.hdft.rhdft.get_pd_fock_mo
```

当前的程序实现使用了较为简单的公式，没有进行更深层的优化．

首先依式 (A.66) 获得 Fock 矩阵的性质导数 $\partial_{\mathbb{A}}F_{pq}$；由于当前程序使用了弱的 Fock 正则化，因此 $\partial_{\mathbb{A}}F_{pq}$ 对指标 p,q 并非是对角的．随后给出 ERI 的 Cholesky 分解的性质导数

$$\partial_{\mathbb{A}}Y_{ia,P} = U_{mi}^{\mathbb{A}}Y_{ma,P} + U_{ma}^{\mathbb{A}}Y_{im,P} \tag{A.133}$$

涉及激发张量的问题中，只需要用到占据-非占部分的 $\partial_{\mathbb{A}}Y_{ia,P}$；该张量对内存的需求较小，我们认为该张量可以全部存入内存．该步骤计算复杂度是 $O(N^4)$，尽管内存占用较大、有必要作内存分批，但并非最耗时关键步骤．

对照 A.6.6 节，同时注意到 $\partial_{\mathbb{A}}t_{ij}^{ab}$ 可以由式 (A.180) 给出；为获得 $\partial_{\mathbb{A}}D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}}$ 与 $\partial_{\mathbb{A}}G_{ia,P}$，当前程序作下述计算与实现 (为在有限内存下实现计算，指标 i 与部

分指标 k 将作拆分)：

$$D_{\tilde{i}j}^{ab}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ab} \leftarrow \partial_{\mathbb{A}}Y_{\tilde{i}a,P}Y_{jb,P} + \partial_{\mathbb{A}}Y_{jb,P}Y_{\tilde{i}a,P} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^2n_{\text{aux}}) \tag{A.134a}$$

$$D_{\tilde{i}j}^{ab}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ab} \leftarrow -\partial_{\mathbb{A}}F_{\tilde{k}\tilde{i}}t_{\tilde{k}j}^{ab} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{occ}^3n_{\text{vir}}^2n_{\text{slice}}(k)) \tag{A.134b}$$

$$D_{\tilde{i}j}^{ab}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ab} \leftarrow -\partial_{\mathbb{A}}F_{kj}t_{\tilde{i}k}^{ab} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{occ}^3n_{\text{vir}}^2) \tag{A.134c}$$

$$D_{\tilde{i}j}^{ab}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ab} \leftarrow \partial_{\mathbb{A}}F_{ca}t_{\tilde{i}j}^{cb} + \partial_{\mathbb{A}}F_{cb}t_{\tilde{i}j}^{ac} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{occ}^2n_{\text{vir}}^3) \tag{A.134d}$$

$$\partial_{\mathbb{A}}T_{\tilde{i}j}^{ab} = (c_{\text{OS}} + c_{\text{SS}})\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ab} - c_{\text{SS}}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ba} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^2) \tag{A.134e}$$

$$\partial_{\mathbb{A}}G_{\tilde{i}a,P} = \partial_{\mathbb{A}}T_{\tilde{i}j}^{ab}Y_{jb,P} + T_{\tilde{i}j}^{ab}\partial_{\mathbb{A}}Y_{jb,P} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^2n_{\text{aux}}) \tag{A.134f}$$

$$\partial_{\mathbb{A}}D_{jk}^{(2),\text{RDM}} \leftarrow -2T_{\tilde{i}j}^{ab}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}k}^{ab} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^3n_{\text{vir}}^2) \tag{A.134g}$$

$$\partial_{\mathbb{A}}D_{ab}^{(2),\text{RDM}} \leftarrow 2T_{\tilde{i}j}^{ac}\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}k}^{bc} \qquad O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^3n_{\text{vir}}^2) \tag{A.134h}$$

上述计算中，$\partial_{\mathbb{A}}t_{\tilde{i}j}^{ab}, \partial_{\mathbb{A}}T_{\tilde{i}j}^{ab}$ 是临时的张量；在对 $\tilde{i}$ 循环后，这些张量可以舍去.

上述过程中，比较特别的是 (A.134b)；该步骤需要同时对指标 i, k 作分批. 对 i 的分批尽管会增加内存调度开销、但并不会增加有效地 FLOPs；但对于 k 的分批则同时会增加 $n_{\text{slice}}(k)$ 倍数的 FLOPs. 若内存较大以至于一次性容纳所有 t_{kj}^{ab} 张量，那么 $n_{\text{slice}}(k) = 1$ 即不会增加计算量；但若内存较小，考虑到 $n_{\text{slice}}(k) \leqslant n_{\text{occ}}$，即最坏的情况下，计算量增加的倍数与体系大小呈正相关，并且增至 $O(n_{\text{prop}}n_{occ}^4n_{\text{vir}}^2) \sim O(N^6)$.

如 A.5.3 小节末尾的讨论所述，若采用强的正则 SCF 或一些折中的方案，那么 $\partial_{\mathbb{A}}F_{pq}$ 将有最多不超过 $3n_{\text{orb}}$ 的非零元素数；从而 (A.134b–A.134d) 计算过程可以降至 $O(n_{\text{prop}}n_{\text{occ}}^2n_{\text{vir}}^2) \sim O(N^4)$，并且避免最坏 $O(N^6)$ 的计算复杂度. 但一方面，对于本工作所测评的体系，(A.134b–A.134d) 的计算过程耗时可以接受；另一方面，降至 $O(N^4)$ 的算法需要引入稍复杂的程序，因此本工作的程序目前还没有实现强的正则 SCF 或折中方案.

A.6.9 $\mathscr{R}^{\mathbb{B}}$ 的实现

主要程序

```
pyscf.dh.dipole.hdft.rhdft.RHDFTDipole.make_SCR3
pyscf.dh.dipole.mp2.rmp2ri.get_SCR3
pyscf.dh.dipole.dh.rdh.RDHDipole.make_SCR3
pyscf.dh.dipole.dipolebase.make_polar_restricted
```

本工作的程序不直接计算 $\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}}$，而会将其拆分为若干子项计算.

回顾 $\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}}$ 的定义 (A.100)，该定义中涉及到 $\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}$ 是依能量的贡献可加的：

$$\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{DH}} = \partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} + \partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{PT}}$$

对于 $\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{n,hyb}}$，回顾 $L_{ai}^{\mathsf{n,hyb}}$ 的结果 (A.132) 与 Fock 矩阵导数的推论 (A.67)，但同时注意到 $F_{ai}^{\mathsf{n,hyb}}$ 不需要是零，因此，

$$\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} = 4\partial_{\mathbb{B}} F_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} \tag{A.135}$$

$$\partial_{\mathbb{B}} F_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} = F_{mi}^{\mathsf{n,hyb}} U_{ma}^{\mathbb{A}} + F_{am}^{\mathsf{n,hyb}} U_{mi}^{\mathbb{A}} + F_{ai}^{\mathbb{A},\mathsf{n,hyb}} + A_{ai,mj}^{\mathsf{n,hyb}} U_{mj}^{\mathbb{A}} \tag{A.136}$$

上式中，依据式 (A.64) 附近的讨论，作为电性质导数量的 $F_{ai}^{\mathbb{A},\mathsf{n,hyb}} = h_{ai}^{\mathbb{A}}$．在程序实现中，比较需要注意的是 $A_{ai,mj}^{\mathsf{n,hyb}} U_{mj}^{\mathbb{A}}$，因为其所使用的 A 张量并非源自于自洽场 E^{SCF}，而是源自于能量泛函的低阶部分 $E^{\mathsf{n,hyb}}$．

对于 $\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{PT}}$，这里仅讨论 $E_{\mathsf{c}}^{\mathsf{PT}} = E_{\mathsf{c}}^{(2)}$ 的情形．回顾 $L_{ai}^{(2)}$ 在 RI 近似下的表达式 (A.129)，对其作导数可得

$$\begin{aligned}\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{(2)} \simeq\ & 4\partial_{\mathbb{B}} G_{ib,P} Y_{ab,P} + 4G_{ib,P}\partial_{\mathbb{B}} Y_{ab,P} - 4\partial_{\mathbb{B}} G_{ja,P} Y_{ij,P} - 4G_{ja,P}\partial_{\mathbb{B}} Y_{ij,P} \\ & + \partial_{\mathbb{B}} A_{ai,pq} D_{pq}^{(2),\mathsf{RDM}} + A_{ai,pq}\partial_{\mathbb{B}} D_{pq}^{(2),\mathsf{RDM}}\end{aligned} \tag{A.137}$$

这里定义不涉及约化密度矩阵的部分贡献是 $\mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},(2)}$：

$$\begin{aligned}\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{(2)} \leftarrow \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},(2)} \simeq\ & 4\partial_{\mathbb{B}} G_{ib,P} Y_{ab,P} + 4G_{ib,P}\partial_{\mathbb{B}} Y_{ab,P} \\ & - 4\partial_{\mathbb{B}} G_{ja,P} Y_{ij,P} - 4G_{ja,P}\partial_{\mathbb{B}} Y_{ij,P}\end{aligned} \tag{A.138}$$

注意到 $\partial_{\mathbb{B}} G_{ia,P}$ 依据式 (A.134f) 是已经求得的．上式涉及 $Y_{ab,P}$ 等计算的内存开销较大，因此程序会对辅助基指标 P 作分批循环．上式计算复杂度是 $O(N^4)$．

对 $\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{(2)}$ 拆分出 $\mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},(2)}$ 的意图，是考虑到若 E^{PT} 不仅包含 $E^{(2)}$、还包含 $E^{(2),\mathsf{LR}}$ 等其它相关能时，可以对公式的部分项作分割处理．不同相关能、或者能量泛函的低阶部分的 $\mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B}}$ 处理的是其特定相关能所特有的计算过程；而剩余的部分应当可以打包为涉及约化密度矩阵的部分：

$$\mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},\mathsf{n,hyb}} = 4\partial_{\mathbb{B}} F_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} \tag{A.139}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},\mathsf{PT}} &= \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},(2)} + \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},(2),\mathsf{LR}} + \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},(2),\mathsf{SR}} + \cdots \\ \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B}} &= \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},\mathsf{n,hyb}} + \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B},\mathsf{PT}}\end{aligned} \tag{A.140}$$

$$D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} = D_{pq}^{(2),\mathsf{RDM}} + D_{pq}^{(2),\mathsf{LR,RDM}} + D_{pq}^{(2),\mathsf{SR,RDM}} + \cdots \tag{A.141}$$

$$\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{DH}} = \mathcal{S}_{ai}^{\mathbb{B}} + \partial_{\mathbb{B}} A_{ai,pq} D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} + A_{ai,pq}\partial_{\mathbb{B}} D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} \tag{A.142}$$

但需要指出，回顾到 A.5.8 小节的讨论，在没有确定 Lagrangian 具体形式时，无法合理地拆分 $\partial_{\mathbb{B}} L_{ai}^{\mathsf{DH}}$，也就意味着未必有一种统一的、适用于任何相关能的拆分方式．上式的拆分可能仅针对 MP2 型相关能有效．

最后，本节是处理 $\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}}$ 的问题；回顾到式 (A.100)、并结合式 (A.142)，可以整理得到

$$\begin{aligned}\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}} &= \mathscr{S}_{ai}^{\mathbb{B}} + \partial_{\mathbb{B}} A_{ai,pq} D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} - \partial_{\mathbb{B}} \mathscr{A}_{ai,bj} Z_{bj}^{\mathsf{DH}} + A_{ai,pq} \partial_{\mathbb{B}} D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} \\ &= \mathscr{S}_{ai}^{\mathbb{B}} + \partial_{\mathbb{B}} A_{ai,pq} (D_{pq}^{\mathsf{DH}} - D_{pq}) + A_{ai,pq} \partial_{\mathbb{B}} (D_{pq}^{\mathsf{DH,RDM}} - D_{pq}) \\ &\quad + \partial_{\mathbb{B}} F_{ij} Z_{aj}^{\mathsf{DH}} - \partial_{\mathbb{B}} F_{ab} Z_{bi}^{\mathsf{DH}} \end{aligned} \tag{A.143}$$

对 $\mathscr{R}_{ai}^{\mathbb{B}}$ 的讨论将止步于此；最终结算 DH 二阶梯度时，将会对上式作进一步简化．上式中涉及到的密度矩阵有如下关系：

$$\begin{aligned}
D_{pq}^{\mathsf{n,hyb,RDM}} &= D_{pq} && \text{cf. (A.88)} \\
D_{pq}^{\mathsf{DH,RDM}} &= D_{pq}^{\mathsf{n,hyb,RDM}} + D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} = D_{pq} + D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} && \text{cf. (A.141)} \\
D_{pq}^{\mathsf{n,hyb}} &= D_{pq} + Z_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} \delta_{ap} \delta_{qi} && \text{cf. (A.95)} \\
D_{pq}^{\mathsf{PT}} &= D_{pq}^{\mathsf{PT,RDM}} + Z_{ai}^{\mathsf{PT}} \delta_{ap} \delta_{qi} && \text{cf. (A.96)} \\
Z_{ai}^{\mathsf{DH}} &= Z_{ai}^{\mathsf{n,hyb}} + Z_{ai}^{\mathsf{PT}} \\
D_{pq}^{\mathsf{DH}} &= D_{pq}^{\mathsf{n,hyb}} + D_{pq}^{\mathsf{PT}} && \text{cf. (A.95)} \\
&= D_{pq} + (D_{pq}^{\mathsf{DH,RDM}} - D_{pq}) + Z_{ai}^{\mathsf{DH}} \delta_{ap} \delta_{qi}
\end{aligned}$$

A.6.10 DH 电性质二阶梯度

主要程序

`pyscf.dh.dipole.dipolebase.make_polar_restricted`

综合式 (A.97, A.102, A.143)，简化后可得

$$\begin{aligned}\partial_{\mathbb{A}} \partial_{\mathbb{B}} E^{\mathsf{DH}} &= 4 h_{pi}^{\mathbb{A}} U_{pi}^{\mathbb{B}} + U_{ai}^{\mathbb{A}} U_{ma}^{\mathbb{B}} \mathscr{T}_{mi} + U_{ai}^{\mathbb{A}} U_{mi}^{\mathbb{B}} \mathscr{T}_{ma} \\ &\quad + \left(\mathscr{T}_{pm}^{\mathbb{A}} U_{mq}^{\mathbb{B}} + \mathscr{T}_{mq}^{\mathbb{A}} U_{mp}^{\mathbb{B}}\right)\left(D_{pq}^{\mathsf{DH}} - D_{pq}\right) + \mathscr{T}_{pq}^{\mathbb{A}} \partial_{\mathbb{A}} \left(D_{pq}^{\mathsf{DH,RDM}} - D_{pq}\right) \\ &\quad + \mathscr{S}_{ai}^{\mathbb{B}} U_{ai}^{\mathbb{A}} - \partial_{\mathbb{B}} F_{ki} U_{ai}^{\mathbb{A}} Z_{ak}^{\mathsf{DH}} + \partial_{\mathbb{B}} F_{ca} U_{ai}^{\mathbb{A}} Z_{ci}^{\mathsf{DH}} \\ &\quad + A_{ai,pq}^{\mathbb{B}} U_{ai}^{\mathbb{A}} \left(D_{pq}^{\mathsf{DH}} - D_{pq}\right) \end{aligned} \tag{A.144}$$

若上式出现的张量都是已知的，那么上述缩并问题计算复杂度都不超过 $O(N^4)$，并非计算瓶颈．为减少计算量或方便整理表达式，上式使用了三个前文未定义的记号：

$$\mathscr{T}_{pq} := A_{pq,rs} \left(D_{pq}^{\mathsf{DH}} - D_{pq}\right) \tag{A.145}$$

$$\mathscr{T}_{pq}^{\mathbb{A}} := F_{pq}^{\mathbb{A}} + A_{pq,ai} U_{ai}^{\mathbb{A}} \tag{A.146}$$

$$A_{ai,pq}^{\mathbb{B}} := \frac{\mathrm{d} A_{\mu\nu,\kappa\lambda}}{\mathrm{d}\mathbb{B}} C_{\mu a} C_{\nu i} C_{\kappa p} C_{\lambda q} \tag{A.147}$$

$\mathscr{T}_{pq}$ 与 $\mathscr{T}^{\mathbb{A}}_{pq}$ 是容易求得的．$A^{\mathbb{B}}_{ai,pq}$ 一项来源于式 (A.143) 的 $\partial_{\mathbb{B}} A^{\mathbb{B}}_{ai,pq}$；其缩并计算问题将在下一小节展开讨论．

A.6.11　A 张量性质梯度的缩并计算

主要程序

```
pyscf.dh.dipole.dipolebase
     .get_Ax1_contrib_pure_dft_restricted
```

这一节将讨论式 (A.144) 中的贡献项

$$\partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}} E^{\mathsf{DH}} \leftarrow A^{\mathbb{B}}_{ai,pq} U^{\mathbb{A}}_{ai} \left(D^{\mathsf{DH}}_{pq} - D_{pq}\right) \tag{A.148}$$

考虑到定义 (A.147)，在一些衍生定义下，上式还可以写为

$$\begin{aligned} R_{\mu\nu} &\coloneqq C_{\mu p}\left(D^{\mathsf{DH}}_{pq} - D_{pq}\right) C_{\nu q} \\ U^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} &\coloneqq C_{\mu a} U^{\mathbb{A}}_{ai} C_{\nu i} \\ \partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}} E^{\mathsf{DH}} &\leftarrow \frac{\mathrm{d}A_{\mu\nu,\kappa\lambda}}{\mathrm{d}\mathbb{B}} R_{\mu\nu} U^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} \end{aligned}$$

对于 $\frac{\mathrm{d}A_{\mu\nu,\kappa\lambda}}{\mathrm{d}\mathbb{B}}$，注意到 ERI 贡献部分 $A^{\mathsf{ERI}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$ 在电性质下的导数为零；因此，对该项产生贡献的只有 $A^{\mathsf{DFA}}_{\mu\nu,\kappa\lambda}$．

回顾 A.6.5 小节的讨论．对于 A 张量的 DFA 贡献，以格点积分计算较为方便．依定义 (A.126)，

$$\begin{aligned} \xi_{\chi g}[\mathbf{R}] &= \xi_{\chi g \mu\nu} R_{\mu\nu} \\ \xi_{\chi g}[\mathbf{U}^{\mathbb{A}}] &= \xi_{\chi g \mu\nu} U^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} \end{aligned}$$

上式的 $\xi_{\chi g}[\mathbf{U}^{\mathbb{A}}]$ 是关于指标 $(\mathbb{A}, \chi, g)$ 的三维张量．参考式 (A.127)，可以给出

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbb{A}}\partial_{\mathbb{B}} E^{\mathsf{DH}} \leftarrow \frac{\mathrm{d}A_{\mu\nu,\kappa\lambda}}{\mathrm{d}\mathbb{B}} R_{\mu\nu} U^{\mathbb{A}}_{\mu\nu} &\doteq 4 w_g \frac{\mathrm{d}f_{\chi_1\chi_2 g}}{\mathrm{d}\mathbb{B}} \xi_{\chi_1 g}[\mathbf{R}] \xi_{\chi_2 g}[\mathbf{U}^{\mathbb{A}}] \\ &= 4 w_g \xi_{\chi_1 g}[\mathbf{R}] \xi_{\chi_2 g}[\mathbf{U}^{\mathbb{A}}] \cdot \frac{\partial f_{\chi_1\chi_2 g}}{\partial \xi_{\chi_3 g}} \frac{\partial \xi_{\chi_3 g}}{\partial D_{\mu\nu}} \cdot \frac{\mathrm{d}D_{\mu\nu}}{\mathrm{d}\mathbb{B}} \\ &= 4 w_g \xi_{\chi_1 g}[\mathbf{R}] \xi_{\chi_2 g}[\mathbf{U}^{\mathbb{A}}] \cdot f_{\chi_1\chi_2\chi_3 g} \xi_{\chi_3 g \mu\nu} \cdot 4 U^{\mathbb{B}}_{\mu\nu} \\ &= 16 w_g f_{\chi_1\chi_2\chi_3 g} \xi_{\chi_1 g}[\mathbf{R}] \xi_{\chi_2 g}[\mathbf{U}^{\mathbb{A}}] \xi_{\chi_3 g}[\mathbf{U}^{\mathbb{B}}] \end{aligned} \tag{A.149}$$

A.7　程序效率简要测评

对于链状烷烃 C_nH_{2n+2}，DH (commit 80ca9e8) 与 ORCA (ver 5.0.4) 程序 RI-MP2/def2-QZVPPD 下极化率的程序效率测评结果展示于图 A.2．最大的体系是 $C_{10}H_{22}$，其基组数 $n_{\text{basis}} = 1356$．

计算设备为 Intel Xeon Gold 6150 (36 cores, 2.3–2.5 GHz with AVX512)，允许使用的内存设定为 320 GB．DH 程序使用链接了 MKL (Intel oneAPI 2022.2) 的数学库 NumPy、并用 GCC (ver 12.2.0) 编译了 PySCF (ver 2.1.0)．ORCA 软件是公开方式可得的、多平台适用的二进制文件．由于程序的编译方式不同，因此该效率测评无法保证程序在最优化的条件下运行．尽管如此，DH 程序总体效率比 ORCA 快大约 2 倍；这至少可以表明 DH 程序，作为纯 Python 的 PySCF 扩展，在计算 RI-MP2 静态极化率问题时，有不亚于其他主流程序的较高计算效率．由于 DH 极化率计算的效率瓶颈在 RI-MP2 的极化率计算，因此可以预期我们的程序对 DH 的极化率计算也有可观的效率；同时，该程序的效率也将助力第 4 章的高精度、大基组的 RI-MP2 静态极化率，以及第 5 章的双杂化泛函极化率测评．

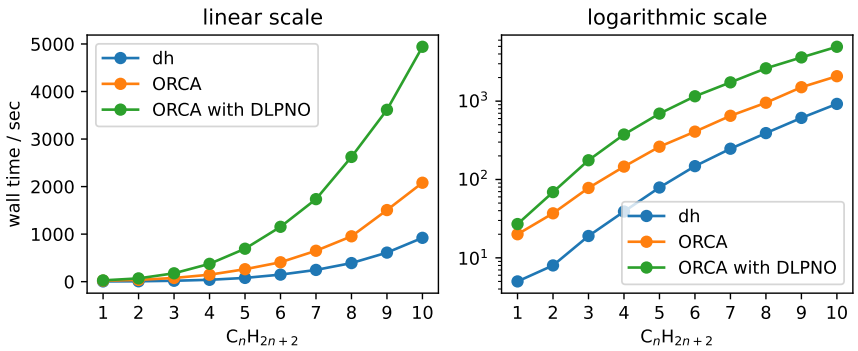


图 A.2　DH 与 ORCA 程序计算 RI-MP2 静态极化率的效率测评．

DH 程序的关键运行指令是

```
from pyscf import gto, dh
from pyscf.dh.dipole.dh.rdh import RDHPolar
mol = gto.Mole(..., basis="def2-QZVPPD", max_memory=320000)
RDHPolar(mol, xc="MP2",
    auxbasis_jk="def2-universal-jkfit",
    auxbasis_ri="def2-QZVPPD-ri").run()
```

ORCA 软件输入卡的关键参数设置是

```
! RI-MP2 RI-JK def2-QZVPPD def2/JK
! def2-QZVPPD/C NoFrozenCore RITrafo
%maxcore 8000
```

对于 ORCA 实现的 DLPNO 方法，我们使用默认的 PNO 阈值．

A.8　附录：非正则 MP2 相关能及其梯度

这一节的目的是给出 MP2 相关能在电性质下的导数．Aikens 等基于正则 SCF 下对 MP2 相关能作梯度推导与实现[225]；在本工作的早期进展中也以该方式进行推演，并且由于计算程序的结果总是给出正则 SCF 下的结果，从而容易通过数值梯度验证解析梯度的公式推导与程序是否正确．但基于非正则 MP2 的情形以推演导数，比较容易清楚地区分 skeleton 导数和对轨道系数导数，并且自然地利用弱的正则 SCF 条件 (A.72)，消除 U 矩阵数值误差 (为避免 U 矩阵严重的数值误差，一阶梯度不适合使用强的正则 SCF 条件；而 Aikens 的推演过程依赖于正则情形下的 $\partial_{\mathbb{A}}\varepsilon_p$，为此需要花费精力与技巧合并求和值为零的、涉及 $U_{ij}^{\mathbb{A}}$ 和 $U_{ab}^{\mathbb{A}}$ 的同类项)．因而，非正则 MP2 从公式推演的角度上，会更清晰明了．

仅考虑闭壳层情形．同时，不同于正文，在 A.8.1–A.8.3 小节中，性质量 $\mathbb{A}$ 与轨道系数 $\mathbf{C}$ 是去耦的 (即并非耦合微扰的，或者说 $\mathbf{C}$ 在这里不看作 $\mathbb{A}$ 的函数)．在 A.8.4 小节将讨论 MP2 激发张量的全导数问题，此时的 $\mathbf{C}$ 将看作 $\mathbb{A}$ 的函数．

尽管 MP2 的相关能可以通过轨道能与轨道系数，一次性地计算得到；但在梯度推导中，尽管 Fock 矩阵本身 F_{pq} 不管是程序实现还是公式推导中都将是对角的；但由于我们不要求 Fock 矩阵的导数 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}F_{pq}$ 也是对角矩阵，因此仍然需要关注非正则 SCF 情形下的 MP2 计算方式．

A.8.1　非正则 MP2 相关能

对于闭壳层 MP2，非正则情形的能量与正则情形相同，都可以用激发系数与电子积分的乘积得到：

$$E_{\mathrm{c}}^{(2)} = T_{ij}^{ab}(ia|jb) \tag{A.150}$$

$$T_{ij}^{ab} = 2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba} \tag{A.151}$$

但激发系数并非是正则情形下的 $t_{ij}^{ab} = (ia|jb)/D_{ij}^{ab}$，而是需要通过类似于 CISD 的迭代过程求解[214]：

$$(ia|jb) = F_{ki}t_{kj}^{ab} + F_{kj}t_{ik}^{ab} - F_{ca}t_{ij}^{cb} - F_{cb}t_{ij}^{ac} \quad \text{(non-canonical MP2)} \tag{A.152}$$

为后续讨论的方便，定义辅助函数 $\mathscr{H}(\mathbb{A}, \mathbf{C}, \mathbf{t})$；参数 $\mathbf{C}$ 是指自洽场系数 $C_{\mu p}$、$\mathbf{t}$ 是指 MP2 激发系数 t_{ij}^{ab}；辅助函数 $\mathscr{H}$ 是四脚标张量 $\mathscr{H}_{ij}^{ab}$：

$$\boxed{\mathscr{H}_{ij}^{ab} = F_{ki}t_{kj}^{ab} + F_{kj}t_{ik}^{ab} - F_{ca}t_{ij}^{cb} - F_{cb}t_{ij}^{ac} - (ia|jb) = 0 \quad \text{(non-canonical MP2)}} \tag{A.153}$$

上述辅助函数的目的是为了求取激发张量 $\mathbf{t}(\mathbb{A}, \mathbf{C})$ 作为隐函数对轨道系数 $\mathbf{C}$ 或对性质量 $\mathbb{A}$ 的导数．对辅助函数 $\mathscr{H}(\mathbb{A}, \mathbf{C}, \mathbf{t})$ 求偏导时，我们认为分子轨道基的 Fock 矩阵 $\mathbf{F}$ 依赖于性质量 $\mathbb{A}$ 与轨道系数 $\mathbf{C}$．

为后续讨论方便，仿照激发张量 t_{ij}^{ab} 与闭壳层下的对偶正交激发张量 T_{ij}^{ab}，我们也定义分子轨道下 ERI 的张量与对偶正交 ERI 张量为

$$g_{ij}^{ab} = (ia|jb) \tag{A.154}$$

$$G_{ij}^{ab} = 2g_{ij}^{ab} - g_{ij}^{ba} \tag{A.155}$$

在指标 a, b 求和的前提下，容易证明对偶正交可以从激发张量迁移到 ERI 张量：

$$E_{\mathrm{c}}^{(2)} = T_{ij}^{ab} g_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} G_{ij}^{ab} \tag{A.156}$$

后续推导中经常使用类似的技巧.

A.8.2 电性质一阶梯度：MP2 相关能对性质的 skeleton 导数

本小节将给出 MP2 相关能的 skeleton 导数 $\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E_{\mathrm{c}}^{(2)}$.

对于电性质，skeleton 导数仅在涉及 Fock 矩阵或单电子积分矩阵、或者原子核互斥能时出现. 对于分子轨道 ERI 积分 g_{ij}^{ab}，其 skeleton 导数为零. 因此，MP2 相关能的 skeleton 导数为

$$\partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E_{\mathrm{c}}^{(2)} = \frac{\partial E_{\mathrm{c}}^{(2)}(\mathbb{A}, \mathbf{C})}{\partial \mathbb{A}} = \frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial \mathbb{A}} G_{ij}^{ab} \tag{A.157}$$

因此，对于 skeleton 导数，唯一需要关注的是激发张量 t_{ij}^{ab} 在外场微扰 $\mathbb{A}$ 下的导数.

出于辅助函数 $\mathscr{H}(\mathbb{A}, \mathbf{C}, \mathbf{t}) = 0$、以及轨道系数 $\mathbf{C}$ 在讨论 skeleton 导数时不发生变化，因此，

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \mathbb{A}} + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \mathbf{t}} \frac{\partial \mathbf{t}}{\partial \mathbb{A}} = 0 \tag{A.158}$$

由于 Fock 矩阵不是 MP2 激发张量 $\mathbf{t}$ 的函数，因此讨论 $\partial_{\mathbf{t}} \mathscr{H}$ 时，可以安全地引入正则 SCF 条件 $F_{pq} = \varepsilon_p \delta_{pq}$；在该情形下，

$$\mathscr{H}_{ij}^{ab} = D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} - (ia|jb) \quad \text{(when derivative not related to Fock matrix)}$$

D_{ij}^{ab} 定义见式 (A.128b). 从而，对 F_{ij}^{ab} 产生贡献的项一定是 t_{ij}^{ab}、而不会是激发张量 $\mathbf{t}$ 中其它元素. 因此，

$$\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial t_{ij}^{ab}} = D_{ij}^{ab} \tag{A.159}$$

$$\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial t_{kl}^{cd}} = 0 \quad (i, j, a, b \neq k, l, c, d) \tag{A.160}$$

对辅助函数 $\partial_{\mathbb{A}} \mathscr{H}$ 产生贡献的仅有 Fock 矩阵的 skeleton 导数，因此

$$\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial \mathbb{A}} = F_{ki}^{\mathbb{A}} t_{kj}^{ab} + F_{kj}^{\mathbb{A}} t_{ik}^{ab} - F_{ca}^{\mathbb{A}} t_{ij}^{cb} - F_{cb}^{\mathbb{A}} t_{ij}^{ac} \tag{A.161}$$

联系式 (A.158)，可以得到

$$\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial \mathbb{A}} = -\frac{\dfrac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial \mathbb{A}}}{\dfrac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial t_{ij}^{ab}}} = \frac{-F_{ki}^{\mathbb{A}} t_{kj}^{ab} - F_{kj}^{\mathbb{A}} t_{ik}^{ab} + F_{ca}^{\mathbb{A}} t_{ij}^{cb} + F_{cb}^{\mathbb{A}} t_{ij}^{ac}}{D_{ij}^{ab}} \tag{A.162}$$

代入式 (A.157)，并作指标对换与应用张量对称性，可以得到

$$\boxed{\begin{aligned} \partial_{\mathbb{A}}^{\mathrm{S}} E_{\mathrm{c}}^{(2)} &= \left(-F_{ki}^{\mathbb{A}} t_{kj}^{ab} - F_{kj}^{\mathbb{A}} t_{ik}^{ab} + F_{ca}^{\mathbb{A}} t_{ij}^{cb} + F_{cb}^{\mathbb{A}} t_{ij}^{ac}\right) T_{ij}^{ab} \\ &= -2F_{ij}^{\mathbb{A}} T_{ik}^{ab} t_{jk}^{ab} + 2F_{ab}^{\mathbb{A}} T_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc} \end{aligned}} \tag{A.163}$$

通过上式，结合 (A.88) 附近的讨论，并且注意到对于电性质而言 $F_{pq}^{\mathbb{A}} = h_{pq}^{\mathbb{A}}$，那么可以通过 skeleton 导数给出 MP2 相关效应对约化密度矩阵的贡献：

$$D_{ij}^{(2),\mathrm{RDM}} = -2T_{ik}^{ab} t_{jk}^{ab} \tag{A.164a}$$

$$D_{ab}^{(2),\mathrm{RDM}} = 2T_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc} \tag{A.164b}$$

此情形下的约化密度是对称的．需要补充的是，一般来说约化密度矩阵的非占-占据和占据-非占不一定是零值；但由于 MP2 方法的一阶微扰波函数 $|\Psi^{(1)}\rangle$ 只含有二次激发波函数，使得对于 MP2 相关效应而言，$D_{ai}^{(2),\mathrm{RDM}} = D_{ia}^{(2),\mathrm{RDM}} = 0$.

A.8.3　电性质一阶梯度：MP2 相关能对轨道系数的导数

本小节将给出 MP2 相关效应对广义 Fock 矩阵 $\mathscr{F}_{pq}^{(2)}$ 的贡献，以及对应的 Lagrangian $L_{ai}^{(2)}$.

MP2 相关能对轨道系数的梯度相关量写为 (乘以 $C_{\mu p}$ 是因为方便在分子轨道基下进行讨论)

$$\mathscr{F}_{mp}^{(2)} := C_{\mu m} \frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{c}}^{(2)}}{\mathrm{d}C_{\mu p}} = T_{ij}^{ab} C_{\mu m} \frac{\mathrm{d}g_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}C_{\mu p}} + C_{\mu m} \frac{\mathrm{d}t_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}C_{\mu p}} G_{ij}^{ab} \tag{A.165}$$

上式定义了 $\mathscr{F}_{mp}^{(2)}$ 即 MP2 相关能对广义 Fock 矩阵的贡献.

其中，ERI g_{ij}^{ab} 的导数比较容易求得：

$$C_{\mu m} \frac{\mathrm{d}g_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}C_{\mu p}} = g_{mj}^{ab} \delta_{pi} + g_{im}^{ab} \delta_{pj} + g_{ij}^{mb} \delta_{pa} + g_{ij}^{am} \delta_{pb} \tag{A.166}$$

从而，ERI 导数总相关能导数的贡献是

$$\begin{aligned} \mathscr{F}_{mp}^{(2)} \leftarrow T_{ij}^{ab} C_{\mu m} \frac{\mathrm{d}g_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}C_{\mu p}} &= T_{ij}^{ab} \left(g_{mj}^{ab} \delta_{pi} + g_{im}^{ab} \delta_{pj} + g_{ij}^{mb} \delta_{pa} + g_{ij}^{am} \delta_{pb}\right) \\ &= 2T_{ij}^{ab} g_{mj}^{ab} \delta_{pi} + 2T_{ij}^{ab} g_{ij}^{mb} \delta_{pa} \end{aligned} \tag{A.167}$$

上式含 δ_{pj}、δ_{pb} 的项在指标求和的前提下，可以分别归并到 δ_{pi}、δ_{pa} 的项；以 δ_{pj} 为例，

$$\mathscr{F}^{(2)}_{mp} \leftarrow T^{ab}_{ij} g^{ab}_{im} \delta_{pj} = T^{ba}_{ji} g^{ba}_{jm} \delta_{pi} = T^{ab}_{ij} g^{ab}_{mj} \delta_{pi}$$

上式推导的第一个等号利用 i, j 与 a, b 指标求和时交换、第二个等号利用张量对称性．由于使用 Kronecker delta 记号比较臃肿，我们也可以对 p 是否为占据轨道或非占轨道进行分类讨论：

$$\mathscr{F}^{(2)}_{mi} \leftarrow 2T^{ab}_{ij} g^{ab}_{mj} \tag{A.168}$$

$$\mathscr{F}^{(2)}_{ma} \leftarrow 2T^{ab}_{ij} g^{mb}_{ij} \tag{A.169}$$

激发张量对轨道系数 $\partial_{\mathbf{C}}\mathbf{t}$ 的求取稍复杂．出于辅助函数 $\mathscr{H}(\mathbb{A}, \mathbf{C}, \mathbf{t}) = 0$、以及外加微扰 $\mathbb{A}$ 在讨论轨道系数导数时不发生变化，因此，

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \mathbf{C}} + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \mathbf{t}} \frac{\partial \mathbf{t}}{\partial \mathbf{C}} = 0 \tag{A.170}$$

回顾式 (A.170, A.159)，通过隐函数求导规则，可以推知 MP2 激发张量 t^{ab}_{ij} 对轨道系数的导数是

$$C_{\mu m} \frac{\partial t^{ab}_{ij}}{\partial C_{\mu r}} = -C_{\mu m} \frac{\partial \mathscr{H}^{ab}_{ij}}{\partial C_{\mu r}} \left(\frac{\partial \mathscr{H}^{ab}_{ij}}{\partial t^{ab}_{ij}} \right)^{-1} = -C_{\mu m} \frac{\partial \mathscr{H}^{ab}_{ij}}{\partial C_{\mu r}} \frac{1}{D^{ab}_{ij}} \tag{A.171}$$

从而将 MP2 激发系数对轨道系数的导数 $\partial_{\mathbf{C}}\mathbf{t}$ 的求取问题，转化为辅助函数对轨道系数的导数 $\partial_{\mathbf{C}}\mathscr{H}$ 的求取问题．

在进一步讨论前，先对 Fock 矩阵的导数作补充．回顾式 (A.58) 所给出的 Fock 矩阵对自洽场密度矩阵的导数，可以知道

$$\begin{aligned} C_{\mu m} \frac{\partial F_{pq}}{\partial C_{\mu r}} &= \delta_{pr} F_{mq} + \delta_{qr} F_{pm} + C_{\mu m} C_{\eta p} C_{\theta q} \frac{\partial F_{\eta\theta}}{\partial D_{\kappa\lambda}} \frac{\partial D_{\kappa\lambda}}{\partial C_{\mu r}} \\ &= \delta_{pr} F_{mq} + \delta_{qr} F_{pm} + \frac{1}{4} A_{pq,\kappa\lambda} C_{\mu m} \frac{\partial D_{\kappa\lambda}}{\partial C_{\mu r}} \end{aligned} \tag{A.172}$$

上式临时使用了 η, θ 作为原子轨道指标．涉及自洽场密度矩阵 $D_{\kappa\lambda}$ 对轨道系数 $C_{\mu r}$ 导数的部分，注意到密度矩阵仅由占据轨道所决定 (同时注意到闭壳层是电子双占据的)：

$$\frac{\partial D_{\kappa\lambda}}{\partial C_{\mu r}} = \left(2\delta_{\kappa\mu} C_{\lambda r} + 2\delta_{\lambda\mu} C_{\kappa r}\right) \delta_{r \in \mathrm{occ}} \tag{A.173}$$

因此分类讨论比较方便．当指标 r 指代非占轨道 c 时，

$$C_{\mu m} \frac{\partial F_{pq}}{\partial C_{\mu c}} = \delta_{pc} F_{mq} + \delta_{qc} F_{pm} \tag{A.174}$$

当指标 r 指代占据轨道 k 时，注意到 A 张量的对称性，

$$C_{\mu m}\frac{\partial F_{pq}}{\partial C_{\mu k}} = \delta_{pk}F_{mq} + \delta_{qk}F_{pm} + A_{pq,mk} \tag{A.175}$$

随后可以考虑辅助函数对轨道系数的偏导数 $\partial_{\mathbf{C}}\mathscr{H}$. 经过一些简化，

$$\begin{aligned} C_{\mu m}\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial C_{\mu k}} &= (\delta_{ki}F_{ml} + \delta_{kl}F_{mi} + A_{li,mk})t_{lj}^{ab} + (\delta_{kj}F_{ml} + \delta_{kl}F_{mj} + A_{lj,mk})t_{il}^{ab} \\ &\quad - A_{ca,mk}t_{ij}^{cb} - A_{cb,mk}t_{ij}^{ac} - \delta_{ki}g_{mj}^{ab} - \delta_{kj}g_{im}^{ab} \end{aligned} \tag{A.176a}$$

$$\begin{aligned} C_{\mu m}\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial C_{\mu c}} &= -(\delta_{ca}F_{md} + \delta_{cd}F_{ma})t_{ij}^{db} \\ &\quad - (\delta_{cb}F_{md} + \delta_{cd}F_{mb})t_{ij}^{ad} - \delta_{ca}g_{ij}^{mb} - \delta_{cb}g_{ij}^{am} \end{aligned} \tag{A.176b}$$

依据式 (A.171) 所给出的关系、张量对称性、求和时指标对换、引入正则 SCF 条件 $F_{pq} = \varepsilon_p\delta_{pq}$，将 $\partial_{\mathbf{C}}\mathbf{t}$ 并入式 (A.165) 第二项的计算将化简得到：

$$\begin{aligned} \mathscr{F}_{mk}^{(2)} &\leftarrow C_{\mu m}\frac{\mathrm{d}t_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}C_{\mu k}}G_{ij}^{ab} = -C_{\mu m}\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial C_{\mu k}}T_{ij}^{ab} \\ &= -4\delta_{mi}\varepsilon_i T_{kj}^{ab}t_{ij}^{ab} + 2T_{kj}^{ab}g_{mj}^{ab} - 2A_{mk,il}T_{ij}^{ab}t_{lj}^{ab} + 2A_{mk,ac}T_{ij}^{ab}t_{ij}^{cb} \end{aligned} \tag{A.177a}$$

$$\begin{aligned} \mathscr{F}_{mc}^{(2)} &\leftarrow C_{\mu m}\frac{\mathrm{d}t_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}C_{\mu c}}G_{ij}^{ab} = -C_{\mu m}\frac{\partial \mathscr{H}_{ij}^{ab}}{\partial C_{\mu c}}T_{ij}^{ab} \\ &= 4\delta_{ma}\varepsilon_a T_{ij}^{cb}t_{ij}^{ab} + 2T_{ij}^{ca}g_{ij}^{mb} \end{aligned} \tag{A.177b}$$

式 (A.177a) 中，涉及到 A 张量的部分，可以用 MP2 相关约化密度 $D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}}$ 简化. 式 (A.177a, A.177b) 分别与式 (A.168, A.169) 结合，并经过一些指标置换，得到总的 MP2 相关效应对广义 Fock 矩阵的贡献：

$$\boxed{\begin{aligned} \mathscr{F}_{ij}^{(2)} &= 4T_{ik}^{ab}g_{jk}^{ab} - 4\varepsilon_j T_{ik}^{ab}t_{jk}^{ab} + A_{ij,pq}D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}} && \text{(A.178a)} \\ \mathscr{F}_{ai}^{(2)} &= 4T_{ij}^{bc}g_{aj}^{bc} + A_{ai,pq}D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}} && \text{(A.178b)} \\ \mathscr{F}_{ia}^{(2)} &= 4T_{jk}^{ab}g_{jk}^{ib} && \text{(A.178c)} \\ \mathscr{F}_{ab}^{(2)} &= 4T_{ij}^{ac}g_{ij}^{bc} + 4\varepsilon_b T_{ij}^{ac}t_{ij}^{bc} && \text{(A.178d)} \end{aligned}}$$

依式 (A.81)，我们可以得到 MP2 相关效应对 Lagrangian 的贡献：

$$\boxed{L_{ai}^{(2)} = \mathscr{F}_{ai}^{(2)} - \mathscr{F}_{ia}^{(2)} = 4T_{ij}^{bc}g_{aj}^{bc} - 4T_{jk}^{ab}g_{jk}^{ib} + A_{ai,pq}D_{pq}^{(2),\mathrm{RDM}}} \tag{A.179}$$

如正文中式 (A.82) 附近所讨论的，由于电性质梯度的 U_{ij}^{A} 与 U_{ab}^{A} 可以取零值；因此，广义 Fock 矩阵中，仅有占据-非占 $\mathscr{F}_{ai}^{(2)}$ 和非占-占据 $\mathscr{F}_{ai}^{(2)}$ 部分，对能量

梯度有所贡献．但对于更一般的梯度问题，例如原子核坐标梯度，广义 Fock 矩阵的占据-占据 $\mathscr{F}_{ij}^{(2)}$ 和非占-非占 $\mathscr{F}_{ab}^{(2)}$ 部分将对能量加权密度矩阵 W_{pq} 产生贡献 (见 Aikens 等式 (77–83)[225])；进而该矩阵与重叠矩阵的 skeleton 导数 $S_{pq}^{\mathbb{A}}$ 作乘积对能量梯度产生贡献．

A.8.4 电性质一阶梯度：MP2 激发张量全导数

本小节将给出 MP2 激发张量的全导数 $\frac{\mathrm{d}\mathbf{t}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}$；该量将用于 MP2 的二阶梯度计算中．

事实上，上两小节分别可以给出激发张量对性质的偏导数 (skeleton 导数) $\frac{\partial \mathbf{t}}{\partial \mathbb{A}}$ 与对轨道系数的偏导数 $\frac{\partial \mathbf{t}}{\partial \mathbf{C}}$；两者的加和就可以导出 $\frac{\mathrm{d}\mathbf{t}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}$ (下式将激发系数 $\mathbf{t}$ 看作轨道系数 $\mathbf{C}$ 与性质 $\mathbb{A}$ 的函数)：

$$\frac{\mathrm{d}t_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}\mathbb{A}} = \frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial \mathbb{A}} + \frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial C_{\mu p}} \frac{\mathrm{d}C_{\mu p}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}$$

但该表达式会比较复杂；在程序实现中，将使用下述方式给出激发张量全导数．

现在将轨道系数 $\mathbf{C}$ 与性质量 $\mathbb{A}$ 耦合；那么辅助函数将写为 $\mathscr{H}(\mathbb{A}, \mathbf{t}) = 0$．仿照式 (A.158) 附近的推导；但同时注意到不同于 skeleton 导数的情形，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}(ia|jb)$ 作为全导数是非零的；那么容易得到

$$\frac{\mathrm{d}t_{ij}^{ab}}{\mathrm{d}\mathbb{A}} = \frac{1}{D_{ij}^{ab}} \left(-\frac{\mathrm{d}F_{ki}}{\mathrm{d}\mathbb{A}} t_{kj}^{ab} - \frac{\mathrm{d}F_{kj}}{\mathrm{d}\mathbb{A}} t_{ik}^{ab} + \frac{\mathrm{d}F_{ca}}{\mathrm{d}\mathbb{A}} t_{ij}^{cb} + \frac{\mathrm{d}F_{cb}}{\mathrm{d}\mathbb{A}} t_{ij}^{ac} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathbb{A}}(ia|jb) \right) \tag{A.180}$$

附录 B　补充内容

B.1　第 2 章补充内容

B.1.1　Minnesota 部分子集与 GMTKN55 数据集详细测评表

表 B.1　部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在 MR-MGM-BE4 子集上误差. 反应能与 MUEPB 单位 kcal mol^{-1}；HOMO/LUMO gap 单位 eV.

MR-MGM-BE4		xDH@B3LYP			XYG6+1[a]		
体系	gap	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
CaO	2.54	7.01	8.03	1.50	1.41	0.18	0.68
KO^-	1.03	38.03	56.57	46.24	0.00	0.00	0.00
LiO^-	1.03	19.40	25.28	20.65	5.80	9.54	3.99
MgS	1.75	−3.27	−1.52	−2.83	−5.75	−4.77	−5.81
MUEPB		16.93	22.85	17.81	3.24	3.62	2.62

a 为方便排版，表头第二行指代的是 XYG6+1 模型泛函所使用的 EP 型相关能 E_c^{EP} 的具体类型；即 MP2/cr 指代 XYG6+1/cr、sIEPA 指代 XYG6+1/sIEPA、IEPA 指代 XYG6+1/IEPA. 后续表格类同.

表 B.2　部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在 SR-MGM-BE9 子集上误差. 反应能与 MUEPB 单位 kcal mol^{-1}；HOMO/LUMO gap 单位 eV.

SR-MGM-BE9		xDH@B3LYP			XYG6+1		
体系	gap	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
$AlCl_3$	7.35	0.02	0.72	−0.07	−0.11	0.29	0.55
AlF_3	9.43	−1.23	−0.30	−3.03	−0.74	−1.39	−1.18
KOH[a]	3.72	−1.73	−0.79	−3.14	−2.71	−2.55	−3.59
NaO	3.09	−2.18	−2.62	−4.22	−4.25	−3.79	−4.47
LiO	3.41	1.83	0.52	−0.92	−0.72	−0.12	−0.03
LiCl	5.31	−0.87	−1.58	−2.43	−2.99	−2.17	−2.00
$AlCl_3$	5.01	−0.05	0.39	−0.26	−0.81	−0.39	−0.32
ZnSe	1.64	6.16	7.86	7.89	4.51	5.43	4.55
ZnCl	2.34	0.25	1.22	0.97	0.93	0.75	1.54
MUEPB		1.59	1.78	2.55	1.97	1.87	2.03

a KOH $\longrightarrow$ K + OH

表 B.3 部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在 MR-MGN-BE17 子集上误差. 反应能与 MUEPB 单位 kcal mol^{-1}；HOMO/LUMO gap 单位 eV.

MR-MGN-BE17		xDH@B3LYP			XYG6+1		
体系[a]	gap[b]	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
NF_3	10.08	−2.57	−0.70	−1.54	−0.60	−0.89	−1.13
CO_2	9.87	−0.40	1.84	−0.25	0.61	0.42	−0.12
SiO	6.34	1.65	3.88	1.26	−0.22	0.00	−2.69
SO_2	5.69	−1.34	1.50	−0.71	−0.84	−0.99	−2.35
CO_2	9.41	−1.06	1.84	−0.11	−0.25	0.10	−2.29
SO_2	3.69	0.29	0.41	−0.87	−1.46	−3.63	−1.81
ClO	2.78	−1.94	−0.71	−1.48	−1.95	−3.02	−2.43
F_2	7.23	−6.91	−2.23	−4.17	−3.35	−3.28	−6.35
N_2	10.99	1.17	2.60	2.31	−1.35	1.97	−3.23
O_2	5.28	−1.09	−1.29	−1.67	−2.65	−7.06	−3.60
NO	3.01	−0.43	1.33	0.77	−1.27	−0.43	−3.02
CN	3.58	2.82	5.52	3.05	−0.28	0.89	−3.54
B_2	2.17	−1.12	2.16	−0.67	−5.74	−9.10	−7.72
O_3[c]	4.12	0.30	13.49	8.35	0.06	3.59	−7.78
C_2	1.80	4.19	17.97	10.48	−5.59	−2.42	−15.25
S_4[d]	2.28	1.56	9.44	6.47	−1.59	2.84	−2.51
Cl_2O[e]	4.31	−1.98	0.60	−0.61	−0.29	−0.45	−1.64
MUEPB		1.81	3.97	2.63	1.65	2.42	3.97

a 对于未标明化学反应式的体系，其对应的反应是原子化反应. 后续表格类同.

b 对于开壳层体系，HOMO/LUMO gap 是通过 α, β 两种自旋的 HOMO 最大值与 LUMO 最小值的差减计算得到. 后续表格类同.

c $O_3 \longrightarrow O_2 + O$

d $S_4 \longrightarrow 2\,S_2$

e $Cl_2O \longrightarrow Cl_2 + O$

表 B.4　部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在 MR-TM-BE13 子集上误差. 反应能与 MUEPB 单位 kcal mol^{-1}；HOMO/LUMO gap 单位 eV.

MR-TM-BE13		xDH@B3LYP			XYG6+1		
体系	gap	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
TiCl	5.72	−10.78	−13.28	−15.27	−12.64	−18.46	−10.47
VF_5	5.94	5.37	9.00	6.49	5.15	3.76	0.96
CrCl	2.93	3.09	3.13	3.18	1.10	2.35	0.69
CrOF	1.68	−5.09	0.04	−3.31	−6.61	−4.28	−11.81
$(FeBr_2)_2$	2.73	8.23	9.72	10.04	8.49	8.91	8.22
$Co(CO)_4H$	5.89	20.39	27.69	23.02	13.45	13.98	8.34
$NiCH_2{}^{+}$ [a]	3.90	18.44	20.94	18.52	12.16	8.34	8.73
$FeCO_5$ [b]	4.96	24.37	29.99	26.32	12.90	15.84	11.56
VS	2.90	14.57	17.19	15.79	3.69	3.25	−0.99
CuCl	3.99	1.28	3.15	2.59	1.21	1.81	0.75
CuH	4.23	2.29	2.91	3.57	0.97	2.20	0.33
NiCl	3.14	4.75	6.76	5.81	4.17	4.08	2.89
VO	2.55	20.04	27.78	23.64	13.58	13.49	3.22
MUEPB		10.67	13.20	12.12	7.40	7.75	5.30

a $NiCH_2{}^{+} \longrightarrow Ni^{+} + CH_2$

b $FeCO_5 \longrightarrow Fe + 5\,CO$

表 B.5 部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在 SR-TM-BE17 子集上误差. 反应能与 MUEPB 单位 kcal mol^{-1}；HOMO/LUMO gap 单位 eV.

SR-TM-BE17		xDH@B3LYP			XYG6+1		
体系	gap	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
$CrCl_2$	2.60	1.40	3.42	3.43	1.60	5.75	1.47
MnF_2	5.12	2.27	3.63	0.51	3.28	1.43	1.76
$FeCl_2$	2.93	5.41	7.02	7.75	5.57	6.11	5.36
$CoCl_2$	3.16	−1.54	−0.79	−0.27	−2.80	−3.80	−2.89
Ag_2	3.00	0.11	1.25	1.00	−0.79	−0.34	−0.91
AgH	4.34	0.67	0.90	2.14	−0.14	1.53	0.50
CoH	3.05	17.76	18.57	19.38	16.23	18.28	15.57
$CrCH_3^+$ [a]	3.49	3.52	5.06	5.93	3.78	5.04	2.89
Cu_2	3.33	−0.46	1.09	0.28	−2.30	−2.14	−3.27
CuAg	3.35	0.10	1.61	0.89	−0.96	−0.84	−1.93
CuH_2O^+ [b]	5.01	0.12	0.81	0.56	0.49	−0.44	0.04
FeH	2.40	25.16	26.43	27.30	23.81	26.57	23.07
VCO^+ [c]	2.52	−1.99	−4.30	−3.33	−4.60	−8.32	−3.79
Zr_2	1.34	23.14	27.10	19.22	0.34	−0.21	−0.03
$Pd(PH_3)_2(C_6H_8)$ [d]	4.32	1.23	4.18	4.35	2.01	0.80	−0.04
$Pd(PH_3)_2(C_{10}H_{12})$ [e]	4.19	0.29	4.51	4.62	1.86	0.21	−1.86
FeCl	1.53	9.30	12.17	13.86	12.05	13.53	12.69
MUEPB		5.56	7.23	6.75	4.86	5.61	4.59

a $CrCH_3^+ \longrightarrow Cr^+ + CH_3$

b $CuH_2O^+ \longrightarrow Cu^+ + H_2O$

c $VCO^+ \longrightarrow V^+ + CO$

d $Pd(PH_3)_2(C_6H_8) \longrightarrow Pd(PH_3)_2 + C_6H_8$

e $Pd(PH_3)_2(C_{10}H_{12}) \longrightarrow Pd(PH_3)_2 + C_{10}H_{12}$

表 B.6　部分 xDH@B3LYP 模型与 XYG6+1 模型近似泛函在 GMTKN55 数据集上误差. 小子集误差以 MAD 为量标，子集与总误差以 WTMAD-2 为量标，单位 kcal mol^{-1}.

GMTKN55		xDH@B3LYP			XYG6+1		
子集	小子集	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
Sub1	W4-11	2.52	2.08	2.36	3.24	2.61	3.03
	G21EA	2.01	1.81	1.27	2.91	1.70	1.50
	G21IP	1.39	1.44	1.92	2.19	1.85	3.11
	DIPCS10	2.20	2.23	4.52	4.59	1.82	4.36
	PA26	0.97	0.82	1.86	0.80	1.04	1.11
	SIE4x4	2.43	0.48	0.56	0.56	0.87	3.59
	ALKBDE10	3.60	4.58	4.36	2.96	2.83	3.33
	YBDE18	1.06	1.33	0.73	0.67	1.49	0.70
	AL2X6	2.29	0.72	0.84	0.99	0.76	1.12
	HEAVYSB11	1.47	1.31	1.40	1.17	1.12	1.07
	NBPRC	1.42	0.57	0.64	0.88	1.42	1.66
	ALK8	1.33	2.11	1.82	1.24	2.02	1.21
	RC21	0.80	0.97	0.81	0.65	0.93	1.70
	G2RC	1.28	1.42	1.50	1.38	1.90	3.49
	BH76RC	1.03	0.93	0.86	0.90	0.93	1.15
	FH51	1.09	0.87	0.71	1.03	1.30	1.75
	TAUT15	0.49	0.56	0.38	0.49	0.69	0.58
	DC13	5.70	4.26	3.32	1.98	1.86	2.91
Sub2	MB16-43	24.12	17.85	23.55	17.06	22.47	18.13
	DARC	2.82	0.64	0.59	1.19	2.03	1.32
	RSE43	0.25	0.24	0.21	0.22	0.47	0.22
	BSR36	2.12	0.45	0.39	1.19	2.55	3.44
	CDIE20	0.49	0.19	0.17	0.20	0.32	0.41
	ISO34	0.80	0.43	0.40	0.42	0.53	0.63
	ISOL24	2.67	1.20	1.07	0.95	0.87	1.67
	C60ISO	9.86	13.07	11.15	1.78	4.79	3.19
	PArel	0.56	0.41	0.40	0.40	0.35	0.62
Sub3	BH76	0.71	1.02	0.69	0.75	1.33	0.82
	BHPERI	0.59	0.45	0.55	1.15	2.37	1.09

表 B.6 (续表)

GMTKN55		xDH@B3LYP			XYG6+1		
子集	小子集	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
	BHDIV10	1.40	1.06	0.87	1.03	1.44	1.08
	INV24	0.68	0.62	0.66	0.84	0.99	1.11
	BHROT27	0.20	0.16	0.14	0.24	0.23	0.34
	PX13	0.50	0.93	1.39	1.43	0.92	1.81
	WCPT18	0.66	1.41	1.75	1.19	0.82	1.62
Sub4	RG18	0.15	0.07	0.08	0.08	0.09	0.29
	ADIM6	1.24	0.42	0.35	0.67	0.65	0.84
	S22	0.57	0.14	0.14	0.35	0.37	0.77
	S66	0.60	0.21	0.18	0.37	0.38	0.68
	HEAVY28	0.19	0.12	0.15	0.08	0.12	0.16
	WATER27	1.01	2.15	2.41	2.60	3.61	7.02
	CARBHB12	0.24	0.26	0.23	0.28	0.31	0.70
	PNICO23	0.38	0.11	0.09	0.19	0.24	0.39
	HAL59	0.30	0.33	0.30	0.31	0.28	0.41
	AHB21	0.39	0.39	0.40	0.36	0.56	1.21
	CHB6	1.26	1.14	1.00	1.28	1.52	1.49
	IL16	0.87	0.32	0.80	0.47	0.41	0.37
Sub5	IDISP	2.73	0.51	0.49	1.09	1.47	3.18
	ICONF	0.25	0.12	0.11	0.13	0.12	0.26
	ACONF	0.24	0.08	0.08	0.09	0.14	0.25
	Amino20x4	0.15	0.08	0.07	0.09	0.13	0.24
	PCONF21	0.56	0.17	0.14	0.28	0.38	1.04
	MCONF	0.21	0.31	0.25	0.15	0.13	0.38
	SCONF	0.10	0.11	0.12	0.09	0.10	0.10
	UPU23	0.55	0.37	0.37	0.43	0.52	0.75
	BUT14DIOL	0.07	0.05	0.04	0.08	0.06	0.11
WTMAD-2	Sub1	1.74	1.50	1.29	1.53	1.69	2.10
	Sub2	4.70	2.45	2.38	2.54	3.97	4.53
	Sub3	1.71	2.11	1.82	2.22	3.28	2.57
	Sub4	5.15	2.83	2.86	3.38	3.70	6.97

表 B.6　(续表)

GMTKN55		xDH@B3LYP			XYG6+1		
子集	小子集	XYG3	XYG6	XYG7	MP2/cr	sIEPA	IEPA
	Sub5	4.25	2.43	2.10	2.59	3.11	6.60
	all	3.39	2.18	2.01	2.36	2.94	4.41

B.1.2　开壳层 XYG6+1 模型泛函在分子解离曲线问题的表现

该补充内容对应正文的 2.4.6 小节．理论上，成对电子且自旋单重态体系的波函数，其通过 $\langle\hat{\rho}\rangle$ 给出的电子云密度，自旋向上 $\rho^{\alpha}(\boldsymbol{r})$ 与自旋向下 $\rho^{\beta}(\boldsymbol{r})$ 是相等的；从而对于这类分子解离问题，应当可以在闭壳层 Kohn-Sham 框架下解决．这也是正文 2.4.6 小节的讨论具有合理性的原因．

但从实用的角度出发，闭壳层 Kohn-Sham 框架数值上不保证解离后的成键分子能量等于解离碎片能量的和．相对地，一般情况下，$\langle S^2\rangle \neq 0$ 但 $s^{\alpha}+s^{\beta}=0$ 的开壳层 Kohn-Sham 框架计算能保证这一点．因此，在对体系具有一定认识、且误差可接受的范围内，一般来说可以接受开壳层 Kohn-Sham 框架计算结果作为替代．对基于单参考的 Hartree-Fock 或 Kohn-Sham 的 post-HF 或双杂化泛函，上述说明仍然成立．

图 B.1–B.5 展示分子 N_2, F_2, H_2O, H_6 的解离势能面．可以看到

- 对于 N_2, H_2O, H_6 分子，除 MP2 或 MP2/cr-III 方法外，所有方法的解离曲线势能面误差在定性数值上是正确的．双杂化泛函在 Coulson-Fischer 点上可以看到一定的不连续性，但该现象对于当前测评的体系并非特别明显．
- 对于 F_2 分子，可以看到图中的双杂化泛函在 Coulson-Fischer 点 (键长 1.6–1.7 Å 间) 有比较明显的跳变；尽管势能曲线的形状仍然大致符合预期，但相对于 CCSD(T) 误差较大．

B.1.3　电子对方法不具有正交不变性的说明

正交变换不变性与大小可延展性，是电子结构方法非常关心的基本性质．目前流行的众多波函数方法，诸如 CCSD、MP2，以及密度泛函近似，都具有正交不变性与大小可延展性．一般来说，大小可延展性是电子结构方法推向实用过程中，必须要满足的性质．以 CID 方法为例，若不满足大小可延展性，能量便不随着体系的增大而线性地增加；这将产生相当严重的数值误差．大多数情况下，满足大小一致性的方法，其大小可延展性也可以得到满足．

从实用性角度来看，正交变换不变性相对来说重要性较低；但作为电子结构方法，它也是应当得以满足的性质．对分子轨道的正交变换，会使得 Hartree-Fock

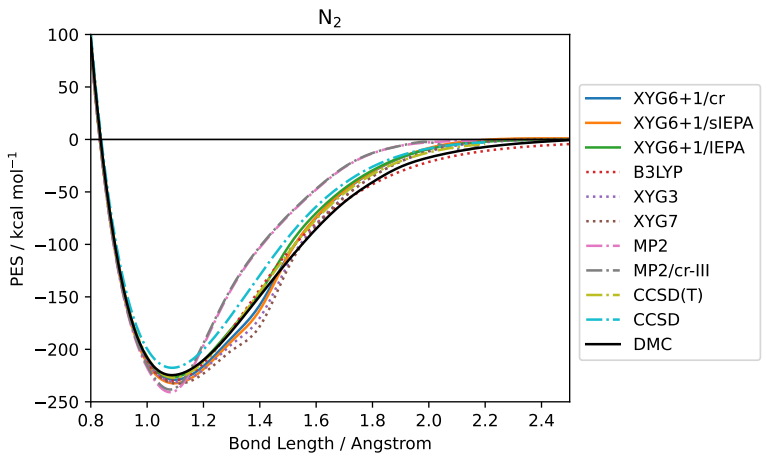


图 B.1 各方法在 N_2 解离曲线的表现．参考态方法均在开壳层下优化到稳定．

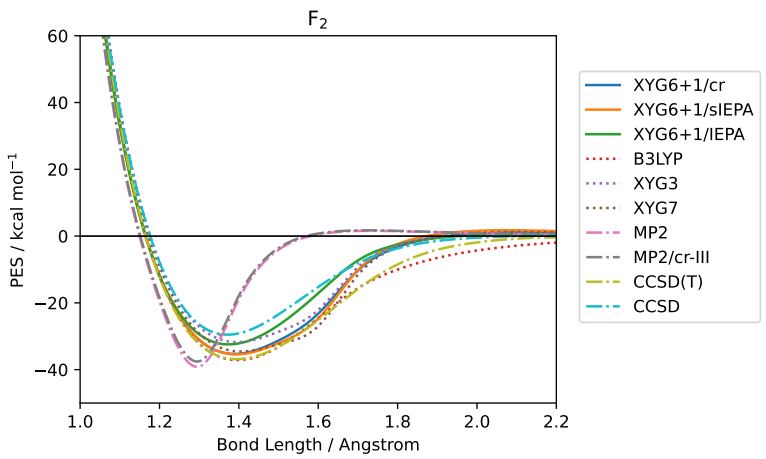


图 B.2 各方法在 F_2 解离曲线的表现．参考态方法均在开壳层下优化到稳定．

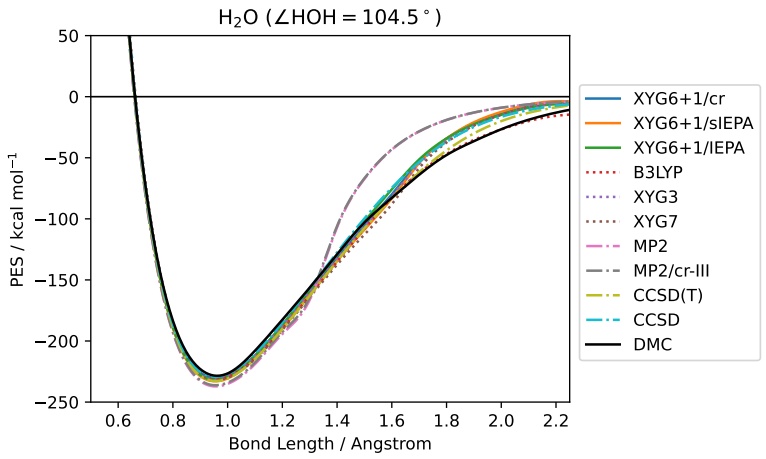


图 B.3 各方法在 H_2O 解离曲线的表现．参考态方法均在开壳层下优化到稳定．

参考态对应分子轨道基的 Fock 矩阵并非对角矩阵．与 MP2 方法不同，本工作所考虑的电子对方法 MP2/cr 与 IEPA，其定义须基于正则 Hartree-Fock 轨道．因此，

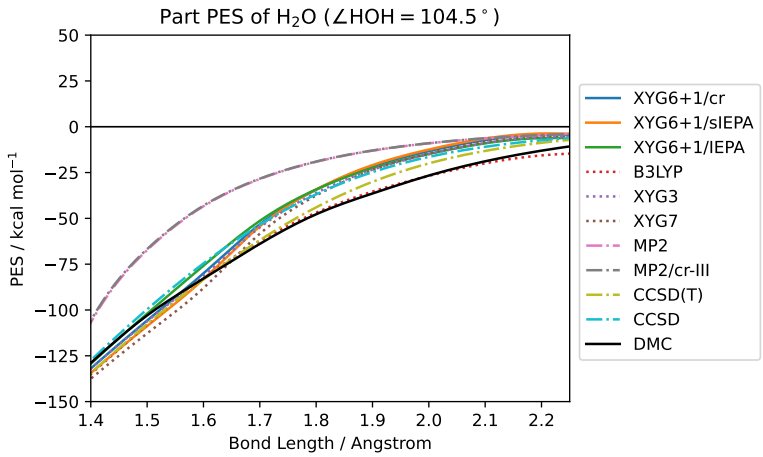


图 B.4　各方法在 H_2O 解离曲线 1.4–2.25 Å 段的表现．参考态方法均在开壳层下优化到稳定．

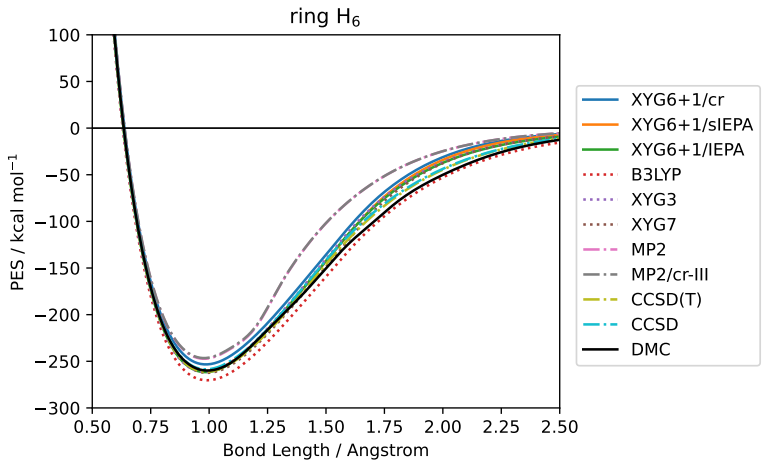


图 B.5　各方法在 H_6 解离曲线的表现．参考态方法均在开壳层下优化到稳定．

从定义上，MP2/cr 与 IEPA 方法等电子对方法，无法对非正则 Hartree-Fock 作计算，故而不存在正交不变性．因而，XYG6+1 模型下的泛函近似也不具有正交不变性．

但是，对于正则 Hartree-Fock 能级简并的分子轨道，正交变换后的分子轨道仍然是正则的．此时，IEPA 或 MP2/cr 等电子对方法仍然是可以被定义的；从而，对能级简并分子轨道的正交变换不变性是可以讨论的．简并轨道可能源于下述四种情况：

1. 距离无穷远的两个完全等价体系产生的成对简并轨道；
2. 因分子点群对称性而在二维不可约表示下产生的二重简并轨道；
3. 因分子点群对称性而在三维不可约表示下产生的三重简并轨道；
4. 偶然的能级简并．

针对这些情形，我们将作简单的讨论与分析，并将表明本工作所考虑的电子对方法 (MP2/cr、IEPA) 依情况并非正交不变；同时，因简并分子轨道正交变换而导

致的能量变化通常不严重，但也存在正交变换误差大于 0.5 eV 的情形．由于从表达式上，sIEPA 与 IEPA 具有相似的形式；因此，若 IEPA 并非正交不变，那么容易知道 sIEPA 也同样并非正交不变．但由于 sIEPA 引入了 erfc 形式的放缩函数，因此正交变换误差通常小于 IEPA．

IEPA 方法具有大小可延展性是广为接受的结论[244]．对于上述第 1 种情形的讨论，将顺带证明 MP2/cr 方法的大小一致性，从而自然具有大小可延展性．因此，本章讨论的 XYG6+1 模型下的泛函近似具有大小可延展性．

这一小节的推演将基于自旋轨道，数值结果展现将基于闭壳层轨道．一些结论展示于表 B.7．该节的数值计算使用 cc-pVDZ 基组，程序使用 PySCF 与 DH．

表 B.7　MP2/cr 与 IEPA 在不同情形下能级简并轨道间的正交变换不变性．

情形	MP2/cr	IEPA	情形描述
1	满足	不满足	无穷远两分子
2	满足	满足	二维不可约
3	满足	不满足	三维不可约
4	不满足	不满足	偶然简并

MP2/cr 方法在完全分离体系下的正交变换不变性

对于完全分离体系，即距离无穷远的分子 A 与分子 B 的复合物 AB，严格的复合物电子对方法相关能 $E_c(AB)$ 等于两个单体分子的能量之和 $E_c(A)+E_c(B)$．该性质在本工作中称为大小一致性．特别地，若 A 与 B 体系完全等价，那么就会因为完全分离的体系而产生成对的简并轨道，这些简并轨道的能量与单体 A 或 B 的轨道能量一致；在这些简并轨道的正交变换下，电子对相关能应当是不变的．

作为近似的相关能计算方法，对于这类完全分离体系问题，在 Møller-Plesset 微扰收敛的前提下，MP2 是大小一致且正交变换不变的[244–245]；而 IEPA 方法依占据轨道的选取并非正交不变 (因此不是严格的大小一致)，但仍然是大小可延展的[40,244]，即随着分离体系中的独立子体系的增多、相关能大致线性地增加．

这一小节将表明，对于 A 与 B 完全等价的情形，在特定的局域基下，它们构成的完全分离体系的复合物 AB 的 MP2/cr 方法相关能 $E_c^{\mathrm{MP2/cr}}(AB)$ 确实等于单体相关能之和 $E_c^{\mathrm{MP2/cr}}(A)+E_c^{\mathrm{MP2/cr}}(B)$．同时，在假定 A,B 分子各自没有简并的占据轨道情形下，复合物 AB 的一对占据简并轨道正交变换下能量不变．

MP2/cr 方法因完全分离体系而简并的轨道下正交不变性　令 $i, j, \cdots$ 与 $a, b, \cdots$ 为**单体** A 或 B 的占据与未占轨道．使用下角标 A 与 B 以区分轨道所在的分离单体．对于复合物 AB，若其分子轨道基选取为 $i_A, j_A, \cdots, a_A, b_A, i_B, j_B, \cdots, a_B, b_B$，则称其为**局域基**．由于 A 与 B 完全分离，因此局域基是 Hartree-Fock 的正则轨道．

为简化记号表述，这里省去成对电子能量 $e_{ij}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 与相关能 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 的上标 MP2/cr．

对于分子 A 上的占据轨道 l_A 与分子 B 上的占据轨道 l_B，定义正交变换后的分子轨道 ℓ_1 与 ℓ_2 为

$$\begin{aligned} \ell_1 &= \cos(\theta) l_A - \sin(\theta) l_B \\ \ell_2 &= \sin(\theta) l_A + \cos(\theta) l_B \end{aligned} \tag{B.1}$$

我们称 θ 为正交变换相位．特别地，在该段落中，我们仅对 $\theta = -\pi/4$ 的情形作讨论：

$$\ell_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_A + l_B), \quad \ell_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_A - l_B) \tag{B.2}$$

除了 l_A 与 l_B 轨道作正交变换外，其余轨道均与局域基相同．这里称其为**离域基**．

首先简要表明 MP2/cr 方法在局域基下是大小一致的．简记分子轨道基的 ERI 张量 $\langle ij|ab\rangle$ 为 g_{ij}^{ab}，则对于分离的单体而言，对应式 (2.20)，成对电子 ij 的相关能为

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{1}{N_{ij}} \frac{\left(g_{ij}^{ab} - g_{ij}^{ba}\right)^2}{D_{ij}^{ab}} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{1}{N_{ij}} \left(t_{ij}^{ab}\right)^2 D_{ij}^{ab}$$

MP2 激发张量 t_{ij}^{ab} 是

$$t_{ij}^{ab} = \frac{g_{ij}^{ab} - g_{ij}^{ba}}{D_{ij}^{ab}}$$

MP2/cr 缩放比例 N_{ij} 定义式在 (2.21) 已有表述．

对于复合物 AB 的局域基，首先注意到 ERI 张量中，若有轨道分属于不同的原子，那么该张量元的值为零；即仅有类似于 $g_{i_A j_A}^{a_A b_A}$ 或 $g_{i_B j_B}^{a_B b_B}$ 的元素非零．可以得知的推论是，MP2 激发张量也仅有类似于 $t_{i_A j_A}^{a_A b_A}$ 或 $t_{i_B j_B}^{a_B b_B}$ 的元素非零；进而

$$\begin{gathered} N_{i_A j_A} = N_{i_B j_B} = N_{ij}, \quad N_{i_A j_B} = N_{i_A j_B} = 0 \quad (\forall i, j) \\ e_{i_A j_A} = e_{i_B j_B} = e_{ij}, \quad e_{i_A j_B} = e_{i_A j_B} = 0 \quad (\forall i, j) \\ E_{\mathrm{c}}(AB) = \frac{1}{2} \sum_{i_A j_A} e_{i_A j_A} + \frac{1}{2} \sum_{i_B j_B} e_{i_B j_B} = \sum_{ij} e_{ij} = E_{\mathrm{c}}(A) + E_{\mathrm{c}}(B) \quad \text{(localized basis)} \end{gathered}$$

因此容易表明，MP2/cr 在局域基下是大小一致的．

随后需要说明 MP2/cr 在离域基下的相关能与局域基是相同的．首先，l_A 与 l_B 的轨道能均为 ε_l；因此，对这两根轨道正交变换后，得到的 ℓ_1 与 ℓ_2 轨道能仍然有

$$\varepsilon_{\ell_1} = \varepsilon_{\ell_2} = \varepsilon_l$$

对于离域基，显然地，占据轨道中并非 ℓ_1 与 ℓ_2 的部分，其结果与局域基完全一致．因此，我们仅讨论涉及 ℓ_1 与 ℓ_2 的部分．对于 $i_A\ell_1$ 电子对的情形 ($\forall i \neq l$)，注意到对于 $\forall a, b$，

$$\begin{aligned}
g_{i_A\ell_1}^{a_Ab_A} &= \frac{1}{\sqrt{2}} g_{i_Al_A}^{a_Ab_A} + \frac{1}{\sqrt{2}} g_{i_Al_B}^{a_Ab_A} = \frac{1}{\sqrt{2}} g_{il}^{ab} \\
t_{i_A\ell_1}^{a_Ab_A} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{g_{i_Al_A}^{a_Ab_A} - g_{i_Al_A}^{b_Aa_A}}{D_{il}^{ab}} = \frac{1}{\sqrt{2}} t_{il}^{ab}
\end{aligned}$$

对于 $g_{i_A\ell_2}^{a_Ab_A}$ 与 $t_{i_A\ell_2}^{a_Ab_A}$ 有同样的结论．对于 $\ell_1\ell_2$ 电子对的情形，注意到 ERI 张量的对称性 $g_{l_Al_A}^{a_Ab_A} = g_{l_Al_A}^{b_Aa_A}$，因此

$$\begin{aligned}
g_{\ell_1\ell_2}^{a_Ab_A} &= \frac{1}{2} g_{l_Al_A}^{a_Ab_A} \\
t_{\ell_1\ell_2}^{a_Ab_A} &= \frac{1}{2} \frac{g_{l_Al_A}^{a_Ab_A} - g_{l_Al_A}^{b_Aa_A}}{D_{il}^{ab}} = 0
\end{aligned}$$

对于分子 B 的情况也是类似的：

$$t_{i_B\ell_1}^{a_Bb_B} = -t_{i_B\ell_2}^{a_Bb_B} = \frac{1}{\sqrt{2}} t_{ij}^{ab}, \quad t_{\ell_1\ell_2}^{a_Bb_B} = 0$$

因此，对于 $\forall i, j \neq l$，

$$\begin{aligned}
N_{i_Aj_A} &= 1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_A \neq l_A \\ a_Ab_A}} \left(\left(t_{i_Ak_A}^{a_Ab_A}\right)^2 + \left(t_{j_Ak_A}^{a_Ab_A}\right)^2 \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(\left(t_{i_A\ell_1}^{a_Ab_A}\right)^2 + \left(t_{i_A\ell_2}^{a_Ab_A}\right)^2 + \left(t_{j_A\ell_1}^{a_Ab_A}\right)^2 + \left(t_{j_A\ell_2}^{a_Ab_A}\right)^2 \right) \\
&= 1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq l \\ ab}} \left(\left(t_{ik}^{ab}\right)^2 + \left(t_{jk}^{ab}\right)^2 \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}\left(t_{il}^{ab}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{il}^{ab}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{jl}^{ab}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{jl}^{ab}\right)^2 \right) \\
&= 1 + \frac{1}{2} \sum_{kab} \left(\left(t_{ik}^{ab}\right)^2 + \left(t_{jk}^{ab}\right)^2 \right) \quad \text{(delocalized basis)}
\end{aligned}$$

即对于 $\forall i, j \neq l$，缩放系数 $N_{i_Aj_A}$ 不论是局域基还是离域基下，结果均相同．因此，可以证明成对电子 i_Aj_A 相关能也是一致的：

$$e_{i_Aj_A} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{1}{N_{i_Aj_A}} \left(t_{i_Aj_A}^{a_Ab_A}\right)^2 D_{ij}^{ab} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{1}{N_{ij}} \left(t_{ij}^{ab}\right)^2 D_{ij}^{ab} = e_{ij} \quad \text{(delocalized basis)}$$

上述结论对于分子 B 同理.

对于 $\forall i \neq l$，首先注意到 MP2 激发张量中，相同占据轨道的元素是零，举例而言即 $t_{i_A i_A}^{a_A b_A} = 0$ 或 $t_{\ell_1 \ell_1}^{a_A b_A} = 0\ (\forall i, a, b)$；但同时需要注意到，回顾式 (2.21)，对于 AB 复合物而言，被求和的指标包括 A 分子与 B 分子的所有轨道，因此

$$
\begin{aligned}
N_{i_A \ell_1} &= 1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_A \neq l_A \\ a_A b_A}} \left(t_{i_A k_A}^{a_A b_A}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{i_A \ell_1}^{a_A b_A}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{i_A \ell_2}^{a_A b_A}\right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_A \neq l_A \\ a_A b_A}} \left(t_{\ell_1 k_A}^{a_A b_A}\right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_B \neq l_B \\ a_B b_B}} \left(t_{\ell_1 k_B}^{a_B b_B}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{\ell_1 \ell_1}^{a_A b_A}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(t_{\ell_1 \ell_2}^{a_A b_A}\right)^2 \\
&= 1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq l \\ ab}} \left(t_{ik}^{ab}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(t_{il}^{ab}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(t_{il}^{ab}\right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{\substack{k \neq l \\ ab}} \left(t_{lk}^{ab}\right)^2 + \frac{1}{4} \sum_{\substack{k \neq l \\ ab}} \left(t_{lk}^{ab}\right)^2 + 0 + 0 \\
&= 1 + \frac{1}{2} \sum_{kab} \left(\left(t_{ik}^{ab}\right)^2 + \left(t_{lk}^{ab}\right)^2\right) \quad \text{(delocalized basis)}
\end{aligned}
$$

因此，对于 $\forall i \neq l$，缩放系数离域基下的 $N_{i_A \ell_1}$ 与局域基下的 $N_{i_A l_A}$ 的结果、或者 A 或 B 单体的 N_{ij} 相等．因此，

$$
e_{i_A \ell_1} = \sum_{a_A b_A} \frac{1}{N_{i_A \ell_1}} \left(t_{i_A \ell_1}^{a_A b_A}\right)^2 D_{il}^{ab} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{1}{N_{il}} \left(t_{il}^{ab}\right)^2 D_{il}^{ab} = \frac{1}{2} e_{il} \quad \text{(delocalized basis)}
$$

从而，离域基下的成对电子能 $e_{i_A \ell_1}$ 是单个分子的 e_{il} 的一半．类似地可以表明，离域基下，

$$
e_{i_A \ell_2} = e_{i_B \ell_1} = e_{i_B \ell_2} = \frac{1}{2} e_{il} \quad \text{(delocalized basis)}
$$

对于离域基下的占据电子对 $\ell_1 \ell_2$，注意到先前已表明 $t_{\ell_1 \ell_2}^{a_B b_B} = 0\ (\forall a, b)$，因此容易知道 $e_{\ell_1 \ell_2} = 0$.

因此，可以推知离域基下，复合物 AB 的 MP2/cr 相关能为

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{c}}(AB) &= \frac{1}{2} \sum_{i_A j_A \neq l_A} e_{i_A j_A} + \sum_{i_A \neq l_A} \left(e_{i_A \ell_1} + e_{i_A \ell_2}\right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{i_B j_B \neq l_B} e_{i_B j_B} + \sum_{i_B \neq l_B} \left(e_{i_B \ell_1} + e_{i_B \ell_2}\right) + e_{\ell_1 \ell_2} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij \neq l} e_{ij} + \sum_{i \neq l} e_{il} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij \neq l} e_{ij} + \sum_{i \neq l} e_{il} + 0 \\
&= \sum_{ij} e_{ij} = E_{\mathrm{c}}(A) + E_{\mathrm{c}}(B) \quad \text{(delocalized basis)}
\end{aligned}
$$

该离域基下的复合物 AB 相关能与 A、B 单体的相关能之和完全相等.

上述讨论表明，尽管离域基与局域基并不等同；但复合物 AB 的能量，在相同能级轨道的式 (B.2) 定义下的正交变换下是不变的.

尽管我们仅仅针对式 (B.2) 的特殊情况，作正交不变性的说明；但可以预期，若针对因等同分离体系而简并的占据或非占轨道，作式 (B.1) 下各种角度 θ 的正交变换，相关能 $E_c(AB)$ 仍然不变.

接近完全分离体系的正交变换误差数值表现 与式 (B.1) 相同地，对于两个独立体系 A 与 B，构造轨道 i_1, i_2 为分子轨道 i_A, i_B 的线性组合

$$i_1 = \cos(\theta) i_A - \sin(\theta) i_B$$
$$i_2 = \sin(\theta) i_A + \cos(\theta) i_B$$

当正交变换相位 θ 变换到 $\pi/2$ 时，则恰好交换了 i_A 与 i_B；因此我们仅需要考察 $\theta \in [0, \pi/2]$ 的区间. 由于 MP2 容易被证明、MP2/cr 已经由上文说明在当前的正交变换下是不变的，因此可以预期这两种方法的正交变换误差严格为零.

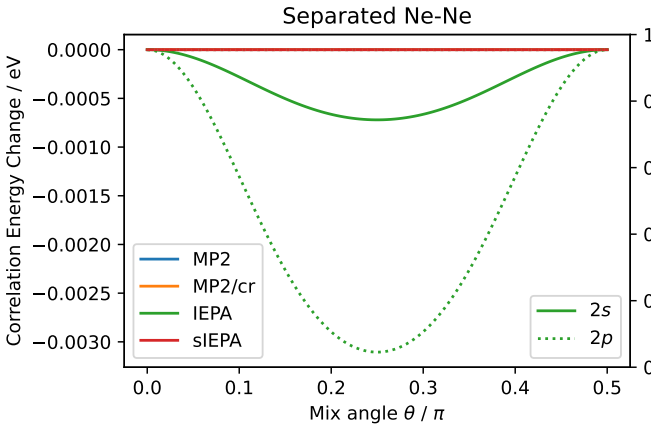


图 B.6 距离 100 Å 的 Ne_2 的相关能随正交变换相位 θ 变化产生的误差. 右下角图例表示被正交变换对应的单体分子轨道. 该情形下 MP2、MP2/cr、sIEPA 的误差均为零或极其接近零，图上的曲线重合.

对于原子之间距离 100 Å 的 Ne_2 体系，成对电子型相关能 E_c^{EP} 依正交变换相位 θ 的变化情况展示于图 B.6. 对于该体系，100 Å 的距离可以看作相互没有影响 (复合物 MP2 相关能相比于两个 Ne 原子相关能之和的误差是 6×10^{-8} eV，接近于自洽场能量收敛限). 对于该复合物的轨道正交变换，其导致的能量误差不超过 0.005 eV 或 0.1 kcal/mol；这种程度的影响并不是很大. 作为比较，CISD 方法尽管是正交不变、但却是大小不可延展的；对于当前体系，距离 100 Å 的 Ne_2 体系相关能与两个单独的 Ne 原子相关能相差 0.246 eV.

注意到 sIEPA 在两个 Ne 原子体系下接近于正交变换不变．这是因为 sIEPA 在 HOMO/LUMO gap 较大的情形下迅速退化到 MP2 (对于当前体系，sIEPA 与 MP2 能量的误差在机器精度即 2^{-53} Hartree 量级)．因此，尽管 sIEPA 与 IEPA 有相似的表达形式、显然不是正交变换不变的，但其误差在 HOMO/LUMO gap 较大时，sIEPA 的正交变换误差会远小于 IEPA．

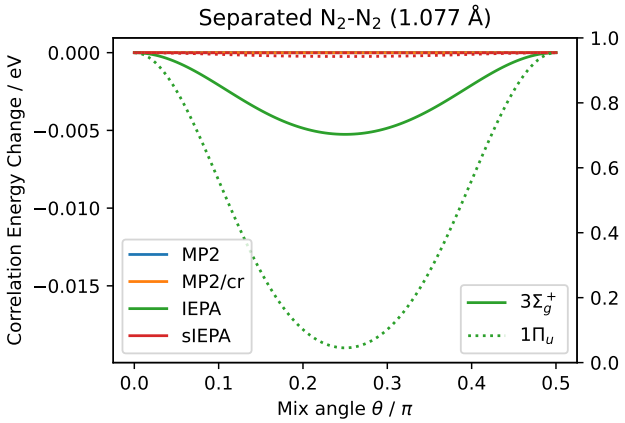


图 B.7　距离 100 Å 的 N_2 的相关能随正交变换相位 θ 变化产生的误差．N_2 键长为 HF/cc-pVDZ 下平衡键长 1.077 Å. 右下角图例表示被正交变换对应的单体分子轨道. 该情形下 MP2、MP2/cr、sIEPA 的误差均为零或极其接近零，图上的曲线重合.

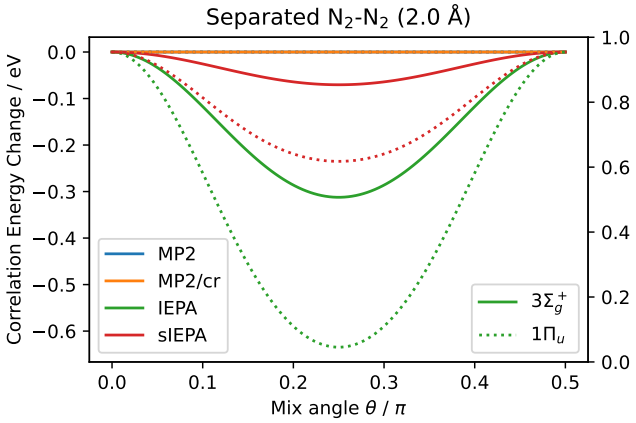


图 B.8　距离 100 Å 的 N_2 的相关能随正交变换相位 θ 变化产生的误差．N_2 键长为 2.0 Å．右下角图例表示被正交变换对应的单体分子轨道．该情形下 MP2、MP2/cr 的误差均为零，图上的曲线重合.

如 Szabo 与 Ostlund 在 5.1.1 小节中对模型体系的讨论[244]，影响 IEPA 方法的正交变换误差，受轨道能量差与双电子积分的共同影响．其中，轨道能差的影响较为关键；被变换轨道与分子的 HOMO 或 LUMO 越接近，正交变换的误差就越大．对于两个 Ne 原子体系而言，$2p$ 轨道的能级相比于 $2s$ 更高、与 LUMO 能级

更接近，因此有更大的正交变换误差．从图 B.7 与图 B.8 上可以看出，对于两个 N_2 原子体系，若对其 HOMO 轨道 ($1\Pi_u$) 作正交变换，该情形更为明显．当 N_2 键长较短时，IEPA 的正交变换误差是较小的 −0.019 eV；但当 N_2 键长较长时，IEPA 的正交变换误差是较大的 −0.635 eV．同时，键长较长时，由于 HOMO/LUMO gap 较小，因此 sIEPA 不再与 MP2 有相似的数值，从而 sIEPA 显现出较大的正交变换误差．

因点群对称性而简并的轨道下正交不变性

MP2/cr 该情形下正交不变性的简要说明 MP2/cr 方法在数值计算结果上，对于因点群对称性而简并的轨道，显现出正交不变性．这里对 MP2/cr 方法在该情形下的正交不变性作不严格的说明．

首先，定义其中一种分子轨道基为 $i, j, \cdots, a, b, \cdots$．当前我们仅考虑占据轨道上的实正交变换；变换后的基为 $i', j', \cdots, a, b, \cdots$；变换后的张量上标波浪号．占据轨道的正交变换矩阵记为 $U_{i'i}$；若变换前的分子轨道到原子轨道线性组合的系数矩阵是 $C_{\mu i}$，则变换后的系数矩阵 $\tilde{C}_{\mu i'}$ 是

$$\tilde{C}_{\mu i'} = \sum_i C_{\mu i} U_{i'i} \quad \text{or} \quad \tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{C}\mathbf{U}^\dagger$$

由于我们仅考虑因点群对称性而简并的轨道，因此 $U_{i'i}$ 矩阵除了简并轨道外，其余部分是单位矩阵．由于 ERI 张量对轨道的变换是线性的，因此容易表明对于下述定义的矩阵 $\mathscr{G}_{ij}$

$$\mathscr{G}_{ij} = \sum_{kab} g_{ik}^{ab} g_{jk}^{ab}$$

轨道变换后的矩阵有

$$\tilde{\mathscr{G}}_{i'j'} = \sum_{ij} U_{i'i} \mathscr{G}_{ij} U_{j'j} \quad \text{or} \quad \tilde{\boldsymbol{\mathscr{G}}} = \mathbf{U}\boldsymbol{\mathscr{G}}\mathbf{U}^\dagger$$

由于轨道变换不影响能级，因此对于下述定义的矩阵 $\mathscr{T}_{ij}$

$$\mathscr{T}_{ij} = \sum_{kab} t_{ik}^{ab} t_{jk}^{ab}$$

同样容易验证有

$$\tilde{\mathscr{T}}_{i'j'} = \sum_{ij} U_{i'i} \mathscr{T}_{ij} U_{j'j} \quad \text{or} \quad \tilde{\boldsymbol{\mathscr{T}}} = \mathbf{U}\boldsymbol{\mathscr{T}}\mathbf{U}^\dagger$$

回顾到 MP2/cr 的定义，式 (2.21) 所给出的缩放系数 N_{ij} 同样可以写为

$$N_{ij} = 1 + \frac{1}{2}\left(\mathscr{T}_{ii} + \mathscr{T}_{jj}\right)$$

因此，尽管缩放系数的指标是成对电子 ij，但实际上仅由单指标的对角元 $\mathcal{T}_{ii}$ 确定．注意到我们变换的是二维或三维不可约表示下简并轨道；这些轨道之间在对称性上相互正交，因此 $\boldsymbol{\mathcal{T}}$ 矩阵在被变换的轨道上非对角元为零．同时，这些简并轨道出于相同的对称性，矩阵 $\boldsymbol{\mathcal{T}}$ 在这些简并轨道上的对角元数值相等，即是单位矩阵的倍数．在正交变换下，单位矩阵不变；因此，变换后的矩阵对角元 $\tilde{\mathcal{T}}_{i'i'}$ 对于被变换的简并轨道并未改变．对于没有被变换的轨道，正交变换矩阵 $U_{i'i}$ 在这些轨道上是单位矩阵，因此变换后的 $\tilde{\mathcal{T}}_{i'j'}$ 与变换前的 $\mathcal{T}_{ij}$ 相同．从而，正交变换后的 $\tilde{N}_{i'j'}$ 与变换前的 N_{ij} 完全相同．

这里不对总相关能 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 的正交不变性作证明，但作补充说明与推测．成对电子能量 $e_{ij}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 在上述正交变换下，**并非**与 $\tilde{e}_{i'j'}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 相等；但对于 i 代表被正交变换的基、j 代表能级相同但未被正交变换的另一组基，那么对这些特定占据轨道的 $\sum_{ij} e_{ij}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 正交变换前后是不变的．从而，总相关能 $E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{MP2/cr}}$ 在当前的正交变换下，也是不变的．

点群对称性下简并轨道正交变换误差数值表现　数值计算的体系选用 C_4H_4 模型体系；该体系为 T_d 点群，碳原子之间构成正四面体且键长为 2 Å；氢原子与临近碳原子的键长为 2 Å．该体系的电子共 14 对，占据排布是

$$(1A_1)^2(1T_2)^6(2A_1)^2(2T_2)^6(3A_1)^2(3T_2)^6(1E)^4$$

我们分别考察 $3T_d$ 和 $1E$ 内部的电子正交变换．对于 $1E$ 的占据轨道，对其正交变换的方式在式 (B.1) 中定义；对于 $3T_d$ 的占据轨道，我们仅旋转其中的两组，旋转过程也与式 (B.1) 一致．

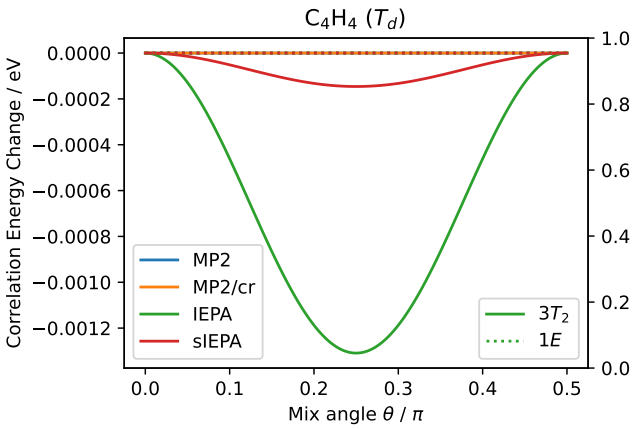


图 B.9　T_d 点群下 C_4H_4 的相关能随相同不可约表示简并轨道下正交变换相位 θ 变化产生的误差．右下角图例表示被正交变换对应的分子轨道．该情形下 MP2、MP2/cr 的误差，以及 $1E$ 轨道下所有方法的误差均为零，图上的曲线重合．

对于当前情形，正交变换的相关能误差展示于图 B.9．可以看到，对于二维不可约表示 E，所有方法都表现出了正交变换的不变性．但对于 T_2 不可约表示，IEPA 与 sIEPA 方法存在一定的正交变换误差；其中，IEPA 方法误差最大为 −0.0013 eV，对于当前体系是相当小的数值．

偶然能级简并的正交不变性

这里仅使用数值表现，表明 MP2/cr 与 IEPA 均在偶然能级简并的轨道正交变换下存在误差．这里考察键长为 1.82116696109 Å 的 CO 分子．该分子的占据排布是

$$(1\Sigma^+)^2(2\Sigma^+)^2(3\Sigma^+)^2(4\Sigma^+)^2(1\Pi)^4(5\Sigma^+)^2$$

RHF/cc-pVDZ 基组下以能量 1×10^{-13} Hartree、轨道梯度 1×10^{-11} Hartree 为收敛限时，1Π 轨道与 $5\Sigma^+$ 轨道的能级差小于 1×10^{-11} Hartree；在当前的分析中，该能极差可以认为接近于零，即这两种轨道是简并的．我们对其中一根 1Π 轨道与 $5\Sigma^+$ 轨道作正交变换，变换相位在式 (B.1) 中定义．对于该情形，MP2/cr 与 IEPA 方法都展现出一定的正交变换误差，但误差数值不大于 0.005 eV．尽管在完全分离体系、以及二维或三维不可约简并轨道正交变换下，MP2/cr 展现出正交不变性；但该例子可以表明，MP2/cr 一般而言不具有正交不变性．

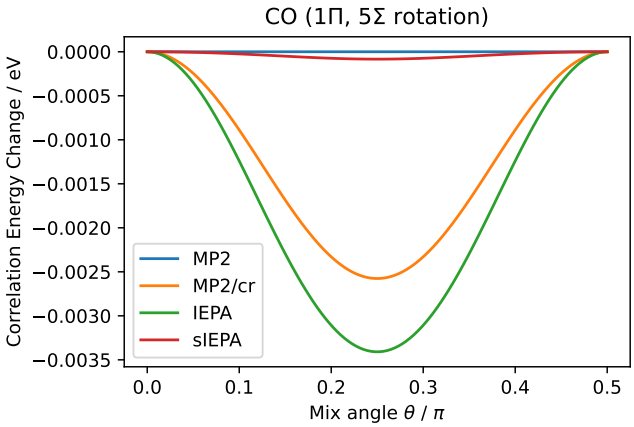


图 B.10　CO 分子的相关能在能级偶然简并的 1Π 轨道与 $5\Sigma^+$ 轨道间依正交变换相位 θ 变化产生的误差．该情形下 MP2 的误差为零．

B.2　第 3 章补充内容

B.2.1　密度径向函数的 RI 近似误差

我们对 HF 与 MP2 方法的 RI 近似在密度径向函数上的误差作简要的评测与分析．在本评测中，参考值取为非 RI 近似 (传统 ERI 积分) 的情形，而非以 CCSD 精

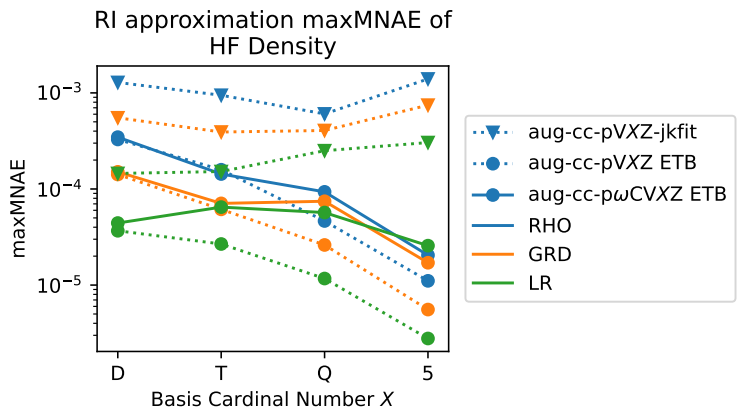


图 B.11　HF 方法 RI 近似下的 maxMNAE 误差.

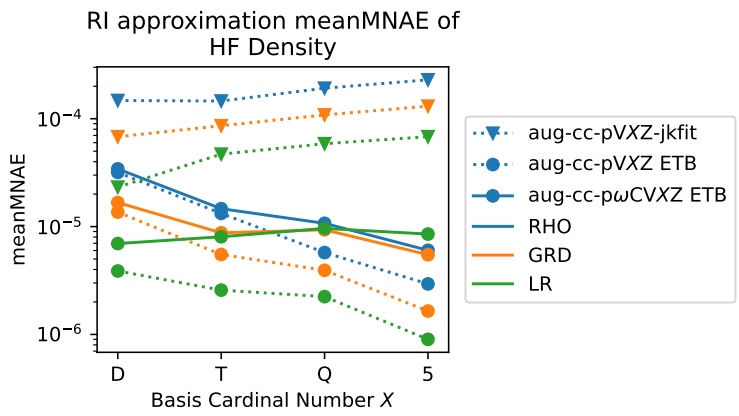


图 B.12　HF 方法 RI 近似下的 meanMNAE 误差.

确地密度作为参考．我们仅针对 aug-cc-pVXZ 与 aug-cc-pωCVXZ (X = D, T, Q, 5) 作测评．该小节不考察 Be 原子，即总共考察 13 个原子或离子体系．

HF 方法的 RI 近似也即 RI-JK 方法．我们分别考察了 aug-cc-pVXZ-jkfit 辅助基与自动生成辅助基 ETB 的表现．在图 B.11 与 B.12 中，可以看出，RI 近似对于 HF 方法的密度径向函数所引入的误差，在所有体系下 MNAE 最大不超过 2×10^{-3}．由于泛函近似或 post-HF 方法与与 CCSD 之间的密度径向函数误差通常大于 0.1，因此 RI 所引入的误差完全可以忽略．同时，我们注意到普遍来说，通过对库伦与交换能作数值优化的 aug-cc-pVXZ-jkfit，其基组空间大小较小，但误差相比于自动生成的 ETB 基组要更大一些．ETB 基组的误差通常随着基组的增大 (基数 X 的增大) 而减小．

对于 MP2 方法而言，我们也分别考察了 aug-cc-pVXZ-rifit 辅助基、aug-cc-pωCVXZ 辅助基与自动辅助基 ETB 的表现. 这里自洽场部分使用传统 ERI 积分实现，以保证 RI 近似误差仅出现在 MP2 的相关贡献部分. 在图 B.13 与 B.14 中，可以看出，采用对 MP2 相关能作优化的 aug-cc-pVXZ-rifit 辅助基或 aug-cc-pωCVXZ

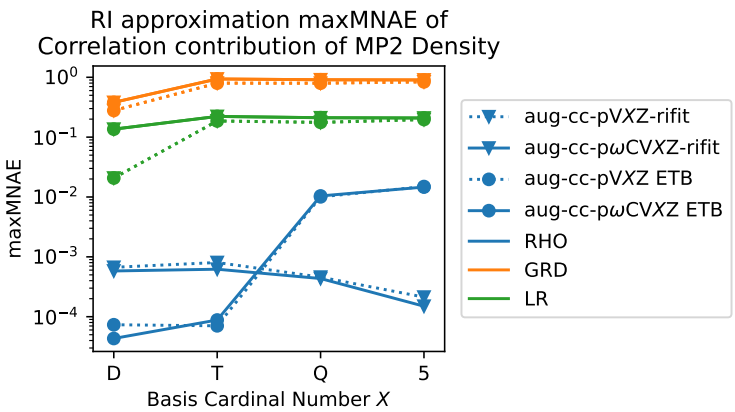


图 B.13 MP2 方法相关贡献 RI 近似下的 maxMNAE 误差.

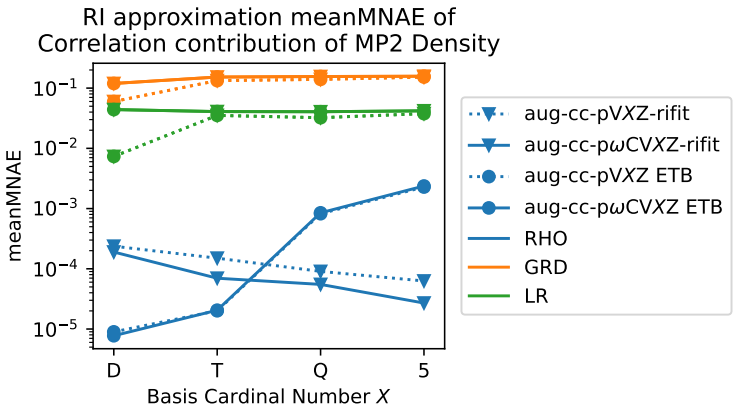


图 B.14 MP2 方法相关贡献 RI 近似下的 meanMNAE 误差.

辅助基时，密度梯度径向函数 GRD 与二阶梯度径向函数 LR 的误差会较大；对于 GRD，其最大的 MNAE 误差可以达到 0.9；这将会影响泛函或方法在密度径向函数上的评测准确性．相较而言，自动生成辅助基 ETB 方案将给出小于 10^{-3} 的密度径向函数误差；这个误差不会影响测评表现．

从上述简要的分析，我们认为，对自洽场与微扰部分使用自动生成辅助基的 ETB 方案、作 RI 近似，对密度径向函数的影响非常小以至于可以忽略；而采用预制的针对能量计算作优化的辅助基，对于自洽场部分的影响较小、但对微扰部分的影响较大以至于不能忽略．因此，在本工作中，我们统一使用 ETB 方案的辅助基．

B.2.2 电离能的 RI 近似误差

我们对 HF 与 MP2 方法的 RI 近似在离子电离能上的误差作简要的评测与分析．评测的方式与上一小节相似．该小节考察的体系是 Be^+, C^{2+}, N^{3+}, O^{4+}, F^{5+}, Ne^{6+} 六个离子体系电离两个电子，即 $1s^2 2s^2 \to 1s^2$ 的电离能．

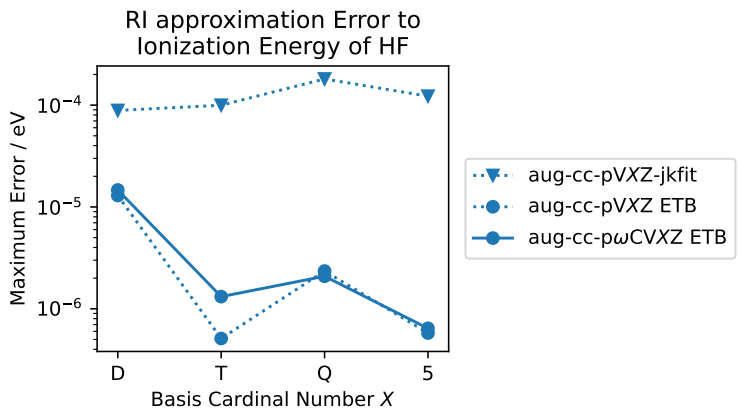


图 B.15　HF 方法 RI 近似下电离能最大误差.

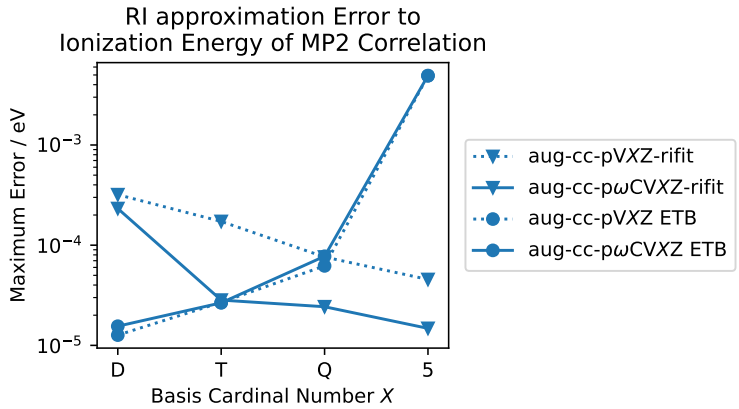


图 B.16　MP2 方法相关贡献 RI 近似下电离能最大误差.

从图 B.15 与 B.16 可以看出，RI 近似对第二周期元素 $1s^2 2s^2 \to 1s^2$ 电离能所产生的误差总是小于 5×10^{-3} eV；该程度的不影响测评结果．同时，我们注意到，与密度径向函数的情形不同，自动生成辅助基的 ETB 方案在 MP2 相关能计算上的误差，在 $X = \mathrm{T}$ 或更大的基组下，相比于预制辅助基而言要大．

我们认为，对于杂化泛函或双杂化泛函，由于其严格交换能和微扰相关能贡献占比小于 100%，从而 RI 近似对这部分能量或密度所产生的误差，预期不会比完整的 HF 和 MP2 方法更大．因此，我们认为可以在本工作的泛函测评过程中使用 RI 近似．

B.2.3　密度径向函数测评的基组依赖性

王颖等人[119]的工作指出，Medvedev 等人[37]测评所使用的标准，在部分泛函上对基组的过于敏感．若测评所选用的基组从 aug-cc-pωCV5Z 降级为 aug-cc-pV5Z，尽管对大多数泛函不产生显著影响，但对部分泛函、特别是 Minnesota 系列泛函，其误差将显著降低．在图 B.17 中，我们对所有泛函在这两个基组下的

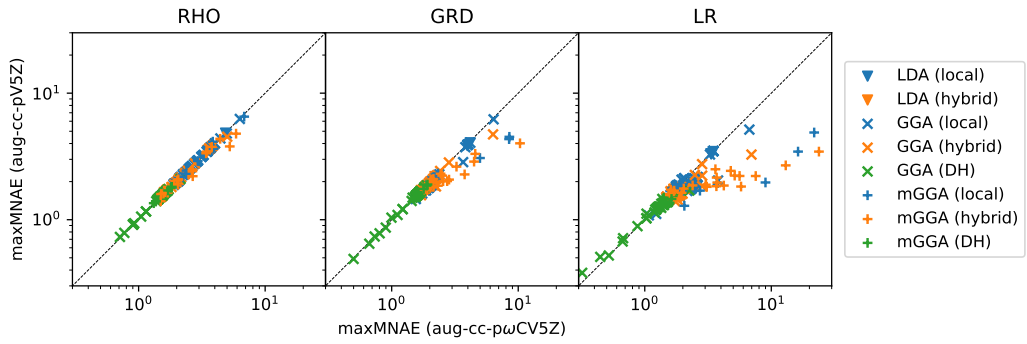


图 B.17 诸泛函的密度径向函数在 aug-cc-pωCV5Z 与 aug-cc-pV5Z 基组下 maxMNAE 误差的比较．该图对横纵坐标使用对数坐标．

表现作测评．在该图中，若散点接近黑色虚线，则意味着泛函的密度径向函数误差不随基组的降级而产生明显变化．从该图中，我们可以看到的信息有

- 对于 $\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{RHO}}$ 与 $\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{GRD}}$ 的测评，绝大多数泛函在 aug-cc-pωCV5Z 与 aug-cc-pV5Z 基组的误差表现较为接近．
- 对于 $\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{LR}}$ 的测评，许多泛函，特别是 Minnesota 系列泛函的 aug-cc-pV5Z 误差显著地小于 aug-cc-pωCV5Z．从实用的角度上来说，Minnesota 系列泛函的适用情形是中等到大型分子体系的反应，主要关注电子的价层效应、而通常不必要使用专注于内核电子效应的 aug-cc-pωCVXZ 基组．因此，对于这类泛函，包括 Minnesota 系列泛函，使用 aug-cc-pV5Z 基组确实有其合理性．
- 从误差分析的角度上，aug-cc-pωCV5Z 基组所张成的空间比 aug-cc-pV5Z 要更大；而作测评时，若参考值足够准确，那么不论波函数或密度泛函近似方法，其误差总是包含方法误差、基组误差、与数值误差三者；当方法误差是着重关心的问题时，基组误差与数值误差应当越小越好．在假定数值误差足够小的前提下，基组误差是通过增大基组而减小的．使用基组 aug-cc-pωCV5Z 测评的结果应当更接近方法误差本身．由于我们工作的结果可以与其他工作合理地比对[37,118–119]，因此预期数值误差较小．从而从误差分析的角度上，部分在 $\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{LR}}$ 指标上较差的泛函近似，确实应当归因于方法误差本身；这类泛函近似在更小的基组上有更好表现的现象，应当归结为方法误差与基组误差相抵消．
- 以绿色散点表示的双杂化泛函，在包括 $\mathrm{maxMNAE}_{\mathrm{LR}}$ 在内的所有密度径向误差指标上，aug-cc-pωCV5Z 与 aug-cc-pV5Z 基组的误差都较为接近．本工作着重关注双杂化泛函的测评表现；从图 B.17 的表现上，我们认为使用不同 5-ζ 基组，不会影响先前文段的结论，即基组依赖性并不非常显著．

B.2.4　其他补充数据

- 所有经测评密度泛函近似的密度径向函数与电离能误差展示于表 B.8；
- 部分低阶与双杂化泛函在 Be、Ne 原子上相对于 CCSD 方法的密度径向函数误差图展示于图 B.18 与图 B.19. 其中，图 B.19 应可与 Medvedev 等人[37]工作的 Figs. S1–S3 作参考比较；
- 图 B.20 与图 B.21 展示了部分 xDH 型泛函相比于自洽场泛函，在密度径向函数上的提升情况.

表 B.8 诸泛函近似与波函数方法的原子密度径向函数与 $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2$ 电离能测评详细数据.

			杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
计算方法	年代	组成[a]	交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
CCSD[d]		WFT				0	0	0	0	0	0	0.017	0.016	0.023
MP4(SDQ)		WFT				0.246	0.233	0.162	0.077	0.067	0.061	0.222	0.219	0.270
MP3		WFT				0.881	0.967	0.718	0.339	0.254	0.149	0.481	0.469	0.621
MP2		WFT				1.414	1.512	1.114	0.590	0.406	0.232	1.005	0.973	1.335
HF		WFT				2.526	2.052	1.461	1.100	0.643	0.344	2.797	2.729	3.595
Slater	1974	LDA				4.864	4.173	3.473	1.971	2.353	1.562	4.934	4.793	6.479
SVWN	1980	LDA				3.725	3.983	3.349	1.591	2.100	1.402	1.885	1.718	2.882
SVWN1RPA	1980	LDA				3.631	3.976	3.346	1.557	2.085	1.394	1.016	0.810	1.814
VWN1RPA	1980	LDA	exact			3.650	2.211	1.707	1.014	0.821	0.478	1.379	1.368	1.578
VWN5	1980	LDA	exact			3.540	2.203	1.694	1.020	0.808	0.469	0.410	0.348	0.627
PZ81	1981	LDA	exact			3.495	2.204	1.696	1.021	0.809	0.470	0.409	0.346	0.638
SPZ81	1981	LDA				3.764	3.984	3.346	1.597	2.100	1.401	1.902	1.729	2.914
BP86	1986	GGA				2.474	2.096	2.470	0.981	1.115	1.257	0.879	0.806	1.291
OP86	1986	GGA				2.107	2.379	1.953	1.079	0.934	0.755	0.925	0.832	1.397
P86	1986	GGA	exact			3.650	2.294	1.659	1.220	0.830	0.467	1.471	1.355	2.169
SP86	1986	GGA				3.709	3.820	3.277	1.753	2.193	1.468	3.608	3.425	5.061

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
BC	1988	mGGA	exact			3.441	2.138	1.541	1.019	0.718	0.389	1.182	1.115	1.694
Becke	1988	GGA				3.716	2.001	2.426	1.163	1.186	1.319	2.212	2.179	2.713
BLYP	1988	GGA				3.458	2.050	2.455	1.055	1.196	1.330	0.332	0.274	0.569
BPZ81	1988	GGA				2.956	2.087	2.608	0.927	1.242	1.399	0.893	0.892	0.921
BVWN	1988	GGA				2.929	2.086	2.607	0.923	1.241	1.398	0.904	0.904	0.929
BVWN1RPA	1988	GGA				2.870	2.094	2.616	0.915	1.246	1.403	1.925	1.924	1.968
LYP	1988	GGA	exact			2.786	2.021	1.496	0.984	0.633	0.367	0.922	0.826	1.450
SLYP	1988	GGA				4.428	4.180	3.497	1.824	2.301	1.526	3.048	2.889	4.334
BPW91	1991	GGA				2.330	1.956	2.329	0.956	1.092	1.220	0.720	0.672	1.049
PW91	1991	GGA				2.642	1.870	2.285	0.994	1.107	1.214	0.342	0.293	0.549
PW91C	1991	GGA	exact			3.827	2.140	1.497	1.166	0.754	0.420	1.314	1.221	1.929
PW91LYP	1991	GGA				3.763	2.135	2.416	1.153	1.220	1.324	0.152	0.131	0.229
PW91P86	1991	GGA				2.781	2.004	2.423	1.027	1.120	1.247	0.504	0.428	0.793
PW91PZ81	1991	GGA				3.263	2.064	2.564	0.996	1.247	1.389	1.276	1.274	1.358
PW91VWN	1991	GGA				3.235	2.062	2.563	0.992	1.246	1.389	1.289	1.285	1.390
PW91X	1991	GGA				4.015	2.085	2.386	1.241	1.209	1.315	1.821	1.796	2.211

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
SPW91	1991	GGA				3.500	3.988	3.474	1.736	2.300	1.560	3.454	3.292	4.818
B3LYP	1993	GGA	hyb			2.123	1.712	1.906	0.919	0.938	0.978	0.456	0.376	0.776
B3LYPV1R	1993	GGA	hyb			2.109	1.713	1.908	0.913	0.938	0.978	0.310	0.249	0.573
B3P86	1993	GGA	hyb			1.702	1.872	1.936	0.868	0.874	0.918	0.723	0.614	1.158
B3PW91	1993	GGA	hyb			1.652	1.756	1.814	0.855	0.869	0.892	0.769	0.700	1.168
BHHLYP	1993	GGA	hyb			1.684	1.700	1.512	0.785	0.688	0.626	0.635	0.545	1.044
B1B95	1996	mGGA	hyb			1.618	1.942	2.033	0.791	0.915	0.980	0.761	0.725	1.066
BPBE	1996	GGA				2.240	1.942	2.283	0.966	1.073	1.189	0.822	0.770	1.187
PBEC	1996	GGA	exact			3.899	2.141	1.479	1.190	0.766	0.432	1.415	1.318	2.066
PBEP86	1996	GGA				2.735	1.971	2.353	1.040	1.108	1.204	0.632	0.556	0.970
HCTH407	1997	GGA				2.161	1.743	1.077	0.989	0.733	0.460	0.743	0.606	1.272
OP	1997	GGA	exact			3.628	2.123	1.493	1.141	0.733	0.408	1.374	1.285	1.997
PBE	1997	GGA				2.493	1.826	2.170	1.014	1.081	1.142	0.572	0.520	0.865
PBELYP	1997	GGA				3.707	1.992	2.348	1.166	1.212	1.283	0.140	0.122	0.242
PBEOP	1997	GGA				3.141	1.871	2.298	1.046	1.159	1.247	0.428	0.407	0.613
PBEPW91	1997	GGA				2.575	1.840	2.216	1.007	1.098	1.172	0.471	0.422	0.726

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
PBEPZ81	1997	GGA				3.164	1.970	2.495	1.003	1.229	1.347	1.146	1.145	1.183
PBEVWN	1997	GGA				3.135	1.969	2.494	0.998	1.228	1.346	1.158	1.157	1.212
PBEX	1997	GGA				3.992	1.956	2.318	1.258	1.203	1.274	1.954	1.925	2.388
PW91PBE	1997	GGA				2.554	1.856	2.239	1.001	1.088	1.183	0.442	0.392	0.688
SOP	1997	GGA				3.691	4.038	3.487	1.758	2.305	1.559	3.514	3.354	4.884
SPBE	1997	GGA				3.461	3.977	3.481	1.753	2.323	1.580	3.556	3.391	4.957
B97-1	1998	GGA	hyb			1.721	1.962	1.942	0.848	0.887	0.896	0.756	0.704	1.111
EDF1	1998	GGA				2.099	1.991	2.032	0.912	0.962	0.984	0.673	0.587	1.096
mPW1LYP	1998	GGA	hyb			1.993	1.841	2.069	0.925	0.965	1.028	0.329	0.261	0.580
mPW1PBE	1998	GGA	hyb			1.699	1.877	1.910	0.842	0.858	0.890	0.813	0.753	1.200
mPW1PW91	1998	GGA	hyb			1.675	1.888	1.955	0.831	0.876	0.921	0.712	0.655	1.061
mPW3PBE	1998	GGA	hyb			1.624	1.734	1.814	0.860	0.877	0.898	0.613	0.545	0.960
mPWPBE	1998	GGA				2.385	1.916	2.288	0.973	1.085	1.197	0.606	0.557	0.903
PBEh1PBE	1998	GGA	hyb			1.674	1.830	1.983	0.884	0.911	0.973	0.791	0.728	1.177
revPBE	1998	GGA				2.103	2.074	2.370	0.994	1.103	1.203	0.534	0.481	0.816
PBE0	1999	GGA	hyb			1.678	1.799	1.816	0.863	0.850	0.847	0.788	0.726	1.172

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
PKZB	1999	mGGA				2.025	2.166	1.985	1.137	1.025	0.978	1.048	0.953	1.590
RPBE	1999	GGA				2.140	2.153	2.452	1.014	1.140	1.239	0.311	0.257	0.513
B3LYP*	2001	GGA	hyb			2.446	1.706	1.824	0.964	0.959	0.974	0.399	0.314	0.717
B97-2	2001	GGA	hyb			1.912	2.018	1.596	0.864	0.731	0.613	1.138	1.069	1.646
BOP	2001	GGA				2.909	1.946	2.410	0.965	1.151	1.294	0.680	0.656	0.934
O3LYP	2001	GGA	hyb			1.818	1.947	1.616	0.928	0.792	0.647	0.426	0.341	0.748
OLYP	2001	GGA				1.902	2.119	1.854	1.008	0.912	0.783	0.400	0.320	0.691
OPBE	2001	GGA				2.067	2.235	1.761	1.110	0.882	0.672	0.865	0.793	1.293
OPTX	2001	GGA				1.961	2.147	1.821	1.122	0.905	0.769	2.258	2.215	2.830
OPW91	2001	GGA				2.042	2.237	1.794	1.095	0.892	0.699	0.765	0.697	1.156
OPZ81	2001	GGA				1.896	2.308	2.044	1.037	1.030	0.885	0.858	0.856	0.923
OVWN	2001	GGA				1.894	2.307	2.043	1.036	1.029	0.884	0.869	0.868	0.920
OVWN1RPA	2001	GGA				1.921	2.317	2.055	1.044	1.040	0.891	1.888	1.888	1.925
τHCTH	2002	mGGA				2.220	2.085	2.055	1.103	0.978	1.136	1.258	1.115	1.990
τHCTHhyb	2002	mGGA	hyb			1.860	1.837	1.882	0.915	0.874	1.044	1.001	0.903	1.552
TPSS	2003	mGGA				1.948	2.043	1.638	0.941	0.755	0.622	0.729	0.669	1.090

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
TPSSh	2003	mGGA	hyb			1.903	2.045	1.605	0.898	0.715	0.575	0.796	0.732	1.186
B97-K	2004	GGA	hyb			1.586	2.282	2.843	0.884	1.251	1.433	0.355	0.345	0.465
BMK	2004	mGGA	hyb			1.697	1.914	3.090	0.789	1.194	1.803	1.409	1.357	1.913
CAM-B3LYP	2004	GGA	rsh			2.343	1.832	2.103	0.963	0.993	1.065	0.464	0.368	0.825
B97-3	2005	GGA	hyb			1.624	1.847	1.880	0.755	0.861	0.877	1.073	1.009	1.554
M05	2005	mGGA	hyb			1.729	2.745	5.767	1.037	1.922	3.623	0.283	0.266	0.407
M05-2X	2005	mGGA	hyb			2.677	2.318	3.740	1.000	1.388	1.965	0.336	0.319	0.472
MOHLYP	2005	GGA				2.246	1.552	1.231	1.190	0.939	0.578	1.395	1.255	2.171
mPWLYP1w	2005	GGA				3.529	2.083	2.480	1.073	1.215	1.346	0.143	0.125	0.219
PBE1KCIS	2005	mGGA	hyb			1.572	1.792	1.954	0.870	0.931	0.971	0.673	0.629	0.984
PBELYP1w	2005	GGA				3.546	1.965	2.385	1.115	1.212	1.299	0.300	0.287	0.380
TPSSLYP1w	2005	mGGA				2.935	2.011	1.773	0.922	0.844	0.723	0.176	0.152	0.278
X3LYP	2005	GGA	hyb			2.083	1.701	1.885	0.927	0.929	0.961	0.349	0.273	0.633
B2PLYP	2006	GGA	hyb	hyb		1.408	1.576	1.542	0.722	0.684	0.679	0.526	0.471	0.828
HSE06	2006	GGA	rsh			1.673	1.829	1.984	0.883	0.910	0.973	0.795	0.734	1.180
M06	2006	mGGA	hyb			1.837	2.261	3.682	0.961	1.396	2.173	1.951	1.836	2.819

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
M06-2X	2006	mGGA	hyb			1.496	2.139	4.214	0.806	1.433	2.305	0.245	0.233	0.355
M06-HF	2006	mGGA	exact			5.891	4.478	5.136	1.256	1.701	2.910	1.558	1.491	2.143
M06-L	2006	mGGA				2.356	2.384	2.730	1.175	1.100	1.452	2.652	2.531	3.698
mPW2PLYP	2006	GGA	hyb	hyb		1.437	1.592	1.536	0.731	0.677	0.661	0.458	0.400	0.742
TPSSm	2007	mGGA				1.911	2.080	1.657	0.952	0.767	0.623	0.715	0.653	1.077
B2GP-PLYP	2008	GGA	hyb	hyb		1.442	1.571	1.405	0.675	0.596	0.548	0.617	0.564	0.941
M08-HX	2008	mGGA	hyb			2.661	2.550	3.700	1.286	1.801	2.295	0.546	0.453	0.897
M08-SO	2008	mGGA	hyb			2.670	2.840	4.784	1.296	2.115	3.155	0.292	0.245	0.484
PBEsol	2008	GGA				2.634	2.180	1.894	1.189	1.142	0.816	1.610	1.505	2.344
SOGGA	2008	GGA				2.554	2.122	1.879	1.214	1.165	0.819	1.811	1.712	2.572
ωB97	2008	GGA	rsh			2.311	2.833	2.838	1.204	1.344	1.436	2.443	2.258	3.620
ωB97X	2008	GGA	rsh			2.075	2.415	2.490	1.056	1.150	1.247	3.340	3.131	4.798
revTPSS	2009	mGGA				1.969	2.049	1.585	0.966	0.716	0.602	0.975	0.895	1.456
ωB97X-2-LP	2009	GGA	rsh	hyb		2.144	1.796	2.252	0.793	0.944	1.174	1.556	1.467	2.212
ωB97X-2-TQZ	2009	GGA	rsh	hyb		1.694	1.818	1.941	0.785	0.834	0.923	1.302	1.229	1.843
XYG3	2009	GGA	hyb	hyb	xDH	1.144	1.221	1.031	0.491	0.408	0.351	0.409	0.342	0.684

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
LS1DH-PBE	2011	GGA	hyb	hyb		1.572	1.614	1.241	0.667	0.502	0.365	0.935	0.881	1.336
M11	2011	mGGA	rsh			4.414	3.252	5.614	1.573	2.694	4.242	0.626	0.595	0.824
M11-L	2011	mGGA				6.830	8.470	16.268	4.115	5.945	9.038	3.198	2.909	4.859
PBE0-DH	2011	GGA	hyb	hyb		1.652	1.701	1.480	0.756	0.654	0.580	0.877	0.813	1.290
PTPSS-D3Zero	2011	mGGA	hyb	hyb		1.316	1.531	1.573	0.643	0.681	0.726	0.660	0.620	0.945
PWPB95-D3Zero	2011	mGGA	hyb	hyb		1.369	1.631	1.628	0.647	0.717	0.739	0.468	0.439	0.680
SOGGA11	2011	GGA				4.971	3.669	3.792	1.823	1.932	2.752	0.638	0.627	0.827
SOGGA11X	2011	GGA	hyb			1.540	2.238	2.842	0.932	1.172	1.286	0.812	0.757	1.191
XYGJ-OS	2011	GGA	hyb	hyb	xDH	0.908	0.733	0.674	0.505	0.463	0.267	0.567	0.468	0.945
APFD	2012	GGA	hyb			1.667	1.781	1.813	0.858	0.856	0.864	0.780	0.715	1.170
MN12-L	2012	mGGA				3.908	4.986	8.995	2.392	3.296	5.741	4.823	4.413	7.373
MN12-SX	2012	mGGA	rsh			3.417	4.575	13.004	2.006	2.947	7.159	4.431	3.956	7.063
MS0	2012	mGGA				2.036	2.131	1.890	0.987	0.851	0.788	0.906	0.822	1.376
N12	2012	GGA				6.308	6.387	6.709	2.249	2.723	3.276	5.691	4.842	9.714
N12-SX	2012	GGA	rsh			5.013	6.326	6.970	1.582	2.500	3.890	4.215	3.763	6.654
PBE0-2	2012	GGA	hyb	hyb		1.550	1.597	1.211	0.644	0.478	0.334	0.945	0.893	1.338

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
xDH-PBE0	2012	GGA	hyb	hyb	xDH	0.907	0.898	0.669	0.404	0.286	0.192	0.415	0.361	0.656
DSD-BLYP-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		1.413	1.530	1.319	0.645	0.549	0.483	0.643	0.595	0.960
DSD-PBEB95-D3BJ	2013	mGGA	hyb	hyb		1.367	1.504	1.313	0.600	0.562	0.510	0.668	0.636	0.933
DSD-PBEP86-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		1.433	1.540	1.303	0.649	0.529	0.457	0.886	0.835	1.249
DSD-PBEPBE-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		1.379	1.437	1.194	0.617	0.508	0.427	0.725	0.681	1.038
lrc-XYG3	2013	GGA	hyb	rsh	xDH	1.144	1.220	1.031	0.494	0.408	0.350	0.409	0.342	0.684
MS1	2013	mGGA				2.030	2.153	1.963	0.997	0.891	0.851	0.952	0.866	1.442
MS2	2013	mGGA				1.928	2.125	1.997	0.937	0.893	0.877	0.707	0.633	1.089
revB3LYP	2013	GGA	hyb			2.167	1.599	1.738	0.946	0.913	0.911	0.622	0.543	1.009
revPBE0-DH	2013	GGA	hyb	hyb		1.723	1.892	1.660	0.793	0.714	0.642	0.740	0.677	1.112
TPSS0-DH	2013	mGGA	hyb	hyb		1.830	1.919	1.413	0.771	0.570	0.398	0.947	0.878	1.393
PBE-QIDH	2014	GGA	hyb	hyb		1.597	1.635	1.286	0.693	0.534	0.407	0.924	0.866	1.332
TPSS-QIDH	2014	mGGA	hyb	hyb		1.709	1.789	1.299	0.710	0.507	0.324	0.966	0.905	1.395
PBE-CIDH	2015	GGA	hyb	hyb		1.638	1.681	1.422	0.740	0.620	0.532	0.888	0.825	1.301
TPSS-CIDH	2015	mGGA	hyb	hyb		1.799	1.885	1.382	0.758	0.554	0.378	0.951	0.884	1.394
MN15	2016	mGGA	hyb			5.252	10.331	23.795	2.352	6.596	12.999	1.161	1.119	1.579

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
MN15-L	2016	mGGA				3.857	8.511	21.820	2.444	5.583	11.766	4.544	4.177	6.812
SOS0-PBE0-DH	2016	GGA	hyb	hyb		1.605	1.657	1.454	0.737	0.645	0.577	0.792	0.729	1.180
SOS0-PBE-QIDH	2016	GGA	hyb	hyb		1.505	1.551	1.234	0.659	0.517	0.402	0.727	0.671	1.077
revM06-L	2017	mGGA				2.389	2.319	3.782	1.346	1.128	2.035	2.578	2.447	3.625
revM06	2018	mGGA	hyb			1.505	2.002	3.036	0.946	1.300	1.744	1.287	1.213	1.847
RSX-QIDH	2018	GGA	rsh	hyb		1.637	1.640	1.269	0.730	0.535	0.393	1.152	1.080	1.651
revM11	2019	mGGA	rsh			3.787	3.772	7.532	1.464	2.683	4.319	0.402	0.401	0.451
RSCAN	2019	mGGA				2.049	2.086	1.860	0.977	0.849	0.810	1.908	1.796	2.742
RSX-0DH	2019	GGA	rsh	hyb		1.708	1.676	1.411	0.807	0.649	0.542	1.187	1.089	1.765
ωB2GP-PLYP	2019	GGA	rsh	hyb		1.490	1.573	1.385	0.735	0.590	0.527	0.858	0.785	1.291
ωB2PLYP	2019	GGA	rsh	hyb		1.479	1.574	1.504	0.807	0.677	0.647	0.826	0.738	1.284
M06-SX	2020	mGGA	rsh			1.700	2.434	3.617	1.003	1.499	2.052	2.035	1.991	2.618
R2SCAN	2020	mGGA				2.099	2.099	1.851	1.004	0.854	0.807	2.097	1.975	3.009
revXYG3	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	1.048	1.113	0.876	0.433	0.336	0.240	0.374	0.307	0.631
revXYGJ-OS	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.712	0.500	0.320	0.375	0.281	0.151	0.547	0.486	0.862
RS-B88-LYP	2021	GGA	rsh	rsh		1.493	1.577	1.516	0.745	0.694	0.663	0.745	0.716	1.054

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
RS-PBE-P86	2021	GGA	rsh	rsh		1.581	1.648	1.497	0.724	0.649	0.591	0.936	0.892	1.339
RS-PBE-PBE	2021	GGA	rsh	rsh		1.557	1.540	1.349	0.733	0.643	0.551	0.928	0.890	1.305
RS-PW91-PW91	2021	GGA	rsh	rsh		1.539	1.569	1.417	0.721	0.651	0.588	0.852	0.819	1.188
SOS-RSX-PBE0-DH	2021	GGA	rsh	hyb		1.671	1.644	1.394	0.792	0.642	0.541	1.114	1.018	1.668
SOS-RSX-PBE-QIDH	2021	GGA	rsh	hyb		1.552	1.564	1.223	0.696	0.519	0.389	0.962	0.893	1.401
ωB88PP86	2021	GGA	rsh	hyb		1.545	1.674	1.422	0.706	0.570	0.500	1.172	1.103	1.652
ωPBEPP86	2021	GGA	rsh	hyb		1.532	1.648	1.352	0.662	0.527	0.433	0.869	0.799	1.274
XYG5	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.924	0.803	0.520	0.411	0.263	0.144	0.623	0.564	0.958
XYG6	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.901	0.665	0.445	0.442	0.356	0.221	0.633	0.554	1.007
XYG7	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	1.586	1.463	1.377	0.861	1.005	0.769	1.317	1.155	2.093
XYG-OS5	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.771	0.996	1.032	0.532	0.696	0.557	0.826	0.729	1.298
CASE21	2022	GGA	hyb			1.632	1.821	1.913	0.863	0.887	0.890	0.471	0.390	0.780
GAS22	2022	mGGA	rsh			2.037	2.507	2.388	0.969	1.019	1.017	0.782	0.641	1.312
r++SCAN	2022	mGGA				2.056	2.086	1.857	0.981	0.851	0.810	1.966	1.851	2.822
R2SCAN0	2022	mGGA	hyb			2.059	2.059	1.689	0.916	0.741	0.647	1.893	1.779	2.730
R2SCAN50	2022	mGGA	hyb			2.021	2.033	1.564	0.908	0.659	0.499	1.687	1.580	2.449

表 B.8 (续表)

计算方法	年代	组成[a]	杂化类型			密度 maxMNAE 误差			密度 meanMNAE 误差			IP / eV		
			交换[b]	相关[c]	xDH	RHO	GRD	LR	RHO	GRD	LR	RMSE	MAE	MaxE
R4SCAN	2022	mGGA				2.077	2.112	1.879	1.000	0.869	0.823	2.096	1.973	3.018
R4SCAN0	2022	mGGA	hyb			2.043	2.069	1.710	0.908	0.750	0.658	1.893	1.777	2.737

a 这里所指的是 DFT 近似中局域泛函的类型；它不涉及泛函是否掺杂非局域交换或相关效应.

b “hyb”指交换能中掺杂部分非局域的严格交换能；“exact”指交换能全部为严格交换能；“rsh”(Range-Separate Hybrid) 指交换能包含长短程分离的非局域交换能，不论其是否包含非局域短程交换. 该项若非空缺，则视为杂化泛函.

c “hyb”指相关能中掺杂 MP2 型非局域相关能；“rsh”指相关能中掺杂长短程分离的 MP2 型非局域相关能. 该项若非空缺，则视为双杂化泛函.

d 在本工作中，密度径向函数以 CCSD 的计算结果作为参考值；因此在 RHO, GRD, LR 三个数据上，CCSD 的误差从定义上是零.

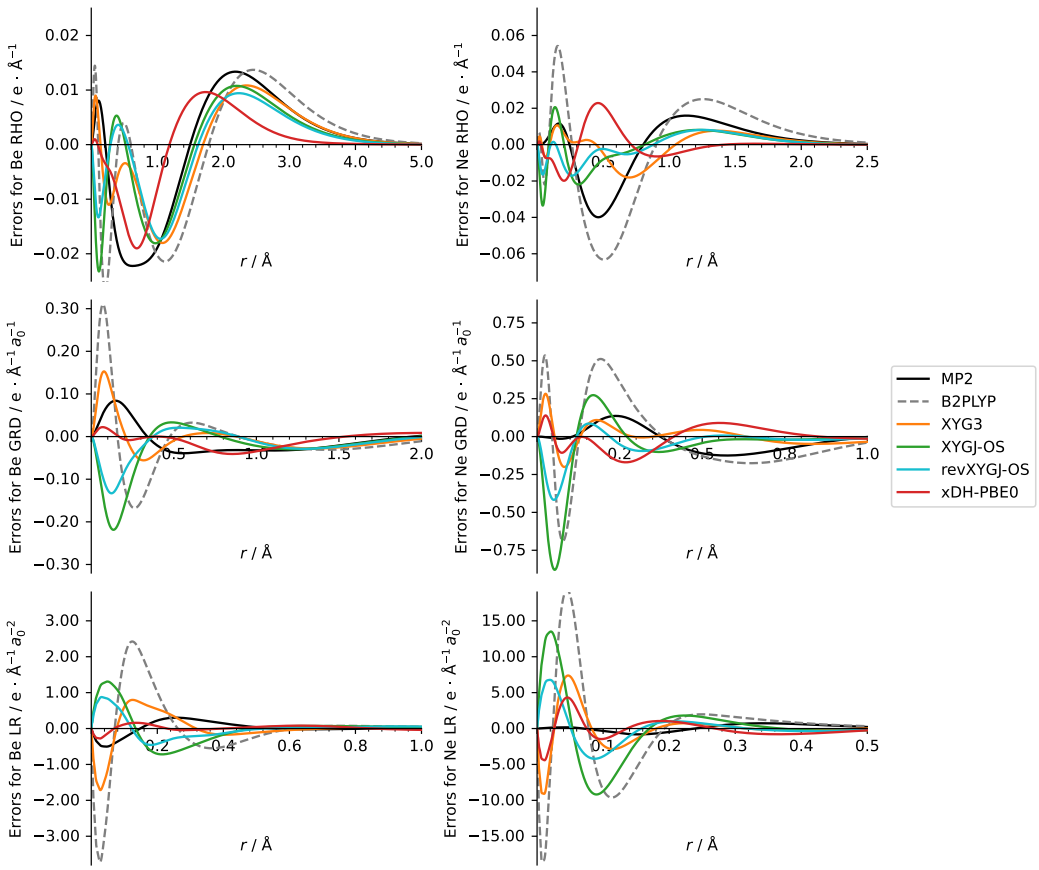


图 B.18　部分双杂化泛函与 MP2 方法的密度径向函数在 Be、Ne 原子上相对于 CCSD 方法的误差图.

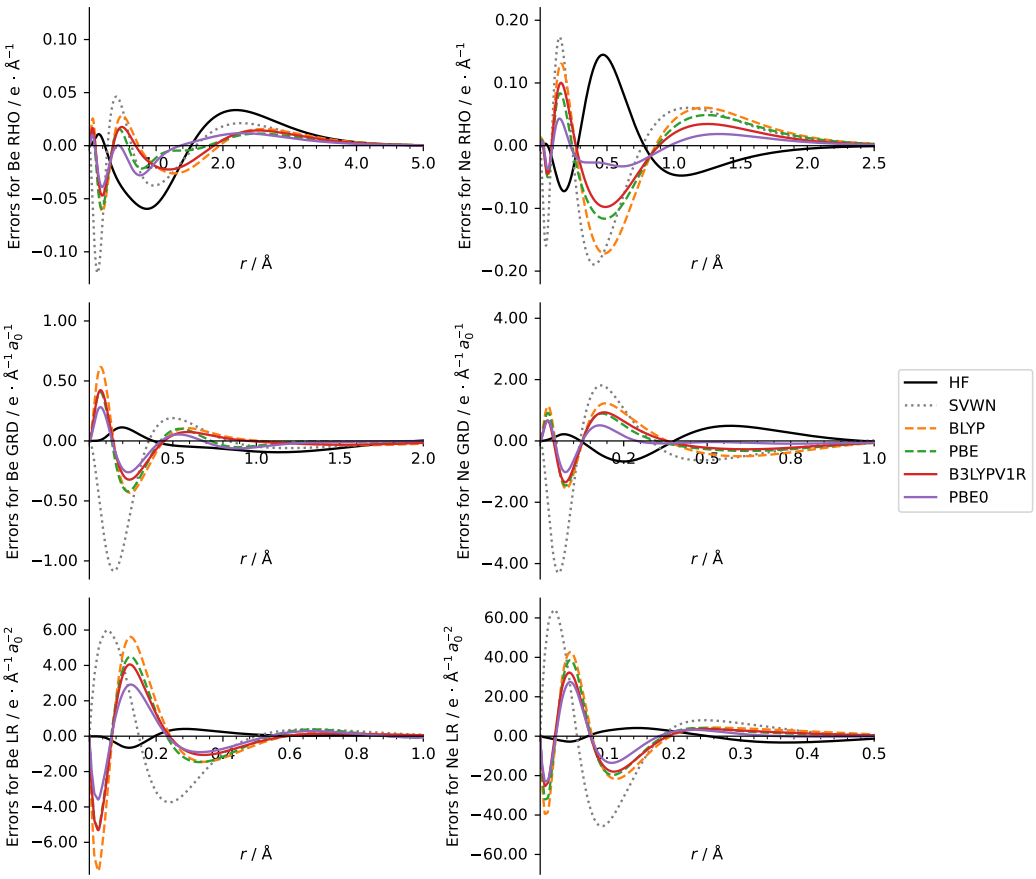


图 B.19　部分低阶泛函与 HF 方法的密度径向函数在 Be、Ne 原子上相对于 CCSD 方法的误差图．B3LYPV1R 指使用 VWN1RPA 作为 LDA 相关能部分的 B3LYP 方法．SVWN 的相关能部分是 VWN5．

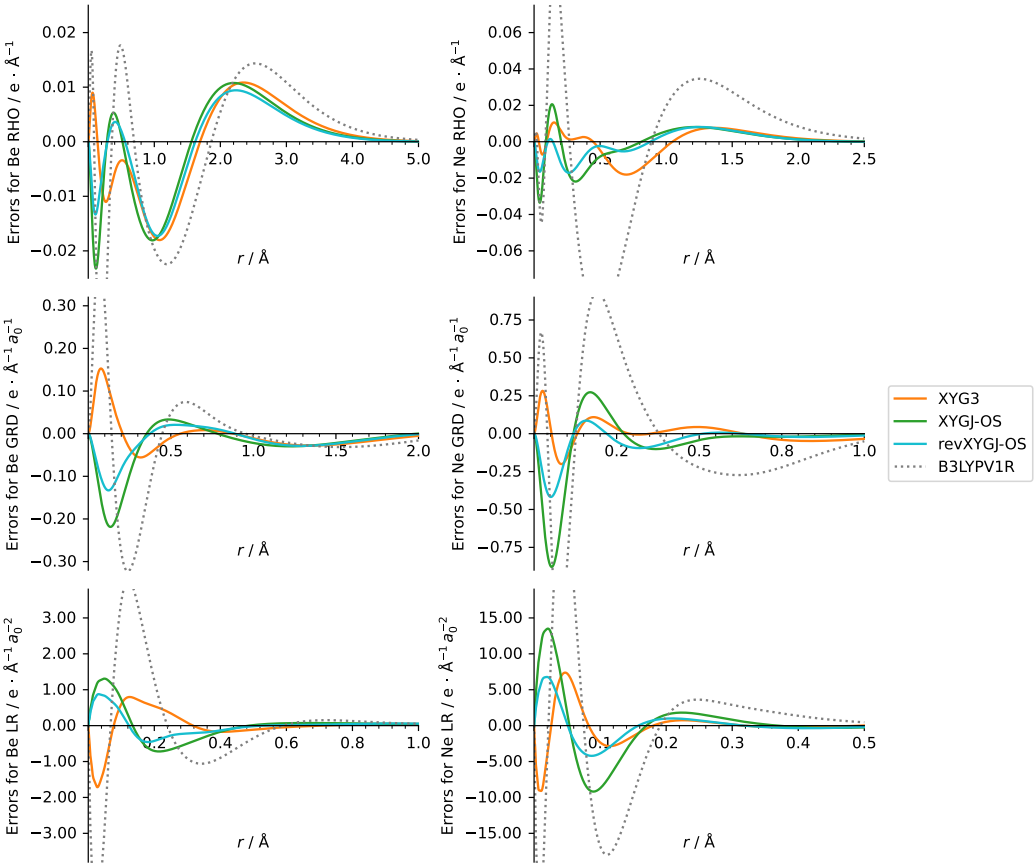


图 B.20　以 B3LYP 作为自洽场参考态的部分双杂化泛函 (XYG3, XYGJ-OS, revXYG3)、以及 B3LYP 的密度径向函数在 Be、Ne 原子上相对于 CCSD 方法的误差图．B3LYPV1R 指使用 VWN1RPA 作为 LDA 相关能部分的 B3LYP 方法，也是 XYG3 及其衍生泛函使用的自洽场参考态．

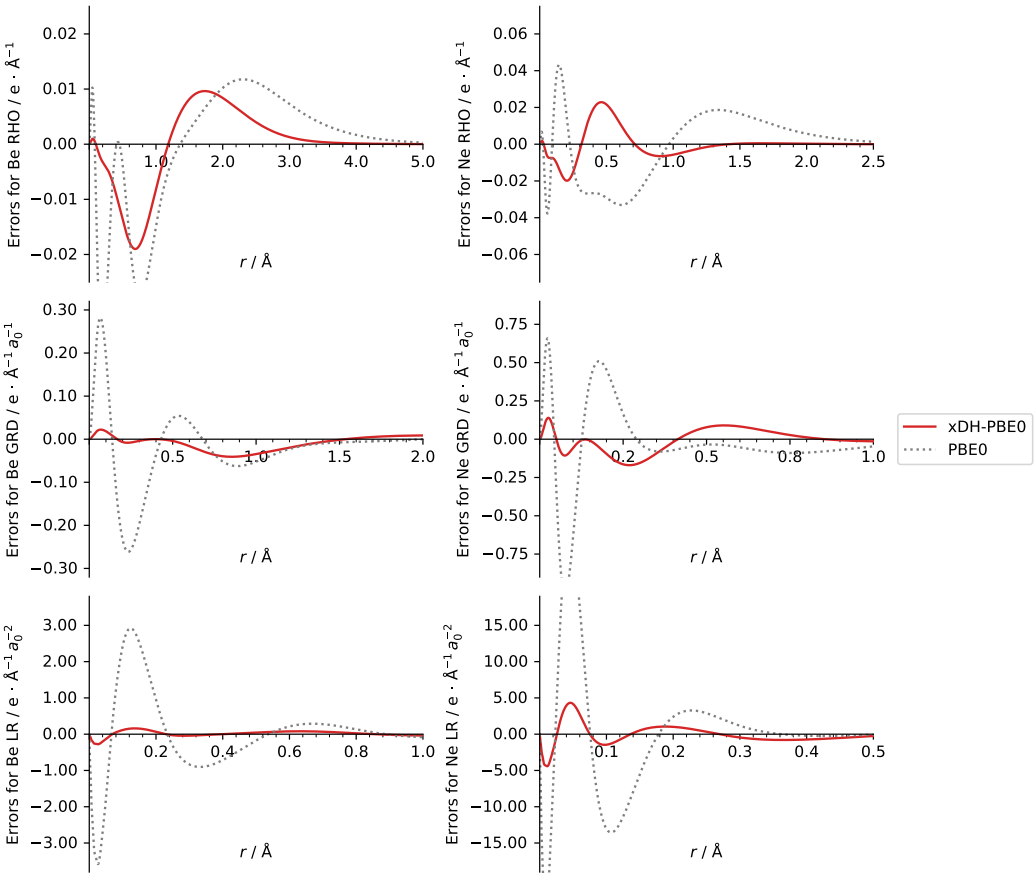


图 B.21　以 PBE0 作为自洽场参考态的部分双杂化泛函 (xDH-PBE0)、以及 PBE0 的密度径向函数在 Be、Ne 原子上相对于 CCSD 方法的误差图.

B.3 第 4 章补充内容

B.3.1 HR46 与 T144 数据集分子结构

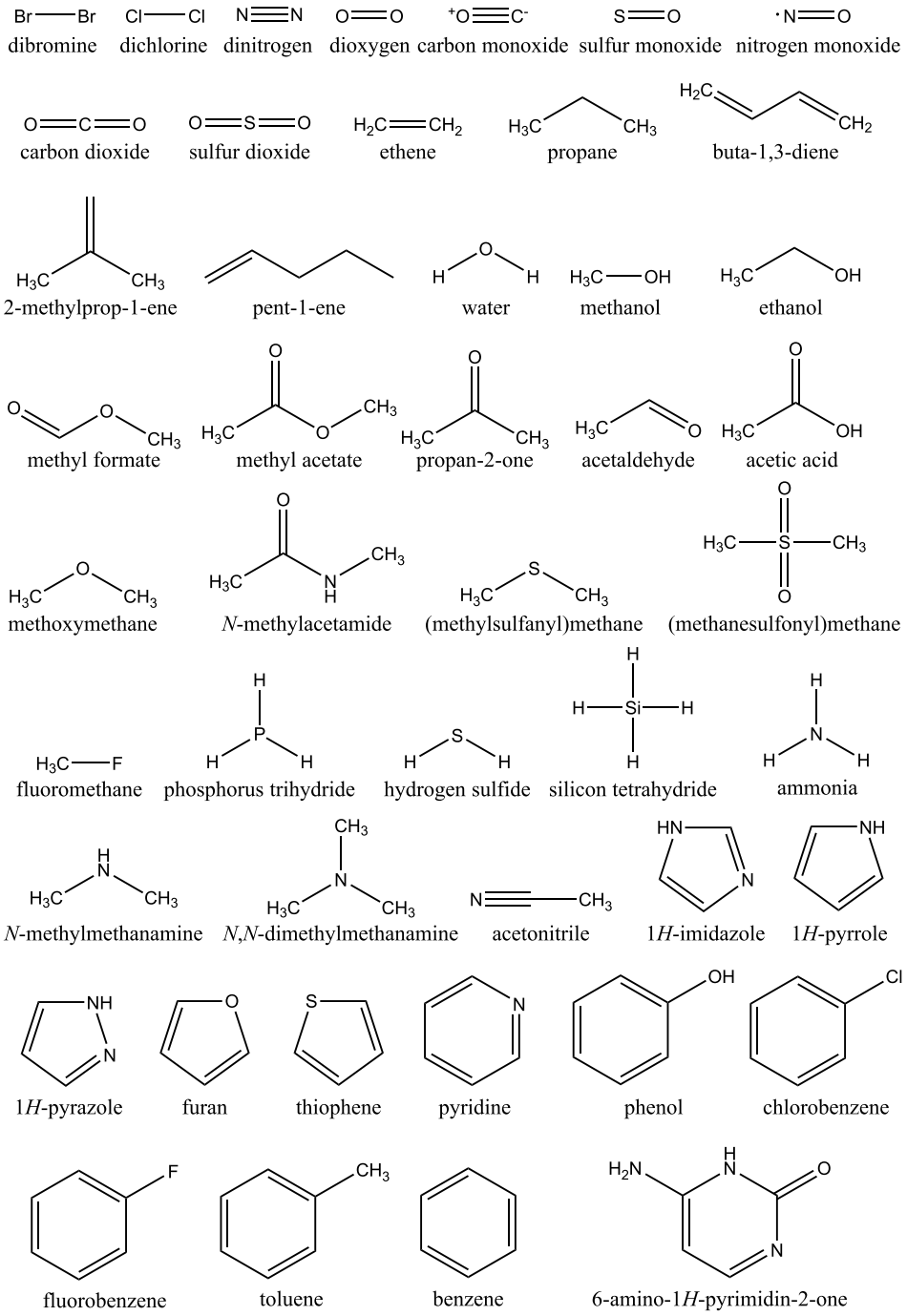


图 B.22 HR46 数据集分子结构.

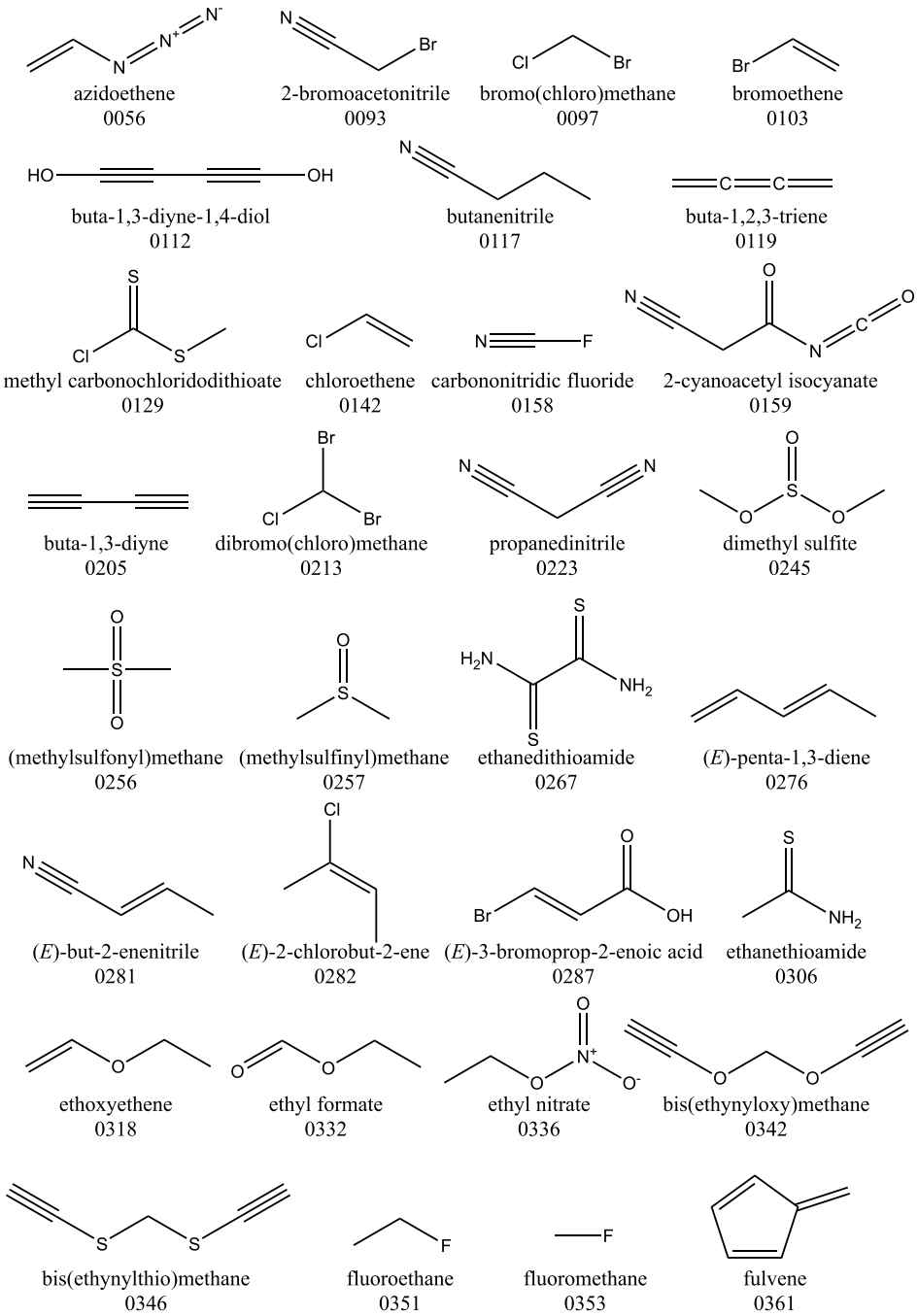


图 B.23　T144 数据集分子结构.

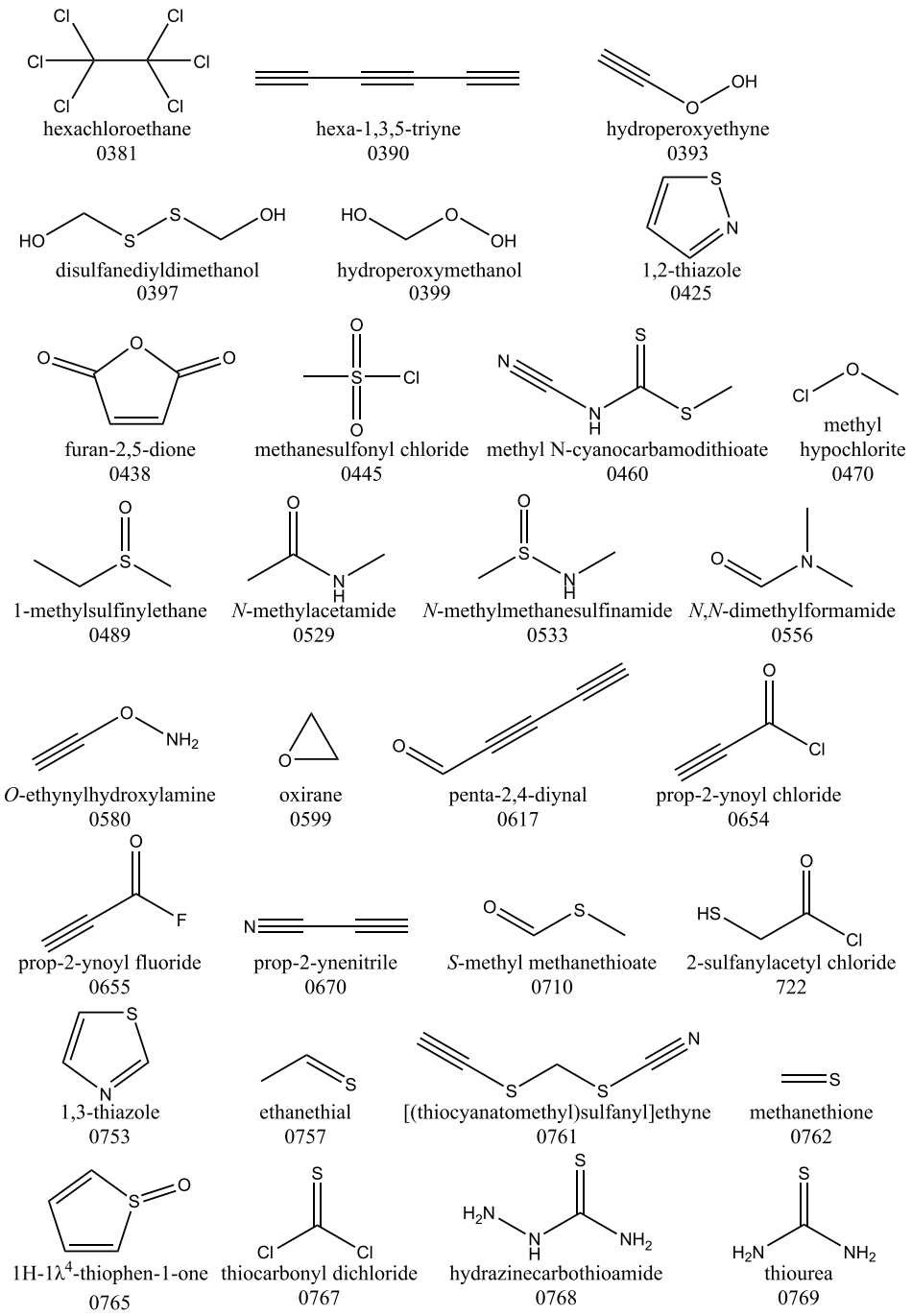

hexachloroethane
0381
hexa-1,3,5-triyne
0390
hydroperoxyethyne
0393
disulfanediyldimethanol
0397
hydroperoxymethanol
0399
1,2-thiazole
0425
furan-2,5-dione
0438
methanesulfonyl chloride
0445
methyl N-cyanocarbamodithioate
0460
methyl hypochlorite
0470
1-methylsulfinylethane
0489
N-methylacetamide
0529
N-methylmethanesulfinamide
0533
N,N-dimethylformamide
0556
O-ethynylhydroxylamine
0580
oxirane
0599
penta-2,4-diynal
0617
prop-2-ynoyl chloride
0654
prop-2-ynoyl fluoride
0655
prop-2-ynenitrile
0670
S-methyl methanethioate
0710
2-sulfanylacetyl chloride
722
1,3-thiazole
0753
ethanethial
0757
[(thiocyanatomethyl)sulfanyl]ethyne
0761
methanethione
0762
1H-1λ4-thiophen-1-one
0765
thiocarbonyl dichloride
0767
hydrazinecarbothioamide
0768
thiourea
0769

图 B.23 (续图)

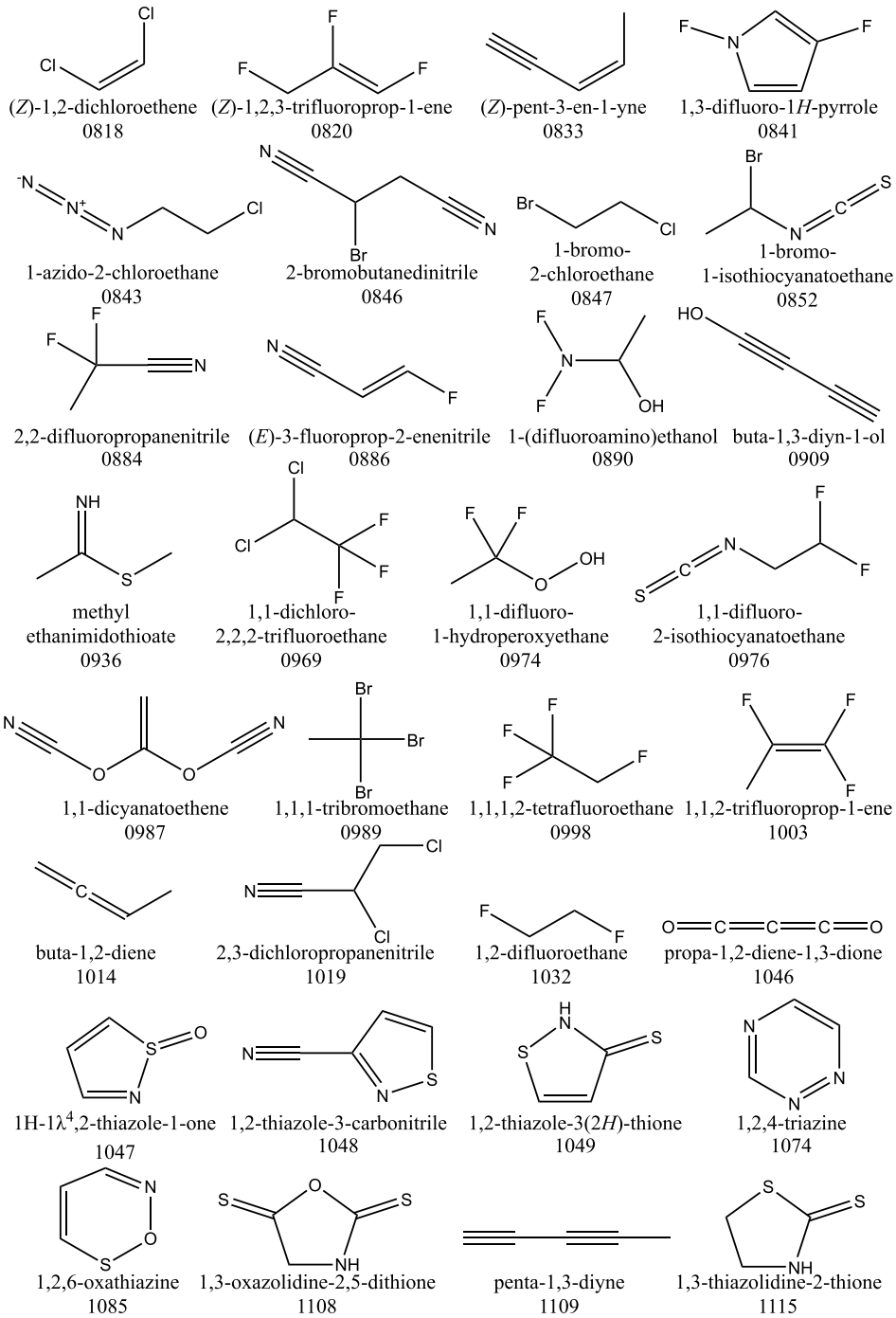

(Z)-1,2-dichloroethene
0818
(Z)-1,2,3-trifluoroprop-1-ene
0820
(Z)-pent-3-en-1-yne
0833
1,3-difluoro-1H-pyrrole
0841
1-azido-2-chloroethane
0843
2-bromobutanedinitrile
0846
1-bromo-
2-chloroethane
0847
1-bromo-
1-isothiocyanatoethane
0852
2,2-difluoropropanenitrile
0884
(E)-3-fluoroprop-2-enenitrile
0886
1-(difluoroamino)ethanol
0890
buta-1,3-diyn-1-ol
0909
methyl
ethanimidothioate
0936
1,1-dichloro-
2,2,2-trifluoroethane
0969
1,1-difluoro-
1-hydroperoxyethane
0974
1,1-difluoro-
2-isothiocyanatoethane
0976
1,1-dicyanatoethene
0987
1,1,1-tribromoethane
0989
1,1,1,2-tetrafluoroethane
0998
1,1,2-trifluoroprop-1-ene
1003
buta-1,2-diene
1014
2,3-dichloropropanenitrile
1019
1,2-difluoroethane
1032
propa-1,2-diene-1,3-dione
1046
1H-1λ4,2-thiazole-1-one
1047
1,2-thiazole-3-carbonitrile
1048
1,2-thiazole-3(2H)-thione
1049
1,2,4-triazine
1074
1,2,6-oxathiazine
1085
1,3-oxazolidine-2,5-dithione
1108
penta-1,3-diyne
1109
1,3-thiazolidine-2-thione
1115

图 B.23　(续图)

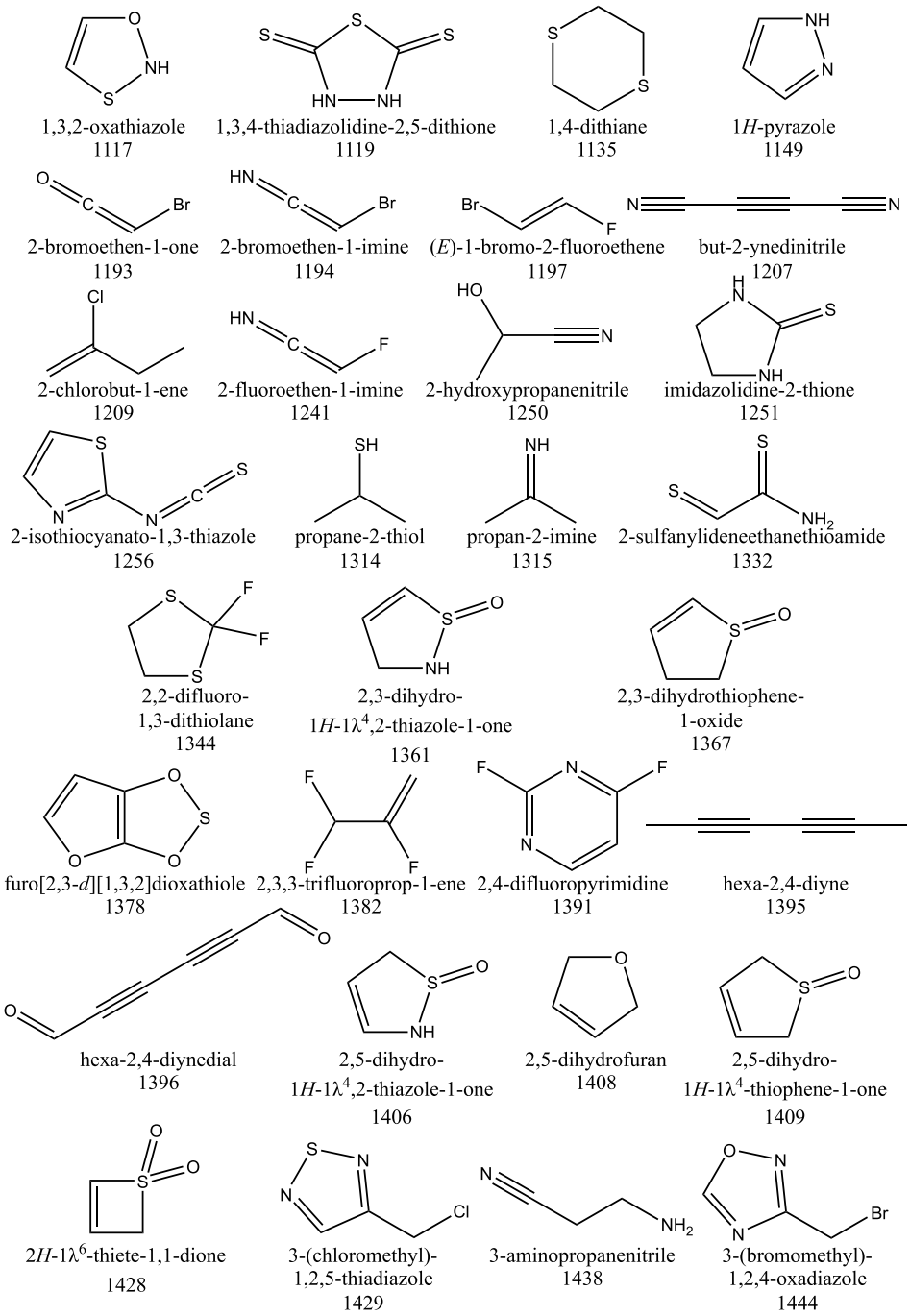
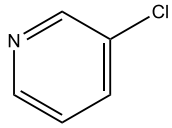
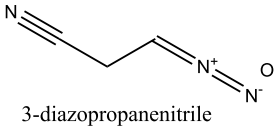

1,3,2-oxathiazole
1117
1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione
1119
1,4-dithiane
1135
1*H*-pyrazole
1149
2-bromoethen-1-one
1193
2-bromoethen-1-imine
1194
(*E*)-1-bromo-2-fluoroethene
1197
but-2-ynedinitrile
1207
2-chlorobut-1-ene
1209
2-fluoroethen-1-imine
1241
2-hydroxypropanenitrile
1250
imidazolidine-2-thione
1251
2-isothiocyanato-1,3-thiazole
1256
propane-2-thiol
1314
propan-2-imine
1315
2-sulfanylideneethanethioamide
1332
2,2-difluoro-
1,3-dithiolane
1344
2,3-dihydro-
1*H*-1λ4,2-thiazole-1-one
1361
2,3-dihydrothiophene-
1-oxide
1367
furo[2,3-*d*][1,3,2]dioxathiole
1378
2,3,3-trifluoroprop-1-ene
1382
2,4-difluoropyrimidine
1391
hexa-2,4-diyne
1395
hexa-2,4-diynedial
1396
2,5-dihydro-
1*H*-1λ4,2-thiazole-1-one
1406
2,5-dihydrofuran
1408
2,5-dihydro-
1*H*-1λ4-thiophene-1-one
1409
2*H*-1λ6-thiete-1,1-dione
1428
3-(chloromethyl)-
1,2,5-thiadiazole
1429
3-aminopropanenitrile
1438
3-(bromomethyl)-
1,2,4-oxadiazole
1444

图 B.23 (续图)

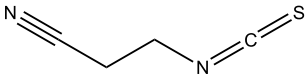


3-chloropyridine
1455

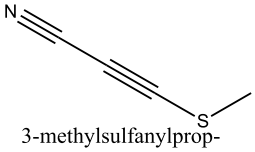


3-diazopropanenitrile
1457

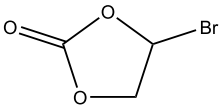
3-iminopropa-
1,2-dien-1-one
1475



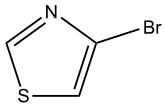
3-isothiocyanatopropanenitrile
1479



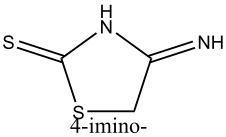
3-methylsulfanylprop-
2-ynenitrile
1502



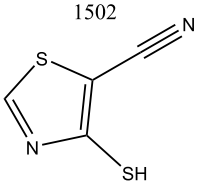
4-bromo-
1,3-dioxolan-2-one
1563



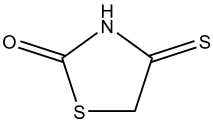
4-bromo-
1,3-thiazole
1564



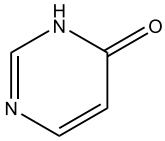
4-imino-
1,3-thiazolidine-2-thione
1588



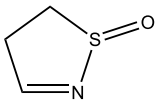
4-sulfanyl-1,3-thiazole-
5-carbonitrile
1603



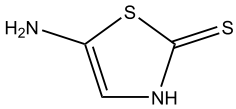
4-sulfanylidene-
1,3-thiazolidin-2-one
1604



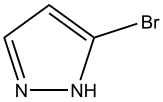
pyrimidin-4(3*H*)-one
1607



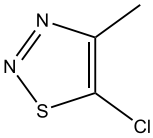
4,5-dihydro-
1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one
1610



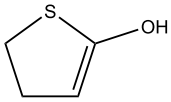
5-amino-
1,3-thiazole-2(3*H*)-thione
1617



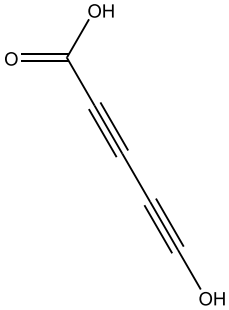
5-bromo-1*H*-pyrazole
1619



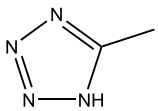
5-chloro-4-methyl-
1,2,3-thiadiazole
1622



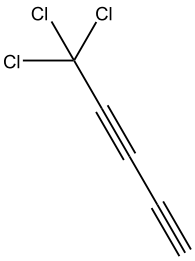
4,5-dihydrothiophen-2-ol
1625



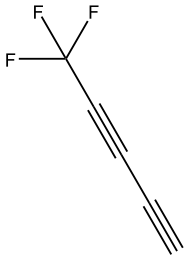
5-hydroxypenta-
2,4-diynoic acid
1626



5-methyl-1*H*-tetrazole
1630



5,5,5-trichloropenta-
1,3-diyne
1633



5,5,5-trifluoropenta-
1,3-diyne
1634

图 B.23　(续图)

B.3.2 体系名称的更改

本工作会对原先 T144 与 HR46 数据集的化合物名称作一定更改．我们尽量依照 IUPAC 推荐命名规则 (PIN) 进行命名[246]．举例而言，“acetone”(丙酮) 将被命名为“propane-2-one”(丙-2-酮)．这类名称更改是平凡的．

HR46 原文献[140]中，正文中名称为“thymine”的分子应命名为“cytosine”(胞嘧啶，或 PIN 命名 6-amino-1*H*-pyrimidin-2-one)．其补充信息中的命名是正确的．

T144 数据集中，我们依据 TABS 数据库所提供的分子坐标文件，对下述 4 个分子的名称作勘定，并示于表 B.9．

表 B.9 T144 数据集分子名称勘定．

编号	TABS 数据集化合物名称	修订化合物名称
0129	carbonochloridodithioic acid	methyl carbonochloridodithioate
0399	hydroxymethylperoxide	hydroperoxymethanol
1193	2-bromoethanone	2-bromoethen-1-one
1630	5-methyl-2*H*-tetrazole	5-methyl-1*H*-tetrazole

B.3.3 CCSD 方法下不同 FPA 模型之间的相对误差

下述的表 B.10 与表 B.11 整理了 CCSD 计算数据，它是针对正文 4.5 与表 4.6 整理的 CCSD(T) 数据的补充．

表 B.10 HR46 与 T144 子集下同性极化率 $\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD}}$ 在不同 FPA 模型下的相对方均根误差[a]．

数据集	数据子集	Scheme	Reference	RelRMSD / %
HR46	I	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.163
	I	FPA-aV[TQ]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.151
	II	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.084
T144	I	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.140

a 相对误差以 $\mathrm{RelRMSD}(\tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD/Scheme}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{CCSD/Reference}})$ 呈现．

B.3.4 对有限差分误差的分析

对同性极化率 α 所作的因有限差分而导致误差的分析列于表 B.12．作为参照的数值是解析梯度所计算得到的极化率．我们假定对异性极化率 γ 应有类似的结论．在该分析中，我们将使用两种自洽场收敛判据．需要指出，解析梯度极

表 B.11　HR46 与 T144 子集下异性极化率 $\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD}}$ 在不同 FPA 模型下的相对方均根误差[a].

数据集	数据子集	Scheme	Reference	RelRMSD / %
HR46	I	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.299
	I	FPA-aV[TQ]Z	FPA-aV[Q5]Z	0.335
	II	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.208
T144	I	FPA-aV[DT]Z	FPA-aV[TQ]Z	0.214

a 相对误差以 RelRMSD($\tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD/Scheme}}, \tilde{\gamma}_{\mathrm{CCSD/Reference}}$) 呈现．统计误差时，仅考虑 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 大于 0.5 Å^3 的体系．关于具体被考虑的体系，参考表 4.6.

化率的精度也受机器精度、自洽场收敛精度与 CP-HF 方程收敛精度等要素影响；但在这段分析中，我们假定这些影响要素可以忽略不计．

我们看到对于 α_{HF}，数值与解析导数之间的误差近乎完全来自于外加偶极电场强度 h；但对于 MP2 的相关贡献部分 $\Delta\alpha_{(2)}$，若自洽场没有以严格的判标收敛，那么极化率的结果将会有比较显著的误差．

对于任何计算，特别是 post-SCF 方法的分子性质计算，自洽场的收敛当然是越精确、收敛判标越严格越好．但在现实的计算资源内、以及考虑到计算成本与精度需求的平衡，过分严格的自洽场并不一定划算、也不一定可以真的实现．考虑到我们对本工作的极化率参考值误差的预期是 0.5% 以内；一方面，我们不希望在方法和基组误差之外，还有很大的有限差分误差；但另一方面，我们注意到在外加电场强度在 $h = 0.0040$ au 时，在相对宽松的 (PySCF 默认的) 自洽场收敛判据下，α_{MP2} 的数值极化率与理论极化率的相对方均根误差仅有 0.031%．据此我们推测，对于其他后自洽场方法 (譬如 CCSD(T))，对同性极化率 α 与异性极化率 γ，在自洽场收敛判据不低于 10^{-10} au、对于更大基组且未引入 RI 近似的情形、以及对于其他数据集，若使用外加电场强度 $h = 0.0040$ au 作数值差分，那么因差分而引入的误差大约在 0.05% 的级别．这种程度的误差相比于实验精度的 0.5% 误差，是完全可以忽略的．

B.3.5　异性极化率 γ 在不同基组下的绝对值方均根误差分析

在正文表 4.3 中，自旋非极化的异性极化率的分析仅限于 7 个分子，而 5 个分子因其 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 过小、以至于不适合使用相对误差判标分析．为对所有这 12 个分子进行合理的分析，我们在表 B.13 中补充了以异性极化率绝对值的方均根误差 (RMSD) 为量标的分析．根据表格中的数据，我们认为，这 5 个 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 较小体系的基组收敛性误差与 7 个 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 较大体系相当．但若将这 5 个 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}}$ 较小体系引入表 4.3，则会产生非常严重与异常的误差．我们相信，表 4.3 排除这 5 个体系，不会破坏对该表格的分析结论的合理性．

表 B.12 HR45 数据集同性极化率因数值导数而起的相对方均差 (RelRMSD)[a].

	α_{MP2} / %[b]		α_{HF} / %[c]		$\Delta\alpha_{(2)}$ / %[d]	
外场强度 h / au	loose[e]	tight[f]	loose[e]	tight[f]	loose[e]	tight[f]
0.0005	1.625	0.000	0.000	0.000	1.625	0.000
0.0010	0.395	0.002	0.001	0.001	0.395	0.001
0.0020	0.046	0.006	0.005	0.005	0.046	0.002
0.0040	0.031	0.025	0.019	0.019	0.020	0.008
0.0080	0.101	0.101	0.075	0.075	0.033	0.033
0.0160	0.415	0.415	0.309	0.309	0.138	0.138

a 该表格数据是通过 PySCF 结合扩展程序 DH，以 aVTZ 级别基组计算，对 HR45 数据集 (除去了 ^{2}NO 分子的 HR46 数据集)，在不同的自洽场收敛条件、以及不同的有限差分外场强度 h 下所给出 (其意义在式 (4.5, 4.6) 给出)．所有计算都使用 RI 近似，且 RI 辅助基选用 PySCF 默认的 ETB 给出．

b α_{MP2} 的相对方均根误差是指 RelRMSD($\tilde{\alpha}^{\mathrm{num}}_{\mathrm{RI\text{-}MP2}}, \tilde{\alpha}^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}MP2}}$)．

c α_{HF} 的相对方均根误差是指 RelRMSD($\tilde{\alpha}^{\mathrm{num}}_{\mathrm{RI\text{-}JK}}, \tilde{\alpha}^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}JK}}$)．

d $\Delta\alpha_{(2)}$ 的相对方均根误差是指 RelRMSD($\Delta\tilde{\alpha}^{\mathrm{num}}_{\mathrm{RI\text{-}(2)}}, \Delta\tilde{\alpha}^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}(2)}}, \tilde{\alpha}^{\mathrm{anal}}_{\mathrm{RI\text{-}MP2}}$)．

e 宽松的 (loose) 收敛条件是指，在 PySCF 的两次相邻的自洽场迭代过程中，当达到能量阈值 (`conv_tol`) 10^{-10} au 且达到轨道梯度阈值 (`conv_tol_grad`) 10^{-5} 时，则判定自洽场收敛．该表格所有数据都成功在 50 次自洽场迭代中以宽松条件收敛．该收敛条件亦用于正文中的所有解析极化率计算过程．

f 严格的 (tight) 收敛条件是指，在 PySCF 的两次相邻的自洽场迭代过程中，当达到能量阈值 (`conv_tol`) 10^{-13} au 且达到轨道梯度阈值 (`conv_tol_grad`) 10^{-10} 时、或自洽场已经进行了 50 次迭代，则不论是否真正地收敛而停止自洽场迭代．

B.3.6 $\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)}}$ 对体系 $^3O_2$, ^3SO, Cl_2 计算结果的基组收敛趋势

这里的讨论是对正文表 4.2 中异常数据的分析．需要注意本小节与下一小节对基组收敛性分析图片的纵坐标是对称对数坐标：当误差大于 0.1% 或小于 -0.1% 时选用对数坐标；当误差介于两者之间时选用线性坐标．对于特定基组，其相对误差是由下式所计算：

$$\frac{\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)/basis}} - \Delta\alpha_{\mathrm{aCV[Q5]Z}}}{\alpha_{\mathrm{CCSD(T)/ref}}}$$

图片中的叉形散点是 CBS 外推过程；图中的 CBS 外推将绘制在比原先基组基数 ζ 大 1 的位置上；即 [DT]Z 被看作是 QZ (4-ζ) 级别、即 [TQ]Z 被看作是 5Z (5-ζ) 级别、即 [Q5]Z 被看作是 6Z (6-ζ) 级别．相对误差介于 -0.5% 与 0.5% 之间的部分以浅绿色背景展示．

$^3O_2$ 的基组收敛性. 收敛情况如图 B.24 所示．对于该体系，$\Delta\alpha_{\mathrm{D(T)}}$ 在 aCVDZ 上的表现比 aVDZ 要更好、但 aCVTZ 上的表现比 aVTZ 要差．因此，尽管 aCV[DT]Z 作为 CBS 外推，确实其效果比 aCVTZ 要好；但外推的进步相比于 aV[DT]Z 与 aVTZ 之间的差距，则要小许多．因此会出现更大的、核层矫正的基组外推 aCV[DT]Z

表 B.13　12 个自旋非极化小体系异性极化率的绝对值方均根 (RMSD) 误差．该表格误差单位为 Å^3．

		7 个小体系[a]				5 个小体系[b]			
基组基数	基组	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$[c]	$\Delta\tilde{\gamma}_{(2)}$[c]	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D}}$[c]	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$[c]	$\tilde{\gamma}_{\mathrm{HF}}$[c]	$\Delta\tilde{\gamma}_{(2)}$[c]	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D}}$[c]	$\Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{D(T)}}$[c]
2-ζ	aVDZ	0.101	0.018	0.028	0.014	0.035	0.018	0.022	0.016
	aCVDZ	0.100	0.016	0.025	0.013	0.034	0.018	0.020	0.016
3-ζ	aVTZ	0.028	0.010	0.011	0.006	0.012	0.016	0.008	0.006
	aCVTZ	0.018	0.006	0.008	0.006	0.011	0.014	0.007	0.006
	aV[DT]Z		0.013	0.004	0.003		0.020	0.004	0.004
	aCV[DT]Z		0.008	0.004	0.004		0.017	0.005	0.005
4-ζ	aVQZ	0.011	0.008	0.005	0.004	0.003	0.013	0.004	0.002
	aCVQZ	0.004	0.003	0.002	0.002	0.004	0.009	0.004	0.003
	aV[TQ]Z		0.008	0.005	0.005		0.010	0.003	0.002
	aCV[TQ]Z		0.002	0.004	0.003		0.005	0.004	0.003
5-ζ	aV5Z	0.003	0.003	0.002	0.002	0.000	0.007	0.002	0.001
	aCV5Z	0[d]	0.002	0.001	0.001	0[d]	0.004	0.002	0.001
	aV[Q5]Z		0.002	0.001	0.001		0.002	0.001	0.000
	aCV[Q5]Z		0[d]	0[d]	0[d]		0[d]	0[d]	0[d]

a 这 7 个小体系是 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}} > 0.5$ Å^3 的体系 (Cl_2, CO, CO_2, FCN, HCHS, N_2, O_2)．这些体系也是表 4.3 分析的体系．

b 这 5 个小体系是 $\gamma_{\mathrm{CCSD(T)}} < 0.5$ Å^3 的体系 (H_2O, H_2S, NH_3, PH_3, SiH_4)．

c 这些记号的定义参考表 4.2 与表 4.3．

d 这些数值依据参考值的选取方式，从定义上是零．

不如 aV[DT]Z 的情况．

^{3}SO 的基组收敛性．收敛情况如图 B.25 所示．对于该体系，我们能看到尽管更大的 aCVDZ 与 aCVTZ 基组本身的表现分别都要好于 aVDZ 与 aVTZ；但 aCV*X*Z 在该体系下收敛速度太快，因此 aCV[DT]Z 反而因为较为激进的 CBS 外推策略，而产生了较大的误差．相比之下，aV*X*Z 的基组收敛趋势与式 (4.7) 较为接近，因此 aV[DT]Z 的结果很接近精确结果．

Cl_2 的基组收敛性．收敛情况如图 B.26 所示．该体系的情况与 ^{3}SO 有相似之处．其 aCV*X*Z 总体上比 aV*X*Z 的结果要更好，但由于收敛趋势与式 (4.7) 有一定偏离，因此导致 aCV[TQ]Z 的 CBS 外推误差比 aV[TQ]Z 要更大，并且 aCV[TQ]Z 和 aV[TQ]Z 的误差要比代价更低的 aCV[DT]Z 和 aV[DT]Z 要更大．

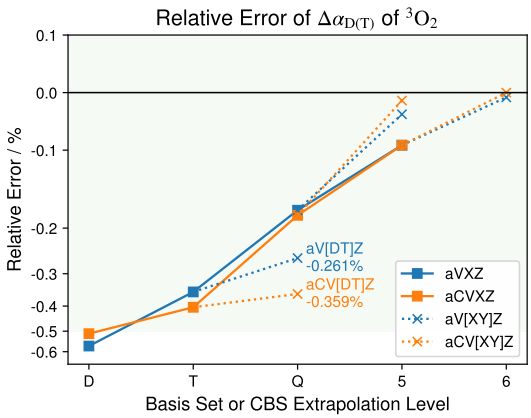


图 B.24 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$ 计算结果的基组收敛趋势.

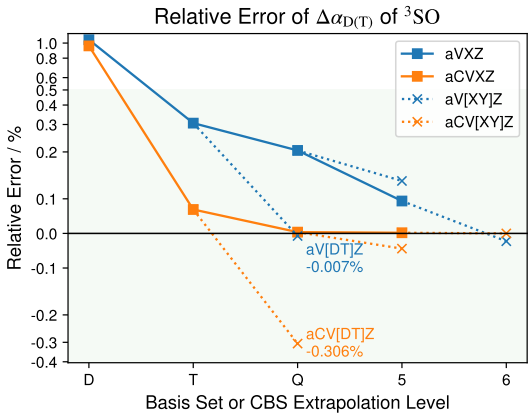


图 B.25 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 ^3SO 计算结果的基组收敛趋势.

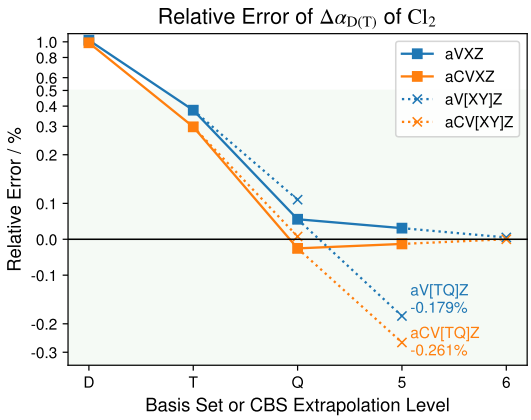


图 B.26 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 对体系 Cl_2 计算结果的基组收敛趋势.

B.3.7　$\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$, ^3SO, HCHS, Cl_2 计算结果的基组收敛趋势

这里的讨论是对正文表 4.3 中异常数据的分析、以及作自旋非极化分子在异性极化率 γ 下基组收敛情况的补充.

$^3O_2$ 的基组收敛性. 自旋极化的分子相比于自旋非极化的分子，在计算异性极化率 $\Delta\gamma_{D(T)}$ 时，使用较小的基组或 CBS 外推模型，比起同性极化率 $\Delta\alpha_{D(T)}$ 而言会有更大的误差. 这在正文也有说明. 该体系的收敛情况如图 B.27 所示. 对于该体系，我们看到 aVDZ 到 aVTZ 的过程并未真正开始收敛；在此情形下，CBS 外推的 aV[DT]Z 反而造成更严重的误差.

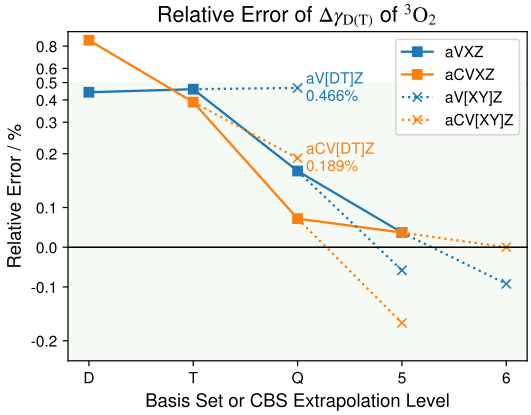


图 B.27　$\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 $^3O_2$ 计算结果的基组收敛趋势.

^3SO 的基组收敛性. 收敛情况如图 B.28 所示. 该体系是非常具有挑战性的体系，因此其基组误差或 CBS 外推误差都不是非常有规律，且误差较大. 尽管如此，aCV5Z、aV5Z 或 aV[Q5]Z 的误差都远小于 0.5%，因此使用这些大小的基组估计 ^3SO 的异性极化率，仍然是可以接受的.

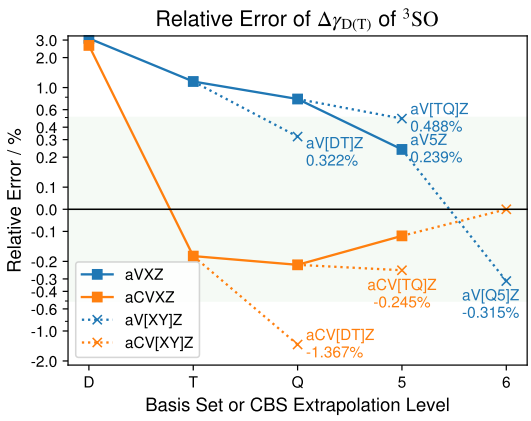


图 B.28　$\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 ^3SO 计算结果的基组收敛趋势.

HCHS 的基组收敛性. 收敛情况如图 B.29 所示. 可以发现该体系下，基组收敛趋势在 QZ (4-ζ) 处出现了剧烈的转折. 因此，更昂贵的 aV[TQ]Z、aCV[TQ]Z 外推结果不如 aV[DT]Z、aCV[DT]Z，也不如基组 aVQZ、aCVQZ.

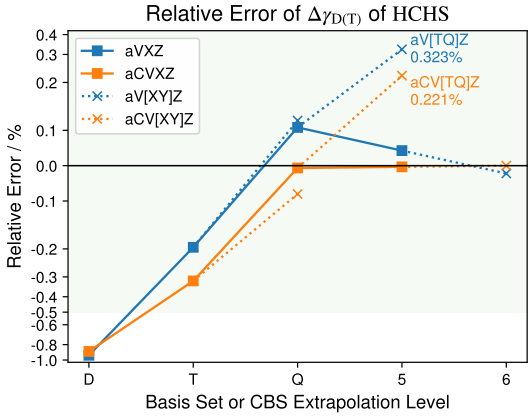


图 B.29　$\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 HCHS 计算结果的基组收敛趋势.

Cl_2 的基组收敛性. 收敛情况如图 B.30 所示. 该体系与 HCHS 体系的情况类似，在 QZ (4-ζ) 处 aVXZ 的收敛趋势发生了转折；对于 aCVXZ 而言，其收敛趋势也与式 (4.7) 有一定偏离. 因此，更昂贵的 CBS 外推，未必比更低等级的外推的误差更小.

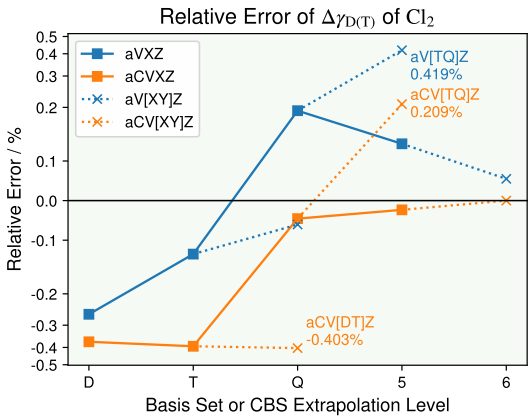


图 B.30　$\Delta\gamma_{D(T)}$ 对体系 Cl_2 计算结果的基组收敛趋势.

B.3.8　更新后的 HR46 与 T144 极化率参考值

更新后的 HR46 与 T144 极化率参考值数据列于表 B.14, B.15, B.16, B.17．对于同性极化率，HF 方法极化率以 $\alpha_{\mathrm{HF/aCV5Z}}$ 计算，MP2 方法极化率以 $\alpha_{\mathrm{HF/aCV5Z}} + \Delta\alpha_{(2)/\mathrm{aCV[Q5]Z}}$ 计算．CCSD 与 CCSD(T) 依照不同分子大小划分不同的子集；每个子集使用其对应的 FPA 模型．对于异性极化率 γ 同样如此．上述记号在表 4.1 中定义，FPA 模型的计算方式在式 (4.10, 4.11) 定义，数据子集及其对应 FPA 模型在表 4.4 给出．

表 B.14　HR46 数据集子集分割情况与同性极化率 α 参考值．极化率单位为 Å^3.

体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
dibromine	I	6.4900	6.4892	6.4491	6.4860
dichlorine	I	4.4524	4.5128	4.4623	4.4946
dinitrogen	I	1.7382	1.7147	1.7320	1.7513
dioxygen	I	1.6997	1.3631	1.5725	1.5753
carbon monoxide	I	1.8369	1.9518	1.9143	1.9359
nitrogen monoxide	I	1.5974	1.5638	1.6560	1.6735
sulfur monoxide	I	3.4772	3.2412	3.4134	3.4233
carbon dioxide	I	2.3679	2.6457	2.5508	2.5893
sulfur dioxide	I	3.6122	3.9235	3.8081	3.8691
ethene	II	4.1149	3.9894	3.9264	3.9390
propane	II	5.6906	5.9136	5.7929	5.8568
buta-1,3-diene	II	8.3973	8.0088	7.8624	7.8881
2-methylprop-1-ene	III	7.5161	7.6041	7.4537	7.5203
pent-1-ene	III	9.2785	9.4332	9.2363	9.3295
water	I	1.2655	1.4334	1.3756	1.4088
methanol	II	2.9061	3.0965	3.0207	3.0665
ethanol	II	4.5863	4.8614	4.7448	4.8150
methyl formate	II	4.5929	4.9915	4.8558	4.9483
methyl acetate	III	6.2409	6.7178	6.5543	6.6706
propan-2-one	II	5.7652	6.1113	5.9725	6.0643
acetaldehyde	II	4.1546	4.4051	4.3053	4.3719
acetic acid	II	4.5962	5.0041	4.8659	4.9581
methoxymethane	II	4.6047	4.8892	4.7710	4.8458
N-methylacetamide	III	6.9306	7.5082	7.3063	7.4476

表 B.14 (续表)

体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
(methylsulfanyl)methane	II	6.9614	7.2041	7.0491	7.1292
(methanesulfonyl)methane	III	7.1953	7.8804	7.6318	7.7896
fluoromethane	II	2.3370	2.4742	2.4242	2.4567
phosphorus trihydride	I	4.3558	4.4377	4.3741	4.4036
hydrogen sulfide	I	3.5212	3.6039	3.5383	3.5702
silicon tetrahydride	I	4.3649	4.5242	4.5235	4.5578
ammonia	I	1.9113	2.0973	2.0285	2.0685
N-methylmethanamine	III	5.2406	5.5599	5.4220	5.5068
N,*N*-dimethylmethanamine	III	6.9422	7.4313	7.2232	7.3550
acetonitrile	II	4.2244	4.2594	4.2240	4.2729
1*H*-imidazole	III	6.9643	7.1519	7.0127	7.1068
1*H*-pyrrole	III	7.8658	7.9808	7.8205	7.9031
1*H*-pyrazole	II	6.9567	7.1563	7.0109	7.0930
furan	III	7.0133	7.0682	6.9398	7.0109
thiophene	III	9.2525	9.3688	9.1874	9.2705
pyridine	III	9.1427	9.3139	9.0928	9.1601
phenol	III	10.5747	10.9115	10.6252	10.7336
chlorobenzene	III	11.9811	12.2430	11.9528	12.0564
fluorobenzene	III	9.8705	10.0900	9.8465	9.9259
toluene	III	11.7837	12.0204	11.7230	11.8159
benzene	III	9.9989	10.0978	9.8569	9.9148
6-amino-1*H*-pyrimidin-2-one	III	10.4008	11.4939	11.1193	11.3642

表 B.15 HR46 数据集子集分割情况与异性极化率 γ 参考值. 极化率单位为 $Å^3$.

体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
dichlorine	I	2.7190	2.4874	2.5427	2.5095
dinitrogen	I	0.7973	0.6358	0.7005	0.7012
dioxygen	I	1.5982	0.5794	1.1208	1.0813
carbon monoxide	I	0.4857	0.5526	0.5493	0.5434
nitrogen monoxide	I	0.8249	0.5248	0.7895	0.7723
sulfur monoxide	I	1.8707	1.0157	1.5435	1.4718

表 B.15　(续表)

体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
carbon dioxide	I	1.7571	2.1739	2.0571	2.0811
sulfur dioxide	I	1.9327	2.1051	2.1060	2.1031
ethene	II	1.8922	1.5721	1.6393	1.6048
propane	II	0.7927	0.9269	0.8662	0.8950
buta-1,3-diene	II	7.2789	6.0403	6.0481	5.9747
2-methylprop-1-ene	III	2.8287	2.5764	2.6044	2.5912
pent-1-ene	III	3.7292	3.6171	3.5668	3.5949
water	I	0.1695	0.0632	0.1023	0.0872
methanol	II	0.4482	0.4795	0.4617	0.4720
ethanol	II	0.7372	0.8046	0.7825	0.8016
methyl formate	II	1.4593	1.7977	1.7097	1.7794
methyl acetate	III	1.8505	2.2655	2.1414	2.2385
propan-2-one	II	1.5086	1.7432	1.6743	1.7240
acetaldehyde	II	1.3982	1.5450	1.5216	1.5506
acetic acid	II	1.4093	1.6702	1.6053	1.6546
methoxymethane	II	0.9770	1.0219	1.0029	1.0206
N-methylacetamide	III	2.2239	2.7445	2.5950	2.7153
(methylsulfanyl)methane	II	1.7291	1.7873	1.7575	1.7726
(methanesulfonyl)methane	III	0.5736	0.5728	0.5576	0.5733
fluoromethane	II	0.1733	0.2295	0.2187	0.2277
phosphorus trihydride	I	0.1692	0.2459	0.2035	0.2219
hydrogen sulfide	I	0.0614	0.0860	0.0548	0.0680
silicon tetrahydride	I	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
ammonia	I	0.0805	0.2707	0.2107	0.2435
N-methylmethanamine	III	0.8821	0.9574	0.9163	0.9400
N,*N*-dimethylmethanamine	III	0.7967	0.6456	0.6744	0.6425
acetonitrile	II	2.1822	2.1620	2.1730	2.2075
1*H*-imidazole	III	3.0288	3.2599	3.1950	3.2601
1*H*-pyrrole	III	3.2098	3.3974	3.3673	3.4125
1*H*-pyrazole	II	3.0035	3.2064	3.1592	3.2039
furan	III	2.8699	3.0339	2.9829	3.0349
thiophene	III	4.1626	4.3174	4.2843	4.3248

表 B.15 (续表)

体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
pyridine	III	4.7026	5.0514	4.8613	4.9108
phenol	III	5.6312	6.1789	5.9511	6.0444
chlorobenzene	III	6.9954	7.4551	7.1968	7.2903
fluorobenzene	III	5.0733	5.4818	5.2945	5.3554
toluene	III	5.9811	6.4286	6.1810	6.2542
benzene	III	4.9828	5.3181	5.1358	5.1779
6-amino-1*H*-pyrimidin-2-one	III	6.5310	7.7469	7.4832	7.6917

表 B.16 T144 数据集子集分割情况与同性极化率 α 参考值. 极化率单位为 Å^3.

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
56	azidoethene	II	8.0681	8.0481	7.9500	8.0009
93	2-bromoacetonitrile	I	7.2968	7.3427	7.2654	7.3479
97	bromo(chloro)methane	I	7.2828	7.4452	7.3325	7.4129
103	bromoethene	I	7.0622	7.0289	6.9263	6.9812
112	buta-1,3-diyne-1,4-diol	II	8.5401	8.8206	8.5898	8.7817
117	butanenitrile	II	7.6474	7.8507	7.7283	7.8279
119	buta-1,2,3-triene	I	9.1418	8.5124	8.3872	8.3605
129	methyl carbonochloridodithioate	II	12.3741	12.9106	12.6625	12.8474
142	chloroethene	I	5.9901	5.9911	5.8877	5.9363
158	carbononitridic fluoride	I	2.5791	2.6437	2.6187	2.6595
159	2-cyanoacetyl isocyanate	II	8.8338	9.5315	9.2963	9.4780
205	buta-1,3-diyne	I	7.1606	6.9381	6.8048	6.9068
213	dibromo(chloro)methane	I	10.2793	10.5245	10.3618	10.4915
223	propanedinitrile	I	6.0934	6.0881	6.0605	6.1413
245	dimethyl sulfite	II	8.0667	8.7769	8.5317	8.7123
256	(methylsulfonyl)methane	II	7.3477	8.0408	7.7855	7.9460
257	(methylsulfinyl)methane	II	7.4069	7.9788	7.7279	7.8804
267	ethanedithioamide	II	12.9133	13.7325	13.3992	13.6181
276	(*E*)-penta-1,3-diene	II	10.3663	10.0859	9.8877	9.9486
281	(*E*)-but-2-enenitrile	II	8.1061	8.0503	7.9438	8.0205
282	(*E*)-2-chlorobut-2-ene	II	9.5183	9.6839	9.5228	9.6219

表 B.16　(续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
287	(*E*)-3-bromoprop-2-enoic acid	II	9.7101	10.1143	9.8953	10.0540
306	ethanethioamide	II	8.4689	8.9883	8.7663	8.8979
318	ethoxyethene	II	8.4125	8.6995	8.4876	8.6005
332	ethyl formate	II	6.3714	6.8685	6.6948	6.8161
336	ethyl nitrate	II	7.0244	7.5315	7.3915	7.5135
342	bis(ethynyloxy)methane	II	9.6739	9.9363	9.7043	9.8805
346	bis(ethynylthio)methane	II	14.7861	15.0609	14.7025	14.9522
351	fluoroethane	I	4.0310	4.2471	4.1594	4.2149
353	fluoromethane	I	2.3577	2.4952	2.4449	2.4774
361	fulvene	II	10.9909	10.5843	10.4118	10.4503
381	hexachloroethane	II	15.1760	15.8485	15.5460	15.7799
390	hexa-1,3,5-triyne	II	12.1906	11.9368	11.5251	11.8120
393	hydroperoxyethyne	I	5.3880	5.3928	5.3003	5.4010
397	disulfanediyldimethanol	II	11.2293	11.9416	11.6400	11.8538
399	hydroperoxymethanol	I	4.4564	4.7569	4.6538	4.7523
425	1,2-thiazole	II	8.4584	8.6724	8.4893	8.5804
438	furan-2,5-dione	II	7.6615	7.9792	7.8434	7.9672
445	methanesulfonyl chloride	II	7.8783	8.5530	8.3135	8.4710
460	methyl *N*-cyanocarbamodithioate	II	13.7169	14.4935	14.1680	14.4192
470	methyl hypochlorite	I	5.0676	5.2069	5.1345	5.2022
489	1-methylsulfinylethane	II	9.0847	9.7314	9.4479	9.6239
529	*N*-methylacetamide	II	7.0137	7.6100	7.3991	7.5450
533	*N*-methylmethanesulfinamide	II	8.6404	9.3453	9.0530	9.2446
556	*N*,*N*-dimethylformamide	II	7.0933	7.7056	7.4895	7.6360
580	*O*-ethynylhydroxylamine	I	5.7154	5.8418	5.7111	5.8104
599	oxirane	I	4.0025	4.2108	4.1059	4.1631
617	penta-2,4-diynal	II	9.8822	9.8627	9.6189	9.8365
654	prop-2-ynoyl chloride	I	7.5324	7.7513	7.5997	7.7394
655	prop-2-ynoyl fluoride	I	5.4285	5.5537	5.4644	5.5567
670	prop-2-ynenitrile	I	5.8466	5.6951	5.6323	5.7180
710	*S*-methyl methanethioate	II	7.2153	7.6850	7.4985	7.6319
722	2-sulfanylacetyl chloride	II	9.0295	9.5355	9.3199	9.4742

表 B.16 (续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
753	1,3-thiazole	II	8.4287	8.6663	8.4865	8.5972
757	ethanethial	I	7.0464	7.0397	6.9622	7.0034
761	[(thiocyanatomethyl)sulfanyl]ethyne	II	13.4609	13.7605	13.4900	13.7194
762	methanethione	I	5.1572	4.9828	4.9647	4.9708
765	1*H*-1λ^4-thiophen-1-one	II	9.7138	10.1194	9.8264	9.9955
767	thiocarbonyl dichloride	I	9.1897	9.3734	9.2637	9.3726
768	hydrazinecarbothioamide	II	9.2341	10.1227	9.7994	10.0360
769	thiourea	I	7.9223	8.6554	8.3855	8.5711
818	(*Z*)-1,2-dichloroethene	I	7.8436	7.9339	7.7965	7.8760
820	(*Z*)-1,2,3-trifluoroprop-1-ene	II	5.7100	5.9439	5.8223	5.8996
833	(*Z*)-pent-3-en-1-yne	II	9.2484	9.0613	8.9102	8.9953
841	1,3-difluoro-1*H*-pyrrole	II	7.9289	8.1413	8.0149	8.1175
843	1-azido-2-chloroethane	II	9.0258	9.3774	9.2214	9.3307
846	2-bromobutanedinitrile	II	10.8725	10.9959	10.8776	11.0264
847	1-bromo-2-chloroethane	II	9.2207	9.4728	9.3333	9.4403
852	1-bromo-1-isothiocyanatoethane	II	13.3650	14.0961	13.7610	13.9381
884	2,2-difluoropropanenitrile	II	5.9373	6.1845	6.0951	6.1957
886	(*E*)-3-fluoroprop-2-enenitrile	I	6.1625	6.1588	6.0773	6.1462
890	1-(difluoroamino)ethanol	II	6.1333	6.5536	6.4275	6.5399
909	buta-1,3-diyn-1-ol	I	7.8920	7.9329	7.7375	7.8867
936	methyl ethanimidothioate	II	9.6535	10.1400	9.9096	10.0704
969	1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane	II	7.8580	8.3185	8.1659	8.2925
974	1,1-difluoro-1-hydroperoxyethane	II	5.4458	5.8127	5.7046	5.8095
976	1,1-difluoro-2-isothiocyanatoethane	II	10.0764	10.7629	10.5105	10.6370
987	1,1-dicyanatoethene	II	8.9566	9.2798	9.1240	9.2930
989	1,1,1-tribromoethane	II	13.0953	13.3895	13.2096	13.3674
998	1,1,1,2-tetrafluoroethane	II	4.1213	4.5140	4.4110	4.4960
1003	1,1,2-trifluoroprop-1-ene	II	5.7094	5.9726	5.8474	5.9257
1014	buta-1,2-diene	II	7.9390	7.8233	7.6909	7.7361
1019	2,3-dichloropropanenitrile	II	9.8049	10.0548	9.9154	10.0496
1032	1,2-difluoroethane	I	4.0301	4.3017	4.2070	4.2722
1046	propa-1,2-diene-1,3-dione	I	6.4283	7.0533	6.8867	6.9090

表 B.16　(续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
1047	1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	8.8947	9.3850	9.1036	9.2774
1048	1,2-thiazole-3-carbonitrile	II	10.8429	11.0316	10.8418	10.9910
1049	1,2-thiazole-3(2*H*)-thione	II	13.0692	13.8705	13.4717	13.7146
1074	1,2,4-triazine	II	7.6665	7.8929	7.7170	7.7946
1085	1,2,6-oxathiazine	II	9.3056	9.5888	9.3624	9.5070
1108	1,3-oxazolidine-2,5-dithione	II	13.5497	14.3977	14.1122	14.3525
1109	penta-1,3-diyne	II	9.3074	9.2102	9.0067	9.1558
1115	1,3-thiazolidine-2-thione	II	12.5292	13.3536	12.9860	13.2082
1117	1,3,2-oxathiazole	II	7.8181	8.1037	7.9049	8.0268
1119	1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione	II	15.8784	17.1398	16.6929	17.0311
1135	1,4-dithiane	II	12.4528	12.9714	12.6666	12.8429
1149	1*H*-pyrazole	II	6.9689	7.1826	7.0300	7.1148
1193	2-bromoethen-1-one	I	6.9926	7.2590	7.1121	7.1885
1194	2-bromoethen-1-imine	I	8.1901	8.3309	8.2145	8.2978
1197	(*E*)-1-bromo-2-fluoroethene	I	6.9199	6.9971	6.8852	6.9556
1207	but-2-ynedinitrile	I	8.9700	8.7923	8.6391	8.8477
1209	2-chlorobut-1-ene	II	9.3442	9.5424	9.3658	9.4678
1241	2-fluoroethen-1-imine	I	5.1020	5.2137	5.1225	5.1757
1250	2-hydroxypropanenitrile	II	6.4869	6.7327	6.6193	6.7246
1251	imidazolidine-2-thione	II	10.7170	11.5987	11.2548	11.4863
1256	2-isothiocyanato-1,3-thiazole	II	15.8391	16.8419	16.2918	16.5693
1314	propane-2-thiol	II	8.7104	9.0672	8.8582	8.9712
1315	propan-2-imine	II	6.6737	6.9218	6.7881	6.8782
1332	2-sulfanylideneethanethioamide	II	11.6246	11.8245	11.6573	11.8209
1344	2,2-difluoro-1,3-dithiolane	II	10.6713	11.2593	10.9829	11.1622
1361	2,3-dihydro-1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	9.2049	9.7749	9.4863	9.6704
1367	2,3-dihydro-1*H*-1λ^4-thiophene-1-one	II	9.8566	10.3624	10.0723	10.2447
1378	furo[2,3-d][1,3,2]dioxathiole	II	10.0941	10.5835	10.3082	10.4969
1382	2,3,3-trifluoroprop-1-ene	II	5.7730	6.0059	5.8784	5.9601
1391	2,4-difluoropyrimidine	II	8.1794	8.7344	8.4864	8.6035
1395	hexa-2,4-diyne	II	11.4822	11.5157	11.2544	11.4516
1396	hexa-2,4-diynedial	II	12.8186	13.0567	12.6733	13.0325

表 B.16 (续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
1406	2,5-dihydro-1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	9.2475	9.8457	9.5380	9.7216
1408	2,5-dihydrofuran	II	7.2055	7.3836	7.2298	7.3175
1409	2,5-dihydro-1*H*-1λ^4-thiophene-1-one	II	9.8554	10.3411	10.0543	10.2215
1428	2*H*-1λ^6-thiete-1,1-dione	II	8.2438	8.8283	8.5558	8.7200
1429	3-(chloromethyl)-1,2,5-thiadiazole	II	11.6396	12.0209	11.7950	11.9491
1438	3-aminopropanenitrile	II	7.1847	7.4993	7.3542	7.4788
1444	3-(bromomethyl)-1,2,4-oxadiazole	II	10.2889	10.7045	10.4790	10.6294
1455	3-chloropyridine	II	11.2136	11.5580	11.2813	11.4020
1457	3-diazopropanenitrile	II	8.3412	8.3755	8.3193	8.3839
1475	3-iminopropa-1,2-dien-1-one	I	7.8060	8.4914	8.3267	8.3565
1479	3-isothiocyanatopropanenitrile	II	12.2123	12.7762	12.5147	12.6606
1502	3-methylsulfanylprop-2-ynenitrile	II	11.5791	11.7857	11.5113	11.7397
1563	4-bromo-1,3-dioxolan-2-one	II	9.2897	9.8983	9.6963	9.8671
1564	4-bromo-1,3-thiazole	II	11.6057	11.9537	11.7275	11.8887
1588	4-imino-1,3-thiazolidine-2-thione	II	13.8771	14.8442	14.4674	14.7453
1603	4-sulfanyl-1,3-thiazole-5-carbonitrile	II	14.0608	14.5223	14.1907	14.4132
1604	4-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-2-one	II	12.6924	13.6283	13.2860	13.5354
1607	pyrimidin-4(3*H*)-one	II	9.0415	9.6122	9.3568	9.5029
1610	4,5-dihydro-1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	9.1176	9.7145	9.4378	9.6180
1617	5-amino-1,3-thiazole-2(3*H*)-thione	II	14.0661	15.2320	14.7001	15.0229
1619	5-bromo-1*H*-pyrazole	II	10.0029	10.3130	10.1260	10.2600
1622	5-chloro-4-methyl-1,2,3-thiadiazole	II	11.6141	12.0519	11.8421	12.0225
1625	4,5-dihydrothiophen-2-ol	II	10.1478	10.5655	10.2979	10.4468
1626	5-hydroxypenta-2,4-diynoic acid	II	11.1002	11.6959	11.3217	11.6427
1630	5-methyl-1*H*-tetrazole	II	7.2026	7.5802	7.4283	7.5513
1633	5,5,5-trichloropenta-1,3-diyne	II	15.8092	16.1354	15.7009	16.0388
1634	5,5,5-trifluoropenta-1,3-diyne	II	9.2386	9.3951	9.1692	9.3657

表 B.17　T144 数据集子集分割情况与异性极化率 γ 参考值．极化率单位为 Å^3.

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
56	azidoethene	II	9.0731	8.6158	8.7252	8.6987
93	2-bromoacetonitrile	I	3.6425	3.5412	3.5362	3.5862
97	bromo(chloro)methane	I	3.3412	3.3591	3.3379	3.3703
103	bromoethene	I	4.0723	3.8011	3.8248	3.8267
112	buta-1,3-diyne-1,4-diol	II	9.9425	10.6544	10.2490	10.6018
117	butanenitrile	II	3.2723	3.4013	3.3454	3.4255
119	buta-1,2,3-triene	I	11.7541	9.8291	9.9289	9.7312
129	methyl carbonochloridodithioate	II	7.7193	8.1661	8.1086	8.2186
142	chloroethene	I	3.4061	3.1953	3.2037	3.2065
158	carbononitridic fluoride	I	1.4134	1.5022	1.5107	1.5416
159	2-cyanoacetyl isocyanate	II	6.4594	7.6808	7.3308	7.5931
205	buta-1,3-diyne	I	7.8797	7.6295	7.4217	7.6127
213	dibromo(chloro)methane	I	3.7141	3.7329	3.7047	3.7527
223	propanedinitrile	I	3.0672	2.9728	3.0142	3.0742
245	dimethyl sulfite	II	1.6412	1.7220	1.7415	1.7886
256	(methylsulfonyl)methane	II	0.7146	0.7079	0.6906	0.7062
257	(methylsulfinyl)methane	II	1.6271	1.7384	1.7118	1.7412
267	ethanedithioamide	II	8.3814	9.4550	9.1653	9.2964
276	(*E*)-penta-1,3-diene	II	8.8735	7.7352	7.6475	7.6187
281	(*E*)-but-2-enenitrile	II	6.0461	5.7416	5.6893	5.7534
282	(*E*)-2-chlorobut-2-ene	II	4.6671	4.4595	4.4460	4.4698
287	(*E*)-3-bromoprop-2-enoic acid	II	7.0320	7.2889	7.0696	7.2391
306	ethanethioamide	II	3.9062	4.5858	4.4282	4.5065
318	ethoxyethene	II	4.1670	4.3383	4.2637	4.3280
332	ethyl formate	II	2.1231	2.6423	2.5081	2.6157
336	ethyl nitrate	II	3.0870	3.5831	3.4750	3.6043
342	bis(ethynyloxy)methane	II	7.2402	7.7849	7.5804	7.7901
346	bis(ethynylthio)methane	II	8.7181	9.0806	8.7840	9.0676
351	fluoroethane	I	0.3800	0.4911	0.4597	0.4804
353	fluoromethane	I	0.1808	0.2363	0.2264	0.2351
361	fulvene	II	8.1178	6.8562	7.0831	6.9683

表 B.17 (续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
381	hexachloroethane	II	1.1960	1.0268	1.0820	1.0397
390	hexa-1,3,5-triyne	II	17.9903	17.7693	16.8033	17.5058
393	hydroperoxyethyne	I	4.2888	4.2237	4.1517	4.2803
397	disulfanediyldimethanol	II	3.4922	3.7334	3.6947	3.7811
399	hydroperoxymethanol	I	2.0249	1.7510	1.8334	1.8584
425	1,2-thiazole	II	4.1444	4.2860	4.2387	4.2778
438	furan-2,5-dione	II	5.7093	5.6961	5.7788	5.8467
445	methanesulfonyl chloride	II	2.2935	2.2404	2.2799	2.2743
460	methyl *N*-cyanocarbamodithioate	II	8.7533	9.5074	9.3599	9.5078
470	methyl hypochlorite	I	2.5226	2.2198	2.3270	2.3262
489	1-methylsulfinylethane	II	2.1786	2.4050	2.3470	2.3998
529	*N*-methylacetamide	II	2.3645	2.9188	2.7541	2.8849
533	*N*-methylmethanesulfinamide	II	2.7020	2.7910	2.7702	2.8153
556	*N*,*N*-dimethylformamide	II	2.5649	3.1859	3.0465	3.1593
580	*O*-ethynylhydroxylamine	I	4.0172	4.1430	4.0510	4.1465
599	oxirane	I	0.9355	0.8405	0.8533	0.8450
617	penta-2,4-diynal	II	11.9632	12.0000	11.5237	11.9866
654	prop-2-ynoyl chloride	I	4.3710	4.5509	4.4069	4.5601
655	prop-2-ynoyl fluoride	I	3.7781	3.8118	3.7643	3.8570
670	prop-2-ynenitrile	I	6.1079	5.8668	5.7879	5.9364
710	*S*-methyl methanethioate	II	3.5629	4.0737	3.9756	4.0964
722	2-sulfanylacetyl chloride	II	2.4576	2.8864	2.7237	2.8517
753	1,3-thiazole	II	3.8270	4.1157	4.0428	4.1287
757	ethanethial	I	3.7674	3.5795	3.6497	3.6148
761	[(thiocyanatomethyl)sulfanyl]ethyne	II	7.2041	7.5472	7.3619	7.6168
762	methanethione	I	2.7321	2.3328	2.4730	2.4160
765	1*H*-1λ^4-thiophen-1-one	II	4.9482	5.1080	5.0778	5.1744
767	thiocarbonyl dichloride	I	4.9610	4.8797	4.9861	5.0148
768	hydrazinecarbothioamide	II	4.3557	5.3873	5.0986	5.3227
769	thiourea	I	3.5380	4.3938	4.1938	4.3436
818	(*Z*)-1,2-dichloroethene	I	4.1809	3.9204	3.9412	3.9522
820	(*Z*)-1,2,3-trifluoroprop-1-ene	II	2.5233	2.4284	2.4161	2.4230

表 B.17　(续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
833	(*Z*)-pent-3-en-1-yne	II	6.2591	5.6432	5.6352	5.6774
841	1,3-difluoro-1*H*-pyrrole	II	3.8139	3.9878	3.9892	4.0481
843	1-azido-2-chloroethane	II	4.4204	4.4567	4.4699	4.4887
846	2-bromobutanedinitrile	II	4.6691	4.6066	4.6060	4.7123
847	1-bromo-2-chloroethane	II	5.2783	5.3225	5.2545	5.3014
852	1-bromo-1-isothiocyanatoethane	II	7.9990	9.4639	8.9572	9.1764
884	2,2-difluoropropanenitrile	II	2.0026	1.9376	1.9501	1.9935
886	(*E*)-3-fluoroprop-2-enenitrile	I	4.5583	4.4504	4.4112	4.4781
890	1-(difluoroamino)ethanol	II	1.1542	1.1299	1.1400	1.1488
909	buta-1,3-diyn-1-ol	I	8.9885	9.2526	8.9138	9.1899
936	methyl ethanimidothioate	II	3.6717	4.1478	3.9863	4.1208
969	1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane	II	2.2838	2.3349	2.3083	2.3366
974	1,1-difluoro-1-hydroperoxyethane	II	1.3828	1.1155	1.1855	1.1905
976	1,1-difluoro-2-isothiocyanatoethane	II	7.9835	9.1909	8.8447	8.9626
987	1,1-dicyanatoethene	II	5.6561	6.2953	6.1784	6.4119
989	1,1,1-tribromoethane	II	2.7988	2.5637	2.6302	2.6266
998	1,1,1,2-tetrafluoroethane	II	0.2218	0.2816	0.2741	0.2863
1003	1,1,2-trifluoroprop-1-ene	II	2.6259	2.6048	2.5612	2.5738
1014	buta-1,2-diene	II	6.1978	5.4739	5.5806	5.5220
1019	2,3-dichloropropanenitrile	II	4.0346	4.0314	4.0078	4.0845
1032	1,2-difluoroethane	I	0.4463	0.5661	0.5490	0.5691
1046	propa-1,2-diene-1,3-dione	I	8.4200	10.0774	9.7239	9.7215
1047	1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	4.7596	4.8937	4.8590	4.9543
1048	1,2-thiazole-3-carbonitrile	II	7.6912	7.7750	7.6756	7.8248
1049	1,2-thiazole-3(2*H*)-thione	II	10.1167	11.3540	11.0223	11.3010
1074	1,2,4-triazine	II	4.1325	4.3739	4.2079	4.2511
1085	1,2,6-oxathiazine	II	4.5076	4.4532	4.4485	4.5053
1108	1,3-oxazolidine-2,5-dithione	II	9.6147	11.1574	10.8877	11.2000
1109	penta-1,3-diyne	II	10.1751	10.1084	9.7589	10.0441
1115	1,3-thiazolidine-2-thione	II	6.8454	7.8516	7.5650	7.7246
1117	1,3,2-oxathiazole	II	3.0202	2.9296	2.9440	2.9684
1119	1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione	II	13.7164	15.8813	15.4527	15.8977

表 B.17 (续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
1135	1,4-dithiane	II	3.1501	3.2124	3.1678	3.1903
1149	1*H*-pyrazole	II	3.0220	3.2282	3.1833	3.2292
1193	2-bromoethen-1-one	I	4.4117	4.6599	4.6067	4.6339
1194	2-bromoethen-1-imine	I	6.2491	6.1608	6.2144	6.2373
1197	(*E*)-1-bromo-2-fluoroethene	I	3.9495	3.8801	3.8614	3.8900
1207	but-2-ynedinitrile	I	12.3779	12.0385	11.6677	12.1430
1209	2-chlorobut-1-ene	II	3.4936	3.5407	3.4989	3.5431
1241	2-fluoroethen-1-imine	I	4.3178	4.1732	4.2256	4.2165
1250	2-hydroxypropanenitrile	II	2.1167	2.1163	2.1189	2.1662
1251	imidazolidine-2-thione	II	5.2401	6.4372	6.0973	6.3156
1256	2-isothiocyanato-1,3-thiazole	II	14.8286	17.1918	16.1087	16.5742
1314	propane-2-thiol	II	1.8879	1.9744	1.9005	1.9299
1315	propan-2-imine	II	2.2221	2.2208	2.2153	2.2410
1332	2-sulfanylideneethanethioamide	II	6.2950	6.4178	6.3851	6.5537
1344	2,2-difluoro-1,3-dithiolane	II	2.7544	2.9425	2.8500	2.9057
1361	2,3-dihydro-1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	3.3202	3.2537	3.2676	3.3107
1367	2,3-dihydro-1*H*-1λ^4-thiophene-1-one	II	3.2685	3.2156	3.2152	3.2546
1378	furo[2,3-d][1,3,2]dioxathiole	II	5.6189	6.1868	5.9187	6.1305
1382	2,3,3-trifluoroprop-1-ene	II	2.4047	2.1797	2.1968	2.1854
1391	2,4-difluoropyrimidine	II	4.4064	5.0519	4.8244	4.9226
1395	hexa-2,4-diyne	II	12.6359	12.7676	12.2833	12.6709
1396	hexa-2,4-diynedial	II	16.5087	17.0234	16.1807	16.9963
1406	2,5-dihydro-1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	2.6259	2.6543	2.6392	2.6810
1408	2,5-dihydrofuran	II	2.9072	2.7180	2.7488	2.7560
1409	2,5-dihydro-1*H*-1λ^4-thiophene-1-one	II	2.7397	2.6692	2.6710	2.6939
1428	2*H*-1λ^6-thiete-1,1-dione	II	2.2527	2.2485	2.2189	2.2567
1429	3-(chloromethyl)-1,2,5-thiadiazole	II	6.1811	6.2069	6.1646	6.2423
1438	3-aminopropanenitrile	II	3.2125	3.4024	3.3329	3.4318
1444	3-(bromomethyl)-1,2,4-oxadiazole	II	4.3883	4.6944	4.5368	4.6530
1455	3-chloropyridine	II	6.8858	7.3693	7.1062	7.2211
1457	3-diazopropanenitrile	II	5.5477	5.1981	5.3767	5.3377
1475	3-iminopropa-1,2-dien-1-one	I	10.8652	12.6525	12.3641	12.3519

表 B.17　(续表)

编号	体系名称	子集	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)
1479	3-isothiocyanatopropanenitrile	II	10.9068	12.1904	11.7782	11.9730
1502	3-methylsulfanylprop-2-ynenitrile	II	11.6158	11.9443	11.4973	11.9394
1563	4-bromo-1,3-dioxolan-2-one	II	3.3623	3.7350	3.6647	3.7634
1564	4-bromo-1,3-thiazole	II	7.0300	7.3579	7.2362	7.3678
1588	4-imino-1,3-thiazolidine-2-thione	II	9.4901	10.8260	10.5266	10.7957
1603	4-sulfanyl-1,3-thiazole-5-carbonitrile	II	8.0174	8.4353	8.2021	8.3909
1604	4-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-2-one	II	7.9894	9.2594	8.9990	9.2323
1607	pyrimidin-4(3*H*)-one	II	5.3676	5.9803	5.8206	5.9367
1610	4,5-dihydro-1*H*-1λ^4,2-thiazole-1-one	II	3.1473	3.1886	3.1767	3.2325
1617	5-amino-1,3-thiazole-2(3*H*)-thione	II	9.6404	11.9763	11.1351	11.6176
1619	5-bromo-1*H*-pyrazole	II	5.7034	6.0555	5.9057	6.0242
1622	5-chloro-4-methyl-1,2,3-thiadiazole	II	5.7511	6.1593	6.0223	6.1760
1625	4,5-dihydrothiophen-2-ol	II	3.7383	3.8346	3.7932	3.8374
1626	5-hydroxypenta-2,4-diynoic acid	II	12.7329	13.7212	13.0318	13.6367
1630	5-methyl-1*H*-tetrazole	II	3.2079	3.6111	3.4466	3.5492
1633	5,5,5-trichloropenta-1,3-diyne	II	10.9431	11.2261	10.5173	11.0520
1634	5,5,5-trifluoropenta-1,3-diyne	II	9.5362	9.6309	9.2565	9.5907

B.4　第 5 章补充内容

B.4.1　对 HH132 数据集自旋极化体系准确性的讨论

在我们的测评与验证过程中，我们发现对于 HH132 数据集[61]的 57 个自旋极化体系，其许多体系的计算本身存在挑战；我们的计算结果和 HH132 数据集的参考值与测评值也存在诸多差异．在正文中，我们仅对其中部分自旋极化体系作测评与统计；在这里，我们将详细地讨论复现 HH132 数据集过程中遇到的困难，并指出测评过程中剔除部分自旋极化体系的具体原因．

对称性破缺

在 HH132 的 57 个自旋极化分子中，13 个分子的电子态存在对称性破缺效应；因此解析极化率的计算与数值极化率有所不同．相关的数据列于表 B.18．这些分子中，

- 以平均场的分子轨道讨论，BN, NO, OCl, OF, OH, SCl, SF, SH, PS, NCO 这 10

表 B.18 HH132 数据集中存在对称性破缺问题的分子及极化率结果 [a].

点群	体系	解析极化率 / Å^3 [b]			HH132 原始数据 / Å^3 [c]		
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
$SO(3)$	Be	7.019	7.019	7.667	7.074	7.074	7.074
$D_{\infty h}$	Li_2	26.837	22.980	39.702	24.529	24.529	24.529
$C_{\infty v}$	BN	3.427	2.521	2.156	3.446	3.446	2.161
	NO	1.444	1.240	0.434	1.445	1.445	0.557
	OCl	2.475	2.390	4.289	2.391	2.391	4.296
	OF	1.057	1.081	1.814	1.057	1.057	1.816
	OH	1.071	0.879	1.244	1.072	1.072	1.245
	SCl	4.065	4.387	7.137	4.393	4.393	7.147
	SF	3.170	2.786	3.592	3.178	3.178	3.594
	SH	2.875	3.449	3.446	3.458	3.458	3.450
	PS	5.687	5.152	12.050	5.159	5.159	11.985
	NCO	2.264	2.232	4.005	2.233	2.233	4.028
C_{3v}	CH_3O	−318.402 [d]	2.644	3.326	4.080	2.762	3.330

a 表中所列的分子均为极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}$ 不满足分子点群对称性的情形．列表中所展示的点群是分子构型对应的点群．计算模型是 MP2/aCVTZ．

b 解析极化率由 Gaussian 16 (rev B01)[247] 计算．该计算开启默认的对称性 (CH_3O 分子构型接近 C_{3v}，但程序中使用 C_s 计算)．

c 数据来自于 HH132 数据集原文[61]．

d CH_3O 自由基的解析 α_{xx} 分量数值确实存在异常；这在 DH 程序给出的结果中尽管具体数值不同，但也存在相当严重的误差．

个 $C_{\infty v}$ 对称性自由基由于存在单电子占据的 Π 不可约表示下的轨道，因此电子云在垂直于主轴的面上并不是均匀分布的 (即当主轴为 z 轴时，电子云的分布在 x 方向与 y 方向并不相同)．依数值差分方法给出极化率，若电子占据轨道没有特定不可约表示的限制，那么在施加垂直于 z 轴的外偶极电场时，电子云总是会旋转到能量更低的状态，而不是反映无外电场时的分布，因此会给出 $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ 的结论；这也与 HH132 数据集的结果表现一致．但解析梯度给出的极化率可以反映无外电场时电子云的分布，即 α_{xx} 未必等于 α_{yy}．我们认为，解析梯度的极化率是理论上严格的极化率计算方式；因此，我们决定在采用 HH132 数据集参考值时，排除这 10 个存在单电子占据的 Π 不可约表示的 $C_{\infty v}$ 对称性自由基体系．

表 B.19　HH132 数据集解析与数值极化率相对误差超过 2% 的体系、及其数值与误差 [a].

体系	解析极化率 / Å^3 [b]			相对误差 / % [c]		
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
CH_2NH	3.299	2.713	6.678	0.129	0.191	−115.065
HOF	1.443	1.254	4.023	0.028	0.061	−40.274
NOCl	5.814	6.487	3.452	−67.820	−8.420	0.075
Na_2	30.066	30.066	26.148	0.069	0.069	2.452
NaLi	26.443	26.443	−11.852	0.100	0.100	−18.332

a 该表格的分析中，去除了表 B.18 所涉及的 13 个分子．计算模型是 MP2/aCVTZ．

b 解析极化率由 Gaussian 16 (rev B01)[247] 计算．

c 相对误差是指 HH132 数值极化率相对于 Gaussian 16 计算得到的解析极化率的比值误差．

- 与上述原因类似地，我们排除 C_{3v} 对称性下存在单电子占据 E 不可约表示轨道的自由基 CH_3O．除此之外，该体系的解析极化率本身计算也容易产生数值问题．
- Be 原子与 Li_2 分子则是在自洽场计算中，存在对称性更低、但能量上更稳定的态 (分别是 $C_{\infty v}$ 与 C_s)；从而上述原因也会应用到这两个体系，导致不限制电子占据轨道不可约表示的数值极化率计算、与解析极化率在结果上存在差异．

MP2 极化率复现问题

表 B.20　HH132 数据集不同程序 (DH 与 Gaussian 16) 解析极化率相对误差超过 0.5% 的体系、及其数值与误差 [a].

体系	解析极化率 / Å^3 [b]			相对误差 / % [c]		
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
CH_2NH	3.299	2.713	6.678	0.160	0.073	22.152
NOCl	5.814	6.487	3.452	4.268	4.564	0.017
NaLi	26.443	26.443	−11.852	0.225	0.225	−9.846

a 该表格的分析中，去除了表 B.18 所涉及的 13 个分子．计算模型是 MP2/aCVTZ．DH 程序计算结果使用 ETB 辅助基组．

b 解析极化率由 Gaussian 16 (rev B01)[247] 计算．

c 相对误差是 DH 计算得到的解析极化率、相对于 Gaussian 16 计算得到的解析极化率的比值误差．

通过解析梯度计算复现 HH132 数据集的 MP2/aCVTZ 数值极化率数据时，我

们认为部分体系误差较大．其中，由 Gaussian 16 解析计算的极化率与 HH132 原始数据集中存在大于 2% 差异的体系有 5 个，如表 B.19 所示．这些分子中，CH_2NH, NOCl, NaLi 使用不同的程序下给出的解析极化率也有一定程度上的不同，如表 B.20 所示；这表明这些分子的电子云在 MP2/aCVTZ 模型下并不稳定，其极化率容易受外场或数值精度的影响而产生大幅改变．由于 HH132 数据集中的 MP2 极化率结果是 CCSD(T) 参考值结果的中间输出，因此我们认为，若 MP2 的计算偏差较大、那么作为参考值的 CCSD(T) 也很可能存在无法忽视的偏差；从而这些分子体系不适合使用 HH132 的参考值对诸泛函作测评．

其他双杂化泛函复现或数值问题

Hait 与 Head-Gordon 在 HH132 数据集上测评了双杂化泛函[61]；他们汇报了这些双杂化泛函的 aCVTZ 基组计算结果．其中，B2PLYP、B2GPPLYP、DSD-PBEPBE-D3 三种泛函也可以通过 Gaussian 16 作对比验证．对比的结果如表 B.21 所示．从表中可以看出，B2PLYP 下的 NaCl 作为自旋非极化分子，其误差尽管超过 2% 但也未超过 3%．但其余表格中涉及到的分子，有许多误差超过 5% 或更大；这种程度的误差将对测评结果产生明显影响．我们也注意到这些分子几乎全部是自旋极化分子，其较大的误差、较有可能来自于电子态的收敛结果不同．事实上，我们在 Gaussian 16 解析极化率计算中采用的稳定性分析 (stability analysis) 是基于 aCVTZ 基组、而 HH132 测评工作大多数情况下基于 aug-pc-2 基组[61]；尽管这两个基组的大小较为接近，但仍然是不同的基组，确实在一些分子下可能导致波函数的稳定性有所差异．同时我们观察到，泛函中交换系数较高时，极化率出现较大偏差的分子也较多、波函数也更有可能不稳定；这种现象也出现在偶极矩计算问题中[187]．

我们也使用 DH 程序作 HH132 数据集 B2PLYP、B2GPPLYP、DSD-PBEPBE-D3 泛函在 aCVTZ 下极化率的验证计算．大部分分子的计算结果与 Gaussian 16 数值上非常接近；所有误差大于 0.2% 的体系列表于 B.22；即使极少数分子确实存在误差，但误差最大也不超过 1%．在排除对称性破缺的 13 个体系、以及 MP2 复现问题的 5 个体系后，DH 程序与 Gaussian 16 几乎给出完全一致的解析极化率，从而也基本验证了 DH 程序的正确性、也同时验证了 Gaussian 16 所计算得到的数据可以由其他程序复现．

总地来说，自旋极化体系的极化率计算结果容易因对称性破缺、收敛问题、波函数稳定性问题、外加电场合理性问题等等，而导致不同程序、不同计算策略会给出不同的结果．表 B.21 涉及到的自旋极化体系的数量有 13 个；加上表 B.18 涉及到的 13 个对称性破缺体系、与表 B.19 涉及到的 5 个 MP2 极化率误差超过 2% 的体系，总共有 31 个自旋极化体系的计算存在困难．这占到 HH132 数据集

表 B.21　HH132 数据集部分双杂化泛函 aCVTZ 数值与解析极化率相对误差超过 2% 的体系、及其数值与误差 [a].

泛函	体系	自旋极化	解析极化率 / Å^3 [b]			相对误差 / % [c]		
			α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
B2PLYP	C_2H	SP	3.543	3.543	4.020	8.564	8.564	−0.127
53% E_x^{exact}	CN	SP	3.192	3.192	4.518	−18.839	−18.839	−2.985
	HNS	SP	5.796	3.959	3.031	−1.502	3.246	10.542
	NaCl	NSP	4.334	4.334	5.471	0.698	0.698	2.058
	O_3	SP	1.713	4.580	2.124	0.000	−4.345	−1.471
B2GPPLYP	C_2H	SP	3.395	3.395	4.009	7.009	7.009	−0.751
65% E_x^{exact}	CN	SP	3.304	3.304	4.243	−18.696	−18.696	−1.834
	HNO	SP	1.490	2.289	2.719	5.253	0.786	1.883
	HNS	SP	6.974	3.971	4.786	−18.989	1.673	−30.387
	NP	SP	3.357	3.357	6.635	6.480	6.480	−18.120
	O_2	SP	1.174	1.174	2.193	0.372	0.372	−3.047
	O_3	SP	1.696	4.518	2.095	0.226	−4.981	−1.451
DSD-PBEPBE-D3	BO	SP	2.308	2.308	2.790	0.141	0.141	3.479
69% E_x^{exact}	BS	SP	4.437	4.437	6.279	−0.390	−0.390	2.786
	C_2H	SP	3.275	3.275	4.028	5.621	5.621	−2.152
	C_2H_3	SP	3.458	5.224	3.253	−0.041	−2.868	−1.886
	CH_2PH	SP	9.288	5.237	5.774	−18.140	−4.902	−1.666
	CN	SP	3.168	3.168	3.985	−14.950	−14.950	0.268
	F_2	SP	0.886	0.886	2.649	2.027	2.027	−32.081
	HNO	SP	1.373	2.288	2.662	13.702	0.703	3.008
	HNS	SP	6.957	3.972	3.554	−19.780	1.397	−6.832
	NP	SP	3.320	3.320	6.949	7.205	7.205	−22.109
	O_2	SP	1.179	1.179	2.236	0.584	0.584	−3.005
	O_3	SP	1.697	4.495	2.096	−0.148	−7.296	−1.446
	P_2	SP	6.176	6.176	11.026	−3.827	−3.827	−7.977

a 该表格的分析中，去除了表 B.18 所涉及的 13 个分子和表 B.19 所涉及的 5 个分子；即总共涉及 HH132 数据集中的 114 个分子，其中自旋极化分子数为 44 个.

b 解析极化率由 Gaussian 16 (rev B01)[247] 计算．基组为 aCVTZ、DFT 积分格点选用程序默认的格点.

c 相对误差是指 HH132 数值极化率相对于 Gaussian 16 计算得到的解析极化率的比值误差.

表 B.22 HH132 数据集部分双杂化泛函 aCVTZ 数据不同程序 (DH 与 GAUSSIAN 16) 解析极化率相对误差超过 0.2% 的体系、及其数值与误差 [a].

泛函	体系	自旋极化	解析极化率 / Å^3 [b]			相对误差 / % [c]		
			α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
B2PLYP	LiCl	NSP	3.894	3.894	4.194	0.051	0.051	0.245
B2GPPLYP	NP	SP	3.357	3.357	6.635	0.000	0.000	0.812
	NaH	NSP	5.326	5.326	7.562	−0.515	−0.515	−0.041
DSD-PBEPBE-D3	LiH	NSP	4.282	4.282	3.767	−0.203	−0.203	−0.055

a 该表格的分析中，去除了表 B.18 所涉及的 13 个分子和表 B.19 所涉及的 5 个分子；即总共涉及 HH132 数据集中的 114 个分子，其中自旋极化分子数为 44 个．DH 程序计算结果使用 ETB 辅助基组．

b 解析极化率由 GAUSSIAN 16 (rev B01)[247] 计算．基组为 aCVTZ、DFT 积分格点选用程序默认的格点．

c 相对误差是指 HH132 数值极化率相对于 GAUSSIAN 16 计算得到的解析极化率的比值误差．

中 57 个自旋极化体系的 54%．

一方面，为尽可能保证测评的公平，我们将在 HH132 数据集的计算中，排除上述计算上有困难的 31 个自旋极化体系；即对 HH132 数据集总共测评 101 个分子，记为 HH101 数据集；其中自旋非极化体系为 75 个保持不变、自旋极化体系为 26 个．具体计算的体系如 B.23 所示．另一方面，由于排除的自旋极化体系过多，很大程度上改变了原先数据集自旋极化与非极化体系的平衡；因此与 HH132 测评工作[61]不同，本工作的测评结果将对自旋极化与非极化体系分别作测评，而不测评两类体系的总误差．

B.4.2 HH101 数据集下 B2PLYP 极化率分量的相对误差分析

表 B.24 展示了 HH101 数据集下 B2PLYP 在极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 下的基组收敛性表现．这里的误差计算方式与 Hait 等[61]在 HH132 测评过程中所使用的标准 RMSRE 相匹配．该表格与表 5.4 相同，均是考察 HH101 数据集下 B2PLYP 极化率的基组收敛性．由于 HH101 数据集本身只包含三个极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$，而该数据集部分分子的极化率张量非对角元 $\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$ 非零，从而尚无各向异性极化率 γ．因此，表 B.24 对三个极化率张量对角元分量的考量，能体现极化率非同性效应的基组收敛性．对比表 5.4，我们认为在相同的基组下，对极化率张量的对角元分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 的基组相对误差比同性极化率 α 的误差更大，但变化幅度不大、且误差趋势一致．因此，我们认为正文对同性极化率 α 的基组误差分析结论，也可以应用于对角元分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 的分析中．

表 B.23　本工作所测评的 HH101 数据集体系；其中自旋极化体系 75 个、自旋极化体系 26 个.

NSP						SP	
AlF	CH_3F	FNO	HF	NH_2Cl	PH_3O	$^2BH_2$	^2Li
Ar	CH_3NH_2	^2H	HNC	NH_2F	S_2H_2	^2BeH	^4N
BF	CH_3OH	H_2	HOCl	NH_2OH	SCl_2	$^3CH_2$	$^1N_2H_2$
BH_2Cl	CH_3SH	H_2O	HOOH	NH_3	SF_2	$^2CH_2F$	^3NH
BH_2F	CH_4	HBO	He	NH_3O	SH_2	$^2CH_3$	$^2NH_2$
BH_3	CO	HBS	$LiBH_4$	NaCN	SO_2	^2FCO	^2Na
BHF_2	CO_2	HCCCl	LiCN	NaCl	SiH_3Cl	^2FH-OH	$^1OF_2$
BeH_2	CS	HCCF	LiCl	NaH	SiH_3F	^2H_2CN	^4P
C_2H_2	CSO	HCHO	LiH	Ne	SiH_4	$^2H_2O-Li$	^3PH
C_2H_4	Cl_2	HCN	Mg	OCl_2	SiO	^1HCHS	$^2PH_2$
CH_2BH	ClCN	$HCONH_2$	Mg_2	P_2H_4		^2HCO	$^3S_2$
CH_3BH_2	ClF	HCOOH	N_2	PH_2OH		^1HCP	^3SO
CH_3Cl	FCN	HCl	N_2H_4	PH_3		$^2HO_2$	$^2SiH_3$

B.4.3　极化率基组不完备性补充推测与推论

在正文中，所有基组误差与收敛性分析是基于 aCV[Q5]Z 外推模型作为参考而来；而 aCV[Q5]Z 作为非常精确且昂贵的外推模式，已经应用于 HH132 数据集的构建[61]，是目前流行且受到承认的高精度基组模型.

但也必须指出，对于 aCV[Q5]Z 本身 BSIE 的具体数值，目前的研究较少. 一方面，尚不完全明朗的 aCV[Q5]Z 外推模型的 BSIE 意味着 HH132 数据集参考值[61]、第 4 章所述的 HR46 与 T144 数据集参考值除了 CCSD(T) 方法本身的误差外，仍然存在一定的 BSIE 且具体的数值尚无定量估计，即参考值的可信度仍然有提升空间. 另一方面，基组极限下的计算量是巨大的；而使用巨大的 Gaussian 函数型基组还可能容易导致对角化算法或部分电子积分在双浮点精度下出现数值问题. 在静态极化率的计算问题上，Brakestad 等人[167]通过多重小波 (MW) 基组方法，有效地对 PBE、VWN 方法逼近基组极限；但该工作测评的 Gaussian 函数型基组仅包含 apc4 而未考察其他基组、同时 MW 型基组难以简单推广到后自洽场方法或双杂化泛函近似. 因此，CCSD(T)/aCV[Q5]Z 的 BSIE 数值、以及接近基组极限的自洽场方法或双杂化泛函静态极化率计算，目前还存在技术上的困难.

由于上述困难，严格的 BSIE 分析目前无法实现. 但通过对现有数据的分析，

表 B.24 B2PLYP 在数据集 HH101 下极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 的基组相对方均根误差 (Rel-RMSD / %)[a].

		HH101 (NSP)[b]			HH101 (SP)		
基组	基组基数	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$
2-ζ	aCVDZ	4.990	0.619	5.390	4.276	0.815	4.673
	apc1	2.069	0.900	2.278	1.804	0.962	1.934
3-ζ	aCVTZ	1.455	0.324	1.690	1.019	0.364	1.211
	apc2	0.607	0.349	0.561	0.656	0.628	0.712
	aCV[DT]Z		0.240	1.584		0.240	1.104
	apc[12]		0.560	0.674		0.516	0.632
4-ζ	aCVQZ	0.323	0.166	0.468	0.181	0.218	0.331
	apc3	0.214	0.181	0.302	0.182	0.146	0.202
	aCV[TQ]Z		0.077	0.370		0.163	0.250
	apc[23]		0.343	0.410		0.231	0.354
5-ζ	aCV5Z	0	0.085	0.085	0	0.112	0.112
	apc4	0.238	0.078	0.279	0.160	0.114	0.210
	aCV[Q5]Z		0	0		0	0
	apc[34]		0.214	0.335		0.097	0.199

a 该表格的图例参考表 5.2. 极化率分量的相对方均根误差公式也可以参考式 (5.1).

b 由于氢原子在 DH 程序中无法给出解析极化率，因此分析自旋非极化分子总体误差时排除氢原子，即总共分析 74 个自旋非极化体系.

我们可以作一些猜测与推论. 这些猜测与推论将不会明显影响正文中对 apc3 基组误差的论断，也不会弱化使用 apc3 作双杂化泛函静态极化率测评的合理性.

aCVXZ 与 apc$n$ 基组函数构成的比较.

我们首先比较 3,4,5-ζ 基组基数下，aCVXZ ($X = \mathrm{T}, \mathrm{Q}, 5$) 与 apc$n$ ($n = 2, 3, 4$) 基组函数的构成. 图 B.31 展示了这两类基组的碳原子原始 GTO 函数指数分布、以及它们是否单独构成基组或缩并为 CGTO. 可以看到，apc$n$ 基组系列在靠近原子核的区域 (原始 GTO 函数的指数较大的区域) 仅使用少量 s, p 壳层的 CGTO 基组描述；而 aCVXZ 基组系列则在指数为 5–125 的区域内依基组基数的，引入 s, p, d, f, g 壳层的原始 GTO 函数作为基组. 在不靠近原子核的区域 (原始 GTO 函数指数小于 5 的区域)，两类基组都使用原始 GTO 函数作为基函数，apc$n$ 的 GTO

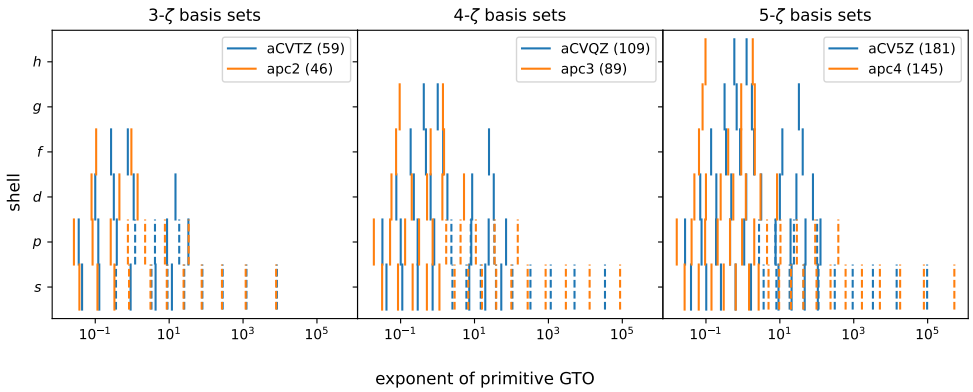


图 B.31　aCVXZ ($X = \mathrm{T}, \mathrm{Q}, 5$) 与 apc$n$ ($n = 2, 3, 4$) 碳原子基函数构成．线条对应的横坐标是 GTO 的指数．实线对应的是作为基函数的原始 GTO．虚线对应的是 CGTO 中被缩并的原始 GTO；单根虚线不构成基．缩并系数信息未展示于该图．图例括号中的数字代表该基组碳原子的基函数数量．

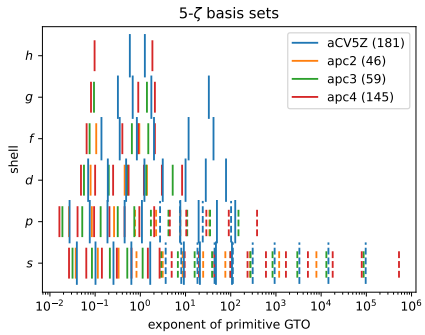


图 B.32　aCV5Z 与 apc$n$ ($n = 2, 3, 4$) 碳原子基函数构成．图例参考图 B.31．

函数指数分散程度比 aCVXZ 更宽．在相同的基组基数下，apc$n$ 的 GTO 函数指数的最低数值 (最弥散的基函数) 也比 aCVXZ 更低 (更加弥散)；这点在更大的基组、更高的角动量壳层下尤为明显．

当对比 apc$n$ ($n = 2, 3, 4$) 与 aCV5Z 时，如图 B.32 所示，可以发现每个壳层下，apc$n$ 基组的弥散函数普遍比 aCV5Z 更加弥散 (除了 apc2 在 d 壳层的弥散基组)．aCV5Z 相对于 apc$n$ 来说，则是增加了靠近原子核区域的原始 GTO 基函数、以及在价层区域有更为密集的原始 GTO 基函数．

B2PLYP 同性极化率中自洽场泛函部分 α_{SCF} 的收敛趋势

这一小节中，为简化分析，我们仅细致考察同性极化率 α 的基组收敛趋势．接续 5.3 节的做法，作为双杂化的典型泛函的典型，我们对 B2PLYP 的基组收敛趋势作详细分析．由于自洽场部分 α_{SCF} 与微扰部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的收敛趋势并不相同，因此两个贡献部分将分开讨论．

这里的分析将使用小提琴图 (violin plot)．该图像的纵坐标轴是双对数 (sym-

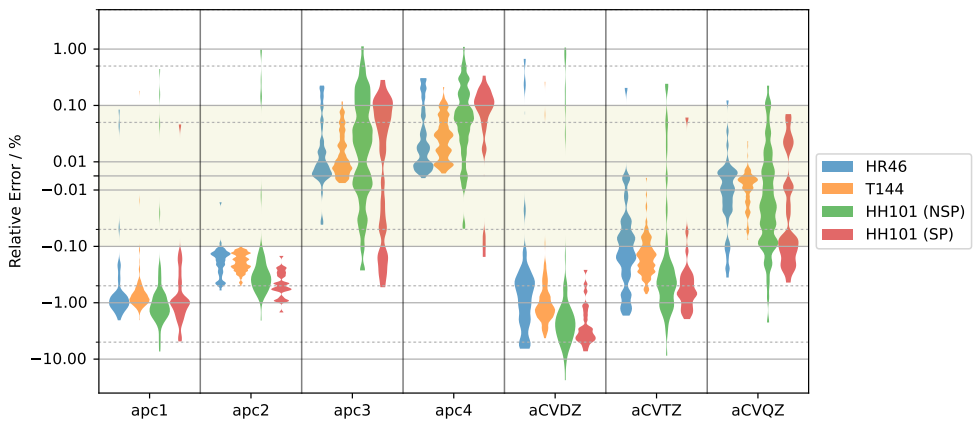


图 B.33 B2PLYP 同性极化率的自洽场贡献部分 α_{SCF} 不同基组相对于 aCV5Z 的相对误差. 对于 HH101 非自旋极化数据集 (NSP)，氢原子未纳入该图的分析 (下同).

metric logarithmic) 缩放，线性区间为 −0.01% 至 0.01%；图像的数据密度建模方式是 Gaussian 核，采样的数据是纵坐标轴缩放后的结果 (而非误差本身)，模型参数设为较小的 `bw_method=0.1`. 图像纵坐标的主格点是 $\pm 10^n\%$ $(n = -2, -1, 0, 1)$，副格点是 $\pm 5\times 10^n\%$ $(n = -2, -1, 0)$. 该类型图可以展示数据分布的细节，但当前的绘制方式不会凸显较为异常的数值；相对地，正文中的相对方均根误差 RelRMSD 对误差较大的数据比较敏感，两种分析可以互补. 同时，小提琴图展示的是误差分布本身，而非每个数据点的误差随着基组增大而变化的趋势；因此仍然无法分析具体分子或某一类分子的基组收敛趋势.

图 B.33 展示的是当选取 aCV5Z 基组作为参考值时，B2PLYP 自洽场部分同性极化率 α_{SCF} 在不同基组下的相对误差. 总体来说，基组越大，误差分布大体上越接近零点附近；这意味着 aCV5Z 基组确实比较接近基组极限，以及 aCVXZ 与 apc$n$ 基组随着基数增大有较好的收敛性.

但同时注意到，一方面，α_{SCF} 一般随着基组增大，其数值也相应地增大；反映在误差表现上，则是相对误差随基组增大而愈加趋近正值；就此我们推测，对于当前工作所测评的大多数分子，分子的极化率随着基组接近基组极限而增大. 我们认为，Brakestad 等人工作[167] Figure 6 数据表现也支持这个观点：尽管这并非 Brakestad 等人原文的结论，但可以发现在 PBE 泛函下 apc4 相比于更为精确的 MW7 基组的误差大体上是负误差[1].

1 通过对 Brakestad 等人工作[167] 的 Supporting Information 分析，可以发现对于 PBE 泛函下 apc4 解析极化率与 MW7 数值极化率的相对误差，其所测评的 124 个体系 (HH132 数据集排除了 8 个分子)，除了 $^2HO_2$ 与 ^2Na 两个奇异情形外，其余体系的平均误差是 −0.025%、方均根误差是 0.061%. 误差大于 0.1% 的体系共 2 个 (Mg, ^2SF，其中 ^2SF 在我们的工作中不作测评)、大于 0.01% 的体系共 7 个；误差小于 −0.1% 的体系共 8 个 (^2H_2O – Li, Na_2, Li, He, Ne, NaLi, ^2BeH, Ar，其中 Na_2 在我们的工作中不测评). Brakestad 等人工作中分子 $^2HO_2$ 与 ^2Na 的 PBE 泛函 apc4 解析极化率与 MW7 数值极化率误差大于 0.9%；在我们的工作中，这两个分子的 B2PLYP 自洽场部分 apc4 与 aCV5Z 极化率之间相对误差较小 (分别为 0.199% 与 -0.154%)，二阶微扰部

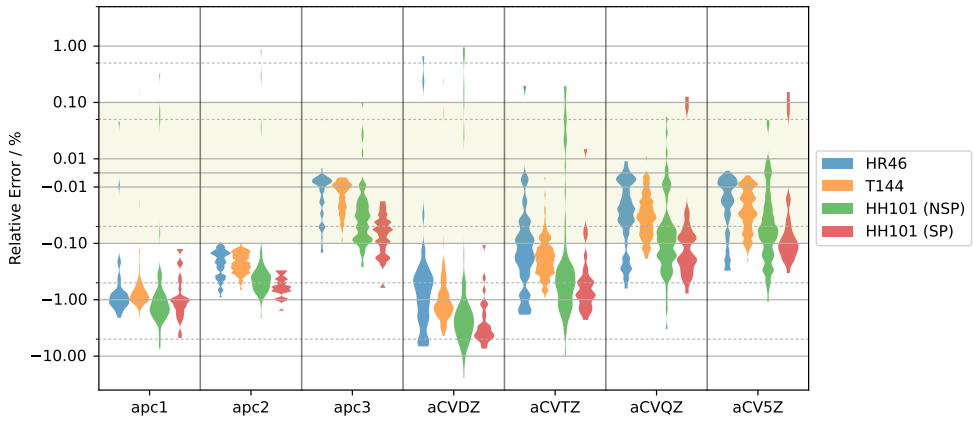


图 B.34　B2PLYP 同性极化率的自洽场贡献部分 α_{SCF} 不同基组相对于 apc4 的相对误差.

另一方面，对比 apc3 和 apc4 相对于 aCV5Z 基组的误差，我们发现对于所有被测评的数据集，绝大多数分子的 apc4 误差都大于零；而 apc3 作为更小的基组，尽管有更广的误差分布，但更多分子的误差反而更接近于零；这照应了正文的表 5.2 的 HR46 与 T144 数据集、与表 5.4 的 HH101 (NSP) 数据集中，apc4 的 α_{SCF} RelRMSD 误差比 apc3 更大的结论；而若参考值足够准确，这样的结论是较为反常的.

综合上述推测与数据表现，我们猜测 apc4 尽管基函数数量更少，但在计算 α_{SCF} 的问题上很可能比 aCV5Z 更接近基组极限. 若将 α_{SCF} 参考值设定为 apc4，如图 B.34 所示，则不论是 apc$n$ ($n = 1, 2, 3$) 或 aCVXZ ($X = [\mathrm{D}, \mathrm{T}, \mathrm{Q}, 5]$)，绝大多数分子的误差均是负误差；且对于同系列基组，误差趋势随基组基数的增大而稳定地减少. 结合对图 B.31 与图 B.32 附近的讨论，我们认为这有可能与 apc4 弥散基组的原始 GTO 基函数指数较小、相比于 aCV5Z 更为弥散有关.

B2PLYP 同性极化率二阶微扰部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的收敛趋势

图 B.35 与图 B.36 分别展示了以 aCV[Q5]Z 与 apc[34] 作为参考值下 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的相对误差收敛趋势. 首先，从收敛趋势上，除了 aCVDZ 基组或 HH101 的自旋极化分子集，其余情形绝大多数分子的误差是正误差、且误差确实随基组基数的增大而逐步地逼近零. 这表明以 aCV[Q5]Z 与 apc[34] 这两种 CBS 外推模型作为参考值，都有较好的基组收敛性趋势.

但相比于 PBE 泛函可以通过极高精度的 MW7 基组实现 α_{SCF} 的计算，目前更高基组精度的 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 计算较为困难；也鲜有在 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 计算问题上广受验证与测试的高精度 CBS 外推模型[1]. 同时与 α_{SCF} 的分析不同，即当使用 apc4 作为 α_{SCF}

分 $^2HO_2$ 误差很小 (0.025%)、^{2}Na 误差较大 (0.453%)

1　CBS 外推方法最初是针对相关能而设计的计算方法[146]；尽管 CBS 外推方法有长足的发

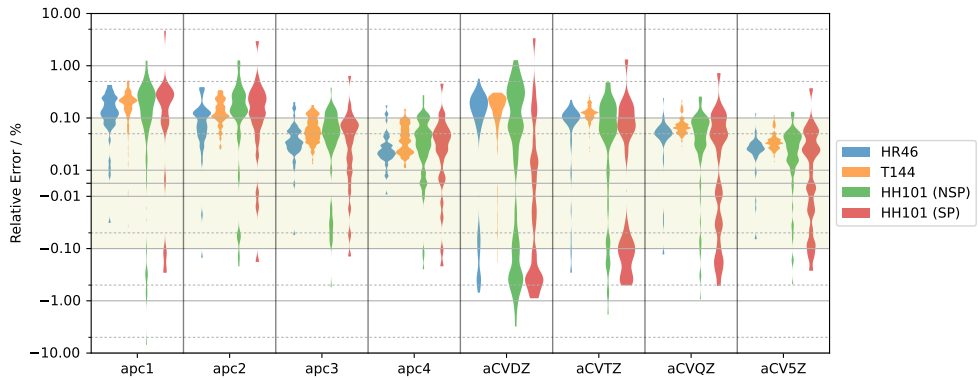


图 B.35 B2PLYP 同性极化率的自洽场贡献部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 不同基组相对于 aCV[Q5]Z 的相对误差.

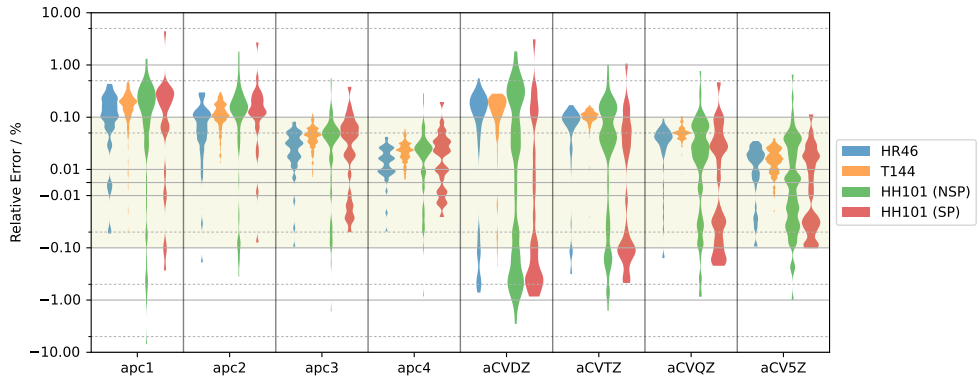


图 B.36 B2PLYP 同性极化率的自洽场贡献部分 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 不同基组相对于 apc[34] 的相对误差.

参考值时，基组随基数增大而收敛的趋势比使用 aCV5Z 作为参考值的情形要更加明朗清晰；对于 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$，不论使用 aCV[Q5]Z 或 apc[34] 基组的收敛趋势都较为正常．因此，依现有的数据，我们无法判断何种 CBS 外推模型更接近基组极限．

BSIE 误差的推测

在正文的工作中，我们主要使用 apc3 基组进行测评计算．在没有基组极限结果的情况下，对于同性极化率 $\alpha_{\mathrm{DH}} = \alpha_{\mathrm{SCF}} + \Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$ 的计算，其 BSIE 误差的来源在于

- 分析基组收敛性时，作为参考值的基组 (5-ζ 的基组或 CBS 外推模型) 本身的误差；
- apc3 与参考值之间的误差．

表 B.25 的数据总结了两种 5-ζ 级别 CBS 外推模型 apc[34] 与 aCV[Q5]Z 之间的相对误差．首先，对于 α_{SCF} 的误差，可以看到 HH101 数据集的误差显著地大

展[146–147,176–178,180–185]，但这些发展通常仍然是提升能量的描述精度．而对于性质的计算，则通常使用与能量计算相同的 CBS 外推模型[60–61,142,149]，而鲜有专门针对性质本身设计的 CBS 外推模型．

表 B.25　B2PLYP 泛函 apc[34] 与 aCV[Q5]Z 外推模型间同性极化率 α 的基组相对方均根误差 (RelRMSD / %).

dataset	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}$ [b]	$\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}$ [c]	$\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$ [d]
HR46	0.099	0.034	0.127
T144	0.050	0.032	0.080
HH101 (NSP) [a]	0.214	0.154	0.282
HH101 (SP)	0.135	0.094	0.177

a 该误差数据未将氢原子体系纳入统计，即总共分析了 74 个 HH101 数据集的自旋非极化分子体系.

b $\mathrm{RelRMSD}(\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF/apc4}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF/aCV5Z}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/aCV[Q5]Z}})$.

c $\mathrm{RelRMSD}(\Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2/apc[34]}}, \Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2/aCV[Q5]Z}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/aCV[Q5]Z}})$.

d $\mathrm{RelRMSD}(\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/apc[34]}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH/aCV[Q5]Z}})$.

于 HR46 与 T144 数据集．而 Brakestad 等人工作[167]中对 PBE 泛函的误差分析表明，除去两个奇异分子 $^2HO_2$ 与 ^2Na，其所测评的 HH132 数据集中的 122 个体系 apc4 基组相对于非常接近基组极限的 MW7 基组的相对方均根误差是 0.061%；远小于我们工作中 B2PLYP 自洽场部分 apc4 与 aCV5Z 之间的 0.214% (自旋非极化体系) 或 0.135% (自旋极化体系) 的误差．在假定 B2PLYP 的自洽场部分基组收敛性与 PBE 较为接近的前提下，我们倾向于认为作为 HH132 数据集的子集，HH101 数据集 α_{SCF} 在 apc4 基组下的相对 BSIE 在 0.06% 左右；而对于 HR46 与 T144 数据集，apc4 的相对 BSIE 可能更低．对于 $\Delta\alpha_{\mathrm{PT2}}$，在没有更精确的基组作为参考值的情况下，我们通过 apc[34] 与 aCV[Q5]Z 之间的相对误差来估计相对 BSIE 大小．对于 HH101 数据集的非自旋极化体系，该相对误差是 0.154%；其他数据集的相对误差更小．综上，在所测评的数据集、以及 apc[34] 外推模型下，我们预估 B2PLYP 同性极化率 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$ 相对 BSIE 将不大于 0.2%.

表 B.26 的数据表明，除了一些特例分子 (包括 NaCl, $N(CH_3)_3$, ^4P)，其余情形下 apc3 基组相对于 apc[34]，自洽场与二阶微扰两个贡献量的相对误差均不大于 0.1%；因此，总极化率作为自洽场与二阶微扰贡献量之和，误差不超过 0.2%．结合上一段的分析，我们认为对于绝大多数分子，apc3 的 BSIE 误差应不大于 0.4%，处在实验误差 0.5% 范围以内.

作为这一小节的总结，我们首先注意到了正文的基组收敛性分析中，以 aCV[Q5]Z 为参考值时，以表 5.2 为代表的一些测评基准下，存在 apc4 相较于 apc3 误差更大的情形；同时注意到 Brakestad 等人工作[167]表明 apc4 的 BSIE 误差相当小，因而引起了我们对 aCV[Q5]Z 作为参考值准确性的疑问、并且希望对 5-ζ 级别基组或 CBS 外推方法 BSIE 误差作分析．我们从基组的原始 GTO 基函数指数大小、同性极化率误差分布的基组收敛性、以及对比 Brakestad 等人工

表 B.26 B2PLYP apc3 与 apc[34] 间极化率的基组相对方均根误差 (RelRMSD / %).

性质	数据集	SCF	PT2	DH
同性极化率[a]	HR46	0.041	0.039	0.035
	T144	0.024	0.050	0.032
	HH101 (NSP)[d]	0.074	0.218[e]	0.222
	HH101 (SP)	0.159[f]	0.095	0.145
异性极化率[b]	HR46	0.046	0.152[g]	0.167
	T144	0.018	0.061	0.070
极化率分量[c]	HH101 (NSP)[d]	0.081	0.353[h]	0.355
	HH101 (SP)	0.165[i]	0.101	0.153

a 这部分测评的是同性极化率 $\tilde{\alpha}_{\mathrm{SCF}}, \Delta\tilde{\alpha}_{\mathrm{PT2}}, \tilde{\alpha}_{\mathrm{DH}}$ 的误差；RelRMSD 误差的具体定义参考表 5.2 表头的注释，作为参考值的基组为 apc[34].

b 这部分测评的是异性极化率 $\tilde{\gamma}_{\mathrm{SCF}}, \Delta\tilde{\gamma}_{\mathrm{PT2}}, \tilde{\gamma}_{\mathrm{DH}}$ 的误差；RelRMSD 误差的具体定义参考表 5.3 表头的注释，作为参考值的基组为 apc[34].

c 这部分测评的是极化率分量 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 在自洽场部分、二阶微扰部分、与总和的误差；RelRMSD 误差的具体定义参考表 B.24 表头的注释，作为参考值的基组为 apc[34].

d 该误差数据未将氢原子体系纳入统计，即总共分析了 74 个 HH101 数据集的自旋非极化分子体系.

e NaCl 误差为 −1.660%；去除该体系，误差将是 0.102%.

f ^{4}P 误差为 −0.615%；去除该体系，误差将是 0.105%.

g $N(CH_3)_3$ 误差为 −0.622%；去除该体系，误差将是 0.117%.

h 去除 NaCl，误差将是 0.110%.

i 去除 ^{4}P，误差将是 0.103%.

作[167]的结果入手，推断 apc4 相较于 aCV5Z 在 α_{SCF} 的计算问题上可能具有更低的 BSIE. 对于 B2PLYP 泛函，以 apc[34] 作为参考值、并且引入 apc[34] 外推模型的 BSIE 预估值，我们认为绝大多数分子的 apc3 的 BSIE 误差不超过 0.4%. 这与正文中以 aCV[Q5]Z 作为参考值、且未引入 aCV[Q5]Z 的 BSIE 预估值的误差分析结论相仿；因此，使用 apc3 作为双杂化泛函静态极化率的测评基组是合理的.

B.4.4 其他补充数据

- 表 B.27 展示了所有经测评密度泛函近似的极化率误差表现.

表 B.27 诸密度泛函近似在数据集 HR46、T144 与 HH101 上的极化率测评表现. 除 WTRE 为无量纲量外，其余误差以 RelRMSD (%) 计算 [a].

计算方法	年代	组成	杂化类型			同性极化率				异性极化率		极化率分量		WTRE
			交换[b]	相关[c]	xDH	HR46	T144	HH101		HR46	T144	HH101		
								NSP	SP			NSP	SP	
XYGJ-OS	2011	GGA	hyb	hyb	xDH	0.911	0.813	1.235	1.592	2.756	1.845	1.381	1.762	0.418
XYG6	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	1.040	1.050	1.285	1.905	2.841	2.112	1.429	2.101	0.472
CCSD		WFT				1.294	1.567	1.507	1.141	2.372	2.313	1.556	1.283	0.473
DSD-PBEPBE-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		1.146	1.274	1.615	1.412	2.234	2.446	1.651	1.578	0.473
xDH-PBE0	2012	GGA	hyb	hyb	xDH	0.685	0.561	2.014	2.216	2.554	1.648	2.049	2.439	0.476
XYG-OS5	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.817	0.625	1.477	2.200	3.678	2.096	1.636	2.368	0.488
ωPBEPP86	2021	GGA	rsh	hyb		1.093	1.069	2.068	0.949	3.252	2.542	2.090	1.074	0.490
XYG5	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	1.095	1.138	1.330	1.981	2.739	2.235	1.479	2.197	0.490
revXYGJ-OS	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.965	0.680	1.515	2.187	3.624	2.025	1.716	2.384	0.501
XYG3	2009	GGA	hyb	hyb	xDH	1.083	1.385	1.345	2.047	2.513	3.141	1.456	2.272	0.524
revXYG3	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	0.971	1.062	1.739	2.410	2.493	2.671	1.858	2.645	0.540
ωB88PP86	2021	GGA	rsh	hyb		1.434	1.490	2.225	1.130	2.978	2.817	2.270	1.273	0.559
ωB2GP-PLYP	2019	GGA	rsh	hyb		1.062	1.140	2.374	1.829	3.005	2.824	2.403	1.875	0.569
DSD-PBEP86-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		1.720	1.826	1.974	1.317	2.563	2.714	2.032	1.420	0.574
PBE-QIDH	2014	GGA	hyb	hyb		1.026	1.160	2.252	1.775	3.478	3.275	2.268	1.983	0.582

表 B.27 (续表)

计算方法	年代	组成	杂化类型			同性极化率				异性极化率		极化率分量		WTRE
			交换[b]	相关[c]	xDH	HR46	T144	HH101		HR46	T144	HH101		
								NSP	SP			NSP	SP	
DSD-BLYP-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		1.552	1.709	1.865	1.776	3.022	2.977	1.919	1.907	0.596
SOS0-PBE-QIDH	2016	GGA	hyb	hyb		1.147	1.209	2.216	2.188	3.243	2.665	2.241	2.489	0.598
XYG7	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	2.003	1.947	2.029	1.575	2.767	2.111	2.097	1.758	0.611
PBE0-2	2012	GGA	hyb	hyb		1.040	0.850	2.189	3.393	3.306	2.334	2.193	3.695	0.637
lrc-XYG3	2013	GGA	hyb	rsh	xDH	1.294	1.733	2.405	2.020	2.799	3.565	2.479	2.260	0.651
ωB2PLYP	2019	GGA	rsh	hyb		1.217	1.314	2.691	2.362	3.170	3.122	2.729	2.392	0.656
PBE-CIDH	2015	GGA	hyb	hyb		1.101	1.564	2.182	2.100	4.310	4.500	2.214	2.216	0.673
RS-B88-LYP	2021	GGA	rsh	rsh		1.149	0.860	2.603	3.622	2.894	2.010	2.616	4.145	0.679
LS1DH-PBE	2011	GGA	hyb	hyb		1.012	0.989	2.229	3.833	3.250	2.752	2.238	4.224	0.686
B2GP-PLYP	2008	GGA	hyb	hyb		1.680	1.987	2.004	2.254	3.254	3.747	2.071	2.396	0.686
SOS0-PBE0-DH	2016	GGA	hyb	hyb		1.111	1.587	2.146	2.320	4.332	4.470	2.188	2.442	0.686
TPSS-QIDH	2014	mGGA	hyb	hyb		1.210	1.223	2.782	2.462	3.715	3.304	2.803	2.718	0.688
RS-PBE-PBE	2021	GGA	rsh	rsh		1.161	0.822	2.857	3.445	3.058	1.988	2.869	4.048	0.691
RS-PBE-P86	2021	GGA	rsh	rsh		1.160	0.819	2.906	3.491	3.100	2.002	2.918	4.073	0.698
ωB97X-2-TQZ	2009	GGA	rsh	hyb		1.732	1.769	2.785	2.196	2.943	2.394	2.836	2.641	0.699

表 B.27 (续表)

计算方法	年代	组成	杂化类型			同性极化率				异性极化率		极化率分量		WTRE
			交换[b]	相关[c]	xDH	HR46	T144	HH101		HR46	T144	HH101		
								NSP	SP			NSP	SP	
RS-PW91-PW91	2021	GGA	rsh	rsh		1.223	0.853	2.937	3.474	3.094	1.986	2.950	4.080	0.706
PBE0-DH	2011	GGA	hyb	hyb		1.173	1.730	2.213	2.286	4.607	4.925	2.251	2.375	0.718
PTPSS-D3Zero	2011	mGGA	hyb	hyb		1.823	2.138	2.385	2.477	3.131	4.104	2.450	2.530	0.749
RSX-QIDH	2018	GGA	rsh	hyb		1.530	1.584	3.278	2.226	4.044	3.122	3.308	2.879	0.766
revPBE0-DH	2013	GGA	hyb	hyb		1.165	1.759	2.322	2.936	4.701	4.978	2.363	3.070	0.773
TPSS-CIDH	2015	mGGA	hyb	hyb		1.238	1.548	2.782	2.889	4.646	4.503	2.849	3.125	0.789
TPSS0-DH	2013	mGGA	hyb	hyb		1.241	1.662	2.760	3.028	4.953	4.910	2.805	3.252	0.819
SOS-RSX-PBE-QIDH	2021	GGA	rsh	hyb		1.821	1.933	3.331	2.662	4.408	3.197	3.370	3.398	0.848
MPW1K	2000	GGA	hyb			1.654	2.024	2.899	2.426	5.929	5.502	2.971	2.663	0.877
mPW2PLYP	2006	GGA	hyb	hyb		2.255	2.678	2.647	3.273	3.948	4.853	2.762	3.431	0.918
SCAN0	2016	mGGA	hyb			1.718	2.551	2.504	2.668	6.328	7.160	2.608	2.857	0.946
RSX-0DH	2019	GGA	rsh	hyb		2.047	2.251	3.968	2.683	5.429	4.062	4.017	3.531	0.979
PBE50	2012	GGA	hyb			2.108	2.226	3.398	2.839	6.371	5.224	3.475	3.114	0.985
MP2		WFT				2.609	0.813	2.146	4.752	10.532	1.625	2.188	5.693	0.994
B2PLYP	2006	GGA	hyb	hyb		2.552	2.987	2.908	3.468	4.256	5.194	2.998	3.656	1.002

表 B.27 (续表)

计算方法	年代	组成	杂化类型			同性极化率				异性极化率		极化率分量		WTRE
			交换[b]	相关[c]	xDH	HR46	T144	HH101		HR46	T144	HH101		
								NSP	SP			NSP	SP	
SOS-RSX-PBE0-DH	2021	GGA	rsh	hyb		2.188	2.401	4.005	2.850	5.618	4.096	4.058	3.737	1.016
M11	2011	mGGA	rsh			1.490	1.859	4.525	4.341	5.459	5.046	4.682	5.799	1.117
MVS	2015	mGGA				1.658	2.550	3.460	2.823	7.291	9.230	3.659	3.694	1.124
CAM-B3LYP	2004	GGA	rsh			2.315	2.612	4.080	4.621	4.286	5.258	4.184	4.733	1.127
PBE0	1999	GGA	hyb			2.478	3.247	3.874	4.148	6.272	7.493	3.979	4.243	1.232
M06-2X	2006	mGGA	hyb			1.548	1.930	3.310	8.244	5.741	4.998	3.394	8.438	1.242
MN15	2016	mGGA	hyb			2.613	2.892	3.366	7.328	4.785	6.037	3.500	7.908	1.324
mBEEF	2014	mGGA				2.501	3.714	3.588	4.523	8.951	10.585	3.771	4.662	1.408
M06	2006	mGGA	hyb			2.488	3.282	4.622	7.004	7.030	8.107	4.756	7.175	1.507
ωB97M-V	2016	mGGA	hyb			3.188	3.207	5.395	8.415	4.615	4.898	5.555	8.627	1.555
SCAN	2015	mGGA				3.410	4.485	4.688	4.841	8.410	10.529	4.792	5.153	1.597
M06-L	2006	mGGA				1.847	3.131	3.835	9.348	7.531	9.761	4.118	9.793	1.614
TPSSh	2003	mGGA	hyb			3.362	4.396	4.966	5.497	7.975	9.892	5.070	5.628	1.619
B3LYP	1993	GGA	hyb			3.790	4.524	5.195	6.111	6.646	8.458	5.381	6.369	1.647
HF		WFT				4.727	4.126	6.592	5.948	13.901	8.483	6.868	7.069	1.986

表 B.27 (续表)

计算方法	年代	组成	杂化类型			同性极化率				异性极化率		极化率分量		WTRE
			交换[b]	相关[c]	xDH	HR46	T144	HH101		HR46	T144	HH101		
								NSP	SP			NSP	SP	
TPSS	2003	mGGA				4.875	5.916	6.843	7.721	10.162	12.239	6.998	8.071	2.198
N12	2012	GGA				4.666	5.446	7.607	11.687	11.588	13.180	8.072	12.043	2.535
MPW91	1998	GGA				6.042	6.860	8.515	10.081	11.414	13.041	8.712	11.005	2.665
PBE	1997	GGA				6.690	7.369	9.403	11.117	12.088	13.202	9.652	12.131	2.890
BLYP	1988	GGA				7.446	8.153	10.425	12.666	12.103	13.292	10.752	13.838	3.164

a 该表格以 WTRE 数值排序．作为参考值的方法是 CCSD(T)；如前文所述，HH101 参考值由 Hait 与 Head-Gordon 在 aCV[TQ]Z 或 aCV[Q5]Z 级别下给出[61]；HR46 与 T144 参考值由本论文第 4 章给出，为 FPA-aV[DT]Z、FPA-aV[TQ]Z 或 FPA-aV[Q5]Z 级别下给出．

b “hyb”指交换能中掺杂部分非局域的严格交换能；“exact”指交换能全部为严格交换能；“rsh”指交换能包含长短程分离的非局域交换能，不论其是否包含非局域短程交换．该项若非空缺，则视为杂化泛函．

c “hyb”指相关能中掺杂 MP2 型非局域相关能；“rsh”指相关能中掺杂长短程分离的 MP2 型非局域相关能．该项若非空缺，则视为双杂化泛函．

附录 C　原子轨道基组与程序

C.1　原子轨道基组

下述表格列出本工作所使用的基组、基组基数、基组简称，以及其对应的参考文献.

部分基组的不同元素是由不同参考文献所定义. 这里所列举的参考文献，仅针对本工作所涉及的原子.

基组 daug-def2-universal-jkfit 是针对 def2-universal-jkfit 基组，使用基于 Woon 与 Dunning 所提出的方法[248]，在各角量子数上增加两个弥散基函数；增加弥散基函数所用的程序是 Basis Set Exchange 的 Python API.

本工作还使用到自动生成的 ETB 辅助基[249].

下表中，Dunning 系列基组的 $X = \mathrm{D, T, Q}, 5$，对应的基组基数分别是 $\zeta = 2, 3, 4, 5$；Jensen 系列基组的 $n = 1, 2, 3, 4$，对应的基组基数分别是 $\zeta = 2, 3, 4, 5$. 正文中，基组 aug-cc-pVXZ 常简写为 aVXZ，aug-cc-pCVXZ 常简写为 aCVXZ，aug-pc-n 常简写为 apc$n$.

基组名称	参考文献
Dunning (correlation-consistent)	
cc-pV5Z	175
cc-pV5Z-jkfit	173
cc-pV5Z-rifit	250
ccecp-cc-pVQZ	251
aug-cc-pωCVXZ	175,252–253
aug-cc-pVXZ	175,252,254
aug-cc-pVXZ-jkfit	173
aug-cc-pVXZ-rifit	174,250
aug-cc-pCVXZ	175,252–254
Karlsruhe	
def2-TZVPP	255–257
def2-QZVPP	255–258
def2-QZVPPD	255–259

基组名称	参考文献
def2-universal-jkfit	260
daug-def2-universal-jkfit	248,260
def2-TZVPP-rifit	250,261–262
def2-QZVPP-rifit	250,261
def2-QZVPPD-rifit	250,261–263
Jensen (polarization-consistent)	
aug-pc-*n*	264–268

C.2　软件与程序

本工作所使用到的重要程序列表如下：

软件或程序	参考文献
PySCF	269–270
Libcint	271
Gaussian 09	272
Gaussian 16	247
LibXC	273
Basis Set Exchange	274–276
Q-Chem	277
ORCA	278–280
PyQMC	281
NumPy	282
SciPy	206
TBLIS	283
dh ($<$ 0.1.9)	284
dh ($\geqslant$ 0.1.9)	285

上述程序中，部分有必要引用的关键性功能列举如下：

软件或程序	关键性功能	参考文献
PySCF	ETB 自动辅助基生成	249
Q-Chem	CCSD(T) 能量计算	286

未录入本工作，但在课题早期发展过程中使用、对课题推进有较大帮助的程序与关键性功能列举如下：

软件或程序	关键性功能	参考文献
NWChem		287
NWChem	xDH 一阶梯度	132
Gaussian 09	xDH 能量	15
Gaussian 09	xDH 二阶梯度	51
XCFun	DFT 格点函数四阶梯度	288
Multiwfn		289
Psi4		290
Psi4NumPy		291
opt_einsum		292

附录 D　波函数方法表

方法简称	方法全称	参考文献
HF	Hartree-Fock	105,293–294
MPn	n^{th} order Møller-Plesset perturbation	295
CCSD	coupled-cluster singles and doubles	296–299
CCSD(T)	CCSD with perturbative triplets	300
CEPA	coupled electron-pair approximation	301
CPF	coupled pair functional	302
IEPA	independent electron-pair approximation	66–67
sIEPA	screened IEPA	38
MP2/cr	(scheme I of) corrected MP2	57

附录 E　密度泛函方法表

下述表格中，

- 杂化类型的交换部分中，“hyb”指交换能中掺杂部分非局域的严格交换能；“exact”指交换能全部为严格交换能；“rsh”指交换能包含长短程分离的非局域交换能，不论其是否包含非局域短程交换．该项若非空缺，则视为杂化泛函．
- 杂化类型的相关部分中，“hyb”指相关能中掺杂 MP2 型非局域相关能；“rsh”指相关能中掺杂长短程分离的 MP2 型非局域相关能．该项若非空缺，则视为双杂化泛函．

			杂化类型			
方法名称	年代	组成	交换	相关	xDH	参考文献
Slater	1974	LDA				93–94
SVWN	1980	LDA				93–94,96
SVWN1RPA	1980	LDA				93–94,96
VWN1RPA	1980	LDA	exact			96
VWN5	1980	LDA	exact			96
PZ81	1981	LDA	exact			303
SPZ81	1981	LDA				93–94,303
P86	1986	GGA	exact			304
SP86	1986	GGA				93–94,304
BP86	1986	GGA				95,304
OP86	1986	GGA				304–305
BLYP	1988	GGA				95,99,306
BPZ81	1988	GGA				95,303
LYP	1988	GGA	exact			99,306
Becke	1988	GGA				95
BC	1988	mGGA	exact			307
SLYP	1988	GGA				93–94,99,306
BVWN1RPA	1988	GGA				95–96

方法名称	年代	组成	杂化类型			参考文献
			交换	相关	xDH	
BVWN	1988	GGA				95–96
PW91	1991	GGA				308–309
BPW91	1991	GGA				95,308–309
PW91C	1991	GGA	exact			308–309
PW91LYP	1991	GGA				99,306,308–309
PW91P86	1991	GGA				304,308–309
PW91PZ81	1991	GGA				303,308–309
PW91VWN	1991	GGA				96,308–309
PW91X	1991	GGA				308–309
SPW91	1991	GGA				93–94,308–309
B3LYP	1993	GGA	hyb			98
B3LYPV1R	1993	GGA	hyb			98
B3P86	1993	GGA	hyb			
B3PW91	1993	GGA	hyb			97
BHHLYP	1993	GGA	hyb			93–96,99,306
PBEC	1996	GGA	exact			106,310
B1B95	1996	mGGA	hyb			307
BPBE	1996	GGA				95,106,310
PBEP86	1996	GGA				106,304,310
SOP	1997	GGA				93–94,311
PBEX	1997	GGA				106,310
PW91PBE	1997	GGA				106,308–310
PBE	1997	GGA				106,310
OP	1997	GGA	exact			311
HCTH407	1997	GGA				312
PBEVWN	1997	GGA				96,106,310
PBEPZ81	1997	GGA				106,303,310
PBEPW91	1997	GGA				106,308–310
PBEOP	1997	GGA				106,310,313–314
PBELYP	1997	GGA				99,106,306,310
SPBE	1997	GGA				93–94,106,310
revPBE	1998	GGA				106,310,315

方法名称	年代	组成	杂化类型			参考文献
			交换	相关	xDH	
EDF1	1998	GGA				316
mPW1LYP	1998	GGA	hyb			99,306,317
mPW1PBE	1998	GGA	hyb			106,310,317
mPW1PW91	1998	GGA	hyb			317
mPW3PBE	1998	GGA	hyb			93–94,96,308–309,317
mPWPBE	1998	GGA				106,310,317
B97-1	1998	GGA	hyb			318
PBEh1PBE	1998	GGA	hyb			106,310,319–323
MPW91	1998	GGA				308–309,317
PKZB	1999	mGGA				324
RPBE	1999	GGA				106,310,325
PBE0	1999	GGA	hyb			107–108
MPW1K	2000	GGA	hyb			326
O3LYP	2001	GGA	hyb			311,327
B3LYP*	2001	GGA	hyb			328
B97-2	2001	GGA	hyb			329
BOP	2001	GGA				95,314
OPW91	2001	GGA				305,308–309
OPZ81	2001	GGA				303,305
OVWN	2001	GGA				96,305
OVWN1RPA	2001	GGA				96,305
OPBE	2001	GGA				106,305,310
OLYP	2001	GGA				99,305–306
OPTX	2001	GGA				305
τHCTH	2002	mGGA				330
τHCTHhyb	2002	mGGA	hyb			330
TPSS	2003	mGGA				109,331
TPSSh	2003	mGGA	hyb			332
B97-K	2004	GGA	hyb			333
CAM-B3LYP	2004	GGA	rsh			334
BMK	2004	mGGA	hyb			333
M05	2005	mGGA	hyb			335

方法名称	年代	组成	杂化类型			参考文献
			交换	相关	xDH	
B97-3	2005	GGA	hyb			336
PBE1KCIS	2005	mGGA	hyb			337
PBELYP1w	2005	GGA				338
TPSSLYP1w	2005	mGGA				338
X3LYP	2005	GGA	hyb			339
MOHLYP	2005	GGA				89
M05-2X	2005	mGGA	hyb			90
mPWLYP1w	2005	GGA				338
B2PLYP	2006	GGA	hyb	hyb		14
M06-2X	2006	mGGA	hyb			112
M06	2006	mGGA	hyb			112
HSE06	2006	GGA	rsh			321–322,340
M06-HF	2006	mGGA	exact			341
mPW2PLYP	2006	GGA	hyb	hyb		342
M06-L	2006	mGGA				111–112
TPSSm	2007	mGGA				109,331,343
B2GP-PLYP	2008	GGA	hyb	hyb		344
PBEsol	2008	GGA				345
SOGGA	2008	GGA				106,310,346
ωB97X	2008	GGA	rsh			347
ωB97	2008	GGA	rsh			347
M08-SO	2008	mGGA	hyb			348
M08-HX	2008	mGGA	hyb			348
revTPSS	2009	mGGA				349–350
ωB97X-2-LP	2009	GGA	rsh	hyb		113
XYG3	2009	GGA	hyb	hyb	xDH	15
ωB97X-2-TQZ	2009	GGA	rsh	hyb		113
PTPSS-D3Zero	2011	mGGA	hyb	hyb		351
PWPB95-D3Zero	2011	mGGA	hyb	hyb		351
SOGGA11	2011	GGA				352
SOGGA11X	2011	GGA	hyb			353
XYGJ-OS	2011	GGA	hyb	hyb	xDH	114

方法名称	年代	组成	杂化类型			参考文献
			交换	相关	xDH	
M11	2011	mGGA	rsh			354
PBE0-DH	2011	GGA	hyb	hyb		355
M11-L	2011	mGGA				356
LS1DH-PBE	2011	GGA	hyb	hyb		78
N12	2012	GGA				357
N12-SX	2012	GGA	rsh			358
PBE0-2	2012	GGA	hyb	hyb		107–108,359–360
MS0	2012	mGGA				349,361
APFD	2012	GGA	hyb			362
MN12-L	2012	mGGA				363
MN12-SX	2012	mGGA	rsh			358
xDH-PBE0	2012	GGA	hyb	hyb	xDH	115
PBE50	2012	GGA	hyb			106,310
MS1	2013	mGGA				349,364
lrc-XYG3	2013	GGA	hyb	rsh	xDH	33
DSD-PBEPBE-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		58
revPBE0-DH	2013	GGA	hyb	hyb		365
TPSS0-DH	2013	mGGA	hyb	hyb		365
DSD-PBEP86-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		58
revB3LYP	2013	GGA	hyb			93–96,99,306
DSD-BLYP-D3BJ	2013	GGA	hyb	hyb		58
DSD-PBEB95-D3BJ	2013	mGGA	hyb	hyb		58
MS2	2013	mGGA				349,364
TPSS-QIDH	2014	mGGA	hyb	hyb		366
PBE-QIDH	2014	GGA	hyb	hyb		366
mBEEF	2014	mGGA				345,367
PBE-CIDH	2015	GGA	hyb	hyb		368
MVS	2015	mGGA				349,369
TPSS-CIDH	2015	mGGA	hyb	hyb		368
SCAN	2015	mGGA				110
ωB97M-V	2016	mGGA	hyb			370
MN15	2016	mGGA	hyb			100

方法名称	年代	组成	杂化类型			参考文献
			交换	相关	xDH	
SOS0-PBE-QIDH	2016	GGA	hyb	hyb		371
SOS0-PBE0-DH	2016	GGA	hyb	hyb		371
MN15-L	2016	mGGA				372
SCAN0	2016	mGGA	hyb			110,373
revM06-L	2017	mGGA				374
RSX-QIDH	2018	GGA	rsh	hyb		375
revM06	2018	mGGA	hyb			376
ωB2PLYP	2019	GGA	rsh	hyb		377
revM11	2019	mGGA	rsh			378
RSX-0DH	2019	GGA	rsh	hyb		379
RSCAN	2019	mGGA				380
ωB2GP-PLYP	2019	GGA	rsh	hyb		377
R2SCAN	2020	mGGA				381–382
M06-SX	2020	mGGA	rsh			383
revXYG3	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	4
SOS-RSX-PBE0-DH	2021	GGA	rsh	hyb		384
RS-PW91-PW91	2021	GGA	rsh	rsh		385
RS-PBE-PBE	2021	GGA	rsh	rsh		385
RS-PBE-P86	2021	GGA	rsh	rsh		385
RS-B88-LYP	2021	GGA	rsh	rsh		385
revXYGJ-OS	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	4
XYG5	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	4
XYG-OS5	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	4
XYG6	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	4
XYG7	2021	GGA	hyb	hyb	xDH	4
ωPBEPP86	2021	GGA	rsh	hyb		386
SOS-RSX-PBE-QIDH	2021	GGA	rsh	hyb		384
ωB88PP86	2021	GGA	rsh	hyb		386
R4SCAN	2022	mGGA				381–382,387
R2SCAN50	2022	mGGA	hyb			388
R2SCAN0	2022	mGGA	hyb			388
GAS22	2022	mGGA	rsh			389

方法名称	年代	组成	杂化类型			参考文献
			交换	相关	xDH	
r++SCAN	2022	mGGA				387
R4SCAN0	2022	mGGA	hyb			381–382,387
CASE21	2022	GGA	hyb			390

参考文献

[1] BORN M, OPPENHEIMER R. Zur Quantentheorie der Molekeln[J/OL]. Ann. Phys., 1927, 389(20): 457-484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.

[2] SCHRÖDINGER E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules[J/OL]. Phys. Rev., 1926, 28(6): 1049-1070. DOI: 10.1103/PhysRev.28.1049.

[3] ATKINS P W, FRIEDMAN R. Molecular quantum mechanics[M]. 5th ed. New York: Oxford University Press, 2011.

[4] ZHANG I Y, XU X. Exploring the Limits of the XYG3-Type Doubly Hybrid Approximations for the Main-Group Chemistry: The xDH@B3LYP Model[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(10): 2638-2644. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c00360.

[5] SANTRA G, SEMIDALAS E, MARTIN J M L. Surprisingly Good Performance of XYG3 Family Functionals Using a Scaled KS-MP3 Correlation[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2021: 9368-9376. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c02838.

[6] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas[J/OL]. Phys. Rev., 1964, 136(3B): B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.

[7] KOHN W, SHAM L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J/OL]. Phys. Rev., 1965, 140(4A): A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[8] PERDEW J P, SCHMIDT K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy[J/OL]. AIP Conf. Proc., 2001, 577(1): 1-20. DOI: 10.1063/1.1390175.

[9] IIKURA H, TSUNEDA T, YANAI T, et al. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 115(8): 3540-3544. DOI: 10.1063/1.1383587.

[10] JARAMILLO J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Local hybrid functionals [J/OL]. J. Chem. Phys., 2003, 118(3): 1068-1073. DOI: 10.1063/1.1528936.

[11] ZHAO Y, LYNCH B J, TRUHLAR D G. Doubly Hybrid Meta DFT: New Multi-Coefficient Correlation and Density Functional Methods for Thermochemistry and Thermochemical Kinetics[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2004, 108(21): 4786-4791. DOI: 10.1021/jp049253v.

[12] GÖRLING A, LEVY M. Correlation-energy functional and its high-density limit obtained from a coupling-constant perturbation expansion[J/OL]. Phys. Rev. B, 1993, 47(20): 13105-13113. DOI: 10.1103/physrevb.47.13105.

[13] GÖRLING A, LEVY M. Exact Kohn-Sham scheme based on perturbation theory [J/OL]. Phys. Rev. A, 1994, 50(1): 196-204. DOI: 10.1103/physreva.50.196.

[14] GRIMME S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation[J/OL]. J. Chem. Phys., 2006, 124(3): 034108. DOI: 10.1063/1.2148954.

[15] ZHANG Y, XU X, GODDARD W A. Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2009, 106(13): 4963-4968. DOI: 10.1073/pnas.0901093106.

[16] MARDIROSSIAN N, HEAD-GORDON M. Survival of the most transferable at the top of Jacob's ladder: Defining and testing the ωB97M(2) double hybrid density functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 2018, 148(24): 241736. DOI: 10.1063/1.5025226.

[17] LANGRETH D, PERDEW J. The exchange-correlation energy of a metallic surface[J/OL]. Solid State Commun., 1975, 17(11): 1425-1429. DOI: 10.1016/0038-1098(75)90618-3.

[18] LANGRETH D C, PERDEW J P. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis[J/OL]. Phys. Rev. B, 1977, 15(6): 2884-2901. DOI: 10.1103/PhysRevB.15.2884.

[19] GÖRLING A. Hierarchies of methods towards the exact Kohn-Sham correlation energy based on the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem [J/OL]. Phys. Rev. B, 2019, 99(23): 235120. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.235120.

[20] MEZEI P D, CSONKA G I, RUZSINSZKY A, et al. Construction and Application of a New Dual-Hybrid Random Phase Approximation[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2015, 11(10): 4615-4626. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00420.

[21] ZHANG I Y, XU X. Simultaneous Attenuation of Both Self-Interaction Error and Nondynamic Correlation Error in Density Functional Theory: A Spin-Pair Distinctive Adiabatic-Connection Approximation[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10(10): 2617-2623. DOI: 10.1021/acs.jpclett.9b00946.

[22] TRUSHIN E, THIERBACH A, GÖRLING A. Toward chemical accuracy at low computational cost: Density-functional theory with σ-functionals for the correlation energy[J/OL]. J. Chem. Phys., 2021, 154(1): 014104. DOI: 10.1063/5.0026849.

[23] CURTISS L A, RAGHAVACHARI K, REDFERN P C, et al. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms[J/OL]. J. Chem. Phys., 1998, 109(18): 7764-7776. DOI: 10.1063/1.477422.

[24] CURTISS L A, RAGHAVACHARI K, REDFERN P C, et al. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set[J/OL]. J. Chem. Phys., 2000, 112(17): 7374-7383. DOI: 10.1063/1.481336.

[25] GORDON M S, TRUHLAR D G. Scaling all correlation energy in perturbation theory calculations of bond energies and barrier heights[J/OL]. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108(18): 5412-5419. DOI: 10.1021/ja00278a007.

[26] HAIT D, HEAD-GORDON M. Communication: xDH double hybrid functionals can be qualitatively incorrect for non-equilibrium geometries: Dipole moment inversion and barriers to radical-radical association using XYG3 and XYGJ-OS [J/OL]. J. Chem. Phys., 2018, 148(17): 171102. DOI: 10.1063/1.5031027.

[27] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J/OL]. J. Comput. Chem., 2011, 32(7): 1456-1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.

[28] SMITH D G A, BURNS L A, PATKOWSKI K, et al. Revised Damping Parameters for the D3 Dispersion Correction to Density Functional Theory[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7(12): 2197-2203. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b00780.

[29] CALDEWEYHER E, EHLERT S, HANSEN A, et al. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction[J/OL]. J. Chem. Phys., 2019, 150(15): 154122. DOI: 10.1063/1.5090222.

[30] VYDROV O A, VAN VOORHIS T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better[J/OL]. J. Chem. Phys., 2010, 133(24): 244103. DOI: 10.1063/1.3521275.

[31] GOERIGK L, HANSEN A, BAUER C, et al. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19(48): 32184-32215. DOI: 10.1039/C7CP04913G.

[32] SANTRA G, SYLVETSKY N, MARTIN J M L. Minimally Empirical Double-Hybrid Functionals Trained against the GMTKN55 Database: revDSD-PBEP86-D4, revDOD-PBE-D4, and DOD-SCAN-D4[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2019, 123(24): 5129-5143. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b03157.

[33] ZHANG I Y, XU X. Reaching a Uniform Accuracy for Complex Molecular Systems: Long-Range-Corrected XYG3 Doubly Hybrid Density Functional[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4(10): 1669-1675. DOI: 10.1021/jz400695u.

[34] BRÉMOND É, LI H, PÉREZ-JIMÉNEZ Á J, et al. Tackling an accurate description of molecular reactivity with double-hybrid density functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2022, 156(16): 161101. DOI: 10.1063/5.0087586.

[35] GRIMME S. Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies[J/OL]. J. Chem. Phys., 2003, 118(20): 9095-9102. DOI: 10.1063/1.1569242.

[36] ALMLÖF J. Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1991, 181(4): 319-320. DOI: 10.1016/0009-2614(91)80078-C.

[37] MEDVEDEV M G, BUSHMARINOV I S, SUN J, et al. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional[J/OL]. Science, 2017, 355(6320): 49-52. DOI: 10.1126/science.aah5975.

[38] ZHANG I Y, RINKE P, PERDEW J P, et al. Towards Efficient Orbital-Dependent Density Functionals for Weak and Strong Correlation[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2016, 117(13): 133002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.133002.

[39] SANTRA G, MARTIN J M L. Do Double-Hybrid Functionals Benefit from Regularization in the PT2 Term? Observations from an Extensive Benchmark[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2022, 13(15): 3499-3506. DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c00718.

[40] ZHANG I Y, RINKE P, SCHEFFLER M. Wave-function inspired density functional applied to the H_2/H_2^+ challenge[J/OL]. New J. Phys., 2016, 18(7): 073026. DOI: 10.1088/1367-2630/18/7/073026.

[41] LEE J, HEAD-GORDON M. Regularized Orbital-Optimized Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory: A Reliable Fifth-Order-Scaling Electron Correlation Model with Orbital Energy Dependent Regularizers[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14(10): 5203-5219. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00731.

[42] LAN T N, YANAI T. Correlated one-body potential from second-order Møller-Plesset perturbation theory: Alternative to orbital-optimized MP2 method [J/OL]. J. Chem. Phys., 2013, 138(22): 224108. DOI: 10.1063/1.4809983.

[43] TEALE A M, CORIANI S, HELGAKER T. Accurate calculation and modeling of the adiabatic connection in density functional theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2010, 132(16): 164115. DOI: 10.1063/1.3380834.

[44] SEIDL M, PERDEW J P, LEVY M. Strictly correlated electrons in density-functional theory[J/OL]. Phys. Rev. A, 1999, 59(1): 51-54. DOI: 10.1103/PhysRevA.59.51.

[45] DAAS T J, FABIANO E, DELLA SALA F, et al. Noncovalent Interactions from Models for the Møller-Plesset Adiabatic Connection[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(20): 4867-4875. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c01157.

[46] DAAS K J, KOOI D P, PETERS N C, et al. Regularized and Opposite spin-scaled functionals from Møller-Plesset adiabatic connection – higher accuracy at lower cost[A]. 2023. arXiv: 2307.02715.

[47] 谷永浩. 密度泛函理论——双杂化密度泛函分子性质计算方法新进展[D]. 上海: 复旦大学, 2020.

[48] 颜文杰. 双杂化密度泛函的理论模型与解析梯度方法新进展[D]. 上海: 复旦大学, 2022.

[49] WANG Y, LI Y, CHEN J, et al. Doubly Hybrid Functionals Close to Chemical Accuracy for Both Finite and Extended Systems: Implementation and Test of XYG3 and XYGJ-OS[J/OL]. JACS Au, 2021, 1(5): 543-549. DOI: 10.1021/jacsau.1c00011.

[50] SU N Q, XU X. Recent progress of the XYG3 type of doubly hybrid functionals: From energy calculations to analytic geometry optimizations[J/OL]. Sci. China Chem., 2013, 43(12): 1761-1779. DOI: 10.1360/032013-258.

[51] GU Y, ZHU Z, XU X. Second-Order Analytic Derivatives for XYG3 Type of Doubly Hybrid Density Functionals: Theory, Implementation, and Application to Harmonic and Anharmonic Vibrational Frequency Calculations[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2021, 17(8): 4860-4871. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00457.

[52] YAN W, XU X. Accurate Prediction of Nuclear Magnetic Resonance Parameters via the XYG3 Type of Doubly Hybrid Density Functionals[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2022, 18(5): 2931-2946. DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00055.

[53] STOYCHEV G L, AUER A A, NEESE F. Efficient and Accurate Prediction of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors with Double-Hybrid Density Functional Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14(9): 4756-4771. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00624.

[54] GUO W, WU A, ZHANG I Y, et al. XO: An extended ONIOM method for accurate and efficient modeling of large systems[J/OL]. J. Comput. Chem., 2012, 33(27): 2142-2160. DOI: 10.1002/jcc.23051.

[55] CHEN B, XU X. XO-PBC: An Accurate and Efficient Method for Molecular Crystals[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2020, 16(7): 4271-4285. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00232.

[56] CHEN Z, LIU Z, XU X. Accurate descriptions of molecule-surface interactions in electrocatalytic CO_2 reduction on the copper surfaces[J/OL]. Nat. Commun., 2023, 14(1): 936. DOI: 10.1038/s41467-023-36695-7.

[57] DYKSTRA C E, DAVIDSON E R. Enhanced second-order treatment of electron pair correlation[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 2000, 78(4): 226-236. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(2000)78:4<226::AID-QUA4>3.0.CO;2-N.

[58] KOZUCH S, MARTIN J M L. Spin-component-scaled double hybrids: An extensive search for the best fifth-rung functionals blending DFT and perturbation theory[J/OL]. J. Comput. Chem., 2013: 2327-2344. DOI: 10.1002/jcc.23391.

[59] SU N Q, ZHU Z, XU X. Doubly hybrid density functionals that correctly describe both density and energy for atoms[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2018, 115(10): 2287-2292. DOI: 10.1073/pnas.1713047115.

[60] HAIT D, HEAD-GORDON M. How Accurate Is Density Functional Theory at Predicting Dipole Moments? An Assessment Using a New Database of 200 Benchmark Values[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14(4): 1969-1981. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01252.

[61] HAIT D, HEAD-GORDON M. How accurate are static polarizability predictions from density functional theory? An assessment over 132 species at equilibrium geometry[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20(30): 19800-19810. DOI: 10.1039/C8CP03569E.

[62] COHEN A J, MORI-SANCHEZ P, YANG W. Insights into Current Limitations of Density Functional Theory[J/OL]. Science, 2008, 321(5890): 792-794. DOI: 10.1126/science.1158722.

[63] MORI-SÁNCHEZ P, COHEN A J, YANG W. Discontinuous Nature of the Exchange-Correlation Functional in Strongly Correlated Systems[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2009, 102(6): 066403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.066403.

[64] HESSELMANN A, GÖRLING A. Correct Description of the Bond Dissociation Limit without Breaking Spin Symmetry by a Random-Phase-Approximation Correlation Functional[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2011, 106(9): 093001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.093001.

[65] COHEN A J, MORI-SÁNCHEZ P, YANG W. Challenges for Density Functional Theory[J/OL]. Chem. Rev., 2012, 112(1): 289-320. DOI: 10.1021/cr200107z.

[66] SINANOĞLU O. Many-Electron Theory of Atoms, Molecules and Their Interactions[M/OL]//PRIGOGINE I. Advances in Chemical Physics: Vol. 6. John Wiley & Sons, Inc., 1964: 315-412. DOI: 10.1002/9780470143520.ch7.

[67] NESBET R K. Electronic Correlation in Atoms and Molecules[M/OL]// PRIGOGINE I. Advances in Chemical Physics: Vol. 9. John Wiley & Sons, Inc., 1965: 321-363. DOI: 10.1002/9780470143551.ch4.

[68] SU N Q, XU X. Construction of a parameter-free doubly hybrid density functional from adiabatic connection[J/OL]. J. Chem. Phys., 2014, 140(18): 18A512. DOI: 10.1063/1.4866457.

[69] DELLA SALA F, GÖRLING A. Efficient localized Hartree-Fock methods as effective exact-exchange Kohn-Sham methods for molecules[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 115(13): 5718-5732. DOI: 10.1063/1.1398093.

[70] GÖRLING A. New KS Method for Molecules Based on an Exchange Charge Density Generating the Exact Local KS Exchange Potential[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1999, 83(26): 5459-5462. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.5459.

[71] KRIEGER J B, LI Y, IAFRATE G J. Systematic approximations to the optimized effective potential: Application to orbital-density-functional theory [J/OL]. Phys. Rev. A, 1992, 46(9): 5453-5458. DOI: 10.1103/PhysRevA.46.5453.

[72] MORI-SÁNCHEZ P, WU Q, YANG W. Orbital-dependent correlation energy in density-functional theory based on a second-order perturbation approach: Success and failure[J/OL]. J. Chem. Phys., 2005, 123(6): 062204. DOI: 10.1063/1.1904584.

[73] HOHENSTEIN E G, PARRISH R M, MARTÍNEZ T J. Tensor hypercontraction density fitting. I. Quartic scaling second- and third-order Møller-Plesset perturbation theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2012, 137(4): 044103. DOI: 10.1063/1.4732310.

[74] PARRISH R M, HOHENSTEIN E G, MARTÍNEZ T J, et al. Tensor hypercontraction. II. Least-squares renormalization[J/OL]. J. Chem. Phys., 2012, 137(22): 224106. DOI: 10.1063/1.4768233.

[75] LEE J, LIN L, HEAD-GORDON M. Systematically Improvable Tensor Hypercontraction: Interpolative Separable Density-Fitting for Molecules Applied to Exact

Exchange, Second- and Third-Order Møller-Plesset Perturbation Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2020, 16(1): 243-263. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00820.

[76] MATTHEWS D A. Improved Grid Optimization and Fitting in Least Squares Tensor Hypercontraction[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2020, 16(3): 1382-1385. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01205.

[77] MATTHEWS D A. A critical analysis of least-squares tensor hypercontraction applied to MP3[J/OL]. J. Chem. Phys., 2021, 154(13): 134102. DOI: 10.1063/5.0038764.

[78] TOULOUSE J, SHARKAS K, BRÉMOND E, et al. Communication: Rationale for a new class of double-hybrid approximations in density-functional theory [J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 135(10): 101102. DOI: 10.1063/1.3640019.

[79] SHARKAS K, TOULOUSE J, SAVIN A. Double-hybrid density-functional theory made rigorous[J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 134(6): 064113. DOI: 10.1063/1.3544215.

[80] MEHTA N, CASANOVA-PÁEZ M, GOERIGK L. Semi-empirical or non-empirical double-hybrid density functionals: which are more robust?[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20(36): 23175-23194. DOI: 10.1039/C8CP03852J.

[81] FRYDEL D, TERILLA W M, BURKE K. Adiabatic connection from accurate wave-function calculations[J/OL]. J. Chem. Phys., 2000, 112(12): 5292-5297. DOI: 10.1063/1.481099.

[82] FUCHS M, NIQUET Y M, GONZE X, et al. Describing static correlation in bond dissociation by Kohn-Sham density functional theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2005, 122(9): 094116. DOI: 10.1063/1.1858371.

[83] TEALE A M, CORIANI S, HELGAKER T. The calculation of adiabatic-connection curves from full configuration-interaction densities: Two-electron systems[J/OL]. J. Chem. Phys., 2009, 130(10): 104111. DOI: 10.1063/1.3082285.

[84] CARRASCAL D J, FERRER J, SMITH J C, et al. The Hubbard dimer: a density functional case study of a many-body problem[J/OL]. J. Phys.: Condens. Matter, 2015, 27(39): 393001. DOI: 10.1088/0953-8984/27/39/393001.

[85] CRISOSTOMO S, PEDERSON R, KOZLOWSKI J, et al. Seven useful questions in density functional theory[J/OL]. Lett. Math. Phys., 2023, 113(2): 42. DOI: 10.1007/s11005-023-01665-z.

[86] CHRISTIANSEN O, KOCH H, JØRGENSEN P. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1995, 243(5-6): 409-418. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00841-Q.

[87] YU H S, ZHANG W, VERMA P, et al. Nonseparable exchange-correlation functional for molecules, including homogeneous catalysis involving transition metals[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(18): 12146-12160. DOI: 10.1039/C5CP01425E.

[88] LEE T J, TAYLOR P R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 1989, 36(S23): 199-207. DOI: 10.1002/qua.560360824.

[89] SCHULTZ N E, ZHAO Y, TRUHLAR D G. Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2005, 109(49): 11127-11143. DOI: 10.1021/jp0539223.

[90] ZHAO Y, SCHULTZ N E, TRUHLAR D G. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions [J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2006, 2(2): 364-382. DOI: 10.1021/ct0502763.

[91] TISHCHENKO O, ZHENG J, TRUHLAR D G. Multireference Model Chemistries for Thermochemical Kinetics[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2008, 4(8): 1208-1219. DOI: 10.1021/ct800077r.

[92] BYRD R H, LU P, NOCEDAL J, et al. A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization[J/OL]. SIAM J. Sci. Comput., 1995, 16(5): 1190-1208. DOI: 10.1137/0916069.

[93] BLOCH F. Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetsmus und der elektrischen Leitfähigkeit[J/OL]. Z. Physik, 1929, 57(7-8): 545-555. DOI: 10.1007/BF01340281.

[94] DIRAC P A M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom[J/OL]. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1930, 26(3): 376-385. DOI: 10.1017/S0305004100016108.

[95] BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J/OL]. Phys. Rev. A, 1988, 38(6): 3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

[96] VOSKO S H, WILK L, NUSAIR M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis[J/OL]. Can. J. Phys., 1980, 58(8): 1200-1211. DOI: 10.1139/p80-159.

[97] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J/OL]. J. Chem. Phys., 1993, 98(7): 5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913.

[98] STEPHENS P J, DEVLIN F J, CHABALOWSKI C F, et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields[J/OL]. J. Phys. Chem., 1994, 98(45): 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001.

[99] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J/OL]. Phys. Rev. B, 1988, 37(2): 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.

[100] YU H S, HE X, LI S L, et al. MN15: A Kohn-Sham global-hybrid exchange-correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions[J/OL]. Chem. Sci., 2016, 7(8): 5032-5051. DOI: 10.1039/C6SC00705H.

[101] LEVY M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 1979, 76(12): 6062-6065. DOI: 10.1073/pnas.76.12.6062.

[102] KEMPE J, KITAEV A, REGEV O. The Complexity of the Local Hamiltonian Problem[J/OL]. SIAM J. Comput., 2006, 35(5): 1070-1097. DOI: 10.1137/S0097539704445226.

[103] LIU Y K, CHRISTANDL M, VERSTRAETE F. Quantum Computational Complexity of the N-Representability Problem: QMA Complete[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2007, 98(11): 110503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.110503.

[104] SCHUCH N, VERSTRAETE F. Computational complexity of interacting electrons and fundamental limitations of density functional theory[J/OL]. Nat. Phys., 2009, 5(10): 732-735. DOI: 10.1038/nphys1370.

[105] SLATER J C. A Simplification of the Hartree-Fock Method[J/OL]. Phys. Rev., 1951, 81(3): 385-390. DOI: 10.1103/PhysRev.81.385.

[106] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1996, 77(18): 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[107] ADAMO C, BARONE V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model[J/OL]. J. Chem. Phys., 1999, 110(13): 6158-6170. DOI: 10.1063/1.478522.

[108] ERNZERHOF M, SCUSERIA G E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 1999, 110(11): 5029-5036. DOI: 10.1063/1.478401.

[109] TAO J, PERDEW J P, STAROVEROV V N, et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2003, 91(14): 146401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.146401.

[110] SUN J, RUZSINSZKY A, PERDEW J. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2015, 115(3): 036402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036402.

[111] ZHAO Y, TRUHLAR D G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions[J/OL]. J. Chem. Phys., 2006, 125(19): 194101. DOI: 10.1063/1.2370993.

[112] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of

four M06-class functionals and 12 other functionals[J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2008, 120(1-3): 215-241. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.

[113] CHAI J D, HEAD-GORDON M. Long-range corrected double-hybrid density functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2009, 131(17): 174105. DOI: 10.1063/1.3244209.

[114] ZHANG I Y, XU X, JUNG Y, et al. A fast doubly hybrid density functional method close to chemical accuracy using a local opposite spin ansatz[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2011, 108(50): 19896-19900. DOI: 10.1073/pnas.1115123108.

[115] ZHANG I Y, SU N Q, BRÉMOND É A G, et al. Doubly hybrid density functional xDH-PBE0 from a parameter-free global hybrid model PBE0[J/OL]. J. Chem. Phys., 2012, 136(17): 174103. DOI: 10.1063/1.3703893.

[116] YU H S, LI S L, TRUHLAR D G. Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase[J/OL]. J. Chem. Phys., 2016, 145(13): 130901. DOI: 10.1063/1.4963168.

[117] CHEN Y, ZHANG L, WANG H, et al. DeePKS: A Comprehensive Data-Driven Approach toward Chemically Accurate Density Functional Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2021, 17(1): 170-181. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00872.

[118] KEPP K P. Comment on "Density functional theory is straying from the path toward the exact functional"[J/OL]. Science, 2017, 356(6337): 496-496. DOI: 10.1126/science.aam9364.

[119] WANG Y, WANG X, TRUHLAR D G, et al. How Well Can the M06 Suite of Functionals Describe the Electron Densities of Ne, Ne^{6+}, and Ne^{8+}?[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2017, 13(12): 6068-6077. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00865.

[120] SU N Q, XU X. The XYG3 type of doubly hybrid density functionals[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2016, 6(6): 721-747. DOI: 10.1002/wcms.1274.

[121] DOUGLAS M, KROLL N M. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium[J/OL]. Ann. Phys-new. York., 1974, 82(1): 89-155. DOI: 10.1016/0003-4916(74)90333-9.

[122] Nist atomic spectra database ionization energies form[EB/OL]. 2017[2017-05-18]. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html.

[123] HAMMES-SCHIFFER S. A conundrum for density functional theory[J/OL]. Science, 2017, 355(6320): 28-29. DOI: 10.1126/science.aal3442.

[124] KORTH M. Density Functional Theory: Not Quite the Right Answer for the Right Reason Yet[J/OL]. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(20): 5396-5398. DOI: 10.1002/anie.201701894.

[125] GRAZIANO G. Quantum chemistry: DFT's midlife crisis[J/OL]. Nat. Rev. Chem., 2017, 1(2): 1-1. DOI: 10.1038/s41570-017-0019.

[126] KIM M C, SIM E, BURKE K. Ions in solution: Density corrected density functional theory (DC-DFT)[J/OL]. J. Chem. Phys., 2014, 140(18). DOI: 10.1063/1.4869189.

[127] SU N Q, XU X. Toward the construction of parameter-free doubly hybrid density functionals[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 2015, 115(10): 589-595. DOI: 10.1002/qua.24849.

[128] SU N Q, XU X. A comparative study of the xDH-PBE0 and DSD-PBEPBE-D3BJ doubly hybrid density functionals[J/OL]. Mol. Phys., 2016, 114(7-8): 1207-1217. DOI: 10.1080/00268976.2015.1129462.

[129] KOHN W. Discontinuity of the exchange-correlation potential from a density-functional viewpoint[J/OL]. Phys. Rev. B, 1986, 33(6): 4331-4333. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.4331.

[130] YANG W, COHEN A J, MORI-SÁNCHEZ P. Derivative discontinuity, bandgap and lowest unoccupied molecular orbital in density functional theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2012, 136(20): 204111. DOI: 10.1063/1.3702391.

[131] HANDY N C, SCHAEFER H F. On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions[J/OL]. J. Chem. Phys., 1984, 81(11): 5031-5033. DOI: 10.1063/1.447489.

[132] SU N Q, ZHANG I Y, XU X. Analytic derivatives for the XYG3 type of doubly hybrid density functionals: Theory, implementation, and assessment[J/OL]. J. Comput. Chem., 2013, 34(20): 1759-1774. DOI: 10.1002/jcc.23312.

[133] SU N Q, XU X. Development of New Density Functional Approximations[J/OL]. Annu. Rev. Phys. Chem., 2017, 68(1): 155-182. DOI: 10.1146/annurev-physchem-052516-044835.

[134] PERDEW J P, PARR R G, LEVY M, et al. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1982, 49(23): 1691-1694. DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.1691.

[135] MARDER S R, SOHN J E, STUCKY G D. ACS Symposium Series: Vol. 455 materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives[M/OL]. Washington, DC: American Chemical Society, 1991[2022-06-27]. https://pubs.acs.org/doi/book/10.1021/bk-1991-0455.

[136] WILSON E B, DECIUS J C, CROSS P C. Molecular Vibrations[M]. Reprint ed ed. New York: Dover Publication Inc., 1955.

[137] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 第 3 版. 高等教育出版社, 2005.

[138] COHEN-TANNOUDJI C, DIU B, LALOË F. Quantum mechanics. Volume 2: Angular momentum, spin, and approximation methods[M]. REID HEMLEY S, OSTROWSKY N, OSTROWSKY D. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020.

[139] MATA R A, SUHM M A. Benchmarking Quantum Chemical Methods: Are We Heading in the Right Direction?[J/OL]. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(37): 11011-11018. DOI: 10.1002/anie.201611308.

[140] HICKEY A L, ROWLEY C N. Benchmarking Quantum Chemical Methods for the Calculation of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2014, 118(20): 3678-3687. DOI: 10.1021/jp502475e.

[141] HAMMOND J R, GOVIND N, KOWALSKI K, et al. Accurate dipole polarizabilities for water clusters n=2-12 at the coupled-cluster level of theory and benchmarking of various density functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2009, 131(21): 214103. DOI: 10.1063/1.3263604.

[142] HUZAK M, DELEUZE M S. Benchmark theoretical study of the electric polarizabilities of naphthalene, anthracene, and tetracene[J/OL]. J. Chem. Phys., 2013, 138(2): 024319. DOI: 10.1063/1.4773018.

[143] WU T, KALUGINA Y N, THAKKAR A J. Choosing a density functional for static molecular polarizabilities[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 2015, 635: 257-261. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.07.003.

[144] KOZŁOWSKA J, LIPKOWSKI P, ROZTOCZYŃSKA A, et al. DFT and spatial confinement: a benchmark study on the structural and electrical properties of hydrogen bonded complexes[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, 21(31): 17253-17273. DOI: 10.1039/C9CP02714A.

[145] BEIZAEI N, SAUER S P A. Benchmarking Correlated Methods for Static and Dynamic Polarizabilities: The T145 Data Set Evaluated with RPA, RPA(D), HRPA, HRPA(D), SOPPA, SOPPA(CC2), SOPPA(CCSD), CC2, and CCSD[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2021, 125(17): 3785-3792. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c01931.

[146] NYDEN M R, PETERSSON G A. Complete basis set correlation energies. I. The asymptotic convergence of pair natural orbital expansions[J/OL]. J. Chem. Phys., 1981, 75(4): 1843-1862. DOI: 10.1063/1.442208.

[147] PETERSSON G A, BENNETT A, TENSFELDT T G, et al. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements[J/OL]. J. Chem. Phys., 1988, 89(4): 2193-2218. DOI: 10.1063/1.455064.

[148] HALKIER A, KLOPPER W, HELGAKER T, et al. Basis-set convergence of the molecular electric dipole moment[J/OL]. J. Chem. Phys., 1999, 111(10): 4424-4430. DOI: 10.1063/1.480036.

[149] MONTEN R, HAJGATÓ B, DELEUZE M S. Many-body calculations of molecular electric polarizabilities in asymptotically complete basis sets[J/OL]. Mol. Phys., 2011, 109(19): 2317-2339. DOI: 10.1080/00268976.2011.579580.

[150] POPLE J A, HEAD-GORDON M, FOX D J, et al. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies[J/OL]. J. Chem. Phys., 1989, 90 (10): 5622-5629. DOI: 10.1063/1.456415.

[151] CURTISS L A, JONES C, TRUCKS G W, et al. Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds[J/OL]. J. Chem. Phys., 1990, 93(4): 2537-2545. DOI: 10.1063/1.458892.

[152] CURTISS L A, RAGHAVACHARI K, TRUCKS G W, et al. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds[J/OL]. J. Chem. Phys., 1991, 94(11): 7221-7230. DOI: 10.1063/1.460205.

[153] CURTISS L A, REDFERN P C, RAGHAVACHARI K. Gaussian-4 theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2007, 126(8): 084108. DOI: 10.1063/1.2436888.

[154] MARTIN J M L, DE OLIVEIRA G. Towards standard methods for benchmark quality *ab initio* thermochemistry—W1 and W2 theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 1999, 111(5): 1843-1856. DOI: 10.1063/1.479454.

[155] PARTHIBAN S, MARTIN J M L. Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 114(14): 6014-6029. DOI: 10.1063/1.1356014.

[156] EAST A L L, ALLEN W D. The heat of formation of NCO[J/OL]. J. Chem. Phys., 1993, 99(6): 4638-4650. DOI: 10.1063/1.466062.

[157] NIELSEN I M B, ALLEN W D, CSÁSZÁR A G, et al. Toward resolution of the silicon dicarbide (SiC_2) saga: *Ab initio* excursions in the web of polytopism [J/OL]. J. Chem. Phys., 1997, 107(4): 1195-1211. DOI: 10.1063/1.474612.

[158] CSÁSZÁR A G, ALLEN W D, SCHAEFER H F. In pursuit of the *ab initio* limit for conformational energy prototypes[J/OL]. J. Chem. Phys., 1998, 108(23): 9751-9764. DOI: 10.1063/1.476449.

[159] TSCHUMPER G S. Chemically accurate conformational energies for aziridine-2-carbonitrile[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 114(1): 225-230. DOI: 10.1063/1.1329888.

[160] KAHN K, KAHN I. Improved efficiency of focal point conformational analysis with truncated correlation consistent basis sets[J/OL]. J. Comput. Chem., 2008, 29(6): 900-911. DOI: 10.1002/jcc.20848.

[161] TSCHUMPER G S, LEININGER M L, HOFFMAN B C, et al. Anchoring the water dimer potential energy surface with explicitly correlated computations and focal point analyses[J/OL]. J. Chem. Phys., 2002, 116(2): 690-701. DOI: 10.1063/1.1408302.

[162] JUREČKA P, ŠPONER J, ČERNÝ J, et al. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8(17): 1985-1993. DOI: 10.1039/B600027D.

[163] MARSHALL M S, BURNS L A, SHERRILL C D. Basis set convergence of the coupled-cluster correction, $\delta_{\mathrm{MP2}}^{\mathrm{CCSD(T)}}$: Best practices for benchmarking non-covalent interactions and the attendant revision of the S22, NBC10, HBC6, and HSG databases[J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 135(19): 194102. DOI: 10.1063/1.3659142.

[164] BOKAREVA O S, BATAEV V A, PUPYSHEV V I, et al. Structure and dynamics of acrolein in lowest excited $^{1,3}(n,\pi^*)$ electronic states: The quantum-chemical study[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 2008, 108(14): 2719-2731. DOI: 10.1002/qua.21803.

[165] SUN M, ZHANG I Y, WU A, et al. Accurate prediction of nuclear magnetic resonance shielding constants: Towards the accuracy of CCSD(T) complete basis set limit[J/OL]. J. Chem. Phys., 2013, 138(12): 124113. DOI: 10.1063/1.4796485.

[166] WANG K, SUN M, CUI D, et al. Accurate prediction of nuclear magnetic resonance shielding constants: An extension of the focal-point analysis method for magnetic parameter calculations (FPA-M) with improved efficiency[J/OL]. J. Chem. Phys., 2018, 149(18): 184101. DOI: 10.1063/1.5041979.

[167] BRAKESTAD A, JENSEN S R, WIND P, et al. Static Polarizabilities at the Basis Set Limit: A Benchmark of 124 Species[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2020, 16(8): 4874-4882. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00128.

[168] RUMBLE J R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 102nd ed. Boca Raton London New York: CRC Press, 2021.

[169] BLAIR S A, THAKKAR A J. TABS: A database of molecular structures[J/OL]. Comput. Theor. Chem., 2014, 1043: 13-16. DOI: 10.1016/j.comptc.2014.05.010.

[170] BLAIR S A, THAKKAR A J. Additive models for the molecular polarizability and volume[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 2014, 610-611: 163-166. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.07.027.

[171] Nist computational chemistry comparison and benchmark database.[EB/OL]. 2017[2023-02-28]. http://cccbdb.nist.gov/.

[172] VAHTRAS O, ALMLÖF J, FEYEREISEN M. Integral approximations for LCAO-SCF calculations[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1993, 213(5-6): 514-518. DOI: 10.1016/0009-2614(93)89151-7.

[173] WEIGEND F. A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4(18): 4285-4291. DOI: 10.1039/b204199p.

[174] WEIGEND F, KÖHN A, HÄTTIG C. Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations[J/OL]. J. Chem. Phys., 2002, 116(8): 3175-3183. DOI: 10.1063/1.1445115.

[175] DUNNING T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen[J/OL]. J. Chem. Phys., 1989, 90 (2): 1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.

[176] PETERSON K A, WOON D E, DUNNING T H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $H+H_2 \rightarrow H_2 +H$ reaction[J/OL]. J. Chem. Phys., 1994, 100(10): 7410-7415. DOI: 10.1063/1.466884.

[177] JENSEN F. Estimating the Hartree-Fock limit from finite basis set calculations [J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2005, 113(5): 267-273. DOI: 10.1007/s00214-005-0635-2.

[178] KARTON A, MARTIN J M L. Comment on: "Estimating the Hartree-Fock limit from finite basis set calculations" [Jensen F (2005) Theor Chem Acc 113:267] [J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2006, 115(4): 330-333. DOI: 10.1007/s00214-005-0028-6.

[179] TRUHLAR D G. Basis-set extrapolation[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1998, 294 (1-3): 45-48. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00866-5.

[180] KLOPPER W, KUTZELNIGG W. Gaussian basis sets and the nuclear cusp problem[J/OL]. J. Mol. Struct. THEOCHEM, 1986, 135: 339-356. DOI: 10.1016/0166-1280(86)80068-9.

[181] KUTZELNIGG W, MORGAN J D. Rates of convergence of the partial-wave expansions of atomic correlation energies[J/OL]. J. Chem. Phys., 1992, 96(6): 4484-4508. DOI: 10.1063/1.462811.

[182] MARTIN J M. Ab initio total atomization energies of small molecules – towards the basis set limit[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1996, 259(5-6): 669-678. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00898-6.

[183] HELGAKER T, KLOPPER W, KOCH H, et al. Basis-set convergence of correlated calculations on water[J/OL]. J. Chem. Phys., 1997, 106(23): 9639-9646. DOI: 10.1063/1.473863.

[184] HALKIER A, HELGAKER T, JØRGENSEN P, et al. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N2, and H2O[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1998, 286 (3-4): 243-252. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00111-0.

[185] HALKIER A, HELGAKER T, JØRGENSEN P, et al. Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree-Fock calculations[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1999, 302(5-6): 437-446. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00179-7.

[186] GREGUŠOVÁ A, PERERA S A, BARTLETT R J. Accuracy of Computed ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2010, 6(4): 1228-1239. DOI: 10.1021/ct9005739.

[187] GU Y, XU X. Symmetry Dilemma of Doubly Hybrid Density Functionals for Equilibrium Molecular Property Calculations[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2021, 17(12): 7745-7752. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00990.

[188] RAMAKRISHNAN R, DRAL P O, RUPP M, et al. Quantum chemistry structures and properties of 134 kilo molecules[J/OL]. Sci. Data, 2014, 1: 140022. DOI: 10.1038/sdata.2014.22.

[189] GILMER J, SCHOENHOLZ S S, RILEY P F, et al. Neural Message Passing for Quantum Chemistry[C/OL]//PRECUP D, TEH Y W. Proceedings of the 34th International Conference on Machine Learning: Vol. 70. International Convention Centre, Sydney, Australia: PMLR, 2017: 1263-1272. http://proceedings.mlr.press/v70/gilmer17a.html.

[190] FABER F A, HUTCHISON L, HUANG B, et al. Prediction Errors of Molecular Machine Learning Models Lower than Hybrid DFT Error[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2017, 13(11): 5255-5264. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00577.

[191] SCHÜTT K, KINDERMANS P J, SAUCEDA FELIX H E, et al. SchNet: A continuous-filter convolutional neural network for modeling quantum interactions[M]//GUYON I, LUXBURG U V, BENGIO S, et al. Advances in Neural Information Processing Systems 30. Curran Associates, Inc., 2017: 991-1001.

[192] SCHÜTT K T, SAUCEDA H E, KINDERMANS P J, et al. SchNet – A deep learning architecture for molecules and materials[J/OL]. J. Chem. Phys., 2018, 148 (24): 241722. DOI: 10.1063/1.5019779.

[193] WILKINS D M, GRISAFI A, YANG Y, et al. Accurate molecular polarizabilities with coupled cluster theory and machine learning[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2019, 116(9): 3401-3406. DOI: 10.1073/pnas.1816132116.

[194] SCHÜTT K T, UNKE O T, GASTEGGER M. Equivariant message passing for the prediction of tensorial properties and molecular spectra[A]. 2021. arXiv: 2102.03150.

[195] ZHANG Y, JIANG J, JIANG B. Learning dipole moments and polarizabilities [M/OL]//DRAL P O. Quantum Chemistry in the Age of Machine Learning (ch. 19). Elsevier, 2023: 453-465. DOI: 10.1016/B978-0-323-90049-2.00019-6.

[196] ZOU Z, ZHANG Y, LIANG L, et al. A deep learning model for predicting selected organic molecular spectra[J/OL]. Nat. Comput. Sci., 2023, 3(11): 957-964. DOI: 10.1038/s43588-023-00550-y.

[197] COHEN T S, WELLING M. Group Equivariant Convolutional Networks[A]. 2016. arXiv: 1602.07576.

[198] BRANDSTETTER J, HESSELINK R, VAN DER POL E, et al. Geometric and Physical Quantities Improve E(3) Equivariant Message Passing[A]. 2022. arXiv: 2110.02905.

[199] GEIGER M, SMIDT T. e3nn: Euclidean Neural Networks[A]. 2022. arXiv: 2207.09453.

[200] HALGREN T A, DAMM W. Polarizable force fields[J/OL]. Curr. Opin. Struc. Biol., 2001, 11(2): 236-242. DOI: 10.1016/S0959-440X(00)00196-2.

[201] BAKER C M. Polarizable force fields for molecular dynamics simulations of biomolecules[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2015, 5(2): 241-254. DOI: 10.1002/wcms.1215.

[202] GOLOVIZNINA K, CANONGIA LOPES J N, COSTA GOMES M, et al. Transferable, Polarizable Force Field for Ionic Liquids[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2019, 15(11): 5858-5871. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00689.

[203] SCHAUPERL M, NERENBERG P S, JANG H, et al. Non-bonded force field model with advanced restrained electrostatic potential charges (RESP2)[J/OL]. Commun. Chem., 2020, 3(1): 44. DOI: 10.1038/s42004-020-0291-4.

[204] RUDDIGKEIT L, DEURSEN R V, BLUM L C, et al. Enumeration of 166 Billion Organic Small Molecules in the Chemical Universe Database GDB-17[J/OL]. J. Chem. Inf. Model., 2012, 52(11): 2864-2875. DOI: 10.1021/ci300415d.

[205] BOWMAN J M, QU C, CONTE R, et al. The MD17 datasets from the perspective of datasets for gas-phase "small" molecule potentials[J/OL]. J. Chem. Phys., 2022, 156(24): 240901. DOI: 10.1063/5.0089200.

[206] VIRTANEN P, GOMMERS R, OLIPHANT T E, et al. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python[J/OL]. Nat. Methods, 2020, 17 (3): 261-272. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2.

[207] NEESE F, SCHWABE T, GRIMME S. Analytic derivatives for perturbatively corrected "double hybrid" density functionals: Theory, implementation, and applications[J/OL]. J. Chem. Phys., 2007, 126(12): 124115. DOI: 10.1063/1.2712433.

[208] BICZYSKO M, PANEK P, SCALMANI G, et al. Harmonic and Anharmonic Vibrational Frequency Calculations with the Double-Hybrid B2PLYP Method: Analytic Second Derivatives and Benchmark Studies[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2010, 6(7): 2115-2125. DOI: 10.1021/ct100212p.

[209] GERRATT J, MILLS I M. Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. I[J/OL]. J. Chem. Phys., 1968, 49(4): 1719-1729. DOI: 10.1063/1.1670299.

[210] GERRATT J, MILLS I M. Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. II. Applications to Limited Basis-Set SCF-MO Wavefunctions[J/OL]. J. Chem. Phys., 1968, 49(4): 1730-1739. DOI: 10.1063/1.1670300.

[211] POPLE J A, KRISHNAN R, SCHLEGEL H B, et al. Derivative studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset theories[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 1979, 16(S13): 225-241. DOI: 10.1002/qua.560160825.

[212] DYKSTRA C E, JASIEN P G. Derivative Hartree-Fock theory to all orders[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1984, 109(4): 388-393. DOI: 10.1016/0009-2614(84)85607-9.

[213] HANDY N, AMOS R, GAW J, et al. The elimination of singularities in derivative calculations[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1985, 120(2): 151-158. DOI: 10.1016/0009-2614(85)87031-7.

[214] PULAY P, SAEBØ S. Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory[J/OL]. Theoretica Chimica Acta, 1986, 69(5-6): 357-368. DOI: 10.1007/BF00526697.

[215] TRUCKS G W, SALTER E, SOSA C, et al. Theory and implementation of the MBPT density matrix. An application to one-electron properties[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1988, 147(4): 359-366. DOI: 10.1016/0009-2614(88)80249-5.

[216] FRISCH M, HEAD-GORDON M, POPLE J. Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties[J/OL]. Chem. Phys., 1990, 141(2-3): 189-196. DOI: 10.1016/0301-0104(90)87055-G.

[217] FRISCH M J, HEAD-GORDON M, POPLE J A. Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1990, 166(3): 281-289. DOI: 10.1016/0009-2614(90)80030-H.

[218] FRISCH M J, HEAD-GORDON M, POPLE J A. A direct MP2 gradient method [J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1990, 166(3): 275-280. DOI: 10.1016/0009-2614(90)80029-D.

[219] GAUSS J, STANTON J F, BARTLETT R J. Analytic ROHF-MBPT(2) second derivatives[J/OL]. J. Chem. Phys., 1992, 97(10): 7825-7828. DOI: 10.1063/1.463452.

[220] STANTON J F, GAUSS J, BARTLETT R J. Analytic evaluation of second derivatives using second-order many-body perturbation theory and unrestricted Hartree-Fock reference functions[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1992, 195(2-3): 194-199. DOI: 10.1016/0009-2614(92)86135-5.

[221] JOHNSON B G, FRISCH M J. Analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy. Effect of quadrature weight derivatives [J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1993, 216(1-2): 133-140. DOI: 10.1016/0009-2614(93)E1238-C.

[222] HEAD-GORDON M, HEAD-GORDON T. Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1994, 220(1-2): 122-128. DOI: 10.1016/0009-2614(94)00116-2.

[223] YAMAGUCHI Y, GODDARD J D, OSAMURA Y, et al. A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory[M]. New York: Oxford University Press, 1994.

[224] WEIGEND F, HÄSER M. RI-MP2: first derivatives and global consistency[J/OL]. Theor. Chem. Acc., 1997, 97(1-4): 331-340. DOI: 10.1007/s002140050269.

[225] AIKENS C M, WEBB S P, BELL R L, et al. A derivation of the frozen-orbital unrestricted open-shell and restricted closed-shell second-order perturbation theory analytic gradient expressions[J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2003, 110(4): 233-253. DOI: 10.1007/s00214-003-0453-3.

[226] CAMMI R, MENNUCCI B, POMELLI C, et al. Second-order Møller-Plesset second derivatives for the polarizable continuum model: theoretical bases and application to solvent effects in electrophilic bromination of ethylene[J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2004, 111(2-6): 66-77. DOI: 10.1007/s00214-003-0521-8.

[227] DISTASIO R A, STEELE R P, RHEE Y M, et al. An improved algorithm for analytical gradient evaluation in resolution-of-the-identity second-order Møller-Plesset perturbation theory: Application to alanine tetrapeptide conformational analysis[J/OL]. J. Comput. Chem., 2007, 28(5): 839-856. DOI: 10.1002/jcc.20604.

[228] JI H, SHAO Y, GODDARD W A, et al. Analytic Derivatives of Quartic-Scaling Doubly Hybrid XYGJ-OS Functional: Theory, Implementation, and Benchmark Comparison with M06-2X and MP2 Geometries for Nonbonded Complexes[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2013, 9(4): 1971-1976. DOI: 10.1021/ct400050d.

[229] BYKOV D, PETRENKO T, IZSÁK R, et al. Efficient implementation of the analytic second derivatives of Hartree-Fock and hybrid DFT energies: a detailed analysis of different approximations[J/OL]. Molecular Physics, 2015, 113(13-14): 1961-1977. DOI: 10.1080/00268976.2015.1025114.

[230] EINSTEIN A. Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie[J/OL]. Ann. Phys., 1916, 354(7): 769-822. DOI: 10.1002/andp.19163540702.

[231] SAVIN A, FLAD H J. Density functionals for the Yukawa electron-electron interaction[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 1995, 56(4): 327-332. DOI: 10.1002/qua.560560417.

[232] GOLDEY M, DUTOI A, HEAD-GORDON M. Attenuated second-order Møller-Plesset perturbation theory: performance within the aug-cc-pVTZ basis[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15(38): 15869. DOI: 10.1039/c3cp51826d.

[233] TOIVANEN E A, LOSILLA S A, SUNDHOLM D. The grid-based fast multipole method – a massively parallel numerical scheme for calculating two-electron interaction energies[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(47): 31480-31490. DOI: 10.1039/C5CP01173F.

[234] IZSÁK R, NEESE F. An overlap fitted chain of spheres exchange method[J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 135(14): 144105. DOI: 10.1063/1.3646921.

[235] HELGAKER T, JØRGENSEN P. Configuration-interaction energy derivatives in a fully variational formulation[J/OL]. Theor. Chim. Acta, 1989, 75(2): 111-127. DOI: 10.1007/BF00527713.

[236] BUROW A M, BATES J E, FURCHE F, et al. Analytical First-Order Molecular Properties and Forces within the Adiabatic Connection Random Phase Approximation[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2014, 10(1): 180-194. DOI: 10.1021/ct4008553.

[237] JENSEN L, AIKENS C M, SCHATZ G C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering[J/OL]. Chem. Soc. Rev., 2008, 37(5): 1061. DOI: 10.1039/b706023h.

[238] PÉREZ-JIMÉNEZ A I, LYU D, LU Z, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments[J/OL]. Chem. Sci., 2020, 11(18): 4563-4577. DOI: 10.1039/D0SC00809E.

[239] LI C, CHEN Z, HUANG Y, et al. Uncovering strong π-metal interactions on Ag and Au nanosurfaces under ambient conditions via in-situ surface-enhanced Raman spectroscopy[J/OL]. Chem, 2022, 8(9): 2514-2528. DOI: 10.1016/j.chempr.2022.06.008.

[240] ROOTHAAN C C J. New Developments in Molecular Orbital Theory[J/OL]. Rev. Mod. Phys., 1951, 23(2): 69-89. DOI: 10.1103/RevModPhys.23.69.

[241] BOZKAYA U, TURNEY J M, YAMAGUCHI Y, et al. Quadratically convergent algorithm for orbital optimization in the orbital-optimized coupled-cluster doubles method and in orbital-optimized second-order Møller-Plesset perturbation theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 135(10): 104103. DOI: 10.1063/1.3631129.

[242] HELGAKER T, OLSEN J, JORGENSEN P. Molecular Electronic-Structure Theory[M]. Wiley-Blackwell, 2013.

[243] HYLLERAAS E A. Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^-, He, Li^+, Be^{++} usw.[J/OL]. Z. Phys., 1930, 65(3-4): 209-225. DOI: 10.1007/BF01397032.

[244] SZABO A, OSTLUND N S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory[M]. New York: Dover Publications Inc., 1996.

[245] SHAVITT I, BARTLETT R J. Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory[M/OL]. Cambridge University Press, 2009. DOI: 10.1017/cbo9780511596834.

[246] FAVRE H A, POWELL W H. Nomenclature of Organic Chemistry[M/OL]. The Royal Society of Chemistry, 2013. DOI: 10.1039/9781849733069.

[247] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16[Z]. 2016.

[248] WOON D E, DUNNING T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties[J/OL]. J. Chem. Phys., 1994, 100(4): 2975-2988. DOI: 10.1063/1.466439.

[249] STOYCHEV G L, AUER A A, NEESE F. Automatic Generation of Auxiliary Basis Sets[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2017, 13(2): 554-562. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01041.

[250] HÄTTIG C. Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple-ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7(1): 59-66. DOI: 10.1039/B415208E.

[251] BENNETT M C, MELTON C A, ANNABERDIYEV A, et al. A new generation of effective core potentials for correlated calculations[J/OL]. J. Chem. Phys., 2017, 147(22): 224106. DOI: 10.1063/1.4995643.

[252] KENDALL R A, DUNNING T H, HARRISON R J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J/OL]. J. Chem. Phys., 1992, 96(9): 6796-6806. DOI: 10.1063/1.462569.

[253] PETERSON K A, DUNNING T H. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms Al-Ar, and the first row atoms B-Ne revisited[J/OL]. J. Chem. Phys., 2002, 117(23): 10548-10560. DOI: 10.1063/1.1520138.

[254] WOON D E, DUNNING T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon[J/OL]. J. Chem. Phys., 1993, 98(2): 1358-1371. DOI: 10.1063/1.464303.

[255] METZ B, STOLL H, DOLG M. Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-*d* main group elements: Application to PbH and PbO[J/OL]. J. Chem. Phys., 2000, 113(7): 2563-2569. DOI: 10.1063/1.1305880.

[256] PETERSON K A, FIGGEN D, GOLL E, et al. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-*d* group 16-18 elements[J/OL]. J. Chem. Phys., 2003, 119(21): 11113-11123. DOI: 10.1063/1.1622924.

[257] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7(18): 3297. DOI: 10.1039/b508541a.

[258] WEIGEND F, FURCHE F, AHLRICHS R. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr[J/OL]. J. Chem. Phys., 2003, 119(24): 12753-12762. DOI: 10.1063/1.1627293.

[259] RAPPOPORT D, FURCHE F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations[J/OL]. J. Chem. Phys., 2010, 133(13): 134105. DOI: 10.1063/1.3484283.

[260] WEIGEND F. Hartree-Fock exchange fitting basis sets for H to Rn[J/OL]. J. Comput. Chem., 2008, 29(2): 167-175. DOI: 10.1002/jcc.20702.

[261] HELLWEG A, HÄTTIG C, HÖFENER S, et al. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn[J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2007, 117(4): 587-597. DOI: 10.1007/s00214-007-0250-5.

[262] WEIGEND F, HÄSER M, PATZELT H, et al. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1998, 294(1-3): 143-152. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00862-8.

[263] HELLWEG A, RAPPOPORT D. Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(2): 1010-1017. DOI: 10.1039/C4CP04286G.

[264] JENSEN F. Polarization consistent basis sets: Principles[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 115(20): 9113-9125. DOI: 10.1063/1.1413524.

[265] JENSEN F. Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn-Sham basis set limit[J/OL]. J. Chem. Phys., 2002, 116(17): 7372-7379. DOI: 10.1063/1.1465405.

[266] JENSEN F. Polarization consistent basis sets. III. The importance of diffuse functions[J/OL]. J. Chem. Phys., 2002, 117(20): 9234-9240. DOI: 10.1063/1.1515484.

[267] JENSEN F, HELGAKER T. Polarization consistent basis sets. V. The elements Si-Cl[J/OL]. J. Chem. Phys., 2004, 121(8): 3463-3470. DOI: 10.1063/1.1756866.

[268] JENSEN F. Polarization Consistent Basis Sets. 4: The Elements He, Li, Be, B, Ne, Na, Mg, Al, and Ar[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2007, 111(44): 11198-11204. DOI: 10.1021/jp068677h.

[269] SUN Q, BERKELBACH T C, BLUNT N S, et al. PySCF: the Python-based simulations of chemistry framework[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2018, 8(1). DOI: 10.1002/wcms.1340.

[270] SUN Q, ZHANG X, BANERJEE S, et al. Recent developments in the PySCF program package[J/OL]. J. Chem. Phys., 2020, 153(2): 024109. DOI: 10.1063/5.0006074.

[271] SUN Q. Libcint: An efficient general integral library for Gaussian basis functions[J/OL]. J. Comput. Chem., 2015, 36(22): 1664-1671. DOI: 10.1002/jcc.23981.

[272] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09[Z]. 2016.

[273] LEHTOLA S, STEIGEMANN C, OLIVEIRA M J, et al. Recent developments in LIBXC – A comprehensive library of functionals for density functional theory [J/OL]. SoftwareX, 2018, 7: 1-5. DOI: 10.1016/j.softx.2017.11.002.

[274] FELLER D. The role of databases in support of computational chemistry calculations[J/OL]. J. Comput. Chem., 1996, 17(13): 1571-1586. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.

[275] SCHUCHARDT K L, DIDIER B T, ELSETHAGEN T, et al. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences[J/OL]. J. Chem. Inf. Model., 2007, 47(3): 1045-1052. DOI: 10.1021/ci600510j.

[276] PRITCHARD B P, ALTARAWY D, DIDIER B, et al. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community[J/OL]. J. Chem. Inf. Model., 2019, 59(11): 4814-4820. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00725.

[277] SHAO Y, GAN Z, EPIFANOVSKY E, et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package[J/OL]. Mol. Phys., 2015, 113(2): 184-215. DOI: 10.1080/00268976.2014.952696.

[278] NEESE F. The ORCA program system[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2012, 2(1): 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.

[279] NEESE F. Software update: the ORCA program system, version 4.0[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2018, 8(1). DOI: 10.1002/wcms.1327.

[280] NEESE F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2022, 12(5). DOI: 10.1002/wcms.1606.

[281] WHEELER W A, PATHAK S, KLEINER K G, et al. `PyQMC`: An all-Python real-space quantum Monte Carlo module in `PySCF`[J/OL]. J. Chem. Phys., 2023, 158(11): 114801. DOI: 10.1063/5.0139024.

[282] HARRIS C R, MILLMAN K J, VAN DER WALT S J, et al. Array programming with NumPy[J/OL]. Nature, 2020, 585(7825): 357-362. DOI: 10.1038/s41586-020-2649-2.

[283] MATTHEWS D A. High-Performance Tensor Contraction without Transposition[J/OL]. SIAM J. Sci. Comput., 2018, 40(1): C1-C24. DOI: 10.1137/16M108968X.

[284] AJZ34. A trial to implement doubly-hybrid interface to pyscf (old version) [EB/OL]. 2021. https://github.com/ajz34/dh.

[285] AJZ34. A trial to implement doubly-hybrid interface to pyscf[EB/OL]. 2023. https://github.com/ajz34/pyscf-forge/tree/pre-0.2.

[286] KALIMAN I A, KRYLOV A I. New algorithm for tensor contractions on multi-core CPUs, GPUs, and accelerators enables CCSD and EOM-CCSD calculations with over 1000 basis functions on a single compute node[J/OL]. J. Comput. Chem., 2017, 38(11): 842-853. DOI: 10.1002/jcc.24713.

[287] VALIEV M, BYLASKA E J, GOVIND N, et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations[J/OL]. Comput. Phys. Commun., 2010, 181(9): 1477-1489. DOI: 10.1016/j.cpc.2010.04.018.

[288] EKSTRÖM U, VISSCHER L, BAST R, et al. Arbitrary-order density functional response theory from automatic differentiation[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2010, 6(7): 1971-1980. DOI: 10.1021/ct100117s.

[289] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J/OL]. J. Comput. Chem., 2012, 33(5): 580-592. DOI: 10.1002/jcc.22885.

[290] TURNEY J M, SIMMONETT A C, PARRISH R M, et al. Psi4: an open-source ab initio electronic structure program[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2012, 2(4): 556-565. DOI: 10.1002/wcms.93.

[291] SMITH D G A, BURNS L A, SIRIANNI D A, et al. Psi4NumPy : An Interactive Quantum Chemistry Programming Environment for Reference Implementations and Rapid Development[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14(7): 3504-3511. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00286.

[292] SMITH D G A, GRAY J. opt_einsum - A Python package for optimizing contraction order for einsum-like expressions[J/OL]. J. Open Source Softw., 2018, 3(26): 753. DOI: 10.21105/joss.00753.

[293] HARTREE D R. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra[J/OL]. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1928, 24(3): 426-437. DOI: 10.1017/S0305004100015954.

[294] FOCK V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems[J/OL]. Z. für Phys., 1930, 61(1-2): 126-148. DOI: 10.1007/BF01340294.

[295] MØLLER C, PLESSET M S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems[J/OL]. Phys. Rev., 1934, 46(7): 618-622. DOI: 10.1103/PhysRev.46.618.

[296] COESTER F. Bound states of a many-particle system[J/OL]. Nuclear Phys. B, 1958, 7: 421-424. DOI: 10.1016/0029-5582(58)90280-3.

[297] COESTER F, KÜMMEL H. Short-range correlations in nuclear wave functions [J/OL]. Nuclear Phys. B, 1960, 17: 477-485. DOI: 10.1016/0029-5582(60)90140-1.

[298] ČÍŽEK J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods[J/OL]. J. Chem. Phys., 1966, 45(11): 4256-4266. DOI: 10.1063/1.1727484.

[299] ČÍŽEK J, PALDUS J. Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 1971, 5(4): 359-379. DOI: 10.1002/qua.560050402.

[300] RAGHAVACHARI K, TRUCKS G W, POPLE J A, et al. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1989, 157 (6): 479-483. DOI: 10.1016/S0009-2614(89)87395-6.

[301] AHLRICHS R. Many body perturbation calculations and coupled electron pair models[J/OL]. Comput. Phys. Commun., 1979, 17(1): 31-45. DOI: 10.1016/0010-4655(79)90067-5.

[302] AHLRICHS R, SCHARF P, EHRHARDT C. The coupled pair functional (CPF). A size consistent modification of the CI(SD) based on an energy functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 1985, 82(2): 890-898. DOI: 10.1063/1.448517.

[303] PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J/OL]. Phys. Rev. B, 1981, 23(10): 5048-5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.

[304] PERDEW J P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas[J/OL]. Phys. Rev. B, 1986, 33(12): 8822-8824. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8822.

[305] HANDY N C, COHEN A J. Left-right correlation energy[J/OL]. Mol. Phys., 2001, 99(5): 403-412. DOI: 10.1080/00268970010018431.

[306] MIEHLICH B, SAVIN A, STOLL H, et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1989, 157(3): 200-206. DOI: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.

[307] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing[J/OL]. J. Chem. Phys., 1996, 104(3): 1040-1046. DOI: 10.1063/1.470829.

[308] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J/OL]. Phys. Rev. B, 1993, 48(7): 4978-4978. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.4978.2.

[309] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J/OL]. Phys. Rev. B, 1992, 46(11): 6671-6687. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671.

[310] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)][J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1997, 78 (7): 1396-1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.

[311] COHEN A J, HANDY N C. Dynamic correlation[J/OL]. Mol. Phys., 2001, 99(7): 607-615. DOI: 10.1080/00268970010023435.

[312] BOESE A D, HANDY N C. A new parametrization of exchange-correlation generalized gradient approximation functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 114(13): 5497-5503. DOI: 10.1063/1.1347371.

[313] TSUNEDA T, SUZUMURA T, HIRAO K. A reexamination of exchange energy functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 1999, 111(13): 5656-5667. DOI: 10.1063/1.479954.

[314] TSUNEDA T, SUZUMURA T, HIRAO K. A new one-parameter progressive Colle-Salvetti-type correlation functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 1999, 110(22): 10664-10678. DOI: 10.1063/1.479012.

[315] ZHANG Y, YANG W. Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1998, 80(4): 890-890. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.890.

[316] ADAMSON R D, GILL P M, POPLE J A. Empirical density functionals[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1998, 284(1-2): 6-11. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01282-7.

[317] ADAMO C, BARONE V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models[J/OL]. J. Chem. Phys., 1998, 108(2): 664-675. DOI: 10.1063/1.475428.

[318] HAMPRECHT F A, COHEN A J, TOZER D J, et al. Development and assessment of new exchange-correlation functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 1998, 109(15): 6264-6271. DOI: 10.1063/1.477267.

[319] HEYD J, SCUSERIA G E. Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 2004, 120(16): 7274-7280. DOI: 10.1063/1.1668634.

[320] HENDERSON T M, IZMAYLOV A F, SCALMANI G, et al. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties?[J/OL]. J. Chem. Phys., 2009, 131(4): 044108. DOI: 10.1063/1.3185673.

[321] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J/OL]. J. Chem. Phys., 2003, 118(18): 8207-8215. DOI: 10.1063/1.1564060.

[322] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)][J/OL]. J. Chem. Phys., 2006, 124(21): 219906. DOI: 10.1063/1.2204597.

[323] ERNZERHOF M, PERDEW J P. Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole[J/OL]. J. Chem. Phys., 1998, 109 (9): 3313-3320. DOI: 10.1063/1.476928.

[324] PERDEW J P, KURTH S, ZUPAN A, et al. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1999, 82(12): 2544-2547. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2544.

[325] HAMMER B, HANSEN L B, NØRSKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J/OL]. Phys. Rev. B, 1999, 59(11): 7413-7421. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.7413.

[326] LYNCH B J, FAST P L, HARRIS M, et al. Adiabatic Connection for Kinetics [J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2000, 104(21): 4811-4815. DOI: 10.1021/jp000497z.

[327] HOE W M, COHEN A J, HANDY N C. Assessment of a new local exchange functional OPTX[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 2001, 341(3-4): 319-328. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00581-4.

[328] REIHER M, SALOMON O, ARTUR HESS B. Reparameterization of hybrid functionals based on energy differences of states of different multiplicity[J/OL]. Theor. Chim. Acta, 2001, 107(1): 48-55. DOI: 10.1007/s00214-001-0300-3.

[329] WILSON P J, BRADLEY T J, TOZER D J. Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and *ab initio* potentials[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 115(20): 9233-9242. DOI: 10.1063/1.1412605.

[330] BOESE A D, HANDY N C. New exchange-correlation density functionals: The role of the kinetic-energy density[J/OL]. J. Chem. Phys., 2002, 116(22): 9559-9569. DOI: 10.1063/1.1476309.

[331] PERDEW J P, TAO J, STAROVEROV V N, et al. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 2004, 120(15): 6898-6911. DOI: 10.1063/1.1665298.

[332] STAROVEROV V N, SCUSERIA G E, TAO J, et al. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded com-

plexes[J/OL]. J. Chem. Phys., 2003, 119(23): 12129-12137. DOI: 10.1063/1.1626543.

[333] BOESE A D, MARTIN J M L. Development of density functionals for thermochemical kinetics[J/OL]. J. Chem. Phys., 2004, 121(8): 3405-3416. DOI: 10.1063/1.1774975.

[334] YANAI T, TEW D P, HANDY N C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 2004, 393(1-3): 51-57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.

[335] ZHAO Y, SCHULTZ N E, TRUHLAR D G. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions[J/OL]. J. Chem. Phys., 2005, 123(16): 161103. DOI: 10.1063/1.2126975.

[336] KEAL T W, TOZER D J. Semiempirical hybrid functional with improved performance in an extensive chemical assessment[J/OL]. J. Chem. Phys., 2005, 123(12): 121103. DOI: 10.1063/1.2061227.

[337] ZHAO Y, TRUHLAR D G. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2005, 1(3): 415-432. DOI: 10.1021/ct049851d.

[338] DAHLKE E E, TRUHLAR D G. Improved Density Functionals for Water[J/OL]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(33): 15677-15683. DOI: 10.1021/jp052436c.

[339] XU X, GODDARD W A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2004, 101(9): 2673-2677. DOI: 10.1073/pnas.0308730100.

[340] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2006, 125(22): 224106. DOI: 10.1063/1.2404663.

[341] ZHAO Y, TRUHLAR D G. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States [J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2006, 110(49): 13126-13130. DOI: 10.1021/jp066479k.

[342] SCHWABE T, GRIMME S. Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: New hybrid density functionals including non-local correlation effects[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8(38): 4398. DOI: 10.1039/b608478h.

[343] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, TAO J, et al. One-parameter optimization of a nonempirical meta-generalized-gradient-approximation for the exchange-correlation energy[J/OL]. Phys. Rev. A, 2007, 76(4): 042506. DOI: 10.1103/PhysRevA.76.042506.

[344] KARTON A, TARNOPOLSKY A, LAMÈRE J F, et al. Highly Accurate First-Principles Benchmark Data Sets for the Parametrization and Validation of Density Functional and Other Approximate Methods. Derivation of a Robust, Generally Applicable, Double-Hybrid Functional for Thermochemistry and Thermochemical Kinetics[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2008, 112(50): 12868-12886. DOI: 10.1021/jp801805p.

[345] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2008, 100(13): 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.

[346] ZHAO Y, TRUHLAR D G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb-Oxford bound[J/OL]. J. Chem. Phys., 2008, 128(18): 184109. DOI: 10.1063/1.2912068.

[347] CHAI J D, HEAD-GORDON M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2008, 128(8): 084106. DOI: 10.1063/1.2834918.

[348] ZHAO Y, TRUHLAR D G. Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2008, 4(11): 1849-1868. DOI: 10.1021/ct800246v.

[349] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2009, 103(2): 026403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.026403.

[350] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Erratum: Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry

[Phys. Rev. Lett. **103** , 026403 (2009)][J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2011, 106(17): 179902. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.179902.

[351] GOERIGK L, GRIMME S. Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals—Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions [J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2011, 7(2): 291-309. DOI: 10.1021/ct100466k.

[352] PEVERATI R, ZHAO Y, TRUHLAR D G. Generalized Gradient Approximation That Recovers the Second-Order Density-Gradient Expansion with Optimized Across-the-Board Performance[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2011, 2(16): 1991-1997. DOI: 10.1021/jz200616w.

[353] PEVERATI R, TRUHLAR D G. Communication: A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry[J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 135(19): 191102. DOI: 10.1063/1.3663871.

[354] PEVERATI R, TRUHLAR D G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2011, 2 (21): 2810-2817. DOI: 10.1021/jz201170d.

[355] BRÉMOND E, ADAMO C. Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: The PBE0-DH model[J/OL]. J. Chem. Phys., 2011, 135(2): 024106. DOI: 10.1063/1.3604569.

[356] PEVERATI R, TRUHLAR D G. M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3(1): 117-124. DOI: 10.1021/jz201525m.

[357] PEVERATI R, TRUHLAR D G. Exchange-Correlation Functional with Good Accuracy for Both Structural and Energetic Properties while Depending Only on the Density and Its Gradient[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2012, 8(7): 2310-2319. DOI: 10.1021/ct3002656.

[358] PEVERATI R, TRUHLAR D G. Screened-exchange density functionals with broad accuracy for chemistry and solid-state physics[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14(47): 16187. DOI: 10.1039/c2cp42576a.

[359] STEWART P A, GILL P M W. Becke-Wigner : A simple but powerful density functional[J/OL]. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1995, 91(24): 4337-4341. DOI: 10.1039/FT9959104337.

[360] WIGNER E. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals[J/OL]. Trans. Faraday Soc., 1938, 34: 678. DOI: 10.1039/tf9383400678.

[361] SUN J, XIAO B, RUZSINSZKY A. Communication: Effect of the orbital-overlap dependence in the meta generalized gradient approximation[J/OL]. J. Chem. Phys., 2012, 137(5): 051101. DOI: 10.1063/1.4742312.

[362] AUSTIN A, PETERSSON G A, FRISCH M J, et al. A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2012, 8 (12): 4989-5007. DOI: 10.1021/ct300778e.

[363] PEVERATI R, TRUHLAR D G. An improved and broadly accurate local approximation to the exchange-correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics[J/OL]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14(38): 13171. DOI: 10.1039/c2cp42025b.

[364] SUN J, HAUNSCHILD R, XIAO B, et al. Semilocal and hybrid meta-generalized gradient approximations based on the understanding of the kinetic-energy-density dependence[J/OL]. J. Chem. Phys., 2013, 138(4): 044113. DOI: 10.1063/1.4789414.

[365] ARAGÓ J, ORTÍ E, SANCHO-GARCÍA J C. Nonlocal van der Waals Approach Merged with Double-Hybrid Density Functionals: Toward the Accurate Treatment of Noncovalent Interactions[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2013, 9(8): 3437-3443. DOI: 10.1021/ct4003527.

[366] BRÉMOND É, SANCHO-GARCÍA J C, PÉREZ-JIMÉNEZ Á J, et al. Communication: Double-hybrid functionals from adiabatic-connection: The QIDH model [J/OL]. J. Chem. Phys., 2014, 141(3): 031101. DOI: 10.1063/1.4890314.

[367] WELLENDORFF J, LUNDGAARD K T, JACOBSEN K W, et al. mBEEF: An accurate semi-local Bayesian error estimation density functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 2014, 140(14): 144107. DOI: 10.1063/1.4870397.

[368] ALIPOUR M. Designing a paradigm for parameter-free double-hybrid density functionals through the adiabatic connection path[J/OL]. Theor. Chem. Acc., 2015, 134(7): 87. DOI: 10.1007/s00214-015-1689-4.

[369] SUN J, PERDEW J P, RUZSINSZKY A. Semilocal density functional obeying a strongly tightened bound for exchange[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2015, 112 (3): 685-689. DOI: 10.1073/pnas.1423145112.

[370] MARDIROSSIAN N, HEAD-GORDON M. ωB97M-V: A combinatorially optimized, range-separated hybrid, meta-GGA density functional with VV10 nonlocal correlation[J/OL]. J. Chem. Phys., 2016, 144(21): 214110. DOI: 10.1063/1.4952647.

[371] ALIPOUR M. Seeking for Spin-Opposite-Scaled Double-Hybrid Models Free of Fitted Parameters[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2016, 120(20): 3726-3730. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b03406.

[372] YU H S, HE X, TRUHLAR D G. MN15-L: A New Local Exchange-Correlation Functional for Kohn-Sham Density Functional Theory with Broad Accuracy for Atoms, Molecules, and Solids[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2016, 12(3): 1280-1293. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b01082.

[373] HUI K, CHAI J D. SCAN-based hybrid and double-hybrid density functionals from models without fitted parameters[J/OL]. J. Chem. Phys., 2016, 144(4): 044114. DOI: 10.1063/1.4940734.

[374] WANG Y, JIN X, YU H S, et al. Revised M06-L functional for improved accuracy on chemical reaction barrier heights, noncovalent interactions, and solid-state physics[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2017, 114(32): 8487-8492. DOI: 10.1073/pnas.1705670114.

[375] BRÉMOND É, SAVARESE M, PÉREZ-JIMÉNEZ Á J, et al. Range-Separated Double-Hybrid Functional from Nonempirical Constraints[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14(8): 4052-4062. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00261.

[376] WANG Y, VERMA P, JIN X, et al. Revised M06 density functional for main-group and transition-metal chemistry[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2018, 115 (41): 10257-10262. DOI: 10.1073/pnas.1810421115.

[377] CASANOVA-PÁEZ M, DARDIS M B, GOERIGK L. ωB2PLYP and ωB2GPPLYP: The First Two Double-Hybrid Density Functionals with Long-Range Correction Optimized for Excitation Energies[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2019, 15 (9): 4735-4744. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00013.

[378] VERMA P, WANG Y, GHOSH S, et al. Revised M11 Exchange-Correlation Functional for Electronic Excitation Energies and Ground-State Properties[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2019, 123(13): 2966-2990. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b11499.

[379] BRÉMOND É, PÉREZ-JIMÉNEZ Á J, SANCHO-GARCÍA J C, et al. Range-separated hybrid density functionals made simple[J/OL]. J. Chem. Phys., 2019, 150(20): 201102. DOI: 10.1063/1.5097164.

[380] BARTÓK A P, YATES J R. Regularized SCAN functional[J/OL]. J. Chem. Phys., 2019, 150(16): 161101. DOI: 10.1063/1.5094646.

[381] FURNESS J W, KAPLAN A D, NING J, et al. Accurate and Numerically Efficient r^2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11(19): 8208-8215. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c02405.

[382] FURNESS J W, KAPLAN A D, NING J, et al. Correction to "Accurate and Numerically Efficient r^2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation"[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11(21): 9248-9248. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c03077.

[383] WANG Y, VERMA P, ZHANG L, et al. M06-SX screened-exchange density functional for chemistry and solid-state physics[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci., 2020, 117(5): 2294-2301. DOI: 10.1073/pnas.1913699117.

[384] ALIPOUR M, KARIMI N. Spin-Opposite-Scaled Range-Separated Exchange Double-Hybrid Models (SOS-RSX-DHs): Marriage Between DH and RSX/SOS-RSX Is Not Always a Happy Match[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2021, 17 (7): 4077-4091. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00271.

[385] MESTER D, KÁLLAY M. A Simple Range-Separated Double-Hybrid Density Functional Theory for Excited States[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2021, 17 (2): 927-942. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c01135.

[386] CASANOVA-PÁEZ M, GOERIGK L. Time-Dependent Long-Range-Corrected Double-Hybrid Density Functionals with Spin-Component and Spin-Opposite

Scaling: A Comprehensive Analysis of Singlet-Singlet and Singlet-Triplet Excitation Energies[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2021, 17(8): 5165-5186. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00535.

[387] FURNESS J W, KAPLAN A D, NING J, et al. Construction of meta-GGA functionals through restoration of exact constraint adherence to regularized SCAN functionals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2022, 156(3): 034109. DOI: 10.1063/5.0073623.

[388] BURSCH M, NEUGEBAUER H, EHLERT S, et al. Dispersion corrected r^2SCAN based global hybrid functionals: r^2SCANh, r^2SCAN0, and r^2SCAN50[J/OL]. J. Chem. Phys., 2022, 156(13): 134105. DOI: 10.1063/5.0086040.

[389] MA H, NARAYANASWAMY A, RILEY P, et al. Evolving symbolic density functionals[J/OL]. Sci. Adv., 2022, 8(36): eabq0279. DOI: 10.1126/sciadv.abq0279.

[390] SPARROW Z M, ERNST B G, QUADY T K, et al. Uniting Nonempirical and Empirical Density Functional Approximation Strategies Using Constraint-Based Regularization[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2022, 13(30): 6896-6904. DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c00643.

[391] KOCH W, HOLTHAUSEN M C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory[M/OL]. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. DOI: 10.1002/3527600043.

[392] CREMER D. Density functional theory: Coverage of dynamic and non-dynamic electron correlation effects[J/OL]. Mol. Phys., 2001, 99(23): 1899-1940. DOI: 10.1080/00268970110083564.

[393] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J/OL]. J. Chem. Phys., 2010, 132(15): 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.

[394] TKATCHENKO A, SCHEFFLER M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data [J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2009, 102(7): 073005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.073005.

[395] TKATCHENKO A, DISTASIO R A, CAR R, et al. Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2012, 108 (23): 236402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.236402.

[396] KIRKPATRICK J, MCMORROW B, TURBAN D H P, et al. Pushing the frontiers of density functionals by solving the fractional electron problem[J/OL]. Science, 2021, 374(6573): 1385-1389. DOI: 10.1126/science.abj6511.

[397] LIU Y, ZHANG C, LIU Z, et al. Supervised learning of a chemistry functional with damped dispersion[J/OL]. Nat. Comput. Sci., 2022, 3(1): 48-58. DOI: 10.1038/s43588-022-00371-5.

[398] COHEN A J, MORI-SÁNCHEZ P, YANG W. Fractional spins and static correlation error in density functional theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2008, 129(12): 121104. DOI: 10.1063/1.2987202.

[399] SHEE J, LOIPERSBERGER M, RETTIG A, et al. Regularized Second-Order Møller–Plesset Theory: A More Accurate Alternative to Conventional MP2 for Noncovalent Interactions and Transition Metal Thermochemistry for the Same Computational Cost[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(50): 12084-12097. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c03468.

[400] FINLEY J, MALMQVIST P A K, ROOS B O, et al. The multi-state CASPT2 method[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 1998, 288(2-4): 299-306. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00252-8.

[401] ANGELI C, CIMIRAGLIA R, EVANGELISTI S, et al. Introduction of n -electron valence states for multireference perturbation theory[J/OL]. J. Chem. Phys., 2001, 114(23): 10252-10264. DOI: 10.1063/1.1361246.

[402] ANGELI C, CIMIRAGLIA R, MALRIEU J P. N-electron valence state perturbation theory: A fast implementation of the strongly contracted variant[J/OL]. Chem. Phys. Lett., 2001, 350(3-4): 297-305. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01303-3.

[403] MALMQVIST P A K, PIERLOOT K, SHAHI A R M, et al. The restricted active space followed by second-order perturbation theory method: Theory and application to the study of CuO2 and Cu2O2 systems[J/OL]. J. Chem. Phys., 2008, 128(20): 204109. DOI: 10.1063/1.2920188.

[404] PULAY P. A perspective on the CASPT2 method: The CASPT2 Method[J/OL]. Int. J. Quantum Chem., 2011, 111(13): 3273-3279. DOI: 10.1002/qua.23052.

[405] VANCOILLIE S, MALMQVIST P A K, VERYAZOV V. Potential Energy Surface of the Chromium Dimer Re-re-revisited with Multiconfigurational Perturbation

Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2016, 12(4): 1647-1655. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00034.

[406] REN J, LI W, JIANG T, et al. Time-dependent density matrix renormalization group method for quantum dynamics in complex systems[J/OL]. WIREs Comput. Mol. Sci., 2022, 12(6): e1614. DOI: 10.1002/wcms.1614.

[407] LI X, FAN C, REN W, et al. Fermionic neural network with effective core potential[J/OL]. Phys. Rev. Research, 2022, 4(1): 013021. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.4.013021.

[408] XIANG C, JIA W, FANG W H, et al. Distributed Multi-GPU *Ab Initio* Density Matrix Renormalization Group Algorithm with Applications to the P-Cluster of Nitrogenase[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2024, 20(2): 775-786. DOI: 10.1021/acs.jctc.3c01228.

[409] MITRA A, HERMES M R, GAGLIARDI L. Density Matrix Embedding Using Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2023, 19(12): 3498-3508. DOI: 10.1021/acs.jctc.3c00247.

[410] FENG R, ZHANG I Y, XU X. Consistent Improvement on Both Exchange and Correlation within Hybrid Multiconfiguration Pair-density Functional Theory: tB4LYP[EB/OL]. Chemistry, 2023. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-fgr88.

[411] ZHANG I Y, WU J, XU X. Extending the reliability and applicability of B3LYP [J/OL]. Chem. Commun., 2010, 46(18): 3057-3070. DOI: 10.1039/C000677G.

[412] WU J, XU X. The X1 method for accurate and efficient prediction of heats of formation[J/OL]. J. Chem. Phys., 2007, 127(21): 214105. DOI: 10.1063/1.2800018.

[413] BECKE A D. Fractional Kohn–Sham Occupancies from a Strong-Correlation Density Functional[M/OL]//JOHNSON E R. Top. Curr. Chem.: Vol. 365 Density Functionals: Thermochemistry. Springer International Publishing, 2014: 175-186. DOI: 10.1007/128_2014_581.

[414] AI W, FANG W H, SU N Q. The Role of Range-Separated Correlation in Long-Range Corrected Hybrid Functionals[J/OL]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(4): 1207-1213. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c03621.

[415] LI MANNI G, CARLSON R K, LUO S, et al. Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2014, 10(9): 3669-3680. DOI: 10.1021/ct500483t.

[416] DIRAC P A M. Quantum mechanics of many-electron systems[J/OL]. Proc. R. Soc. London A., 1929, 123(792): 714-733. DOI: 10.1098/rspa.1929.0094.

[417] VAN ZEE F G, VAN DE GEIJN R A. BLIS: A Framework for Rapidly Instantiating BLAS Functionality[J/OL]. ACM Trans. Math. Softw., 2015, 41(3): 1-33. DOI: 10.1145/2764454.

[418] VALEYEV E. Libint - a library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over gaussian functions[EB/OL]. 2004. https://github.com/evaleev/libint.

[419] DONG K, HU W, LIN L. Interpolative Separable Density Fitting through Centroidal Voronoi Tessellation with Applications to Hybrid Functional Electronic Structure Calculations[J/OL]. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14(3): 1311-1320. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01113.

[420] QIN X, LI J, HU W, et al. Machine Learning K-Means Clustering Algorithm for Interpolative Separable Density Fitting to Accelerate Hybrid Functional Calculations with Numerical Atomic Orbitals[J/OL]. J. Phys. Chem. A, 2020, 124(48): 10066-10074. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c06019.

[421] IHRIG A C, WIEFERINK J, ZHANG I Y, et al. Accurate localized resolution of identity approach for linear-scaling hybrid density functionals and for many-body perturbation theory[J/OL]. New J. Phys., 2015, 17(9): 093020. DOI: 10.1088/1367-2630/17/9/093020.

[422] RIPLINGER C, NEESE F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method[J/OL]. J. Chem. Phys., 2013, 138(3): 034106. DOI: 10.1063/1.4773581.

[423] PINSKI P, RIPLINGER C, VALEEV E F, et al. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. I. An efficient and simple linear scaling local MP2 method that uses an intermediate basis of pair natural orbitals[J/OL]. J. Chem. Phys., 2015, 143(3): 034108. DOI: 10.1063/1.4926879.

[424] ANDERSON P W. More Is Different[J/OL]. Science, 1972, 177(4047): 393-396. DOI: 10.1126/science.177.4047.393.

[425] VARANDAS A J. Straightening the Hierarchical Staircase for Basis Set Extrapolations: A Low-Cost Approach to High-Accuracy Computational Chemistry [J/OL]. Annu. Rev. Phys. Chem., 2018, 69(1): 177-203. DOI: 10.1146/annurev-physchem-050317-021148.

后记

论文工作相关

这里将对正文中一些工作的背景、不足与展望作展开．作为正文的补充，这里并不打算作充分与细致的讨论，但希望可以对后续工作与其他研究者有一定启发．

第 2 章工作相关：作为泛函近似方法

在第 2 章中，我们使用了 MP2/cr 方法，针对部分具有挑战性的过渡金属与静态相关计算问题上，提出了 XYG6+1 模型，并对目前流行的 MP2 型双杂化泛函作改进和测评．这里的工作只是往前尝试走的一小步．

在我的认知里，2005 年前后，当 B3LYP、PBE0 等经典近似，被广泛验证并认为对普通有机分子的能量与性质有实用的定量描述时[391]，计算化学方法开发者们认为可以进一步地尝试更有挑战性的问题．其中两个重要的问题，是弱相互作用与强相互作用问题．

弱相互作用问题通常也称为动态相关问题 (部分讨论该问题的综述如 305, 311,392)．由于波函数理论中，MP2 方法通常认为可以有效处理动态相关；而 MP2 相关能在密度泛函中的引入确实有效地解决了弱相互作用计算问题．因此，尽管在 2005 年前后，弱相互作用仍然是具有挑战性的问题；但从现在的眼光来看，该问题至少有了定量的解决方案．

当然，这样的解决方案是否是最优的，这个问题仍然是值得争辩的．MP2 的计算量尽管对于小体系确实可以接受，但对于原子数过百的体系仍然会是负担 (特别是内存开销上)．以低阶泛函结合 DFT-D[28–29,393]、MBD[394–395]、VV10[30] 为代表的计算量较低的弥散矫正方法也对部分弱相互作用问题有良好的表现 (尽管或许 VV10 在体系较大时才能体现相对较小的计算代价)；这类方法近年仍然有长足的进步，涌现出不少出色的工作[396–397]．但到目前为止，在以 GMTKN55 为代表的数据集上，这些模型仍然在 WTMAD-2 等测评标准下尚未达到小于 $3\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ 的误差．因此，传统的低阶密度泛函以及弥散矫正方法，仍然有发展的空间和需求．

但强相互作用问题，有时也称为静态相关问题[392]、左右相关问题[305,311]，或化归为分数电荷与自旋问题[62–63,398]，迄今为止尽管有许多模型上的尝试与

理论框架的搭建[4,19–20,39–40,42,64,396,399]；但就我局限的认知，目前还没有一类完美地满足下述所有条件的方法：

1. 在主要测评集上有良好表现、GMTKN55 数据集的 WTMAD-2 误差小于 $3\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$；
2. 在分子解离问题上，以闭壳层的波函数限制下，不仅可以正确描述近解离趋势、同时在分子解离到无限远处也能给出定量上正确的趋势；
3. 不直接引入多参考方法，且方法是黑箱的、不需要用户手动指定诸如活性轨道等参数；若要引入多参考信息，其计算复杂度不能是活性轨道数的阶乘或幂次；
4. 满足正交不变性，不具有自相互作用误差；
5. 计算量上不显著超过 RI-MP2、且不引入轨道优化 (即不能直接是 OO-MP2 或 CC2 的衍生方法)；
6. 可以实现梯度性质、并有良好的测评表现.

除此之外，大小一致性必须得到满足. 这里 Monte Carlo 方法也算作多参考方法.

以本工作的 XYG6+1/cr 为例. 上述第 1 点尽管比较乐观，但目前还未完整地经受 GMTKN55 以外数据集下完整的测评；因此，对于将 XYG6+1 模型下的泛函近似，将其扩展到更广泛的强关联或静态相关问题，需要非常谨慎. 第 2 点就算是对普通双杂化或低阶泛函有少许改进，但显然不算达成了目标. 第 4 点上正交不变性也有少许缺陷；自相互作用误差不可能严格为零，但由于 $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{exact}}$ 在 XYG6+1/cr 中占比为相当大的 0.85、而 MP2/cr 与 MP2 作为相关能也都不具有自相互误差，因此预期自相互作用误差较小. 第 6 点尽管也相对乐观，但 MP2 衍生方法经常不满足正交不变性，而这又进一步地会遇到轨道简并情况下梯度数值不稳定的问题 (即附录 A.8 的结论与程序实现策略很可能无法适用于 MP2/cr 或 IEPA 等方法；数值梯度也可能会遇到些许问题).

除了上述的困难，准确参考值数据的获得也存在一些困难. 多参考方法被认为可以很好地解决静态相关问题，但同时其动态相关的描述存在困难、或者程序实现存在一定的不稳定性. 多参考方法本身的计算复杂度已经很高，在其之上的微扰理论的计算代价更是一般有机化学体系难以接受的[400–404]. 即使是相当高精度的多参考方法，也可能对一些简单的模型体系无法很好地正常描述[405]. 在计算设备沿着 Moore 定律发展的今天，也有科研工作者看到多参考方法应用于实际问题的希望，在降低计算量、拓展多参考方法应用场景上[406–408]，或对多参考方法引入动态相关的方式上作改进[409–410]，有不少出色的工作.

密度泛函理论与近似的发展与流行，始终与其计算量较低有关；双杂化泛函之所以有潜力成为未来计算化学应用的主力，我相信很大程度上也是因为 Moore 定律下计算容量的发展、以及存在高效的近似计算策略[36,73–74,262]. 对于低阶泛

函，作为自洽场方法额外地，其梯度与激发态性质容易实现，因而可以在较少的计算量、以及与 Hartree-Fock 相似的程序框架下，实现大量的固体物质、精细光谱模拟 (这或许也是双杂化泛函作为非变分泛函的缺点、以及其亟待解决的问题). 因此，从我的视角出发，若多参考方法还不能在不超过 100 原子的 3-ζ 或 4-ζ 基组下，能与低阶或双杂化密度泛函近似有同一水平的计算代价；那么在当下，在密度泛函中引入多参考方法、并将其成规模地应用于实际问题的时机可能不太成熟. 但从另一个角度看，Kohn-Sham 定理在能级并不真的简并的前提下，仍然是严格的；而 Kohn-Sham 方程必然可以导出单参考波函数也能描述的电子云密度. 因此，如何在 Kohn-Sham 框架或与之接近的框架下，有效解决静态相关问题，还是值得研究的问题. 尽管相信很困难，但如果这个思路上能有所突破，那么就有希望在较少的计算量下解决静态相关问题. 不论解决这一问题的最终路径，是通过第一性理论推演、还是大数据学习，更快的、更高通量的高精度多参考方法数据总是有帮助的. 因此，我也很期待多参考方法的长足发展.

第 2 章工作相关：作为低阶泛函矫正的方法

对于 xDH 型双杂化泛函，其理论的根源是 Görling-Levy 二阶微扰理论；这点已经广为接受与承认，但似乎并不是那么直观. 作为一种现在或许不太提及的视角[411]，xDH 型泛函也可以看作是一种对 B3LYP 的矫正方案；这个视角下，或许应当认为 xDH 方法与 X1 神经网络方法[412]是非常类似的：xDH 方法成功与否，决定于其是否能弥补 B3LYP 等低阶泛函本身的不足. 在绪论与正文中，我们已经表明 xDH 确实在诸多反应能与能垒和性质计算上的表现提升，这是 xDH 型泛函成功的地方. 相反的问题是，xDH 方法如果存在困难或者局限，到底其来源是什么？

对于能量计算，xDH 型泛函确实存在一些局限；对于 HOMO/LUMO gap 较小体系存在的问题，已经在第 2 章中有所展开. 最直观的发现是 MP2 在 HOMO/LUMO gap 较小时有严重的负误差. 我们也确实作了一些尝试，以避免 xDH 产生过于严重的误差. 无论读者如何看待目前 XYG6+1 模型的结果，我想至少可以说，我们在成对电子能引入策略上有所尝试，并有比较系统的研究和测评.

但这个局限是否应归因为 MP2 型相关能的 xDH 没有成功弥补 B3LYP 作为低阶泛函本身的不足吗？我认为是，但不仅如此. 如果从解离曲线的形貌出发 (以图 2.6 为例)，我们可以说 XYG6+1 模型下的泛函近似取得了一些进展，但它应该认为是 B3LYP 严重的正误差、与 XYG6+1 相对于 B3LYP 矫正部分的严重的负误差的相互抵消. 误差抵消在计算化学中确实是常见的情况、使用得当的时也会产生漂亮的矫正方案；但就当前的例子而言，我觉得很难说这还是一种漂亮的做法：正负误差不管是原理上、还是测评结果上，都不见得保证定性上处在相同

的数量级上．从这个视角出发，成对电子方法对 MP2 严重负误差的改进，只是用来更好地平衡 B3LYP 严重的正误差；如果确实将 xDH 视作一种低阶泛函矫正方法，那么被矫正的对象 (B3LYP、PBE0 等) 也必须要是足够好的胚；如果 B3LYP 等低阶泛函的严重正误差无法有效地避免，基于此参考态的 xDH 型泛函潜在的局限就算能缓解、也或许无法根除．因此，如果我们仍然要基于单参考态下作相关能矫正，或许不仅需要针对矫正部分的计算策略作改进[21]，同时也需要保证低阶泛函或参考态本身有良好的描述[396–397,413–414]．我相信这其中还有可以挖掘的空间；但也受能力所限、也因为视野始终局限在很少的测评体系以及很少的计算方法上，此刻我还没有寻觅到那一口清泉．

本论文的工作完全是基于单参考态的．但目前对多参考态的计算，其对静态相关有很好的描述、但动态相关仍然存在一些困难．多参考下的密度泛函的定义与计算代价是相对容易的[410,415]，但多参考微扰理论[400–404]会比单参考下的微扰理论困难许多、同时计算量也非常大．简单的微扰、或不同于普通密度泛函的、但同时计算代价较低的能量矫正策略，或许有希望有效地修正多参考方法对静态相关描述的困难．

附录 A 工作相关

附录 A 中，我们实现了 RI 近似下 DH，特别是 xDH 的静态极化率计算，并尽可能地将程序框架做到可以扩展其他相关形式的泛函．

这是就读期间耗费最多精力的课题；尽管如此，到目前为止，相对于其他科研工作者、或已经发表的工作，这份工作还没有新的突破；不管是功能、易用与易扩展程度、甚至是效率上，都还称不上是新的突破．

之所以会想到踏入计算化学的领域，我想 Dirac 的话语起到过相当程度的影响[416]：

> *The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.*

这句话写在了各种教科书中，相信这句话也影响过许多人；不论是学生，或是编写教科书的前辈们．尽管现在想来，这些话语背后，还意味着新的物理与化学现象在当时尚未发现；但如果只是关注物质的运动方程与状态函数，那么如何有效地数值模拟，便是最重要的技术问题．回想到这篇论文的工作，回想到附录 A 冗长的文段；我总觉得希望讲些什么，希望把一些东西讲清楚；但这样的冲动显然不应有我潜意识里所期望的价值，因为若要问它带来了什么，为计算化学理论带来了哪些新的认识和简化，为大众对化学现象的认识带来了哪些提升，我发

现给不出令人满意的说辞．起笔论文的时候，我没有注意到编写当时还是正文内容的附录 A 的动机；但最终，我认为附录 A 的内容是想要表达，就算没有成果，曾经在这个问题上也有普通人的努力．像这样仅仅是宣泄情绪的文段，或许不应出现在论文中；但不忍删去，遂将其从论文起笔时的正文拉入最终的附录．

技术的进步确实是重要的．最近几年，以深度网络为代表的机器学习与人工智能方法盛行；其大背景或许就是 Moore 定律发展到了计算能力与潜力快速超过基于演绎的知识的时代，以至于人们可以依赖于具体计算过程不那么具象的参数化模型．我不清楚是否这两件事是有关联的：计算化学非常深地依赖于张量运算；而机器学习的兴起将张量运算带入了新的高度，理论上与效率上兼有．后者或许意外地有潜力推动所有以张量计算为基础的学科．算子融合、缓存局域优化、Roofline 等等概念，已经渐渐地成为机器学习效率优化的常见技术或关心的问题．作为高性能计算的传统课题，高效的矩阵乘法库函数实现也越来越便利[417]、以至于高效的任意张量乘法的实现也成为可能[283]．将来的计算化学程序或许将会逐渐重视这些或受机器学习或高性能计算发展而带动的工程经验．

同时，开源社区的兴起也对计算化学程序有相当大的改观．化学领域有一些开源项目，以高效库函数的方式实现了底层的算法与功能[271,273,418]，解放了许多计算化学工作者，让他们更加专注于顶层的算法设计．但同时，中层涉及到张量运算的部分，大多数程序仍然将其作为关键的业务逻辑实现；但实际上，这类张量运算程序，对于功能不同的软件，通常又有相当程度的共通部分、或者说有不少比较同质化的部分．我不清楚这会不会是不切实际的愿望，但未来或许会有一种类似于 LAPACK 的标准，在计算化学程序上更进一步地拆分业务逻辑与需要高效实现的中层算法，以更大程度上地解放方法开发者在程序设计上的开发效率．

PySCF 提供了一种相当有意思的思路与具体实现，它将业务逻辑关键部分以 Python 实现、而拆分出效率关键部分以 C 实现[269–270]；基于此，本工作的项目得以使用纯 Python，也可以给出优于其他计算化学程序的效率．我本人非常感激有 PySCF 与 Psi4 等项目的存在：尽管机器学习中有 Tensorflow 与 Pytorch 的巨大成功，使得 Python/C 混合高效编程成为必然可以实现的工程实践；但真的存在开源项目将其成功实现，并不见得是历史的必然．但在具体工程实现上，我自己也确实遇到过基于 Python 的程序存在效率瓶颈的问题；这也使得即使当前工作的 RI-MP2 极化率就算效率比其他程序高，也未必比数值梯度快的重要缺陷．这导致本工作程序的唯一特色是，解析梯度的数值精度与稳定性比数值梯度高．一定程度上，也是因为考虑到此，我认为附录 A 的工作应当看作是未完成的；需要承认，这受能力所限、也受精力所限．

除此之外，现在已经有众多的异于 RI-MP2 的低计算复杂度加速算法，包括

但不限于 Laplace-Transform[36]、ISDF[419–420]、Local RI[421]、DLPNO[422–423]. 这些算法在梯度性质上是否也有效率上显著的突破、这些算法的提升极限是多少、如何实现这些算法、如何在广泛的 DH 框架下应用这些算法，也是这份工作所没能完成的遗憾、以及将来有必要解决的课题.

在完成本论文期间、以及论文初稿后的一段时间里，我也尝试了单节点 CPU 下闭壳层 RI-MP2 解析静态极化率程序效率优化的工作. 目前已经有一些比较积极的初步结果：在较小的体系下，程序 DH 的效率还能有大约 2–3 倍提升；在较大的体系下 (内存无法容纳 $n_{\mathrm{occ}}^2 n_{\mathrm{vir}}^2$ 个双精度浮点数)，我们可以避免直接在内存或硬盘储存全部的 t_{ij}^{ab} 张量，从而避免耗时较大的硬盘交互过程，对 CPU 计算能力的利用率在 60% 以上，并相对于 DH 有 8 倍左右效率提升. 尽管必须承认，如果我们对实现算法的理解是正确的，闭壳层 RI-MP2 相关部分的解析静态极化率计算耗时在体系很大时，预期会达到 RI-MP2 相关能计算的 24–30 倍左右，仍然会比数值梯度的计算代价高少许. 但一方面，Hartree-Fock 或杂化泛函能量 (SCF) 与极化率 (CP-KS) 计算的耗时在中等体系 (10 重原子左右) 与 RI-MP2 极化率耗时相比经常是相当的；因此对于我们当前工作所关心的分子体系，我比较有把握地认为，解析的 RI-MP2 或双杂化泛函静态极化率确实是效率较高的方法、且比数值梯度效率更高. 另一方面，对于其他性质 (譬如频率、NMR、IR 等) 的计算问题，我可能会乐观地认为近乎任何情况下，解析梯度仍然有希望比数值梯度更快. 但目前该工作还处于整理阶段，考虑到学业年限问题，这份工作会比较遗憾地无法在这份论文工作中完整呈现.

第 3–5 章工作相关

从时间上，我的研究生阶段最早开展的工作是第 3 章，但最后收尾的工作是第 5 章. 尽管第 3 章并非是第一完成人，也在课题设计的本身并没有深入参与；但在通过对梯度理论 (附录 A) 的学习后，第 3 章课题的核心主张，即能量与密度相互促进的关系，很大程度上支撑了导师与我自己对性质计算的乐观期待. 这也是图 5.3 表达的想法. 在看到第 5 章、特别是 5.4 相对来说已经很漂亮的结论后，哪怕这样的工作还不确定在将来能否能起到重要的意义，我想所有已经投入在程序实现上的精力，一定算是有了回报. 这是确实是非常幸运的：在研究生涯中不成功的尝试会不断地消磨心性，但只要有一些好的结果，就算没有参与这些方法最初的开发，我也感到非常兴奋. 但也并非每个人有这样的好运，也并非所有人能耐得住这样的消磨.

图 5.3 附近的讨论很有价值，即能量、密度与性质相互关系非常密切，且常常性质是密度或其外场扰动的直接导出量. 好的泛函如果希望在能量和性质上都有好的表现，其给出的密度是否准确非常关键. 但我还是会有些担忧：这样的

讨论比起结论，更接近主张、或者不完整的经验总结．尽管密度泛函现在的发展已经愈发 more is different[424]；但作为第一性原理方法，还原论模式仍然非常重要．即使这样的论断很可能没有错误、甚至可能为将来的密度泛函发展提供思路，但如果能有更细致、全面、本质的分析方式，那么这样的论断将不再是主张、而是结论．

同时，现在的计算结果，还无法应用于实验或工况条件．我们所有的计算都只是在逼近所谓的绝热极限；但实验条件还需要考虑振动效应、溶剂效应、实际外场、杂质环境、甚至界面环境与仪器测量误差等等[139,425]．我的工作环境还是非常干净的，并不考虑理论与实验之间的鸿沟．同时，极化率问题尽管很重要，但通常更关心的是极化率的梯度性质 (Raman 作为三阶性质)、含频极化率 (需要激发态信息) 等进一步衍生的性质．对于非变分的双杂化泛函，依据 Wigner $2n+2$ 规则，三阶性质就需要用到二阶 U 矩阵，解析梯度的理论与实现难度会比二阶梯度更加困难；如果确实有必要发展三阶解析梯度理论，如何导出正确的公式、程序效率如何调优，很可能就需要自动梯度或元编程的技术的辅助．而对于含频极化率，其困难之一是跃迁密度如何合理地获得，以及跃迁密度给出的非含频外场的静态极化率能否可以严格地等于梯度理论下的情形；对于后者，我对严格相等的可能性感到比较悲观，毕竟以我目前所知 MP2 方法也都没有达到这一点．如果要将工作成果应用到实际问题，可能需要走的路还很长．

非论文工作相关

在复旦大学求学的时间，大概是 11 年左右．经历过重度雾霾，经历过疫情的大上海保卫战；经历过山寨手机的没落，经历过互联网应用的发展，正在经历人工智能对语言和艺术的冲击．时间平等地带走每个生命的一部分，平等地给予每个生命同样的机遇，催促着我们不断向前．

对于密度泛函及其相关方法的学习和实践，大概也持续了 9 年左右的时间．这段时间与许多人相遇，相互学习和成长．

首先感谢徐昕教授．在这几年时间里，从课题、知识、经验、治学、入世上，向徐老师学习良多．在入学前，我最初的志向是硕士研究生；但最终可以以直博研究生入学，在这件事上也非常感谢徐老师给予我从事研究的机会，追随老师的背影前进．

我也有幸与许多有志于计算化学或对计算化学有兴趣的人们，有过一段同行与共同生活的时间．在此感谢吴剑鸣博士、金杨阳先生、苏乃强博士、周余伟博士、杨勇硕士、奚晋扬博士、陈征博士、周智硕士、刘章云博士、王鹤博士、丁晨博士、谷永浩博士、孙世超博士、颜文杰博士、李晓松教授、刘弘斌博士、周凝女士、陆丽馨博士、王艺臻女士、杨宇琦博士、蒋明宏先生、郑若昕硕士、

张颖教授、申同昊博士、杨露博士、武晴滢硕士、谭诗乾硕士、李亚静硕士、王石嵘先生、方圆博士、翁军辉博士、杨勤杰先生、赖昕铭先生、王湛丰先生、武秉政先生、陈逸诚先生、邬子豪先生、李之韵女士、景驰远先生、朱煜先生、张文昊先生等. 同时感谢陈浙宁博士、饶立博士、段赛博士、翁经纬博士、郑晓教授等老师的讨论或学习.

课题之外的工作与生活也受到许多帮助. 在此感谢感谢祝锦祥博士、金霖女士在生活上的照顾. 感谢参与杨思宇博士、叶天琳硕士的课题交流或合作. 感谢杨奕博士、孙冬硕士、强宜澄博士、李峰宇先生、王石嵘先生、杨宇琦博士、蒋明宏先生共同参与学科竞赛. 感谢金杨阳先生、茅为嘉博士、龚举文硕士、杨奕博士、叶兆祺博士、康沛林博士在课业、课题与生活上的照顾. 感谢丁臻桢先生、樊明凯先生在校生活上的照顾. 感谢方彩云博士、曹梦婷硕士、杨慧丽老师、张湛奇博士等辅导员老师的帮助. 就读期间进行过运动医学手术，感谢长海医院关节骨病外科团队的治疗；期间行动不便，在此特别感谢金霖女士、祝锦祥博士的照顾，以及杨慧丽老师的帮助. 就读期间，我也很有幸拥有电子游戏的兴趣爱好，前面提及的不少同学也是玩伴或者领路人；在此也特别感谢.

致　谢

本论文工作选题和课题方向指导由导师徐昕教授开展，计算设备与事务工作由吴剑鸣博士指导．第 3 章工作发表时，主要完成人是徐昕教授与苏乃强博士；附录 A 工作发表时，主要完成人是谷永浩博士．首先对他们表示感谢．课题其他参与、协助或讨论者包括

- 第 2 章：申同昊博士 (MP2/cr 实现讨论)，张颖教授 (静态相关讨论)；
- 第 4、5 章：颜文杰博士 (绘图讨论)，冯儒林博士 (基组收敛性讨论)；
- 附录 A：谷永浩博士、颜文杰博士、金杨阳、苏乃强博士 (梯度理论与程序讨论)，PySCF 程序社区 (程序实现框架与讨论)，王石嵘 (程序实现讨论)，郑若昕硕士、谭诗乾硕士 (RI 近似讨论)，诸多其他开源程序社区．

本论文作者对包括上述科研工作者在内的所有课题协助者表示感谢，也同时对参与评审的老师的讨论或意见建议表示感谢．

本文已发表工作受到导师参与项目资助，包括国家自然科学基金 21688102, 91427301, 22233002, 21991130、科学挑战专题 TZ2018004、项目 2018YFA0208600, 2021ZD030330 等．其他未录于本文的工作受到导师或合作老师参与项目资助，包括国家自然科学基金 21373053 与第 14 期国家杰出青年科学基金等．本文作者在校获得优秀学业奖学金与学年学业奖学金、以及研究生生活津贴助学金和两学期助教津贴资助，校外获得第五届 Ubiquant Challenge 量化新星挑战赛与第一届“司南杯”量子计算编程挑战赛奖金资助，以及家庭的生活资助．特此对包括上述资助在内的所有资助表示感谢．

其他致谢参阅后记的非论文工作相关小节．最后感谢读者的阅读，并期待这份工作能为我、为我们，更深刻地理解自然现象、描绘更美好的未来，而成为帮助我们迈进的基石．

攻读学位期间研究成果

论文相关工作

论文影响因子 (IF) 由 Journal Citation Reports™ 服务提供．查阅时间为 2024 年 3 月 16 日．下述 IF 展示的是 2017–2022 年的五年影响因子．作者名单中，粗体表示学位申请者、下划线表示通讯作者．

- 第 2 章工作：
  - 待发表工作；
- 第 3 章工作：
  - Su, N. Q.; **Zhu, Z.**; Xu, X. Doubly Hybrid Density Functionals That Correctly Describe Both Density and Energy for Atoms. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, 2287–2292.
    doi: 10.1073/pnas.1713047115 (IF: 12.0)
  - **祝震予**，苏乃强，徐昕．双杂化泛函可以更好地同时描述密度与能量性质 (墙报展示)．中国化学会第 31 届学术年会，2018．
- 第 4 章工作：
  - **Zhu, Z.**; Xu, X. Focal-Point Analysis to Achieve Accurate CCSD(T) Data Set References for Static Polarizabilities. *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19*, 3112–3122.
    10.1021/acs.jctc.3c00025 (IF: 5.8)
- 第 5 章工作：
  - 待发表工作；
  - **祝震予**，徐昕．xDH 双杂化泛函静态极化率实现与测评．第 14 届全国量子化学会议，2021．
- 附录 A 工作：
  - Gu, Y.; **Zhu, Z.**; Xu, X. Second-Order Analytic Derivatives for XYG3 Type of Doubly Hybrid Density Functionals: Theory, Implementation, and Application to Harmonic and Anharmonic Vibrational Frequency Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4860–4871.
    doi: 10.1021/acs.jctc.1c00457 (IF: 5.8)

其他工作

- Shen, T.; **Zhu, Z.**; Zhang, I. Y.; Scheffler, M. Massive-Parallel Implementation of the Resolution-of-Identity Coupled-Cluster Approaches in the Numeric Atom-Centered Orbital Framework for Molecular Systems. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 4721–4734.
  doi: 10.1021/acs.jctc.8b01294 (IF: 5.8)；
- Ye, T.; Huang, Z.; **Zhu, Z.**; Deng, D.; Zhang, R.; Chen, H.; Kong, J. Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Dibenzothiophene and Its Derivatives without π Acceptor Compound Using Multilayer Ag NPs Modified Glass Fiber Paper. *Talanta* **2020**, *220*, 121357.
  doi: 10.1016/j.talanta.2020.121357 (IF: 5.4)
- Wu Q.; **Zhu Z.**; Wu J.; Xu X. A Dataset Representativeness Metric and A Slicing Sampling Strategy for the Kennard-Stone Algorithm. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, *43*, 20220397.
  10.7503/cjcu20220397 (IF: 0.6)

复旦大学
学位论文独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果．论文中除特别标注的内容外，不包含任何其他个人或机构已经发表或撰写过的研究成果．对本研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的声明并表示了谢意．本声明的法律结果由本人承担．

作者签名：_____　日期：_____

复旦大学
学位论文使用授权声明

本人完全了解复旦大学有关收藏和利用博士、硕士学位论文的规定，即：学校有权收藏、使用并向国家有关部门或机构送交论文的印刷本和电子版本；允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文．涉密学位论文在解密后遵守此规定．

作者签名：_____　导师签名：_____　日期：_____