

量化Project 第一次小组讨论

蘑菇/砂糖芽衣こ

2019.3.17

小组成员—(真名爆破时间)—

公开版本就不真名爆破啦w



联络方式

- 主要成员
 - 微信群
 - Mail
 - GitHub
 - 现实刷楼
 - 方正313
- 旁听成员
 - QQ群 Project Hikari
 - Mail
 - GitHub

姓名	github
JH Chang	https://github.com/TablewareBox
BQ Li	https://github.com/Platinum-Berlitz
SC Tan	https://github.com/tansongchen
JA Zhang	https://github.com/trivaz

需要使用的服务

- GitHub: 2019_QC_Project_PKU (*Private Repository*)
 - *Fork*
 - \$ git clone [URL]
 - \$ git add -A
 - \$ git commit -m "[Message]"
 - \$ git push origin [branch=master]
 - *Pull Request*
- 北大空间 (预约教室用)

Timeline

- 开学后一个月确定主题
- 口头报告
 - 课程内未涉及的量子化学主题
 - 量子化学领域中的新进展
 - 量子化学编程实践
- 2~4人/组， 每组15分钟

主题

- 理论与计算化学分为五个部分：
 - 电子结构理论和计算方法
 - 化学中的统计力学
 - 微观反应机理和反应动态学
 - 材料科学中的问题
 - 生命化学和药物化学中的问题
- 其中，本课程涉及到电子结构相关内容。
 - ~~显然做其他的不就砸了蒋鸿老师场子了么~~
 - ~~大家都是31(2,3)的~~ (不
 - 其实最主要的还是觉得电子结构的内容蛮好玩的

电子结构：核心科学问题和前沿

- 1. 核心科学问题：
 - 电子相关作用的高效率处理方法，特别是针对静态-动态相关共存体系的方法；计算结果误差的可靠估计方法。
- 2. 重要研究前沿：
 - 近简并基态和激发态电子结构的计算方法。强关联体系，长程电子相关和自旋相关问题。
 - 进一步发展相对成熟的方法：CI、CC、VB、MBPT、DFT等。
 - 发展渐趋成熟的方法：QMC、RQC、GFGW、DMRG、DM等。
 - 发展精度可控的大体系全局高精度计算方法以及考虑到环境对体系一般性影响和特殊相互作用的局部高精度计算方法。

简介： 电子结构

- 核心任务： 求解Schrodinger方程

- PDE求解方法

变分法，微扰法，Green函数方法，实空间数值方法

- 变分法

基本方法，在单粒子近似下很成熟，但是核心困难在于电子相关

组态相互作用（CI）：组态空间中的变分法，常用方法，精度取决于基组

- 微扰法

静态相关作用比较弱的情况下，二阶微扰就可以达到较好的近似结果
计算结果不具有变分性质，一致收敛问题，难以估计误差

简介： 电子结构

- DFT

目前应用最广的方法，尤其对大体系有出色效果。

近似泛函的普适性不好，存在非物理相互作用、对于特殊体系误差大等问题，TDDFT可以用于研究激发态

- Green函数方法

普适的数学方法，在应用中多用准粒子概念，精确但计算量大

- RQC（相对论量子化学）

用于解决重元素困难：芯层电子运动速度极高，Dirac方程性质不同

- QMC（量子Monte Carlo）

可以获得薛定谔方程足够精确的解，但是难以准确计算微商，统计误差下降慢

组态相互作用方法

- CI方法：体系的波函数展开为HF波函数和一系列激发行列式的线性组合：

$$|\Psi\rangle = C_0\Phi_0 + \sum d_i^a\Phi_i^a + \sum\sum d_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

- HF行列式 激发行列式，组态系数可以求解本征方程
- CI方法概念简单容易实现，但体系的激发组态增长快
- 改进：引入QMC计算FCI，“虚时间薛定谔方程”

耦合簇方法

- CC方法将波函数表示为指数函数:

$$\begin{aligned}\Psi &= e^{\hat{T}} \Phi_0 \\ e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T} + \dots \\ \hat{T} &= \sum \hat{T}_i\end{aligned}$$

- 电子激发算符定义为:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum t_i^a \Phi_i^a, \hat{T}_2 \Phi_0 = \sum t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

- 簇算符 \hat{T} 近似为 $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$, 则为CCSD方法。

密度矩阵重整化方法

- 略
- 注：作者因时间极其紧迫没有做这些的ppt讨论，在此表示歉意

价键理论方法

- 略

微扰方法

- 将体系的哈密顿量划分为两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \hat{H}_0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0$$

- 对单参考态, Rayleigh-Schrodinger展开:

$$E_i = E_i^0 + \lambda V_{ii} + \lambda^2 \sum_{i \neq j} \frac{V_{ij} V_{ji}}{E_i^0 - E_j^0} + \dots$$

- 不足: 不能正确描述分子解离, 无法处理多参考态, 弥散函数导致发散
- 多参考态: 简并解除, 可以直接计算激发态, 前两项缺点得到弥补

密度泛函理论

- 出发点：由类似Schrodinger方程的Kohn-Sham方程（Kohn-Sham势能）构建Kohn-Sham波函数，得到密度泛函，操作密度泛函来解决量子化学问题。
- 密度泛函——近似泛函，Jacob天梯

相对论量子力学问题

- 略

QMC方法

- 略

约化密度矩阵方法

- 略

展望

- “虽然我国理论与计算化学总体水平已逼近国际先进水平，但与国际高水平比还有差距……”
- “（理论与计算化学和物理化学）两个学科对人才的基础知识和研究能力的要求也有很大不同。从事物理化学研究的人员需要有坚实的物理基础知识和运用仪器进行实验研究的能力，而从事理论与计算化学研究的人员除要求有坚实的物理理论基础外，还要求有扎实的数学特别是应用数学基础以及很强的运用计算机进行计算研究的能力。这就要求在人才培养方式方面有所区别。现在统一在物理化学框架下设置课程，削弱了理论与计算化学相关的內容。为适应拟主修理论与计算化学的学生的需要，在本科就应该设立一些重要的理论与计算化学的课程。这不但对理论化学的发展很重要，对培养实验化学研究人才也很重要。”

分锅

- 项目选题
- 今后的讨论形式和时间
- 小组成员的分工
- 其他讨论
- 杂务

References:

- 1. 理论与计算化学/国家自然科学基金委员会，中国科学院编.—
—北京：科学出版社，2016.7 （中国学科发展战略）
ISBN 978-7-03-048919-7

谢谢大家www