

# 《量子化学》

## 第8章 计算化学简介

## Chapter 8 Introduction of Quantum Chemistry Computations

樊建芬



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY





# Contents

## 8.1 量子化学从头算方法 ▶

8.1.1 基组 ▶

8.1.2 方法 ▶

8.1.3 分子积分 ▶

8.1.4 自洽场计算 ▶

## 8.2 半经验分子轨道方法 ▶

8.2.1 HMO ▶

8.2.2 EHMO ▶

8.2.3 PPP方法 ▶

8.2.4 CNDO, INDO 和NDDO ▶

8.2.5 MINDO/3、MNDO和AMI、PM3 ▶

## 8.3 密度泛函理论 ▶

8.3.1 The Hohenberg-Kohn Theorem ▶

8.3.2 The Hohenberg-kohn Variational Theorem ▶

8.3.3 The Kohn-Sham Method ▶

8.3.4 Comments on the DFT Methods ▶



非相对论近似下，  
分子体系的Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Born-oppenheimer 近似下，  
体系电子的Schrödinger 方程

$$\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e$$

单电子近似下，  
单个电子的Schrödinger 方程

$$\hat{H}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

$\int \frac{e^2 |\Psi_j|^2 d\tau_j}{r_{ij}}$

Hartree的SCF模型



在变分法中

$$\bar{E} = \frac{\int_{\tau} \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int_{\tau} \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

假设试探波函数为:

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$$

Roothaan的“LCAO-MO”

$$\bar{E}_i = \bar{E}_i(c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in})$$

$$\frac{\partial \bar{E}_i}{\partial c_{i1}} = \frac{\partial \bar{E}_i}{\partial c_{i2}} = \dots = \frac{\partial \bar{E}_i}{\partial c_{in}} = 0$$



# Hartree-Fock-Roothaan equation

$$\sum_v (F_{uv} - \mathcal{E}_i S_{uv}) C_{iv} = 0$$

LCAO-MO

能级

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^n C_{iv} \phi_v$$

$\{\phi_v\}$  基组

重叠积分

$$S_{uv} = \int \phi_u^*(1) \phi_v(1) d\tau_1$$

Fock算符矩阵元

$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (uv | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (u\lambda | v\sigma) \right]$$

单电子积分

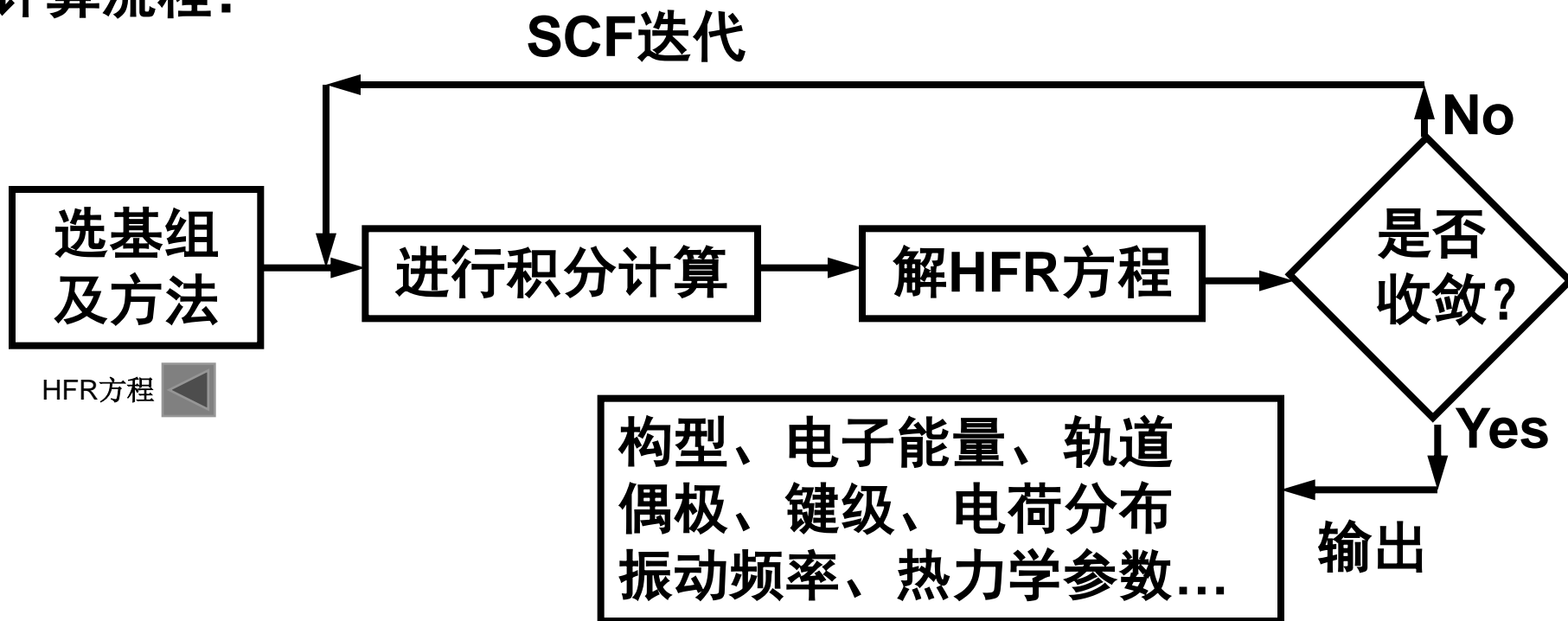
双电子积分



## 8.1 量子化学从头算方法

在三大近似基础上，**计算所有的单电子及双电子积分**，来求解Hartree-Fock-Roothaan方程的方法。

计算流程：



HFR方程



### 8.1.1 基组 (basis set)

求解HFR方程的第一步，构建分子轨道波函数。

$$\text{LCAO-MO}, \Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$$

HFR方程

$\{\phi_v\}$ 称该原子轨道集合为基组。

在计算中每个原子轨道用一个函数来表示，称此函数为基函数。

A basis set is the mathematical description of the orbitals within a system used to perform the theoretical calculation.



## 三种类型的基函数

复杂

### ① 类氢离子轨道

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) \underline{Y_{l,m}(\theta,\varphi)}$$

$n, l, m$ —分别为主量子数、角量子数及磁量子数。

### ② Slater型轨道 (STO)

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = c_{n,l} r^{n-1} e^{-\zeta r} \underline{Y_{l,m}(\theta,\varphi)}$$

保留了类氢离子轨道的角度部分，引入Slater轨道指数 $\zeta$ ，随原子轨道不同而不同。STO比较精确，但计算速度较慢。

$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n^*}$$

例如：C的1s和2s轨道指数为5.6727和1.6083



### ③ Gaussian型轨道 (GTO)

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = c'_{n,l} r^{n-1} e^{-a^2 r^2} \underline{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}$$

也保留了类氢离子轨道的角度部分，与STO不同的是径向函数为 $r^2$ 的指数函数，同时使用参数 $a$ 。GTO计算速度较快，但不如STO精确。

STO和GTO各有优缺点，实际工作中将两者联合使用，广为采用**STO-GTO基组**。原子轨道用STO描述，但用GTO进行计算，用几个GTO去逼近一个STO，这是数学上的一种计算技巧。常用的基组有以下几大类型。

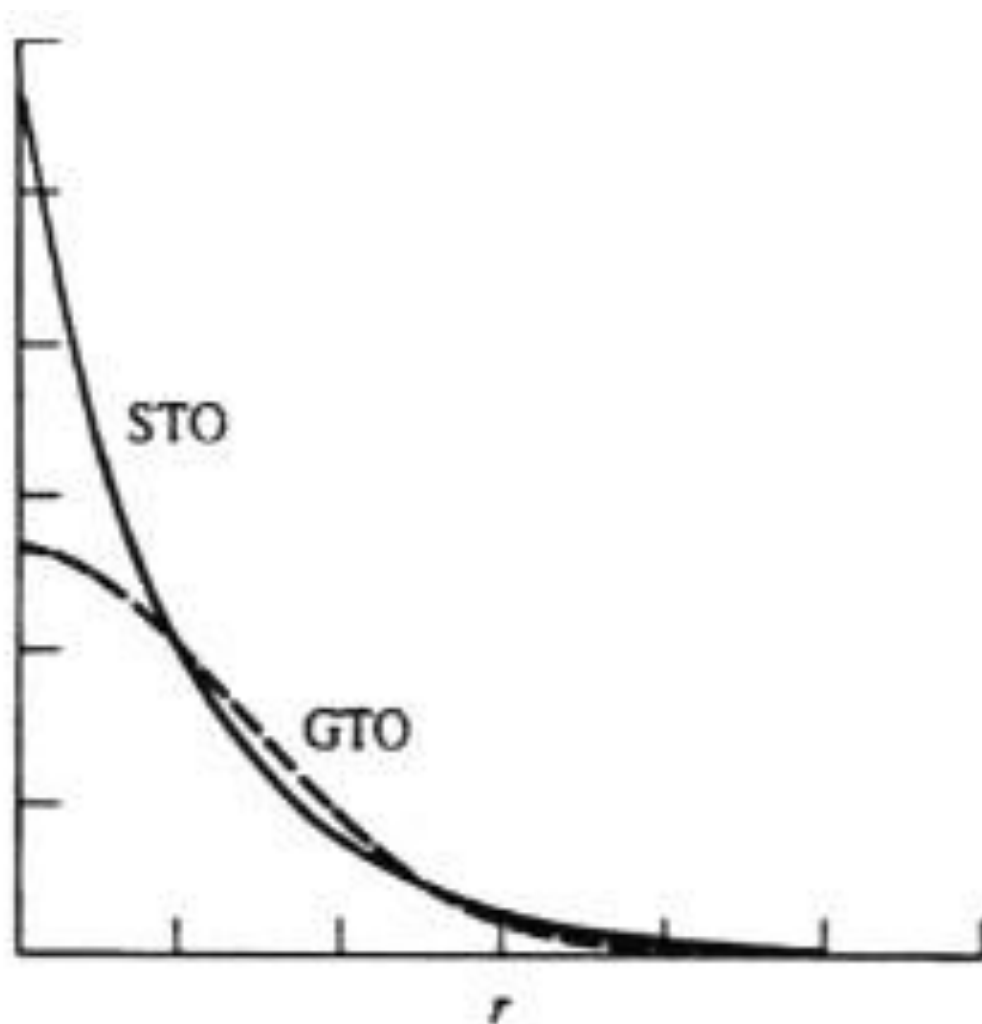


图 2.2 1s Slater 型轨道和最好的 Gauss 函数近似



## 1. STO-NG极小基(单 $\xi$ 基)

只选原子基态时占有轨道作为基函数构成基组，每个占有轨道各对应于一个STO（单 $\xi$ 基），每一个STO用N个GTO逼近。

例：HF分子：

H:  $1s$

F:  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

} 共6个原子轨道，  
即6个STO.

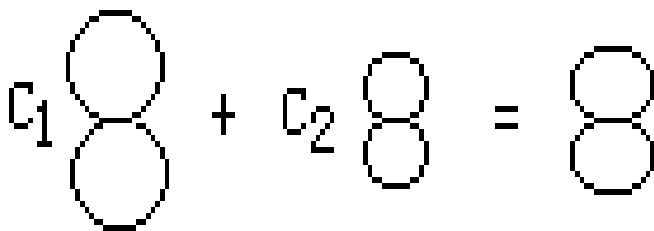
如，STO-2G： 每个STO用 2个 GTO逼近。

STO-3G： 每个STO用 3个 GTO逼近。



## 2. 分裂价基

以双  $\xi$  基( $N-N'N''G$ )为例: 对每个原子的价轨道进行分裂 (大小不同的两个), 用两个STO (双  $\xi$  基) 表示, 分别用  $N'$  和  $N''$  个GTO逼近。内层轨道不进行分裂, 各用一个STO表示, 各用N个GTO逼近。



即每个价轨道用两个大小不同的STO线性组合。



例：HF分子

**$N-N'N''$  G基组**

H:  $1s$  —— 用  $N'$  个 GTO 逼近

$1s'$  —— 用  $N''$  个 GTO 逼近

F:  $1s$  —— 用  $N$  个 GTO 逼近

$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  —— 用  $N'$  个 GTO 逼近

$2s', 2p_x', 2p_y', 2p_z'$  —— 用  $N''$  个 GTO 逼近

共11个原子轨道，即11个STO.

如3-21G: 对每个原子的价轨道进行分裂, 用两个STO表示, 分别用2和1个GTO逼近。内层轨道不进行分裂, 用3个GTO逼近。



**6-31G:** 对每个原子的价轨道进行分裂, 用两个STO表示, 分别用3和1个GTO逼近。内层轨道不进行分裂, 用6个GTO逼近。

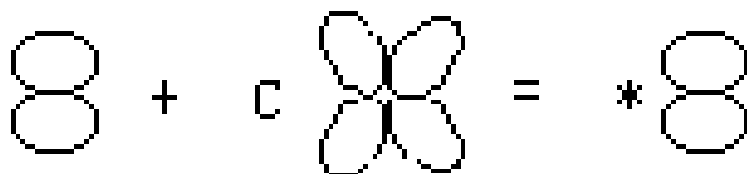
如6-311G为三  $\xi$  基: 对每个原子的价轨道进行分裂, 用三个STO表示, 分别用3、1和1个GTO逼近。内层轨道不进行分裂, 用6个GTO逼近。

**基组大小顺序:  $6-311G > 6-31G > 3-21G > STO-3G$**



### 3. 扩展基

以双  $\xi$  扩展基为例: 在分裂价基的基础上加上极化函数, 即角量子数更高的原子轨道, 来构成扩展基。(隐含: 不仅考虑了占有轨道, 还有空轨道。)



如: 对C, N, O等原子考虑 $d$ 轨道 (各加5个STO),  
对过渡金属原子考虑 $f$ 轨道 (各加7个STO),  
对H原子考虑 $p$ 轨道 (各加3个STO)。



例: HF分子,F的占有轨道中角量子数最高的为 $p$ 轨道,

①若在6-31G基础上对F原子加上 $d$ 轨道, 则构成6-31G( $d$ )或6-31G\*基组。

②若同时对H原子加上 $p$ 轨道, 则构成6-31G( $d,p$ )或6-31G\*\*基组。

③再如在6-311G基础上对H、F原子同时加上极化函数, 则构成6-311G( $d,p$ )或6-311G\*\*基组。



## 4. 弥散基

在扩展基的基础上对各价轨道加上弥散函数, 构成弥散基。

例: HF分子



①若在6-31G\*\*基础上对F原子的4个价轨道各加上1个弥散函数, 则构成6-31+G\*\*或6-31+G (d,p) 基组。

②若同时对H原子加上弥散函数, 则构成6-31++G\*\*或6-31G++(d,p)基组。

③再如在6-311G\*基础上对H、F原子同时加上弥散函数, 则构成6-311++G\*基组。



当体系中电子离核较远，常采用弥散基，使轨道占有更大的空间，离核较远处也能有较好的描述。如有孤对电子的分子体系、阴离子、激发态分子等。

例：是否采用弥散基组对 $\text{CH}_3\text{OH}$ 的优化影响不大，但对 $\text{CH}_3\text{O}^-$ 的影响很大。



## CH<sub>3</sub>OH

CO bond (Å)

CH bond (Å)

OH bond (Å)

HOC angle (°)

OCH angle (°)

HOCH dihedral angle (°)

## 6-31G(d)

1.4039

1.0843

0.9442

110.22

112.19

±120.38

## 6-31+G(d)

1.4050

1.0835

0.9444

111.16

112.01

±120.40

## CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>

CO bond (Å)

CH bond (Å)

OCH angle (°)

## 6-31G(d)

1.3107

1.1332

116.54

## 6-31+G(d)

1.3304

1.1210

115.00





例：吡啶的分子式为 $C_8H_7N$ ，请写出6-311++G\*基组相对于该分子的意义及计算该分子时所涉及的STO的数目。

答：这是一种**弥散基组**。首先对C、H和N原子的**每一个价轨道STO分裂成3部分**，分别用3个、1个和1个GTO来逼近，每个**内层轨道STO不分裂**，各用6个GTO逼近，然后对**C和N原子各加上5个d轨道**，最后对C、N和H原子**各价轨道加上弥散函数**。

以6-311++G\*基组计算该分子时各类原子涉及的STO的数目为：

每个C/N原子： $1+4*3+5+4=22$

每个H原子： $1+1*3=4$

**共计STO数目** $=22*(8+1)+4*7=226$



## 5. 赝势（模型势）价基(ECP)

对于**重元素**，即使使用小基组，计算工作量也相当可观。

例如： $^{77}\text{Ir}$



AO	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s
$n+0.7I$	4.7	5.4	6.1	5.0	5.7	6.4	7.1	7.8	6.0

众所周知，化学反应等主要在价层电子间进行，内层电子贡献较少。70年代以来，Huzinaga提出模型势方法，Kahn、Christiansen、Hamann、Rappe、Hay、Bachelet等小组提出各种有效核芯势方法。



例如，Gaussian98程序收录了Huzinaga的模型势与Hay的有效核芯势等。

Hay的赝势收录了两种：

1) 完全冻结了内层轨道赝势，

关键词为Lan|1，

对应的基组为Lan|1mb（相当于极小基）；

2) 只冻结次内层以内的轨道，如第一过渡金属只冻结1s、2s、2p，次内层3s、3p、3d及价层4s、4p不冻结，

关键词为Lan|2，

对应的基组为Lan|2dz（相当于扩展基）。



## 6. 相关自洽 (correlation consistent, cc) 基组

Dunning基组

cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z

相当于前述的分裂价基。

aug-cc-pVDZ: 表示在cc-pVDZ基组上加上弥散函数。

## 7. 一般基组

程序允许使用关键词“Gen”来自己定义基组，或者对体系中不同元素采用不同水平的基组。



## 小结:

以上我们简单介绍了几种**基组类型**，在实际的计算中，将作为**Keyword**输入计算机，例如：HF/6-311++G\*\*。

一般说来，基组越大，基函数数目越大，根据

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$$

则待定系数  $c_{iu}$  越多，计算工作量越大，但通常计算精度也越好。



## 8.1.2 方法

**Hartree-Fock theory** is useful for providing initial, first-level predictions for many systems. It is also reasonably good at computing the structures of **stable molecules**. As such, it is **a good base-level theory**.

与半经验MO方法相比

与微扰方法以及密度泛函理论相比

However, its **complete neglect of electron correlation**—the energy contributions arising from electrons interacting with one another—make it unsuitable for many purposes. For example, **it is insufficient for accurate modeling of the energetics of reactions and bond dissociation**.



HF法可以优化分子构型并作频率计算。根据计算体系的电子组态需将自洽场计算分为闭壳层(RHF)、开壳层(UHF)和限制开壳层(ROHF)三种。RHF适用于电子总数为偶数的、基态为单重态的体系，其所有的分子轨道为双占据的；UHF适用于多重态体系，即最高占据轨道有一个或数个单占据的，程序中把 $\alpha$ 和 $\beta$ 电子分开计算，有两套矩阵。ROHF则是将一对对 $\alpha$ 、 $\beta$ 电子强制在一个轨道中计算。

对于同一个体系，用UHF方法计算得到的能量略低于ROHF法，但对于高自旋体系，更倾向选择ROHF方法。



### 8.1.3 分子积分

基组选定后, 开始求解Hartree-Fock-Roothaan方程, 试探

函数  $\Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$ , 采用变分法, 计算

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \\ &= \frac{\int \Psi^* [\text{电子动能} \hat{T} + \text{核吸引能} \hat{V}_n + \text{电子排斥能} \hat{V}_{ee} + \text{电子相关交换能} \hat{V}_{ex}] \Psi d\tau}{\int (\sum_i c_i \phi_i)^* (\sum_i c_i \phi_i) d\tau} \end{aligned}$$



**Ab initio**法计算所有的单、双电子积分，需要计算的各类分子积分包括重叠积分、动能积分、核吸引能积分、双电子积分等。

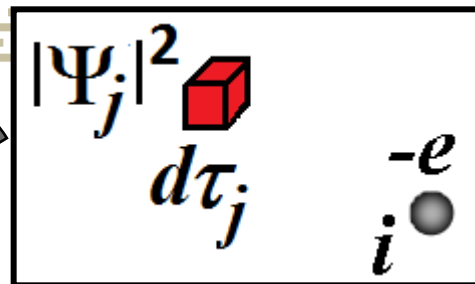
双电子积分计算是整个分子轨道计算的瓶颈，如果所选取的基函数数目为 $n$ ，则求解HFR方程时涉及的单电子积分数目为 $n(n+1)/2$ 个，双电子积分数目为 $(n^4+2n^3+3n^2+2n)/8$ ，它包括四中心双电子积分、三中心双电子积分、二中心双电子积分和单中心双电子积分。

具体计算有分块、成批积分等方法。



## 8.1.4 自洽场计算

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\Psi_j|^2 d\tau_j}{r_{ij}} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i$$



求解Hartree-Fock-Roothaan方程多采用SCF (Self-Consistent-Field) 迭代。由零级波函数→一级波函数→二级波函数→…→ $n$ 级波函数→ $n+1$ 级波函数，考察 $n+1$ 级波函数和 $n$ 级波函数的差异，或两者的能量差，分析结果是否收敛。

所以，在进行Hartree-Fock自洽场计算前，要准备一套试探的波函数（称零级波函数）或密度函数矩阵，这个过程称为初始猜测。



## 1. 初始猜测

通常，第一行元素用INDO半经验方法产生试探波函数；第二行元素用CNDO法；第三行及以后的元素用HMO法。

用户也可用 **Guess=Read或Card**，选择硬盘已有的波函数文件，或按格式输入初始轨道波函数。



建议用户在运行Gaussian程序时，保存 **Chk文件**（中间结果文件）。

用户也可选择核实哈密顿方法(**Guess=core**),虽然不是好的猜测，但适用于任何基组函数。



## 2. 自洽场迭代

HFR方程只能用自洽迭代法求解。迭代直至**第 $n+1$ 次能量或密度矩阵与 $n$ 次的差值小于某个指定值( $\Delta < 10^{-8} \sim 10^{-10}$ )**，则称为迭代收敛。

Fock算符矩阵元

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^m c_{\lambda j} c_{\sigma j}$$

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$$

$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (uv | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (u\lambda | v\sigma) \right]$$

**Convergence Criteria:** An optimization is complete when it has converged essentially, when **the forces are zero**, the next step is very small, below some present value defined by the algorithm, and some other conditions are met. These are the convergence criteria used by Gaussian.



## Convergence Criteria:

- ① The force must be essentially 0. Specifically the maximum component of the force must be below a certain value (interpreted as 0).
- ② The root-mean-square of the forces must be 0 (within the defined tolerance).
- ③ The calculated displacement for the next step must be smaller than the defined cutoff value (again, meaning essentially 0).
- ④ The root-mean-square of the displacement for the next step must be also below its cutoff value.

在Gaussian程序中以4个“**Yes**”和“Normal termination of Gaussian ...”为成功计算的标志。



## 举例：甲醛分子优化。

经过多个循环的自恰迭代 .....

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000013	0.000450	YES
RMS Force	0.000007	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000038	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000027	0.001200	YES

Optimization completed.  
-- Stationary point found.

4个“YES”表示  
自恰迭代收敛



### 3. Gaussian不收敛的可能原因:

(1) **初始文件**存在错误。如:

- (a) 自旋多重度错误
- (b) 变量赋值为整数
- (c) 变量没有赋值或多重赋值
- (d) 键角小于等于0度, 大于等于180度
- (e) 分子描述后面没有空行
- (f) 二面角判断错误, 造成两个原子距离过近
- (g) 分子描述一行内两次参考同一原子, 或参考原子共线

(2) **内存**不够,  
设置计算过程中的硬盘调用, 如maxdisk=2000MB

(3) SCF(自洽场)不收敛, 一般是**L502**错误



## 4. 解决不收敛常用对策

(1) 试用不同的初始猜测（半经验MO）；

(2) 先用小基组计算，其结果(Guess=Read)可做大基组的初始猜测；

(3) 尝试改变几何构型（如改变分子对称性 Symm=loose 改变键长、键角、二面角等构型参数）。

(4) 放宽收敛标准

如果接近SCF, 但不收敛。用**SCF=Slazy**放松收敛标准，这通常用在平衡结构收敛的几何优化。



**(5) 增加迭代次数**（如出现L9999错误）；

Gaussian默认的最大循环步数为64 (SCF=DM或SCF=QC方法则为512)，如果循环次数超过这个数目则会汇报convergence failure。

若不收敛的原因是因为最大循环步数不够。可以通过设置MaxCycle=N（N是SCF迭代步数）来尝试收敛。

**(6) 考虑不同理论等级的计算；**

比较常见的方法有HF、DFT、MCSCF、CASSCF、MPn等。

通常，精度更高的方法更难收敛。精度比较低的方法产生的计算结果可以作为高精度计算的初始猜测。

考虑使用不同理论级别的计算。这并不总是实用的，



**(7)对开壳层体系，可采用闭壳层的初始猜测计算；**

对开壳层体系，尝试收敛到同一分子的闭壳层离子，接下来用作开壳层计算的初始猜测(Guess=Read)，再添加电子可以给出更合理的虚轨道。一般说，阳离子比阴离子容易收敛。

**(8)尝试能级移动Level shifting (SCF=Vshift)**

如果不收敛的原因是波函数的震荡行为，可以采用level shifting的方法，人为地升高非占据轨道的能级，以防止和最高占据轨道之间的混合，以达到收敛的目的。



## (9)用强制收敛方法 (SCF=QC )

如体系有很多能量相近的能级，导致计算不收敛。

SCF=QC通常有效，但相比于SCF=DM，将大大增加计算时间。不要忘记给计算额外增加一千个左右的迭代。



## 8.2 半经验分子轨道方法

Hartree-Fock-Roothaan equation:

$$\sum_v (F_{uv} - \epsilon_i S_{uv}) C_{iv} = 0$$

Fock算符矩阵元

双电子积分

$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (uv|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (u\lambda|v\sigma) \right]$$

单电子积分  
(主项)

在求解HFR方程时，对双电子积分作不同程度的近似处理，忽略一些积分或在一些积分值的选择上使用实验参量以减少积分计算工作量，于是产生了各种各样的半经验分子轨道计算方法。简单快速，适用大分子体系及结构类似的系列化合物的结构—性能关系的研究。



**Semi-empirical MO方法按创立时间先后和近似程序依次分为：**

**(1) HMO: Hückel Molecular Orbital**

**(2) EHMO: Extended HMO**

**(3) PPP**

**(4) Pople创建的CNDO, INDO, NDDO**

**(5) Dewar改进的MINDO, MNDO, AMI, PM3**

**文献上报道较多的有MINDO, MNDO, AMI, PM3。**

**后两种方法应用相对较多。**



**A B C D原子**

$$(uv|\lambda\sigma) = \iint \phi_u(1) \phi_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_v(1) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

设：  $u$ ,  $v$ ,  $\lambda$  和  $\sigma$  分别为  $A, B, C$  和  $D$  原子  
提供的原子轨道

**$(u_A v_B | \lambda_C \sigma_D)$**        $A, B, C, D$  为原子核的标记；



$$(u_A v_B / \lambda_C \sigma_D)$$

当 $A=B=C=D$ 时，单中心双电子积分；

当 $A \neq B \neq C \neq D$ 时，四中心双电子积分；

相应的有二中心、三中心双电子积分。

例： $A=B \neq C \neq D$ ，三中心双电子积分；

$A=B=C \neq D$ ， $A=B \neq C=D$ ，二中心双电子积分；

依次类推。

一般说来，单中心双电子积分最大，其次是双中心双电子积分，而三中心、四中心双电子积分就很小。



## 8.2.1 HMO

早在20世纪30年代，Hückel根据LCAO-MO，应用 $\sigma$ 、 $\pi$ 分离及 $\pi$ 电子近似，成功处理了有机共轭分子。

HMO是HFR方程最粗略的近似，忽略全部的双电子积分排斥项，只计算单电子积分，属单电子理论。其HFR方程为：

方程

$$\sum_u (H_{uv} - \varepsilon_i S_{uv}) C_{vi} = 0$$

只考虑 $\pi$ 电子，原子轨道只取形成 $\pi$ 键的肩并肩的 $p$ 轨道，上述方程称为Hückel久期方程。



## Hückel作近似:

$$H_{uv} = \begin{cases} \alpha & u = v \\ \beta & u \text{ 与 } v \text{ 相连接} \\ 0 & u \text{ 与 } v \text{ 不连接} \end{cases}$$

$$S_{uv} = \delta_{uv} = \begin{cases} 0 & u \neq v \\ 1 & u = v \end{cases}$$

例: 丁二烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 & = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 & = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 & = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 & = 0 \end{cases}$$



系数有非零解，则下列  
久期行列式等于零：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

设：
$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

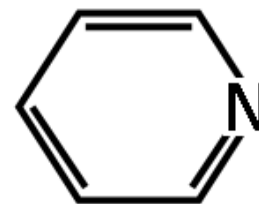
**Hückel 行列式**



对于含杂共轭体系，引进杂原子参数 $h_x$ ,  $k_{xy}$ ,

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta$$

$$\beta_{xy} = k_{xy} \beta$$



对C原子而言,  $h_x=0$ ,  $k_{xy}=1$



HMO 计算是量子化学中最简单、近似程度最大的方法。但是在**理论有机发展中HMO可说功勋卓著**，特别是对前线轨道理论和轨道对称性守恒原理的发展发挥了作用。

HMO方法成功讨论了**共轭分子**的电子结构和稳定性，预言了烯烃的加成和环合的可能性，许多定性结果令人满意。

目前HMO法应用不多，主要见于体系较大或含有金属原子的体系的计算。随着计算机的高速发展及分子轨道程序的不断完善，常规的共轭分子已不太使用HMO方法了。



以用HMO法计算丁二烯，获得4个 $\pi$ -MO：

$$\Psi_4 = 0.3717(\phi_1 - \phi_4) - 0.6015(\phi_2 - \phi_3)$$

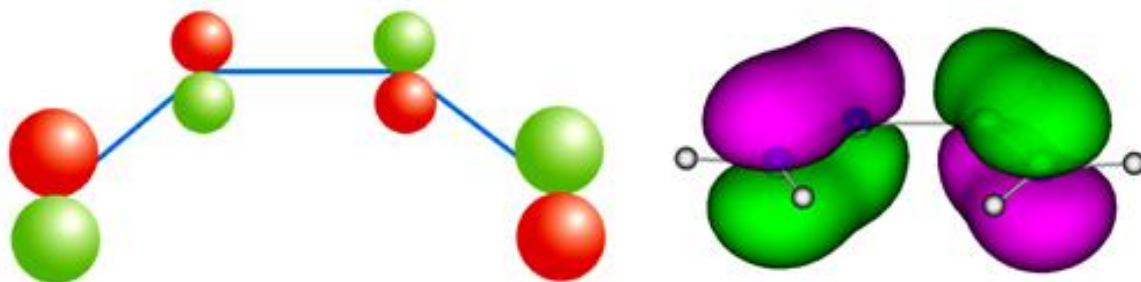
$$\uparrow \quad \Psi_3 = 0.6015(\phi_1 + \phi_4) - 0.3717(\phi_2 + \phi_3)$$

$$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \Psi_2 = 0.6015(\phi_1 - \phi_4) + 0.3717(\phi_2 - \phi_3)$$

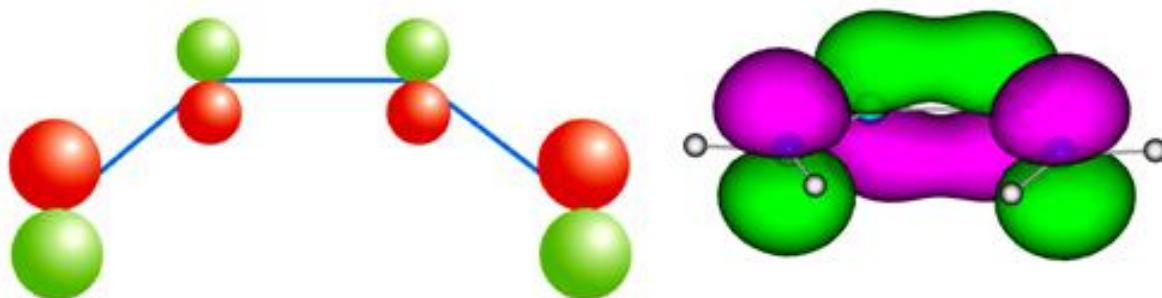
$$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \Psi_1 = 0.3717(\phi_1 + \phi_4) + 0.6015(\phi_2 + \phi_3)$$

基态      第一激发态





常温或加热条件下，丁二烯分子处于基态，其HOMO轨道为 $\Psi_2$ 。环合反应得到顺旋产物。



光照条件下，丁二烯分子处于第一激发态，其HOMO轨道为 $\Psi_3$ 。环合反应得到对旋产物。



## 8.2.2 EHMO

20世纪50年代，计算机的出现为量子化学计算提供了强有力的工具，有人在HMO的基础上提出改进，处理对象不仅限于共轭分子中的 $\pi$ 电子，也可以处理骨架 $\sigma$ 电子，这一方法成为Extended HMO，简称EHMO。EHMO也属于单电子理论，无需迭代，与HMO不同的是处理价电子。



其久期方程为：
$$\sum_u \left( H_{uv}^{ef} - \varepsilon_i S_{uv} \right) C_{vi} = 0$$

其中  $H_{uv}^{ef}$  用价态电离势或电子亲合势来近似, 根据分子构型计算全部重叠矩阵  $S_{uv}$ 。

采用类似于上述HMO的方法, 先求解行列式得到  $\varepsilon_i$ , 再代回 *Hückel* 久期方程结合波函数的归一化性质, 就能得到各能量下的一套  $C_{vi}$ , 由此构建相应的波函数  $\Psi_i$ 。



极性不太大的分子，EHMO计算结果还可以。

EHMO和固体能带理论相结合，Hoffmann提出了用于晶体计算的**晶体EHMO**方法，曾被广泛用来计算晶体的能带结构。60~70年代，EHMO应用广泛，EHMO法中实验参数选得好的话，可以得到相当好的定性结果。

目前对于生物大分子、稀土重原子等体系，EHMO法仍有用武之地。



### 8.2.3 PPP方法

PPP方法因Parisser、Parr和Pople三人提出而得名，它与HMO处于同一等级，也采用 $\sigma$ 、 $\pi$ 分离，只处理 $\pi$ 电子，与HMO方法不同的是考虑了部分双电子积分。

它的主要近似为零微分重叠（zero differential overlap），对相同的原子轨道重叠积分为1，不同的原子轨道重叠积分忽略。但不忽略单电子哈密顿积分，此外计算  $(ii | jj)$  类双电子积分。PPP法应用不是很多，但后来应用甚广的CNDO就是在它的基础上发展起来得。



## 8.2.4 CNDO, INDO 和NDDO

CNDO, INDO 和NDDO 是Pople创建的几种半经验分子轨道法, 也只处理分子中的价电子 (可以是 $\pi$ 电子也可以是 $\sigma$ 电子), 分子内部壳层被看成刚性核实部分。与上述HMO和EHMO不同之处是计算部分双电子积分。

CNDO、INDO 和NDDO的区别在于对双电子积分作了不同程度的近似。



**John A. Pople**

1925.10.31日－2004.3.15日

**约翰·波普尔**曾是剑桥大学理论化学家John Lennard-Jones的门下，曾在剑桥大学数学系、国家物理实验室工作，后在美国卡内基美隆大学(Carnegie-Mellon Univ.)和西北大学任教授，是美国国家科学院和美国艺术与科学院院士。

**1998年**，他由于在量子化学计算方法方面卓越的贡献与玻恩分享了当年度诺贝尔化学奖；**2003年**获得封爵。



## 1. NDDO

Neglect of Diatomic Differential Overlap  
忽略双原子微分重叠

$$(u_A v_B | \lambda_C \sigma_D) = \iint \phi_u(1) \phi_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_v(1) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

当  $A \neq B$  时,  $(u_A v_B / \lambda \sigma) \approx 0$

$C \neq D$  时,  $(uv / \lambda_C \sigma_D) \approx 0$

在NDDO中, 只计算  $(u_A v_A / \lambda_C \sigma_C)$  双电子双(或单)中心积分, 忽略全部的三中心和四中心积分以及部分双中心积分, 使计算大为简化。但仍需计算大量的双中心积分, 现应用不是很多。



## 2. CNDO

**CNDO(Complete Neglect of Differential Overlap)**  
全略微分重叠方法，是Pople、Santry和Segal在PPP方法基础上提出的。

在NDDO的基础上，对  $(u_A v_A / \lambda_C \sigma_C)$  作进一步的近似处理。

当  $u \neq v$  时  $(u_A v_A / \lambda_C \sigma_C) \approx 0$ ;  
 $\lambda \neq \sigma$  时  $(u_A v_A / \lambda_C \sigma_C) \approx 0$

在CNDO中只计算  $(u_A u_A / \lambda_C \lambda_C)$  类的双（或单）中心积分，数目比NDDO中少很多。



CNDO计算需要确定的参量有重叠积分 $S_{uv}$ , 哈密顿实中的 $U_{uu}$ 和 $V_{AB}$ , 电子排斥积分 $r_{uv}$ 与成键参量 $\beta_{AB}^0$

根据参量化的不同, 分CNDO/1、CNDO/2, 后者应用较广。**CNDO/2曾一度在我国广为流行。**80~90年代初, CNDO/2是在我国较早程序化和得到广泛应用的SCF方法。CNDO/2计算体系的平衡几何构型、偶极矩等, 结果与实验符合较好, 但分子结合能、键伸缩力常数和实验偏差很大, 其中结合能普遍偏大, **在Gaussian程序中作为初始猜测。**



### 3. INDO

(Intermediate Neglect of Differential Overlap)  
间略微分重叠法。

INDO是Pople、Dixon等提出的，主要针对CNDO方法中，双电子积分计算太少导致结果不理想的问题。

在INDO中，双电子积分计算  $(uu/uu)$ 、 $(uu/\gamma\gamma)$ 、 $(u\gamma/u\gamma)$ （其中 $u \neq \gamma$ ），近似程度介于CNDO和NDDO之间。



## 8.2.5 MINDO/3、MNDO和AMI、PM3

### 1. MINDO/3 (Modified INDO, Version 3)

**Dewar 对Pople's INDO 进行了改进，先后推出了 MINDO/1,2,3，其中MINDO/3较全面地接近基态分子性质，如在几何构型、偶极矩、第一电离势和生成势等方面取得了较大成功，特别是在计算热化学数据方面效果较好，得到了较广的应用。**



## 2. MNDO (Modified NDDO)

一般情况下，MNDO计算结果比MINDO/3好。现代从头计算程序中对分子轨道作Guess处理时常用MNDO法。

## 3. AMI (Austin Method 1)

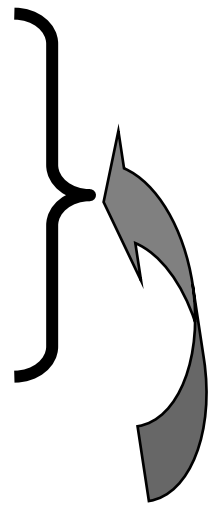
AMI是NDDO 的又一新改进，计算结果大为改进，是目前半经验分子轨道方法中应用最广的一种。

## 4. PM3 (Parameter Method 3)

PM3 是由Stewart (Dewar's student)推出的，在AMI基础上对其中的一些经验参数重新设置优化。



综上，可以归纳如下：

半经验分子轨道计算	HMO	$\pi$ 电子，共轭体系	} 不计算双电子积分
	EHMO	价电子，极性不太大	
	PPP	$\pi$ 电子，共轭体系	} 
	Pople's	NDDO INDO CNDO	
	Dewar's	AMI PM3 MNDO MINDO/3	

计算部分一、二中心双电子积分  
忽略全部三、四中心双电子积分



半经验方法在量子化学计算的发展过程中起了不可替代的作用，随着计算机技术的飞速发展，从头算方法日益普及，半经验方法逐渐走进历史。

许多的从头算程序（如Gaussian程序）都把半经验方法HMO、CNDO、INDO作为初始猜测编入程序。

近年来，量子化学组合方法出现，大体系的外围仍采用半经验方法计算。



## 8.3 密度泛函理论 (Density Functional Theory)

从20世纪60年代**密度泛函理论 (DFT)**提出以来，并在局域密度近似下导出著名的**Kohn-Sham方程**以来，DFT已逐渐成为量子化学计算领域的强有力的工具。

在量子化学计算领域，据INSPEC数据记录显示：

Information Service in Physics, Electro-Technology, Computer and Control

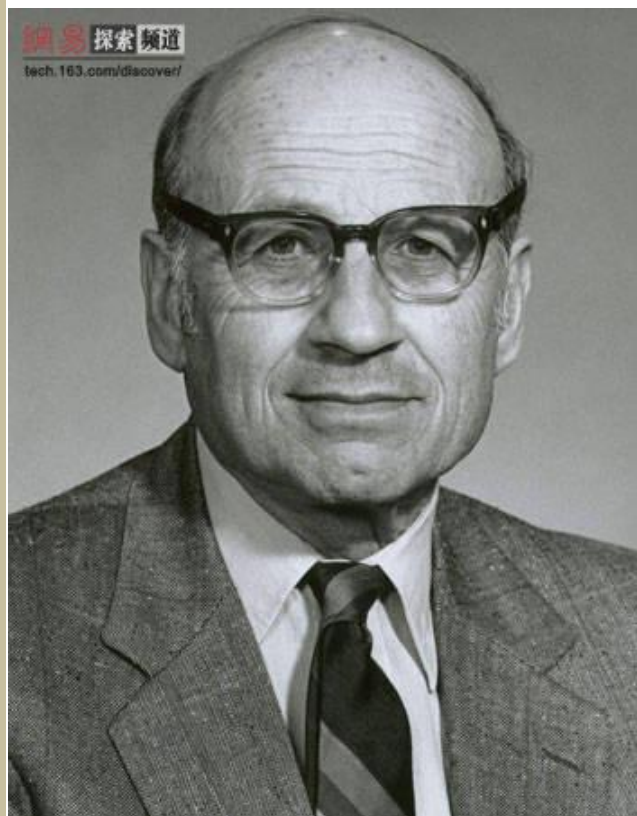
- ①直至80年代末，分子轨道HF方法一直占主导地位；
- ②90年代中期，DFT和HF方法的论文并驾齐驱；之后，**DFT的工作按指数级数增加。**



最近几年，密度泛函方法得到了广泛的应用，通常可以得到比HF方法更好的计算结果，但只需**中等程度的价格**，对于中型或大型分子体系，其计算成本远低于MP2法。

DFT是**凝聚态物理和计算化学领域**最常用的方法之一。

1998年，**Kohn**因DFT的开创性工作与**Pople**共同获得诺贝尔化学奖。从中可见DFT在化学领域中的地位。



**瓦尔特·科恩**于1923年出生于奥地利的犹太家庭，16岁的科恩逃亡加拿大，随后参加了第二次世界大战。1945年获加拿大的多伦多大学数学和物理学学士学位，1946年获**应用数学硕士学位**，1948年获**哈佛大学物理学博士学位**。科恩曾任IBM、通用原子、Bell电话实验室等多家著名企业的顾问，并被接受为伦敦皇家学会的外籍会员，**量子分子科学国际科学院、国家科学院和美国艺术与科学院院士**。



## 分子体系的Schrödinger方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{电子动} \\ \text{能算符} \end{array} + \begin{array}{c} \text{核-电子} \\ \text{吸引能} \end{array} + \begin{array}{c} \text{电子-电子} \\ \text{排斥能} \end{array} + \begin{array}{c} \text{电子相关} \\ \text{交换能} \end{array} \right] \Psi = E \Psi$$

注：①**电子相关能**：主要包括自旋—轨道偶合作用能、自旋—自旋偶合作用能、轨道—轨道偶合作用能。

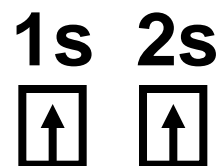
$$E_{\text{相关}} = - \sum_i \sum_j \vec{u}_i \vec{u}_j$$

②**电子交换能**，电子具有全同粒子特性，满足保里原理，波函数必须具有反对称性，它与非对称波函数的能量差为交换能。



例：Li<sup>+</sup>的某一激发态1s<sup>1</sup>2s<sup>1</sup>,

假设电子排布状态为



1s(1) $\alpha$ (1) 2s(2) $\alpha$ (2) 为**非对称波函数**

$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$  为**反对称波函数**

**两种状态的波函数不同，能量的差异称为交换能。**



**HF理论**能够在分子尺寸提供**较准确的交换能**处理，同时也是大体系的实际计算工具。

但是它在描述化学键时有些不足，而且**没有相关能校正**时不宜处理热化学问题。

**HF超自洽场的校正**，如**MP多级微扰**、**组态相互作用CI**也只能处理中小分子，对大体系是不实用的。

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT), 是基于量子力学和玻恩-奥本海默绝热近似的从头算方法中的一类解法。**Kohn-Sham DFT**通过泛函计算体系中**电子交换能及相关能**，因而获得比较好的结果。



密度泛涵理论最初来源于对下面问题的考虑:

在量子化学从头算中, 对于一个N电子体系, **电子波函数**依赖于3N个空间变量及N个自旋变量, 共**4N个变量**, 将随着体系变大、电子数的增多, 使计算变得越来越困难。

而体系的**哈密顿**只**不过由单电子和双电子算符组成**, 同时只跟体系中的单个电子和双电子的信息有关。

$$\text{哈密顿算符} = \left\{ \begin{array}{l} \text{电子动能算符} \\ \text{核-电子吸引能} \end{array} \right\} \text{单电子信息}$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{电子-电子排斥能} \\ \text{电子相关交换能} \end{array} \right\} \text{双电子信息}$$



密度泛函理论的主要目标就是用电子密度取代波函数做为研究的基本量。电子密度仅是三个变量的函数，无论在概念上还是实际上都更方便处理。此外，对于波函数实验上无法准确测定，而电子密度却可以，电子密度同波函数模的平方相联系。

这一操作减少了自由变量的数量，减小了体系物理量振荡程度，并提高了收敛速度。

Kohn-Sham DFT在密度空间中通过泛函计算各种物理量。

目前常见的基于DFT的商业软件有：VASP，CASTEP等。  
Gaussian软件中有DFT计算模块。



密度泛函理论的概念起源于**Thomas-Fermi模型**。在1920's, Thomas和Fermi将一个原子中电子的动能表示成**电子密度的泛函**, 并加上原子核-电子和电子-电子相互作用（两种作用都可以通过电子密度来表达）的经典表达来计算原子的能量。

**Hohenberg-Kohn第一定理**指出体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函。

**Hohenberg-Kohn第二定理**证明了以基态密度为变量, 将体系能量最小化之后就得到了基态能量。

**Kohn-Sham方法**中提出了处理电子交换能及相关能的泛函处理。



## 8.3.1 The Hohenberg-Kohn Theorem

In 1964, Hohenberg and Kohn proved that

“For molecules with a nondegenerate ground state, the ground-state molecular energy, **wave function** and all other molecular electronic properties are uniquely determined by the ground-state **electron probability density**  $\rho_0(x, y, z)$ ,

namely,  $E_0 = E_0[\rho_0]$  .”

—— *Phys. Rev.* 136, 13864 (1964)



Density functional theory (DFT) attempts to calculate  $E_0$  and other ground-state molecular properties from the ground-state electron density  $\rho_0$ .

Proof: The electronic Hamiltonian is

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} ;$$

external potential

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$$





In DFT,  $v(\vec{r}_i)$  is called the **external potential** acting on electron  $i$ , since it is produced by charges external to the system of electrons.

Once the external potential  $v(\vec{r}_i)$  and the number of electrons  $n$  are specified, the electronic wave functions and allowed energies of the molecule are determined as the solutions of the electronic Schrödinger equation.



It can be proved that the ground-state electron probability density  $\rho_0(\vec{r})$  determines:

(1) ✓ the external potential (except for an arbitrary additive constant) ;

(2) ✓ the number of electrons.

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = n$$





$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$$

Here,

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}_i) v(\vec{r}_i) d\vec{r}_i$$

**dependent of the external potential.**

$$\bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = F[\rho_0]$$

The functional  $F[\rho_0]$  is **independent** of the external potential.



## 8.3.2 The Hohenberg-Kohn Variational Theorem

“For every **trial density function**  $\rho_{tr}(\vec{r})$  that satisfies  $\int \rho_{tr}(\vec{r}) d\vec{r} = n$  and  $\rho_{tr}(\vec{r}) \geq 0$  for all  $\vec{r}$ , the following inequality holds:

$$E_0 \leq E_v[\rho_{tr}]$$

where  $E_0$  is the true ground-state energy.”

**Proof:**

Let  $\rho_{tr}(\vec{r})$  satisfy that  $\int \rho_{tr}(\vec{r}) d\vec{r} = n$  and  $\rho_{tr}(\vec{r}) \geq 0$ . By the Hohenberg-Kohn theorem,  $\rho_{tr}(\vec{r})$  determines the external potential  $V_{tr}$  and this in turn determines the wave function  $\Psi_{tr}$  that corresponds to the density  $\rho_{tr}(\vec{r})$ .



Let us use the wave function  $\Psi_{tr}$  as a trial variation function for the molecule with Hamiltonian  $\hat{H}$ . According to the variation theorem

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{tr} | \hat{H} | \Psi_{tr} \rangle &= \left\langle \Psi_{tr} \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) \right| \Psi_{tr} \right\rangle \\ &\geq E_0 = E_v[\rho_0] \end{aligned}$$



Since the left hand side of this inequality can be rewritten as

$$\hat{T}[\rho_{tr}] + \hat{V}_{ee}[\rho_{tr}] + \int \rho_{tr}(\vec{r}) d\vec{r} = E_V[\rho_{tr}]$$

One gets

$$E_V[\rho_{tr}] \geq E_V[\rho_0]$$

Hohenberg and Kohn proved their theorems only for nondegenerate ground states.

Subsequently, Levy proved the theorems for degenerate ground states.



### 8.3.3 The Kohn-Sham Method

If we know the ground-state electron density  $\rho_0(\vec{r})$ , the Hohenberg-Kohn theorem tells us that it is possible in principle to calculate all the ground-state molecular properties from  $\rho_0$ , without having to find the molecular wave function.



在Kohn-Sham DFT的框架中，最难处理的多体问题（由于处在一个外部静电势中的电子相互作用而产生的）被**简化成了一个没有相互作用的电子在有效势场中运动**的问题。这个有效势场包括了外部势场以及电子间库仑相互作用的影响，例如，交换和相关作用。

**处理交换相关作用是KS DFT中的难点**。目前并没有精确求解交换相关能  $E_{xc}$  的方法。最简单的近似求解方法为**局域密度近似(LDA近似)**。LDA近似使用**均匀电子气来计算体系的交换能**（均匀电子气的交换能是可以精确求解的），而**相关能部分则采用对自由电子气进行拟合**的方法来处理。





1965, Kohn and Sham devised a practical method for finding  $\rho_0(\vec{r})$  and for finding  $E_0$  from  $\rho_0(\vec{r})$ .

[*Phys. Rev.*, 140, A 1133 (1965)].

Their method is capable, in principle, of yielding exact results, but because the equations of the Kohn-Sham (KS) method contain an unknown functional that must be approximated, the KS formation of DFT yield approximate results.



Kohn and Sham considered **a fictitious reference system of  $n$  noninteracting electrons** that each experience the same external potential  $V_S(\vec{r}_i)$  that makes the ground-state electron probability density  $\rho_S(\vec{r})$  of the **reference system** equal to the exact  $\rho_0(\vec{r})$  of the molecule we are interested in:  $\rho_S(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$



Since the electrons do not interact with one another in the reference system, the Hamiltonian of the **reference system** is

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS}$$

where  $\hat{h}_i^{KS}$  is the one-electron Kohn-Sham Hamiltonian.



The KS operator  $\hat{h}_i^{KS}$  is the same as the HF operator except that the exchange operators in the HF operator are replaced by  $v_{XC}(\vec{r})$  , which handles the effects of both **exchange and electron correlation.**



$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \\ &= \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \end{aligned}$$

Various approximate functionals  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  are used in molecular DFT calculations. The functional  $E_{XC}$  is written as the sum of an exchange-energy functional  $E_X$  and a correlation-energy functional  $E_C$  :

$$E_{XC} = E_X + E_C$$



Among various  $E_{XC}[\rho]$  approximations,  
**gradient-corrected exchange and correlation**  
energy functionals are the most accurate.  
Commonly used  $E_X$  and  $E_C$ .



寻找精度更高的能量密度泛函成为发展密度泛函理论的核心问题之一。由于交换能比相关能一般大一个数量级，寻找精度更高的交换能泛函尤为重要。

**LDA**

**PW86 (Perdew and Wang's 1986 functional)**

**B88 (Becke's 1988 functional)**

**BR89**

**PW91 (Perdew and Wang's 1991 functional)**

**B2000 等等**

$E_X$  :

**Lee-Yang-Parr (LYP) functional**

**P86 (the Perdew 1986 correlation functional)**

$E_C$  :



# DFT方法简介

通常，DFT方法的名称由交换和相关泛函的名称组成

## 1) 交换泛函

名称	说明	关键字	
		单独使用	组合形式
Slater	$\rho^{4/3}$ 使用理论系数2/3，也称为局域自旋密度交换[73-75]。	HFS	S
$X_\alpha$	$\rho^{4/3}$ 使用经验系数0.7，通常用在不使用相关泛函只使用交换泛函时[73-75]。	XAlpha	XA
Becke 88	Becke于1988年提出的泛函，其中包括Slater交换和含有密度梯度的相关[78]。	HFB	B
Perdew-Wang 91	Perdew和Wang在1991年提出的泛函的交换部分[328-332]。	N/A	PW91
Barone改进的PW91	Adamo和Barone改进的Perdew-Wang 1991交换泛函[333]。	N/A	MPW
Gill96	Gill在1996年提出的交换泛函[83, 334]。	N/A	G96



## 2.相关泛函

名称	说明	组合形式
<b>VWN</b>	<b>Vosko, Wilk</b> 和 <b>Nusair</b> 在 <b>1980</b> 年提出的相关泛函(论文中的泛函III)拟合到均匀电子气的 <b>RPA</b> 解, 通常称为局域自旋密度( <b>LSD</b> )相关[335]。	<b>VWN</b>
<b>VWN V</b>	<b>VWN80</b> 论文中的泛函 <b>V</b> , 拟合到均匀电子气的 <b>Ceperley - Alder</b> 解 (这是论文中推荐的泛函) [335]。	<b>VWN5</b>
<b>LYP</b>	<b>Lee, Yang</b> 和 <b>Parr</b> 的相关泛函, 其中包括局域和非局域项[77, 79]。	<b>LYP</b>
<b>Perdew Local</b>	<b>Perdew</b> (1981)局域(非梯度修正的)泛函[336]。	<b>PL</b>
<b>Perdew 86P</b>	<b>Perdew</b> 梯度校正并加上其 <b>1981</b> 年的局域相关泛函[337]。	<b>P86</b>
<b>Perdew/Wang 91</b>	<b>Perdew</b> 和 <b>Wang</b> 在 <b>1991</b> 年提出的梯度修正相关泛函[328-332]。	<b>PW91</b>
<b>Becke 96</b>	<b>Becke</b> 在 <b>1996</b> 年提出的梯度修正相关泛函(其单参数混合泛函的一部分)[81]。	<b>B96</b>



### 3.混合方法

有三种包含Hartree-Fock交换和DFT交换-相关混合形式的混合泛函可以使用

名称	说明	关键字
使用 <b>LYP</b> 相关泛函的 <b>Becke</b> 三参数混合泛函	<p>这是<b>Becke</b>的三参数泛函[80]，具有下列形式：  <math display="block">A * E_x^{\text{Slater}} + (1-A) * E_x^{\text{HF}} + B * \Delta E_x^{\text{Becke}} + E_c^{\text{VWN}} + C * \Delta E_c^{\text{non-local}}</math>                     其中非局域相关项为<b>LYP</b>泛函。<b>VWN</b>是泛函III（而不是泛函V）。常数<b>A</b>，<b>B</b>，<b>C</b>为<b>Becke</b>拟合到<b>G1</b>分子组决定。由于<b>LYP</b>包含局域和非局域项，使用的相关泛函实际上是：<math>C * E_c^{\text{LYP}} + (1-C) * E_c^{\text{VWN}}</math>。                      换句话说，<b>VWN</b>用来提供过量的局域相关作用，因为<b>LYP</b>包含的局域项基本上相当于<b>VWN</b>。</p>	<b>B3LYP</b>
加上 <b>Perdew 86</b> 相关泛函的 <b>Becke</b> 三参数混合泛函	<p>这是上述的<b>Becke</b>三参数泛函，加上<b>Perdew 86</b>泛函表示的非局域相关。常数<b>A</b>，<b>B</b>，<b>C</b>也是由<b>Becke</b>决定。</p>	<b>B3P86</b>
加上 <b>Perdew/Wang 91</b> 相关泛函的 <b>Becke</b> 三参数混合泛函	<p>这是上述的<b>Becke</b>三参数泛函，加上<b>Perdew 91</b>泛函表示的非局域相关。常数<b>A</b>，<b>B</b>，<b>C</b>也是由<b>Becke</b>决定。</p>	<b>B3PW91</b>



续表

加上Becke 1996 相关泛函的Becke 单参数混合泛函	Becke的单参数混合泛函，在原始文献[323]中定义。	B1B96
加上LYP相关泛函 的Becke单参数混 合泛函	Becke的单参数混合泛函，使用LYP作为相关泛函（见上面B3LYP的说明），由Adamo和Barone建立[81, 82]。	B1LYP
加上修正的 Perdew/Wang交 换和相关泛函的单 参数混合泛函	Barone和Adamo的Becke型单参数泛函，使用修正的Perdew-Wang交换和Perdew-Wang 91相关[333]。	MPW1PW 91



## 8.3.4 Comments on the DFT Methods

- (1) The KS equations are solved in a **self-consistent fashion**, like the HF equations.
- (2) The **computation time** required for a DFT calculation formally scales the third power of the number of basis functions.
- (3) The KS orbitals can be used in qualitative MO discussions, like the HF orbitals.



(4) Nowadays **KS DFT** methods are generally believed to **be better than the HF method**, and in most cases they are even better than MP2 .

(5) DFT对开壳层体系**没有**像HF方法那样存在明显的**自旋“污染”**倾向。DFT是基于非限制性的行列式。



(6)DFT提供了第一性原理或从头计算的框架，可以解决原子和分子中的许多问题，如电离势的计算、振动光谱的研究、催化活性位的选择、生物分子的电子结构等。特别是对于重元素化合物、固体等的计算，**精度一般比HF法好，在MP2水平。**

(7)DFT和分子动力学(MD)结合的分子模拟，是当前理论化学研究化学反应动态过程的有力工具，成为当前国际研究的主流方向。



(8) 很长一段时间以来，密度泛函理论在描述分子间弱相互作用（如范德瓦尔斯力）或者计算半导体的能隙还是有一定困难的。

此后出现了半经验的色散矫正方法（DFT-D）及一些非局域混合交换关联泛函（Hybrid exchange-correlation functional）来近似实现（vdW-DF）。

对于半导体能隙，则可以多体作用（Many-body）的GW方法进行计算，其中G表示格林方程（Green Function），而W表示屏蔽参数。

