1. 将Ref. 1的Exercise 2.1用BDF实现，并比较BDF和Gaussian的计算结果，包括能量、基函数数目和SCF迭代步数。

参考解答：

以下为Exercise 2.1提供的丙烯分子坐标，可以看出，该分子排布在xOy面上：

C 1.273694 0.103415 0.000000

C 0.000000 0.519712 0.000000

C -1.131346 -0.495403 0.000000

H 1.496403 -0.953373 0.000000

H 2.077545 0.824680 0.000000

H -0.222709 1.576500 0.000000

H -2.088089 0.026845 0.000000

H -1.058621 -1.120498 0.889981

H -1.058621 -1.120498 -0.889981

使用BDF和Gaussian对丙烯在RHF/6-31G(d)水平计算单点能的结果见表3-1。可看到两者在各自的6-31G(d)基组下得到的单点能不同，究其原因是HF方法有变分性，Gaussian使用的基函数更多，变分空间更大，单点能降得更低。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 表3-1 使用Gaussian和BDF计算丙烯在RHF/6-31G(d)水平下的单点能计算结果比较 | | |
| 计算软件 | Gaussian 16 | BDF |
| 能量/Hartree | -117.065698502 | -117.06515689 |
| 基函数数目 | 57 | 54 |
| SCF迭代步数 | 12 | 10 |

再指定Gaussian使用6-31G(d)-5d基组后计算，结果见表3-2。可看到对丙烯而言，BDF在RHF/6-31G(d)和Gaussian在RHF/6-31G(d)-5d水平下的基函数数目一致，单点能结果也一致，不同之处在于在循环迭代次数上，BDF稍少于Gaussian，收敛更快一些。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 表3-2 使用Gaussian计算丙烯在RHF/6-31G(d)和RHF/6-31G(d)-5d水平下的单点能计算结果比较 | | |
| 计算软件 | RHF/6-31G(d) | RHF/6-31G(d)-5d |
| 能量/Hartree | -117.065698502 | -117.065156892 |
| 基函数数目 | 57 | 54 |
| SCF迭代步数 | 12 | 12 |

此例说明：对于给定基组名，不同的计算软件设定的基组信息未必相同，这会使得**看似是同一算例，不同计算软件给出的结果未必一致**。所以需特别注意，**在复现别人计算结果时，首先确保自己使用的基组/泛函确实与待复现结果一致**！

2. 先构造一对原子数在20到30之间的同分异构体（isomers）并进行简单的结构优化。再用BDF计算下列分任务。

(1)分别使用HF、DFT（使用两个泛函，B3LYP以及一个纯泛函）以及MP2/cc-pVDZ水平比较它们间的相对能量，相对能量数值分别用三个单位（Hartree、eV、kcal·mol-1）给出。再用cc-pVTZ，重复DFT和MP2计算，比较isomers的相对能量。

(2)将一个isomer的MP2/cc-pVTZ计算分别使用BDF进行2核、4核、8核并行计算，统计计算时间和并行效率。

参考解答：

(1)个人构造的同分异构体是两种二氯代联苯，取代位置分别是2，7位和3，8位。使用Gauss View建模后使用ORCA在def2-SVP水平下优化结构，得到的分子坐标分别为

2,7-二氯代联苯（下文称之为isomer-1）：

C -0.84533195991773 0.95631204799741 0.86695688758137

C 0.46296917953950 0.89055132107898 0.41153738968092

C 1.06498249109929 2.05041746604826 -0.04872626223504

C 0.38682375533153 3.25825741761093 -0.05957630313133

C -0.92916629483352 3.32496446678289 0.39786117470048

C -1.53691904595740 2.15806885302784 0.86178357772044

H -1.33177779310003 0.05786162666320 1.22288286662819

H 1.00911644617855 -0.04137764481499 0.41174217012473

H 0.89340943637666 4.14652768979640 -0.40661874558071

H -2.56260459262502 2.18503471734340 1.20271069002731

C -1.66709331376272 4.62322731007777 0.38662794093699

C -2.42161858132883 5.01473379007752 1.49250102782185

C -1.61923201631221 5.46623475990715 -0.72389685760276

C -3.10577169358506 6.21908872396761 1.47479389475736

H -2.46369194088787 4.39499072034369 2.37581764658229

C -2.30901947987771 6.66904435935388 -0.72694800403690

H -1.05555752795261 5.17208444276276 -1.59838613456934

C -3.05941590604282 7.05751618377553 0.37275066068088

H -2.26865845182014 7.30948735218955 -1.59800079723894

H -3.60007805771479 7.99261925989212 0.37887337421372

Cl 2.70997882629083 1.99495162290832 -0.61716762133114

Cl -4.03387825909787 6.68923511320967 2.87110846426962

3,8-二氯代联苯（下文称之为isomer-2）：

C -2.58160084178652 0.85828318402722 0.00080156853200

C -1.19423075211164 0.86536269424988 0.00098054343823

C -0.48184821662044 2.06241189554032 0.00026969425476

C -1.19416423453283 3.25950055784776 -0.00062846767782

C -2.58153392669185 3.26665691565461 -0.00081697160061

C -3.26678503079028 2.06248916662553 0.00011048883372

H -3.12770213250513 -0.07395399173453 0.00130680306569

H -0.65977525765669 -0.07535746059244 0.00163025822144

H -0.65965646486742 4.20019103552288 -0.00124317258025

H -3.12758341376550 4.19892427265791 -0.00156478051965

C 1.01725661812022 2.06237059889130 0.00078164411047

C 1.72979440054537 2.06154569389869 -1.19627740111421

C 1.72939598080617 2.06315592590829 1.19791401450705

C 3.11712542600413 2.06150240870885 -1.20321779640295

H 1.19530943085168 2.06092784488391 -2.13697707431363

C 3.11678391264014 2.06312227056329 1.20519298930278

H 1.19468583944535 2.06380338066680 2.13849130201270

C 3.80213032469577 2.06229337795585 0.00112229842861

H 3.66351142389813 2.06086028564820 -2.13528741294019

H 3.66287659702490 2.06373408667386 2.13743659617327

Cl -5.00747133311841 2.06253716373157 -0.00043793949156

Cl 5.54284890041484 2.06224511267023 0.00136880576014

**纯泛函**即既未包含交换能也未包含相关能的泛函。本例选取的纯泛函为BLYP。

下面使用BDF对isomer-1与isomer-2就RHF/cc-pVDZ、B3LYP/cc-pVDZ、B3LYP/cc-pVTZ、BLYP/cc-pVDZ、MP2/cc-pVDZ和MP2/cc-pVTZ水平计算其单点能，结果（均已和Gaussian和ORCA计算结果对照，在误差允许范围内一致）如表3-3所示，其中MP2均未使用冻芯近似，B3LYP均使用Gaussian定义的B3LYP下进行。可以看到，在所有计算水平下，isomer-1的能量均稍低于isomer-2。

注：**HF方法得到的一对物种的相对能量水平并不必然和post-HF方法得到的结果一致**。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表3-3 使用BDF对isomer-1与isomer-2在不同计算水平下相对单点能的结果比较 | | | | | |
| 计算水平 | isomer-1的绝对能量/Hartree | isomer-2的绝对能量/Hartree | isomer-2相对于isomer-1的能量差 | | |
| mHartree | eV | kcal·mol-1： |
| RHF/cc-pVDZ | -1378.12952590 | -1378.12759377 | 1.932 | 0.05257 | 1.212 |
| MP2/cc-pVDZ | -1379.99703570 | -1379.99371069 | 3.325 | 0.09047 | 2.086 |
| MP2/cc-pVTZ | -1380.78211698 | -1380.77796371 | 4.153 | 0.11301 | 2.606 |
| B3LYP/cc-pVDZ | -1382.56632241 | -1382.56311978 | 3.203 | 0.08714 | 2.010 |
| B3LYP/cc-pVTZ | -1382.72931496 | -1382.72613850 | 3.176 | 0.08643 | 1.993 |
| BLYP/cc-pVDZ | -1382.31709740 | -1382.31376161 | 3.336 | 0.09077 | 2.093 |
| BLYP/cc-pVTZ | -1382.49356014 | -1382.49044716 | 3.113 | 0.08470 | 1.953 |

(2)并行效率的比较

因测试时BDF的MP2计算效率很低，故下面使用ORCA对isomer-2的MP2/cc-pVTZ的2核、4核和8核并行计算进行测试，结果列于表3-4。可以看到，随着并行核数增加，SCF模块和MP2模块的耗时明显减少，但4核与8核对2核加速比减小（从0.981到0.888），说明**虽然增加计算核数可减少计算时间，但此效果边际递减**。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 表3-4 使用ORCA对isomer-2在MP2/cc-pVTZ水平下用不同并行核数所得各主要模块耗时结果比较 | | | |
| 并行核数 | SCF/s | MP2/s | 总耗时/s |
| 2 | 679.555 | 446.627 | 1127.624 |
| 4 | 349.388 | 223.885 | 574.823 |
| 8 | 189.293 | 126.433 | 317.592 |

3. 在BDF中用RI-MP2以及cc-pVTZ，cc-pVQZ基函数计算习题2中的一个isomer，比较MP2和 RI-MP2 的计算精度和计算效率。

参考解答：

本任务计算选取任务2中的isomer-2作为算例。因测试时已知BDF的MP2效率低且冻芯近似时结果有误，故此处采取ORCA完成，结果列在表3-5中。所有MP2计算采用冻芯近似，辅助基组选择相应的C基组。可以看到，本例中使用RI加速得到的能量仅偏高极少（0.3mH）但MP2的计算耗时明显减少。冻芯近似+RI加速对于快速计算具有重要意义。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表3-5 使用ORCA对isomer-2在MP2/cc-pVTZ及RI-MP2/cc-pVTZ水平下计算的结果比较 | | | | | |
| 计算水平 | 计算能量/Hartree | 精度比 | SCF耗时/s | MP2耗时/s | 主项目总耗时/s |
| MP2/cc-pVTZ | -1380.52088736 | - | 189.184 | 111.641 | 302.660 |
| MP2/cc-pVQZ | -1380.71127110 | - | 1484.479 | 965.370 | 2455.277 |
| RI-MP2/cc-pVTZ cc-pVTZ/C | -1380.52062724 | 1.000 | 189.438 | 4.041 | 195.684 |
| RI-MP2/cc-pVQZ cc-pVQZ/C | -1380.71110434 | 1.000 | 1482.294 | 18.640 | 1504.832 |

注：一般**采用RI近似加速则须配套冻芯近似**，因为C基组在设计时已考虑冻芯近似的影响，C基组越大则RI-MP2和MP2的偏差越小。

此外，对BDF而言，不论何种基组，使用RI拟合后xuanyuan模块计算时间极大增加，相应的SCF计算和MP2计算耗时则会明显减少。在MP2中，由于使用方法为direct SCF跳过了双电子积分计算，所以xuanyuan模块只计算了单电子积分，耗时很短；而在RI-MP2中，另计算了三中心积分，这是在RI-MP2的xuanyuan中消耗时间的根本原因。

山东大学前沿交叉科学青岛研究院 刘纯彰 20210975

完稿于2022年3月17日，定稿于2022年5月4日