

关于计算方法的整体视角

(贾韞哲 中科院物理研究所 表面 10 组)

一、概述

如果我们把计算物理学、计算化学、计算材料学看做一个整体，不妨将其称为计算物质科学。计算物质科学由于面对的问题的时间尺度与空间尺度各跨越十几个甚至几十个数量级，因此必然存在专属于各个时间、空间领域问题的求解方法。而且，由于一些特定问题的计算需求，逐渐发展了对于体系局部采取不同尺度处理方式的融合方法。

由于人工智能技术的发展，其在计算物质科学中也起到了不可替代的作用，但是必须强调的是，人工智能技术与原有的一切方法有目的与本质上的不同。所有其他计算方法本质上就是求解物理问题本身，大体包括了常、偏微分方程求解问题以及基于统计学的蒙特卡罗方法。而人工智能的方法本质上是一种数值拟合，它通过数学的理论构建出的多参数计算网络尝试给出对于问题的数据信息，但是并不涉及问题的物理本质。因此，在后面的表述中，将计算方法整体分为两类：人工智能方法与计算物理学方法。

计算物理学的特殊之处在于，一些求解方法层面的概念并不对应某个特定的时空尺度，比如无论是宏观还是微观，我们都有本征值问题，而一切本征值问题在数学层面的求解方法是一致的。从这个意义上讲，计算物理学方法与人工智能方法在方法的层面上都不涉及具体的物理背景，是纯粹的算法与数学层面的科学。然而，计算物理学方法的一些发展与细化是深植于其对应的物理问题的，这与人工智能方法自始至终停留在算法与数学层面有本质的不同。其中比较重要的一点就是近似的引入依据，对于计算物理学方法，近似的引入往往是基于对于问题特征的分析，排除一些物理层面的次要项、高阶项而达成的。因此，为了比较清晰地认识计算物质科学方法，我们首先介绍计算物理学的基本方法。

二、计算物理学的基本方法

由于计算物理学方法在最终应用上是深植于需要解决的各项物理问题中的，因此在了解计算方法之前，应当先对有哪些种类的物理问题有一个整体的认识。物理学或者说物质科学无非是在探索两件事，即世界由什么构成以及世界成分间的关联。计算物理学方法可以辅助解决的是后者，而方程正是我们用数学语言描述时空关联的方式。如果所要描述的体系中只涉及某些变量关于其他变量的一元函数关系，则列写的方程为常微分方程或方程组。如果所要描述的体系设计多元函数关系，则列写的方程为偏微分方程。在变量的层面上，时间坐标与空间坐标是平等的。由于所研究的体系在时空上是有限的，因此方程组本身并不能确切的锁定具体的问题，还需要加上对应的边界条件以及初始条件。

边界条件是指系统边界上的约束，共有三类边界条件；而初始条件则是指初始时刻的体系状态。动力学体系的演化问题属于初值问题，即给定初值后通过求解方程组得到未来某个时刻体系的状态。边值问题则是给定体系在边界上的条件，求解内部的状态，比如求解固定边界下的电磁场。本征值问题则是给定方程，求解体系符合该方程可能的本征值与本征函数，比如量子力学求解薛定谔方程的问题。但是无论是上述三种情况的哪一种，其本质都是为了确定体系的状态。需要特别提及的是，求解常、偏微分方程组并不是表述体系状态的唯一方式，因为统计物理学告诉我们体系满足一定的统计规律，因此我们可以利用蒙特卡罗方法仅从统计意义上解得体系的一部分信息，从而实现对于体系状态的描述。而统计学的方法如回归分析、关联分析等则是在求解得体系状态后实施的数据分析。简单来说，求解物理问题首先要表述状态，接下来分析该状态的特征，而前者又有求解方程组和蒙特卡洛模拟两种手段。

除了可以用数学上严格求解的情况，有四种重要的思想被应用在数值计算领域，即离散化、展开与截断、自洽与迭代、变分与极限。由于我们需要求解的往往是一个函数，相当于

有无数个参数等待求解，但是我们不能在数学上严格求解，所以需要减少参数。数值方法所必须采用的离散化本身直接将一个无穷多维的问题变成了有限维的问题，然而为了满足相应的精度需求，这个离散化后的维度往往仍无法直接求解。无穷级数的数学手段在数学上尝试寻找对于函数的严格的展开表示，最为常见的就是泰勒级数展开与傅里叶展开。抛开离散化，当一个函数可以用前 N 项和收敛的无穷级数表示时，就可以根据物理意义将函数仅保留到前有限项，即做截断，而且精度往往与保留的项数呈现正相关。因此展开与截断的思想帮助我们问题的求解代价与求解精度之间的权衡变得可控。除了级数展开，基展开方法是另一种常见的展开方式，一方面基展开可以与统计学的表述相配合，另一方面，基展开可以与变分法结合求解。在第一性原理的计算中，基函数的选取就是非常重要的基组选取问题。

由于方程组的变量往往是相互关联的，我们无法顺序给出求解，因此猜测尝试函数并进行迭代自洽的思路变得不可替代。一方面，究竟一个物理问题的尝试函数能否随着迭代收敛是必须优先确定的，即使无法确定，需要有一定的办法在不收敛时给出合适的调整以求收敛。而尝试函数的初始形式往往与迭代收敛的时间代价是相关的。变分求极值的方法往往是有了一定的物理基础做支撑的，比如量子力学体系基态波函数在定义上要求能量最低，因此能量对于任意参数或者函数的变分应该为 0。而求解激发态问题时或者非绝热的问题时则没有这样的物理基础，因此无法采用变分法直接求解。

除了离散化、展开与截断、自洽与迭代、变分与极限等手段的应用，线性代数在求解以线性方程为代表的数学问题中的重要价值是不可忽略的。线性代数最重要的意义是可以与离散化的处理方式以及计算算法的实现很好地相容。可以近似地认为，离散化、展开与截断、自洽与迭代、变分与极限等手段就是为了将一个复杂的实际问题转化为一个线型方程组的问题，并应用基于线性代数的求解算法进行求解。此外，对称性也是简化问题的一个重要思考角度，而基于对称性发展的数学工具群论可以应用于对于体系求解的过程中。

需要特别提及的是，随着对于物理体系认知的加深，我们发现一些物理效应很难简单用以往的方程求解等方法描述。比如多体效应，反映了当体系组分数增加，不仅带来数量层面的复杂性，而且在存在的物理效应上也存在着复杂性，比如长程的关联、集体行为与多体效应等。此外，非平衡的问题尤其是远离平衡的非线性区的问题存在着本质上的复杂性，甚至可能出现混沌等特殊的现象，这在流体力学和大气科学中、以及一些特殊的化学过程中有着突出的体现。在量子力学中，激发态的问题是较为复杂的，尤其是当体系经历非绝热演化时需要求解的非绝热动力学涉及到了电子与核运动行为的耦合。

三、原子分子尺度问题的处理方法

（一）电子结构问题的求解

原子分子尺度的问题是在纳米科学、介观问题、物理化学、分子生物学等领域主要需要面向的问题的尺度范围。由于电子的行为在这类问题中的重要地位，我们往往需要用量子力学的框架去处理问题。如果不需要考虑高能等特殊情况，即可以在薛定谔方程的框架下去求解，其主要思路往往有两条：后 Hartree-Fock 方法与密度泛函理论（DFT）。两者主要的区别在于求解的是 Hartree-Fock 方程还是 Kohn-Sham 方程。

简单提及，经典的 Hartree-Fock 方法经历两步主要的近似，第一步是认为体系的电子演化速度远远快于核的演化，因此认为在电子演化是核是静止的，该近似将电子与核的运动解耦。该近似显然不适合非绝热过程。第二步是 Hartree-Fock 近似，它考虑了电子是费米子，以 Slater 行列式的形式表示了多体波函数，即认为多体波函数是单电子波函数的各种连乘积按确定规则的线性组合。该近似忽略了电子间的关联相互作用，将多体波函数的求解问题转化成单体波函数的求解问题。

而密度泛函理论基于的 Kohn-Sham 方程的依据是 Hohenberg-Kohn 定理，即所有可观

察量都是电子密度的泛函，且总能量对密度的变分极小就是体系的基态。这两个定理告诉我们可以通过变分极小的方法求得体系的基态电子密度，从而得到对于体系状态的完整描述。然而，我们并不知道哈密顿量如何写成电子密度的泛函，因此无法将一个求解波函数的问题严格地写成求解电子密度的问题。Kohn-Sham 方程构建时，将所有的不确定归结到了交换关联泛函中。因此泛函的选取成了 DFT 理论框架中的重要问题。值得注意的是，Kohn-Sham 方程也是建立在绝热近似的基础上的。

在具体实现上，由于无论是 Hartree-Fock 方程还是 Kohn-Sham 方程都是本征值方程，因此需要选取相应的基函数来线性组合出体系的本征函数从而利用变分法等数学方法去求解。基函数的选取即基组选取的不同，发展出了不同的计算程序。

很显然，对于 DFT 的理论框架，其发展无非两个方向，第一个是找到更加符合所要求解体系的泛函，第二个则是尝试突破其只能求解基态问题的局限，即发展出含时密度泛函理论（TDDFT）。而对于 Hartree-Fock 的框架，则需要通过复杂化波函数的表示方式来尽可能地将更丰富的电子间关联作用包含进来。而两者的一个共同的进一步的目标就是突破绝热近似的束缚，以求可以实现对于非绝热过程的描述。

（二）绝热动力学问题

谈到动力学问题，其实是在探讨如何求解原子核的运动的问题。在不考虑非绝热的复杂情况时，对于原子核的运动往往在牛顿力学的框架下完成。因此除了在初始时刻需要给定速度以及坐标外，在每个时间点唯一需要确定的就是每个原子的受力。

在分子力场方法中，通过长程作用与临近作用来划分原子间的作用。其中长程作用包括 vdW 相互作用以及库伦势，其中 L-J 参数以及局部电荷都是通过第一性原理计算拟合后的确定参数。而临近作用包括了键长偏离势、键角偏离势、二面角偏离势等。其中的力常数也被拟合确定。

在非力场方法中，通过实时计算每一步电子的位置来计算原子核总的受力（包括来自其他原子核的以及电子的）。当然，在每一步原子（或者说离子）演化中，电子可以经过多步迭代自洽以求得较为精确的分布。

无论是力场方法还是非力场方法，都需要对于受力采取截断，而且体系往往需要采用周期性边界条件将无限大空间问题转化为有限大小的周期性问题。

每步动力学演化都需要通过自洽计算得到原子受力的动力学方法称为 Born-Oppenheimer 分子动力学，该情况下电子严格处于基态。而如果把电子波函数和原子坐标一起演化，不需要每步动力学演化都通过自洽计算得到原子受力，然而电子不是处于严格的基态。后面的情况称为 Car-Parrinello 分子动力学，它并不是指进行非绝热动力学计算，而是引入一个虚构的电子动力学，使电子接近基态，是一种近似方法。

（三）后 Hartree-Fock 方法的种类与基本原理

后 Hartree-Fock 方法主要顾及电子间的关联作用，因此也叫电子关联方法或者电子相关方法。后 Hartree-Fock 方法包括组态相互作用（Configuration Interaction, CI），耦合簇（Coupled Cluster, CC）方法，多组态含时 Hartree（Multi-configuration time-dependent Hartree, MCTDH），Møller-Plesset 微扰理论（Møller-Plesset perturbation theory, MP），二次组态相互作用（QCI），量子化学复合方法（Quantum chemistry composite methods）等。下面仅介绍其中三种方法的核心思想。

1. 组态相互作用（CI）

在 Hartree-Fock 方法中，单电子的波函数用如下的 Slater 行列式描述

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_{i(x_1)} & \chi_{j(x_1)} & \cdots & \chi_{k(x_1)} \\ \chi_{i(x_2)} & \chi_{j(x_2)} & \cdots & \chi_{k(x_2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{i(x_n)} & \chi_{j(x_n)} & \cdots & \chi_{k(x_n)} \end{vmatrix}$$

其中 $\chi_{m(x_n)}$ 代表第 n 个电子占据第 m 个自旋轨道（包含了空间部分与自旋部分）。而在组态相互作用中，引入了激发态的贡献，即将上述行列式中的某一至多列的轨道替换为所考虑的激发态轨道，从而构建出构造状态函数（configuration state function, CSF）。变分波函数用各级的构造状态函数展开为

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{ia} t_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots$$

其中 Ψ_0 是基态波函数，即原 Hartree-Fock 波函数，而随后的各项分别对应单激发组态、双激发组态、三激发组态等，记及各项的组态相互作用的方法分别被称为 CIS（single）、CISD（single-double）、CISDT（single-double-tribble）以及完全组态相互作用（full CI）。

如果简单表示，仅用一个下标区分不同的构造状态函数，也可以写作

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k$$

2. 耦合簇方法（CC）

CC 理论只是 Oktay Sinanoğlu 的多电子理论（MET）的微扰变体，它是多电子问题的精确（和变分）解，所以也被称为“耦合对 MET（coupled-pair MET, CPMET）”。

CC 的理论通过一种对参考波函数 $|\Phi_0\rangle$ 引入指数修正因子

$$|\Psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

的方式构造满足定态薛定谔方程的形式上的严格解。其中参考波函数 $|\Phi_0\rangle$ 可以是 Hartree-Fock 方法中的 Slater 行列式，即不考虑电子关联效应的近似波函数。

而修正因子的指数写作

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

其中 T_1 包含所有的单激发态， T_2 包含所有的双激发态，以此类推。各项展开式写作

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}^a \hat{a}_i$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}^a \hat{a}^b \hat{a}_j \hat{a}_i$$

通式为

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_n} t_{a_1, a_2, \dots, a_n}^{i_1, i_2, \dots, i_n} \hat{a}^{a_1} \hat{a}^{a_2} \dots \hat{a}^{a_n} \hat{a}_{i_n} \dots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_1}$$

在上式中 $\hat{a}^a = \hat{a}_a^\dagger$ 和 \hat{a}_i 分别代表产生和湮灭算符，而下标 i, j, \dots 和 a, b, \dots 分别代表占据和未占据的轨道。根据二次量子化的表示，我们不难理解这正代表着不同种类的激发行为。根据展开的阶数，耦合簇方法也可以分为 CCSD、CCSDT 等不同的近似水平。

3. Møller-Plesset 微扰理论（MP）

Møller Plesset 微扰理论(MP)利用 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论(RS-PT)，将电子相关效应加入到 Hartree Fock 方法的基础上，通常为第二(MP2)、第三(MP3)或第四(MP4)阶。其主要思想早在 1934 年由 Christian Møller 和 Milton S. Plesset 发表。

MP 微扰理论是建立在经典的 RS 微扰理论基础上的。在 RS 微扰理论中，考虑在无扰动哈密顿量 \hat{H}_0 的基础上引入了一个用参数 λ 作为调节参数的微扰 \hat{V} ，即总哈密顿量

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

波函数和自由能都可以看做 λ 的函数，于是有展开形式

$$\Psi = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)}$$

$$E = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)}$$

于是可以由如下的定态薛定谔方程的展开式

$$(\hat{H}_0 + \lambda V) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right)$$

两侧对应幂次系数相等的条件得到微扰的解。

对于 Møller-Plesset 微扰理论，其出发点在于对 Hartree-Fock 方法中的 Fock 算符 \hat{F} 进行修正。对于采用闭壳轨道和单行列式波函数的限制情况，第 i 个电子的 Fock 算子为：

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]$$

其中 $\hat{h}(i)$ 是第 i 个电子的单电子哈密顿量， $\hat{J}_j(i)$ 和 $\hat{K}_j(i)$ 分别是第 j 个电子与第 i 个电子之间的库伦算符与交换算符。 n 是电子数，因此 $n/2$ 是闭壳层系统的轨道占据数。Møller-Plesset 微扰理论通过差值的基态平均引入对于 Fock 算符 \hat{F} 的修正，即认为非扰动的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 \equiv \hat{F} + \langle \Phi_0 | (\hat{H} - \hat{F}) | \Phi_0 \rangle$$

而微扰被定义为相关势

$$\hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H} - (\hat{F} + \langle \Phi_0 | (\hat{H} - \hat{F}) | \Phi_0 \rangle)$$

其中规范的 Slater 行列式 $|\Phi_0\rangle$ 是 Fock 算符 \hat{F} 最低的本征态

$$\hat{F} \Phi_0 \equiv \sum_{k=1}^N \hat{f}(k) \Phi_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i \Phi_0$$

这里 N 代表电子数， $\hat{f}(k)$ 是单电子的 Fock 算符， ε_i 是被两个电子占据的（平均）空间轨道 φ_i 的能级。由于 $|\Phi_0\rangle$ 是 Fock 算符 \hat{F} 最低的本征态

$$\hat{F} \Phi_0 - \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_0 \rangle \Phi_0 = 0$$

于是

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \Phi_0$$

因此零阶能量是哈密顿量 \hat{H} 对于 Φ_0 的期望，即 Hartree-Fock 能量，且对于该表示，MP1 能量满足

$$E_{\text{MP1}} \equiv \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = 0$$

于是第一个有效的修正出现在 MP2 能量中。

将二阶 RS-PT 公式写成双激发斯莱特行列式的基（由 Brillouin 定理，单激发的斯莱特行列式没有贡献）。应用 Slater Condon 规则对 bra 和 ket 中带有 Slater 行列式的 n 电子矩阵元素进行简化并积分出自旋后，得到

$$E_{\text{MP2}} = 2 \sum_{i,j,a,b} \frac{\langle \varphi_i \varphi_j | \hat{v} | \varphi_a \varphi_b \rangle \langle \varphi_a \varphi_b | \hat{v} | \varphi_i \varphi_j \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} - \sum_{i,j,a,b} \frac{\langle \varphi_i \varphi_j | \hat{v} | \varphi_a \varphi_b \rangle \langle \varphi_a \varphi_b | \hat{v} | \varphi_j \varphi_i \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

其中, Slater - condon 规则表示单体和二体算符在波函数上的积分, 这些波函数的组成为正交轨道的 Slater 行列式。在此过程中, 涉及 n 电子波函数的原始积分被简化为最多涉及两个分子轨道的积分的和, 换句话说, 原始的 $3N$ 维积分被表达为许多三维和六维积分。下标 i, j, \dots 和 a, b, \dots 分别代表占据和未占据的轨道 ϵ 代表对应的轨道能量。二阶修正表示为

$$E \approx E_{\text{HF}} + E_{\text{MP2}}$$

以此类推, 可以得到更高阶的修正, 对应着更高阶的 MP3, MP4 等方法。

值得注意的是, 存在一种对于 MP2 或更高阶项没有影响的定义, 即

$$\hat{H}_0 \equiv \hat{F}, \quad \hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{F}$$

此时有结果

$$E_{\text{MP0}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i, E_{\text{MP1}} = E_{\text{HF}} - 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i$$

(四) 密度泛函的交换关联泛函等级与常见种类

交换关联泛函在本质上就是尝试给出该部分的能量如何表示成电子密度的泛函形式, 因此不同的近似就是对于该部分能量依赖于电子密度的复杂程度的不同。

1. 局域密度近似 (Local-density approximation, LDA)

该近似认为交换关联能仅依赖于空间中每一点的电子密度值, 即

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

其对电子密度的变分写作

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{xc}}(r) &= \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta \int \rho(r) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(r)] dr}{\delta \rho(r)} \\ &= \epsilon_{\text{xc}} + \rho \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}}{\partial \rho} \end{aligned}$$

局域自旋密度近似(LSDA)是包含电子自旋的 LDA 的直接推广:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{\text{xc}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

在 LDA 中, 交换相关能通常被分为交换部分和相关部分: $\epsilon_{\text{xc}} = \epsilon_{\text{x}} + \epsilon_{\text{c}}$, 其假设密度在任何地方都相同。因此, LDA 有低估交换能、高估相关能的倾向。在某些情况下, 这种低估与高估可能较为完美地相互抵消, 因此其计算误差有时候可能比更高等级的近似还高。

2. 广义梯度近似 (generalized gradient approximations, GGA)

为了纠正 LDA 近似低估交换能、高估相关能的趋势, 通常用密度的梯度来扩展, 以说明真实电子密度的非均质性。

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{\text{xc}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \rho(r) \epsilon_{\text{xc}}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) dr$$

其对电子密度的变分写作

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} = \epsilon_{\text{xc}}(\rho) + \rho \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}(\rho, |\nabla \rho|)}{\partial \rho} - \nabla \cdot \left(\rho \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}(\rho, |\nabla \rho|)}{\partial \nabla \rho} \right)$$

常用的广义梯度近似有 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 于 1996 年提出的交换关联泛函 (PBE); Perdew 和 Wang 于 1991 年提出的交换关联泛函(PW91); Lee, Yang 和 Parr 在 1988 年提出了关联泛函(LYP)等等。

3. meta-GGA (MGGA)

meta-GGA 包括电子密度的二阶导数(拉普拉斯算子), 而 GGA 只包括密度及其交换相

关势的一阶导数。即：

$$E_{XC}^{MGA}(n) = \int d\mathbf{r} f(n, \nabla n, \nabla^2 n)$$

实际使用中经常利用动能密度

$$T(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2$$

代替拉普拉斯算子，因为它在数值上更稳定。

常用的 MGGA 包括：B95、B98、ISM、KCIS、PKZB、TPSS、VSXC 等。

4.hybrid-GGA (Hyb-GGA)

通过包含 Hartree-Fock 理论计算得到的精确交换能，可以缓解表达能量交换部分的困难。这种类型的泛函被称为混合泛函。

常见的混合泛函有 B3LYP 和 HSE，表达式分别是：

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + b(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

其中 $a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81$ 。以及

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR} + (1-a)E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} + E_C^{PBE}$$

(五) 基组的种类与举例

在我们所要模拟的体系中，存在着以完美晶体为代表的周期性体系，以及分子为代表的完全非周期性体系。因此，很自然地围绕这两个极端情况发展出两种不同的基组，即平面波型的基组和原子轨道型的基组。此外，实际的计算中还会面对原子内部电子结构的问题，当原子序数较大，内层的电子结构十分复杂且消耗计算量，但是却并不是总和我们要关注的物理性质十分相关，因此针对芯电子的处理发展出赝势方法与全电子方法这两种选择。当我们要处理的体系在晶格尺度上存在着周期性，而又不得不关注原子的内部结构，离域的平面波或者局域的原子轨道都不是最好的选择，于是发展出融合版本的缀加平面波等方法。一些极端情况可能会使用全数值方法。

1.平面波基组 (plane wave, PW)

平面波基组的形式为

$$\Phi_G^k(r) = e^{i(k+G)\cdot r}$$

其中 G 为倒格矢。可以用这样的基组展开波函数

$$\Psi_k(r) = \sum_G c_G \Phi_G^k(r)$$

可以通过 Fourier 变换将平面波基组变换到动量空间

$$\Phi_j^k(r) = \sum_G \Phi_j(k+G) e^{i(k+G)r}$$

在动量空间中，总能量和 KS 方程中都包含发散项，这些发散项在电中性的情况下都互相抵消。因此实际模拟中往往采用增加补充电荷的方法，让整个系统处于电中性状态。

在平面波方法在动量空间的求解方法中，涉及到平面波能量的截断问题。由于实际计算不可能对于无穷多个平面波都进行计算，因此需要保留符合算力要求的有限项。对于一定的截断能，符合不等式

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cutoff}$$

的项被保留。增加动能截断有总能量的一致收敛性。在进行实际计算前，应注意验证动能截

断选取的合适性，否则计算结果的可信度将大打折扣。

2.原子轨道基组 (Atomic orbital, AO)

将类原子轨道的局域轨道作为基组来展开波函数的方法称为原子轨道线性组合 (LCAO) 方法。常用的三种原子轨道包括：Slater Type Orbit (STO)、Gaussian Type Orbit (GTO) 和 Numerical Atomic Orbit (NAO)。下面分别介绍这三种原子轨道。

(1) Slater Type Orbit (STO)

Slater 型原子轨道具有如下的径向形式

$$R_{nl}(r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

其中 $\zeta = \frac{Z-\sigma}{n^*}$ 。在 ζ 的表达式中 σ 和 n^* 分别是 Slater 规则 (Slater's rules) 中的屏蔽常数与有效量子数。STO 型基组和原子最外层的电子波函数有相同的形状，更接近真实情况。但 STO 沿径向有一个长尾巴，数值积分时间成本较高。

(2) Gaussian Type Orbit (GTO)

Gaussian 轨道一般可写为

$$g_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \left[\frac{2(4\alpha)^{n+1/2}}{\pi(2n-1)!!} \right]^{1/2} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

可见 $GTO \sim e^{-\alpha r^2}$ ， $STO \sim e^{-\alpha r}$ 。因此 GTO 是短程的轨道，而 STO 是长程的轨道。Gaussian 型函数具有加法特性，即两中心积分可以约化为单中心积分，这意味着所有的多中心积分都可以约化。这个技巧极大的加速了积分的计算。

(3) 收缩高斯函数与分裂价层基组

需要注意 GTO 在形状上不像原子轨道，但是其在运算上相较 STO 性的轨道又有很大的优势，因此发展出了用一系列 GTO 轨道的线性组合来近似代替 STO 型轨道的方法。这种高斯函数 (Gaussian functions, GF) 的线性组合称为收缩高斯函数 (contracted Gaussian functions, CGF)。

$$\phi_{\mu}^{CGF}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, \vec{r} - \vec{R}_A)$$

其中 L 称为收缩长度， $d_{p\mu}$ 和 $\alpha_{p\mu}$ 是收缩系数和收缩指数。这种用 L 个 Gaussian 型轨道的线性组合来近似表示的 Slater 轨道称为 STO-LG 轨道。比如当 $L = 3$ 时，称为一个 STO-3G 轨道。如果只用某个 STO-LG 轨道来表示各个原子轨道 (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, …)，这样的基组只是满足了最低要求，称为最小基组。由于这种基组基函数太少，计算结果相当粗糙。

在实际计算中处理原子内层轨道以及不同价层轨道时往往需要不同的精度，因此可能采取收缩长度不同的 STO-LG 轨道来处理不同的价层。用横杠“-”前后的数字分别代表内层轨道以及第 1- n 价层的轨道的收缩长度，就得到了一个分裂价层基组 (Split-Valence Basis Set) 的表示形式。

比如“3-21G”代表内层用 STO-3G，第一二价层分别用 STO-2G 和 STO-1G 表示的分裂

价层基组。其中第一价层指最靠近核的价层，以此类推。与 STO-3G 相比，3-21G 基组包含的 Gaussian 函数数量并没有增加，但是包含的基函数却增加了。描述价层轨道所用的 Slater 轨道的数量为 n ，称为这是价层分裂 n Zeta 基组。比如 3-21G 和 6-311G 分别是价层分裂 2 Zeta 基组和价层分裂 3 Zeta 基组。

然而这样的价层分裂只增加了对于波函数径向描述的灵活性，为了加入角度上的灵活性需要引入极化函数。极化函数使轨道在角度上的分布能够具有更大的变形性，更接近真实分子中电子云变形情况。对于一个仅有 s 壳层填充电子的基态原子，可以在下一层 (p 壳层) 引入额外的原子轨道 (px, py, pz)，这样可以实现对于极化行为的描述，比如描述化学键。在括号内逗号前后（没有逗号指在逗号前）分别代表对于重原子（非氢原子）和氢原子引入的轨道种类和数量。比如 6-31G(2df,p) 代表给每个重原子添加 2 个 d 轨道和 1 个 f 轨道，给每个氢原子添加 1 个 p 轨道。像这样添加了大量极化函数的基组称为高角动量基组。为了方便记号，经常简记 (d) 和 (d,p) 作 $*$ 和 $**$ 。比如 6-31G(d) 可记作 6-31G $*$ ；6-31G(d,p) 可记作 6-31G $**$ 。

此外，弥散函数是空间分布更广的函数，当研究对象为阴离子，或考察体系的弱相互作用、偶极矩、极化率等方面时，有引入需求。然而由于其弥散程度大，会极大增加计算量，且物理意义相对模糊，因此应慎重引入。一般以 $+$ 代表给重原子加弥散 s 和 p 函数，以 $++$ 代表给重原子加弥散 s 和 p 函数，给氢原子加弥散 s 函数。比如 6-311 $++$ G $**$ 代表：给重原子加弥散 s 和 p 函数，给氢原子加弥散 s 函数的 6-311G(d,p) 基组。

(4) Numerical Atomic Orbit (NAO)

Sankey 提出了一种数值形式的原子轨道，称为激发原子轨道，是通过将原子放在径向无限深势阱中求解得到的。不难想象其基本特征是严格地短程，因为当到达刚性壁时波函数严格变为 0。

3. 赝势方法

对于原子系数较高的系统，如果采用全电子计算，则计算的复杂度会非常高。而内层电子虽然数量较多但是对于其物理化学性质的影响可能相对于价电子较弱。因此赝势的思想是将原子的外部电子以截断半径为界分为芯电子和价电子。通过找到合适的表达式，使芯电子对外的影响等价为一个势场，保证价电子在这个势场中的行为与在真实多电子系统中的行为是完全等价的。

赝势有很多种，主要包括经验赝势、模型赝势、模守恒赝势、超软赝势和投影扩张波赝势等。比如在模守恒赝势中构造的赝势需要满足如下几个条件：(1) (价电子的) 赝波函数没有径向节点；(2) 在截断半径外，对给定角动量的(价电子) 径向赝波函数与全电子的(价电子) 径向波函数要相同；(3) 在截断半径内，两个波函数给出的总电荷数要相同；(4) 对给定角动量的径向赝波函数与全电子的径向波函数要给出相同的价电子本征值。

赝势方法若与平面波基组结合就发展出了赝势平面波方法。

4. 全电子方法

全电子方法即不采用赝势的方法。一般有缀加平面波方法 (APW)、线性化缀加平面波方法 (LAPW) 和 Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 方法。下面分别简要进行介绍：

(1) 缀加平面波方法 (APW)

缀加平面波方法的思路很简单，就是对于靠近原子核的部分用球对称的类原子轨道处理，而对于远离原子核的部分用平面波基组来处理。这样得到的轨道称为 Muffin-Tin 轨道。如

果用 I 和 S 分别代表原子周围球形区域和原子间部分，则基组波函数可以表示成如下形式

$$\chi_K^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r}, x \subseteq I \\ \sum_{alm} A_{lm}^{a,k+K} Y_{lm}(\theta, \phi) u_l^a(r, E), x \subseteq S \end{cases}$$

待定组合系数 $A_{lm}^{a,k+K}$ 可以用波函数连续和光滑等条件确定。而波函数用这样的基组展开为

$$\psi_k(r) = \sum_K c_K^k \chi_K^k(r, E)$$

c_K^k 为展开系数。需要注意的是该方法中球内的势必须是球对称的，无法考虑更一般性的情况。此外，由于基组本身是能量的非线性函数，因此会带来求解时的非线性，这会大大增加问题的复杂性。

(2) 线型缀加平面波方法 (LAPW)

为了简化计算，将上述基组对于能量进行级数展开，并取线性近似。如对于给定的能量 E_0 ，有

$$u_\ell^\alpha(r', \epsilon_K^n) = u_\ell^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_K^n) \underbrace{\frac{\partial u_\ell^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{u_\ell^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_K^n)^2$$

近似的波函数变为

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_0) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

系数 A ， B 由基函数在球面的连续和光滑决定。于是，基函数可以提前确定，无需在计算本征值时再增加寻找基函数的过程，降低了运算成本。

(3) Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 方法

KKR 方法也选择 Muffin-Tin 轨道作基组，但在间隙区使用球面波而非平面波：

$$\chi(r, E) = \begin{cases} \varphi_l(r, E) i^l Y_{lm}(\hat{r}), r < S_{MT} \\ [a_l j_l(kr) + b_l h_l(kr)] i^l Y_{lm}(\hat{r}), r > S_{MT} \end{cases}$$

为了提高收敛速度，常改写为

$$\chi(r, E) = \begin{cases} [\varphi_l(r, E) - a_l j_l(kr)] i^l Y_{lm}(\hat{r}), r < S_{MT} \\ b_l h_l(kr) i^l Y_{lm}(\hat{r}), r > S_{MT} \end{cases}$$

形式。

(六) 基于密度泛函理论的常见程序 (括号内是所用的理论或者基组)

The ABINIT program (plane waves).

The CASTEP/CETEP program (plane waves).

The Octopus program (time-dependent DFT).

The PWSCF program (plane waves).

The SIESTA program (LCAO).

The VASP program (plane waves).

The WIEN2k program (LAPW).

四、参考资料

- 【1】 计算物理课件. 郭璐
- 【2】 密度泛函理论与应用课件. 郑庆荣、杜世萱、胡亦斌、张余洋
- 【3】 [Post-Hartree-Fock - Wikipedia](#)
- 【4】 [Configuration interaction - Wikipedia](#)
- 【5】 [斯莱特行列式 - 维基百科, 自由的百科全书 \(wikipedia.org\)](#)
- 【6】 [Coupled cluster - Wikipedia](#)
- 【7】 [Møller-Plesset perturbation theory - Wikipedia](#)
- 【8】 电子材料第一性原理计算课件. 卢峰
- 【9】 [Density functional theory - Wikipedia](#)
- 【10】 [Local-density approximation - Wikipedia](#)
- 【11】 [Slater-type orbital - Wikipedia](#)
- 【12】 [Slater's rules - Wikipedia](#)
- 【13】 计算材料学基础课件. 言天英
- 【14】 [Fitting the parameters in STO-LG - Materials Prediction and Machine Learning \(chc273.github.io\)](#)
- 【15】 [6 基组的简要介绍及选择建议 - 知乎 \(zhihu.com\)](#)
- 【16】 [Basis set \(chemistry\) - Wikipedia](#)