

经典量子化学概述

李振东

May 17, 2022

1 量子化学简介

量子化学是应用量子力学的原理和方法来研究化学问题的一门交叉学科。其起源可以追溯到1927年布劳对氢分子离子(H_2^+)的计算以及同年海特勒和伦敦对氢分子(H_2)的计算。量子化学的快速发展,是在现代计算机出现之后。经过几十年的发展,理论计算方法和程序已经与化学实验一起成为日常进行化学研究的有效手段。量子化学的核心问题是高效求解电子结构问题。对于由 N 个电子和 M 个原子核组成的分子体系,在Born-Oppenheimer近似下,其定态多体问题 [12]可写为

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1)$$

其中, \mathbf{x}_i 代表电子 i 的空间和自旋等坐标, \hat{H}_{el} 是描述体系的哈密顿量(Hamiltonian),

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_i^N \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^N \hat{v}_{\text{ee}}(i, j) + E_{\text{NN}}, \quad (2)$$

包括描述电子动能和核吸引能的单体部分 $\hat{h}(i)$, 以及描述电子-电子相互作用的两体部分 $\hat{v}_{\text{ee}}(i, j)$, 最后一项 E_{NN} 为原子核之间的排斥, 在给定分子构型下是一个常数。对于非相对论(即光速 c 趋于无穷大)的情况, 单电子薛定谔(Schrödinger)哈密顿量 $\hat{h}(i)$ 为,

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{ne}}(i), \quad v_{\text{ne}}(i) = \sum_A^M -\frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (3)$$

这里 $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ 代表电子 i 和原子核 A 的距离。双体部分为Coulomb相互作用, 即 $\hat{v}_{\text{ee}}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$ 。而对于相对论情况, $\hat{h}(i)$ 为单电子Dirac哈密顿量, 双体部分除了Coulomb相互作用外, 还包括描述流相互作用的Gaunt项等 [4]。方程(1)中描述体系的 N 电子波函数 $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ 和能量 E 是未知量。求解该方程的难点在于, 对于 $N \geq 2$ 的多体情况, 由于 $\hat{v}_{\text{ee}}(i, j)$ 与电子之间的距离的倒数有关, 导致方程一般情况下无法分离变量, 化为容易求解的单电子方程。即使对氢原子和氢分子这样的简单体系, 都难以得到解析解, 只能通过数值方法近似求解。因此, 量子化学的核心研究内容就是发展高效的近似计算方法来尽可能精确地求解方程(1)。

所谓“从头算”(ab initio)方法指的是基于轨道近似的波函数方法 [6]。即用一组特定的单电子函数 $\{\varphi_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^K$ 来展开单电子的函数空间, 进而 N 电子的Hilbert空间由单电子函数空间的外积

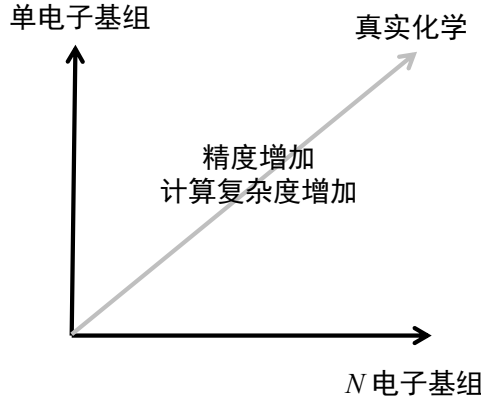


Figure 1: 量子化学中的两个基本近似：单电子近似和 N 电子近似。

构成。每个 N 电子基函数的具体形式为

$$\Phi_I^{\text{Slater}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \hat{P} \left\{ \varphi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \otimes \varphi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \otimes \dots \otimes \varphi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \right\}, \quad (4)$$

其中， \hat{P} 对电子坐标进行置换， p 为相应的宇称， S_N 为置换群。该式可以写为紧凑的Slater行列式形式 $|i_1 i_2 \dots i_N\rangle$ ，这里只保留了轨道的标号。 N 电子的Hilbert空间 V_N 的维度为 $\dim V_N = \binom{K}{N} = \frac{K!}{N!(K-N)!}$ 。传统 $ab initio$ 方法的优点在于可以系统地改进波函数，从而精度不断提高。如图1所示，当单电子基组和 N 电子基组都趋于完备时，计算的结果会逐渐接近真实的化学。波函数方法的缺点是计算标度很高，随着体系的增大，计算量至少是 $O(N^5)$ 。给定单电子基组下，最精确的方法是完全组态相互作用(Full Configuration Interaction, 简称FCI)或称为精确对角化。这一方法中，波函数的拟设(Ansatz)为

$$\Psi_{\text{FCI}} = \sum_{I=1}^{\dim V_N} c_I \Phi_I^{\text{Slater}}, \quad (5)$$

其中， c_I 为待定参数，可由量子力学中的变分原理求得。在不考虑任何对称性的一般情况下， V_N 的维度即使对小分子也是一个巨大的数字。以苯分子(C_6H_6)为例，包含 $N = 42$ 个电子，采用最小基组，共有 $K = 72$ 个自旋轨道，不同的电子填充方式大约为 10^{20} 。因此，实际中除了对一些小分子，很少能进行FCI计算。在下一节中我们将介绍几种常见的计算量为体系大小多项式复杂度的近似波函数方法。另一类克服“指数暴涨”问题的波函数方法是量子蒙特卡罗 [1](Quantum Monte Carlo, 简称QMC)方法。然而，QMC方法的缺点在于对多电子体系由于波函数有正有负而存在“符号问题”(sign problem)。通常采用的固定节点近似(fixed node approximation)，使得所得的精度受限于近似波函数提供的节点精度。此外，值得一提的是为了克服波函数方法计算量大的缺点，也可以考虑用其它的变量来取代波函数，例如大获成功的密度泛函理论 [3](density functional theory, 简称DFT)就是以体系的电子密度 $\rho(\vec{r})$ 作为基本变量。其它类似思想的理论还有格林函数方法 [11]和约化密度矩阵理论 [9]等等。对于这些方法，这里由于篇幅原因就不多作介绍，感兴趣的读者可以参阅相关文献。

2 常用波函数方法

对于近似波函数方法, 单电子函数 $\{\varphi_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^K$ 的选择十分重要。对于分子的束缚态, 量子化学计算通常采用原子中心(atom-centered)基组来展开单电子函数,

$$\varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_k g_k(\mathbf{x}) C_{\mu i}, \quad (6)$$

特别是Gaussian型基函数($g_k(\mathbf{x}) \propto r^n e^{-\alpha_k r^2} Y_{lm}(\Omega)$) 的引入给量子化学带来了革命性的变化。尽管Gaussian函数并不能有效地描述原子核附近波函数的岐点行为, 但是计算中所涉及的双电子积分却能解析计算, 这是朝着精确求解方程(1)方向迈出的重要一步。在给定基组后, 通常采用Hartree-Fock平均场近似或者多组态自洽场(multi-configurational self-consistent field, 简称MCSCF)来得到一组优化的轨道(即确定轨道系数矩阵 $C_{\mu i}$), 在此基础上进行后续的电子相关(electron correlation)计算来逼近FCI, 如组态相互作用(CI)、微扰理论(perturbation theory, 简称PT)和耦合簇(coupled cluster, 简称CC)理论。

在给定一组正交归一的单电子基函数 $\{\varphi_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^K$ 后, 方程(1)可以写为如下二次量子化形式 [6],

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad \hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \sum_{pqrs} v_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s, \quad (7)$$

其中, a_p^\dagger 和 a_q 分别为费米子产生和湮灭算符。假设体系的Hartree-Fock波函数为 $|\Phi_0\rangle$, 占据轨道用 i, j, k 等符号表示, 未占据轨道用 a, b, c 等符号表示, CI波函数可以展开为

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{ai} c_{ai} |\Phi_i^a\rangle + \frac{1}{2!} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \frac{1}{3!} \sum_{abcijk} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots, \quad (8)$$

其中, $|\Phi_i^a\rangle = a_a^\dagger a_i |\Phi_0\rangle$ 为单激发(single excitation)组态, $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i |\Phi_0\rangle$ 为双激发(double excitation)组态, 如果不做截断, 该式即上一节提到的FCI。如果按照激发级别进行阶段, 可以得到CIS, CISD, CISDT等截断CI理论。

如果引入如下Møller-Plesset(MP)划分 [10],

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{H}_0 = \sum_p \epsilon_p a_p^\dagger a_p, \quad (9)$$

波函数按照微扰理论可以展开为

$$|\Psi_{\text{MP}}\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots, \quad (10)$$

对于能量也作类似的展开, 代入方程(7)后得

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})(|\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots) = (E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots)(|\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots), \quad (11)$$

通过比较左右两边的微扰阶数, 可得到如下方程组

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle, \\ (\hat{H}_0 - E^{(0)}) |\Psi^{(1)}\rangle &= -\hat{V} |\Psi^{(0)}\rangle + E^{(1)} |\Psi^{(0)}\rangle, \\ (\hat{H}_0 - E^{(0)}) |\Psi^{(2)}\rangle &= -\hat{V} |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\Psi^{(0)}\rangle, \\ &\dots \end{aligned} \quad (12)$$

如果按照微扰阶数进行截断，所得方法为MP2，MP3，MP4等 n 阶微扰理论。其中，MP2被认为是简单的电子相关理论。

截断CI方法有所谓“大小一致性”的问题 [10]，即对非相互作用体系，电子相关能并不随体系增大而线性增长。MP n 理论满足大小一致性，但其收敛非常缓慢，甚至对于一些简单体系，也无法收敛，因此常规使用仅仅停留在低阶。CC理论克服了这些问题，其特点是如下指数型波函数拟设(Exponential Ansatz)，

$$\begin{aligned}
|\Psi_{\text{CC}}\rangle &= e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle, \\
\hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots, \\
\hat{T}_1 &= \sum_{ai} t_i^a a_a^\dagger a_i, \\
\hat{T}_2 &= \frac{1}{2!} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i, \\
\hat{T}_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i,
\end{aligned} \tag{13}$$

其中， \hat{T} 称为簇(cluster)算符，由各级激发算符组成。然而，由于类似 $\langle\Psi_{\text{CC}}|\Psi_{\text{CC}}\rangle$ 形式的量没有封闭的形式，CC波函数里的参数振幅 t_μ 对于一般体系无法通过变分原理求得。实际中采用投影的办法来确定振幅 t_μ 。引入如下相似变换哈密顿量 \bar{H} ，方程(7)可以写为

$$\bar{H}|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle, \quad \bar{H} = e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \cdots, \tag{14}$$

通过分析可以发现， \bar{H} 关于 \hat{T} 只需要展开到四阶即精确 [10]，因此可以高效计算。在方程左右两边分别作用 $\langle\Phi_0|$ 和激发组态 $\langle\Phi_\mu|$ 可得能量方程和振幅方程，

$$\langle\Phi_0|\bar{H}|\Phi_0\rangle = E, \tag{15}$$

$$\langle\Phi_\mu|\bar{H}|\Phi_0\rangle = t_\mu, \tag{16}$$

其中，第二个方程是一个关于振幅的非线性方程，可以通过迭代法求解。实际中也需要对 \hat{T} 按照激发级别进行截断，所得方法称为CCS，CCSD，CCSDT等。其中，包含单双激发和对三激发做微扰处理的CCSD(T)方法，综合计算量和精度考虑，被称为量子化学计算中的“黄金”方法。CCSD(T)的计算标度是 $O(N^7)$ ，当体系较大时，计算量增长很快。目前的一个研究热点是利用空间局域性，降低CCSD(T)的标度，即所谓的“局域相关”理论。

以上方法主要适合于闭壳层体系的基态，这些方法的特点在于以Hartree-Fock单行列式作为基础，因此称为单参考态(single-reference)方法。经过几十年的发展，可以说对于闭壳层体系目前的量子化学理论方法已经十分成熟，对于所研究的问题大多可以给出较满意的描述。然而，对于开壳层体系(如自由基、过渡金属化合物等有未成对电子的体系)，单参考态方法甚至无法给出定性正确的描述，处理这类体系需要所谓的多参考(multi-reference)方法 [13]。多参考态方法的核心思想是把轨道分类，关联性强的部分用高精度方法处理，关联性弱的部分用低精度方法如平均场或微扰处理。完全活性空间(complete active space，简称CAS)是最常用的概念，即定义一部分重要的轨道为活性轨道，而后考虑除去双占据部分的电子在这些轨道中的任意排布，由此得到的模型简记为CAS(ne, mo)，其中 m 为活性空间轨道数， n 为活性电子数。因

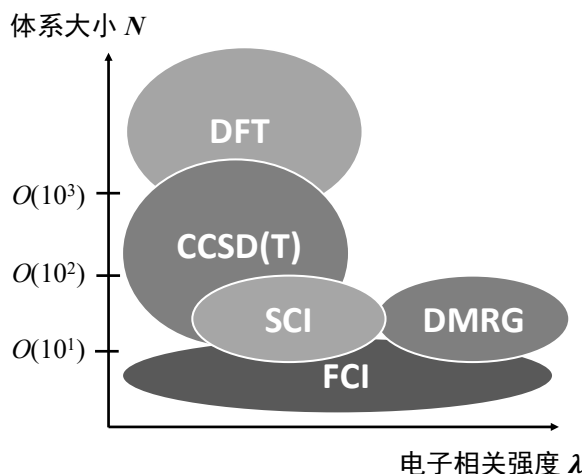


Figure 2: 给定体系大小和电子相关强度下，较为成熟有效的电子结构方法。DFT：密度泛函理论，CCSD(T)：耦合簇理论；SCI：选择组态相互作用；DMRG：密度矩阵重正化群理论；FCI：全组态相互作用。

此，在活性空间内部仍然需要处理一个FCI问题，其计算量随着活性轨道和活性电子数的增加仍是指数复杂度。目前，已发展了两类处理大活性空间的方法。一类是基于稀疏性的方法，其代表为选择组态相互作用 [5](selected CI，简称SCI)。通过按一定的方式从FCI空间的组态中选出重要的部分进行CI处理，这类方法可以很高效地处理中等强度电子关联的问题。另一类方法基于低秩近似，其代表为密度矩阵重正化群 [2] (density matrix renormalization group，简称DMRG)方法。这类方法可以处理关联性更强的问题，目前极限大致为70多个活性轨道 [7,8]。对于给定体系大小和电子相关强度，我们可以将目前较为成熟的电子结构方法粗略地总结于图2，可以看到仍然有很多空白的区域有待方法上的进一步创新。或许，量子计算能提供一些处理强关联问题新的手段，这仍然需要进行仔细深入地探究。

References

- [1] Brian M Austin, Dmitry Yu Zubarev, and William A Lester Jr. Quantum monte carlo and related approaches. *Chemical reviews*, 112(1):263–288, 2012.
- [2] Garnet Kin-Lic Chan and Sandeep Sharma. The density matrix renormalization group in quantum chemistry. *Annual review of physical chemistry*, 62:465–481, 2011.
- [3] Aron J Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1):289–320, 2012.
- [4] Kenneth G Dyall and Knut Fægri Jr. *Introduction to relativistic quantum chemistry*. Oxford University Press, 2007.
- [5] Janus J Eriksen, Tyler A Anderson, J Emiliano Deustua, Khaldoon Ghanem, Diptarka Hait, Mark R Hoffmann, Seunghoon Lee, Daniel S Levine, Ilias Magoulas, Jun Shen, et al.

- The ground state electronic energy of benzene. *The journal of physical chemistry letters*, 11(20):8922–8929, 2020.
- [6] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.
- [7] Zhendong Li, Sheng Guo, Qiming Sun, and Garnet Kin Chan. Electronic landscape of the p-cluster of nitrogenase as revealed through many-electron quantum wavefunction simulations. *Nature Chemistry*, 11(11):1026–1033, 2019.
- [8] Zhendong Li, Junhao Li, Nikesh S Dattani, CJ Umrigar, and Garnet Kin-Lic Chan. The electronic complexity of the ground-state of the fmo cofactor of nitrogenase as relevant to quantum simulations. *The Journal of chemical physics*, 150(2):024302, 2019.
- [9] David A Mazziotti. Two-electron reduced density matrix as the basic variable in many-electron quantum chemistry and physics. *Chemical reviews*, 112(1):244–262, 2012.
- [10] Isaiah Shavitt and Rodney J Bartlett. *Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory*. Cambridge university press, 2009.
- [11] Gianluca Stefanucci and Robert Van Leeuwen. *Nonequilibrium many-body theory of quantum systems: a modern introduction*. Cambridge University Press, 2013.
- [12] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [13] Peter G Szalay, Thomas Muller, Gergely Gidofalvi, Hans Lischka, and Ron Shepard. Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. *Chemical reviews*, 112(1):108–181, 2012.