



化学发展中的理论与计算*

杨金龙 李震宇

(合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)(中国科学技术大学) 合肥 230026)

摘要 理论与计算对现代化学的发展起着至关重要的作用。通过电子结构计算我们可以获得体系的各种性质。电子结构理论与计算的发展方向是提高对某些复杂体系的计算精度,同时提高计算效率使处理更大的体系成为可能。对三原子反应,反应动力学计算已经可以精确地考虑量子效应。多原子气相反应和复杂体系的动力学行为是目前的研究难点。统计力学与分子模拟面临的最大挑战是构造普适精确的分子力场与粗粒化模型,以及多尺度模拟方法。近年来,我国的理论与计算化学发展很快,同时也面临很大的机遇与挑战。

关键词 电子结构理论,化学动力学,统计力学与分子模拟

DOI:10.3969/j.issn.1000-3045.2011.07.014



杨金龙教授

上世纪 80 年代以来,随着计算机软硬件水平的飞速提高,理论和计算化学得到了长足的发展^[1]。一方面,运用理论化学方法,人们已经能够成功解释许多实验现象,甚至能够纠正实验中的某些错误认识。现代实验仪器设

备可以探测更小的尺度,但这时实验观测数据往往是一些间接物理量,需要通过理论与计算的配合来完成实验表征。例如,扫描隧道显微镜观测的并不是原子结构,而是表面电子结构。通过理论计算与扫描隧道显微镜实验的配合,我们可以获得很多关

于表面体系的信息^[2]。另一方面,理论化学家们可以通过“计算机实验”,筛选和设计具有预期功能的新分子,指导新能源和功能材料的开发、新药物设计等。例如,现在已经有大量的有机化学家通过电子结构计算来帮助决定采用哪种合成路径,而生物化学家们已经逐渐可以在理论上设计具有特定功能的蛋白分子。因此,理论与计算化学正在当代化学的发展中起着不可或缺的重要作用。

理论与计算化学的研究内容主要包括电子结构、反应动力学和统计力学。电子结构理论主要分为以波函数为基础的从头算量子化学方法和以电子密度为基础的密度泛函理论(DFT)方法;动力学理论主要包含原子分子体系的量子动力学和复杂体系的近似量子动力学以及(半)经典动力学;统计力学方法主要运用分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟等方法,研究介观乃至宏观层次上大量分子的热力学与动力学行为。

* 收稿日期:2010 年 12 月 22 日



现代电子结构计算的生力军是密度泛函理论。它能获得广泛应用的主要原因是在计算精度与计算量之间找到了一个很好的平衡^[3]。需要更高精度时可以采用后 Hatree-Fock 量子化学方法或量子蒙特卡罗方法。对强关联体系则可采用 DFT+U 或者动力学平均场理论。目前,通过耦合簇方法或者多参考态方法,结合基组外推,对小分子的计算精度可以非常高。计算得到的振转光谱可以直接和高精度的光谱实验对比。电子结构理论的发展将大大扩展当前量子化学计算的精度和适用范围。在对小分子获得越来越高的计算精度的同时,通过发展新的近似和更好的算法,现在标准的电子结构计算可以处理的体系也越来越大。这两方面的同时作用使得电子结构计算在现代化学中的地位越来越重要。

尽管电子结构理论在近十多年来取得了很多重要的进展,但我们仍有巨大的提升空间^[4]。一方面是进一步提高计算精度,尤其是对一些通常计算方法面临困难的体系,如近简并电子和弱相互作用体系;另一方面是提高计算效率,使得我们可以处理的体系越来越大,受计算量的限制越来越小。

对于有几个电子组态近简并的体系(如键断裂反应和第一周期过渡金属),常规的量子化学方法处理存在困难,这时需要依赖多参考态方法。而这些方法通常计算量又十分巨大。另外,现在的后 Hatree-Fock 量子化学方法通常还无法处理周期体系,需要使用团簇模型,这也会对可以处理的体系形成一定的限制。还有一些其他的处理近简并体系的方法,包括密度矩阵重整化群方法和双电子约化密度矩阵方法等。对于现在广泛采用的密度泛函理论,它将所有的近似都放到交换关联泛函中,因此一个交换关联泛函近似的好坏直接决定了密度泛函理论电子结构计算的精度。不幸的是,常用的交换关联泛函并不能正确地描述分数电荷和分数自旋,这就导致了离域化误差和静态关联误差。另外,密度泛函理论描述色散相互作用很不准确。一个简单的办法是增加一个经验的色散项,但是这样的方案无法考虑化学环境的影响。更好的方法是发展新

的交换关联泛函,例如包括部分 MP2 贡献的双杂化泛函。最后,激发态电子结构比基态更具有挑战性。含时密度泛函理论可以用来较好地处理分子体系的激发态,但是对电荷转移态和里德堡态的描述还不太准确。

扩展电子结构计算的使用范围的关键是发展高效的计算方法,降低处理大分子体系的计算量。自洽场中的线性标度算法^[5]以及后 Hatree-Fock 方法中的局域关联近似是两种广泛采用的提高计算效率的方法。同时,将大体系分解为子系统分别考虑也是一种很有用的方法。需要指出的是,即使计算标度可以显著减低,如果前置因子很大的话,标度效应也只有当体系特别大时才开始起作用,这往往导致对感兴趣的体系计算量仍然很大。这时,需要做进一步的近似,如对计算量很大的双电子积分做单位分解(resolution of the identity)或 Cholesky 分解。另外,还可以在后 Hatree-Fock 方法中对自洽场和关联能计算用不同大小的基组,以及在波函数中显式地包含电子距离项,以提高基组收敛速度。

需要注意的是,现在计算机的发展不再以增加主频为主要手段,多核化以及图形处理单元等新技术正逐渐成为科学计算的主流。这对计算化学提出了挑战,同时也提供了机遇。在今后新理论新算法的发展中,一个必须考虑的因素就是要适应当代计算机的体系架构,用更容易并行的新算法逐渐取代一些传统的串行算法。

在动力学研究中,对气相小分子反应,当没有势垒,量子效应不重要时,可以用分子动力学等经典方法描述。当反应存在势垒,且质量较轻的氢原子直接参与化学键的断裂和形成时,量子隧穿效应则变得十分重要,需要做量子动力学描述。标准的步骤是先通过高精度量子化学计算得到一个电子势能面,然后在该势能面上解原子核的 Schrodinger 方程。这种方法对三原子反应取得了很大的成功,而对涉及更多原子的反应则面临一定的挑战。对复杂体系,如果需要考虑量子效应,一种可能的方法是应用变分过渡态理论加隧穿修正。需要指出的

是,即使不考虑核的量子效应,对多相催化中的模型表面体系,反应动力学的模拟也十分困难。吸附分子激发态、表面电子空穴对激发、非绝热耦合以及声子的作用等都需要发展更高效更精确的方法来处理。

统计力学与分子模拟在生物化学中是一种标准研究手段。例如,蛋白质折叠是一个传统难题,蛋白质如何能够在趋于天文数字的可能性中,自动快速地找到自己的正确折叠形式让人费解。蛋白质折叠研究中的关键挑战是如何预测一个新蛋白质的结构。通过分子动力学模拟和同源性生物统计模型,预测蛋白质结构已经变成可能。分子模拟的基础是分子间势,或者叫分子力场。在很多情况下,一个定性正确的分子力场就已经够用了,但在某些情况则需要更精确的分子间势,例如预测分子晶体的结构时。对小分子,分子间势可以通过量子化学从头算确定电荷分布、极化率、交换排斥等参数来得到。常规的分子力场只适用于拟合参数时所包括的原子类型,一个普适的分子力场仍然是一个挑战。另外,尽管由于计算机的计算能力得到了飞速发展,而且图形处理器等已引入到分子动力学模拟中,分子动力学模拟现在可以处理更大的体系,模拟更长的时间,但是,仍有一些体系无法直接通过传统的经典分子动力学模拟来研究。这时,我们需要发展粗粒化模型。同时,为了能联系不同层次的模拟方法,多尺度模拟也变得越来越重要。

在唐敖庆、卢嘉锡和徐光宪等老一辈科学家的带领下,我国的理论化学研究建立了良好的基础。特别是改革开放以来,伴随着知识创新工程的开展,一批有长期国外研究经历的青年学者回国工作,一大批海外知名华人学者频繁参加国内的学术活动,更是大力促进了国内理论与计算化学的发展。国内理论与计算化学领域的进展一方面体现在方法与程序的发展上,一个不完全的列表包括:厦门大学吴炜研究组一直关注于价键理论的发展,开发了 XMVB 程序包;北京大学刘文剑研究组开展了相对论性密度泛函的研究,开发了 BDF 软件;中

国科学技术大学杨金龙研究组发展了 DFT 的线性标度算法,形成了一个线性标度程序包 ONPAS;西北大学文振翼研究组专注于多参考组态量子化学方法,形成了程序包 Xian-CI;南京大学黎书华研究组对传统耦合簇方法进行了一系列推广与改良,提高了计算效率;清华大学帅志刚研究组发展了密度矩阵重整化群方法与半经验价键理论;复旦大学徐昕研究组关注 DFT 中交换关联泛函的优化与提高,最近提出了 XYG3 泛函,可较好地处理弱相互作用;分子体系的反应动力学方面,大连化学物理所张东辉研究组、韩克利研究组、南京大学谢代前研究组以及中科院化学所边文生研究组等在多原子反应体系的精确势能面构造和精确量子动力学的研究、非绝热动力学、基于相空间优化的量子动力学方法等方向中取得了若干国际领先的研究成果;在复杂体系动力学方面,中国科学技术大学严以京、徐瑞雪研究组、北京师范大学邵久书研究组和厦门大学赵仪研究组等发展了量子耗散理论以及复杂体系动力学等方法;而在统计力学与分子模拟领域,辽宁师范大学杨忠志研究组开发了一种浮动电荷分子力场。同时,除了方法与程序的发展外,国内很多同行也应用理论与计算方法研究具体的化学问题。许多研究组都有自己的特色,形成了一定的国际影响力。

同时,我们也要看到,现在国际上有一些成熟的商业或免费的计算化学软件包,已广泛应用于新材料的设计、新药物的发现以及化学反应过程的模拟等领域。而国内的理论化学研究虽然在近年来取得了快速的发展,但至今未形成系统的有广泛影响的通用软件包。另外,现有的理论化学方法,往往只适用于自由度较少的简单体系;针对实际问题中的复杂体系,还需要发展新的理论方法,并整合到软件之中。同时,应用理论化学新方法和新算法优化设计具有特定性质的功能材料、研究材料的能量转移与电荷转移过程、从电子结构水平上理解生物分子结构与功能的关系、研究超分子自组装和分子团簇的形成机理、揭示重要光电功能材料的作用机制

等,也是理论与计算化学重要的发展趋势。总之,理论与计算化学的发展需要方法发展与应用研究齐头并进、相互促进。

主要参考文献

- 1 Fahrenkamp J, Szuromi P, Yeston J et al. Challenges in theoretical chemistry: theoretical possibilities. *Science*, 2008, 321: 783.
- 2 Li Z, Li B, Yang J et al. Single-molecule chemistry of metal phthalocyanine on noble metal surfaces. *Acc. Chem. Res.*,

2010, 43: 954.

- 3 李震宇,贺伟,杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展. *化学进展*, 2005, 17: 192.
- 4 Sherrill C D. Frontiers in electronic structure theory. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132: 110 902.
- 5 Shang H, Xiang H, Li Z et al. Linear scaling electronic structure calculations with numerical atomic basis set. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2010, 29: 665.

Theory and Computation in the Development of Chemistry

Yang Jinlong Li Zhenyu

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China 230026 Hefei)

Abstract Theory and computation play an important role in the development of modern chemistry. Various properties of our interested systems can be obtained by electronic structure calculation. The direction of the development of electronic structure theory and calculation is improving its accuracy especially for some difficult systems, and also improving its efficiency to handle larger systems. For three-atom reaction, accurate dynamics with quantum effect taken into account can be obtained, while multi-atom reactions and complex systems are difficult in chemical dynamics research. The main challenge in statistic mechanics and molecular modeling is to develop universal and accurate force field, coarse grain model, and multi-scale simulation method.

Keywords electronic structure theory, chemical dynamics, statistical mechanics and molecular simulations

杨金龙 中国科学技术大学化学与材料科学学院执行院长,教授,博士生导师,合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)理论与计算科学研究部主任。1966年出生于江苏盐城。2000年获国家杰出青年基金,2001年为教育部“长江学者奖励计划”特聘教授。研究领域为理论和计算化学,一直致力于发展与应用第一性原理计算方法与模型研究小分子、原子团簇、纳米结构、固体表面与界面的结构和性质。E-mail:jlyang@ustc.edu.cn