

# 计算材料学

## ——设计实践方法

江建军 缪灵 梁培 马新国 编著



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

# 计算材料学

——设计实践方法

**Jisuan Cailiaoxue — Sheji Shijian Fangfa**

江建军 缪灵 梁培 马新国 编著



高等教育出版社·上海  
HIGHER EDUCATION PRESS SHANGHAI

## 内容提要

本书为适应高校创新实践教学改革的需要,力争实现理论教学和实践教学的有机结合,大力推进以学习者为中心的先进教学理念的探索,以培养学生的团队精神和科学创新精神,从而构建群体创新人才培养模式。全书介绍了计算材料学的发展现状、主要理论框架和设计实践方法,结合典型案例来阐述其设计流程、建模、算法实现、数值处理技巧及其应用。全书共分9章,包括计算材料学导论、密度泛函理论基础、赝势平面波方法(I)、赝势平面波方法(II)、全势-缀加平面波方法、分子动力学方法、第一性原理分子动力学、蒙特卡罗方法和有限元方法在微磁学中的应用。各章设有实践指南,并配有习题,以帮助学习者巩固学习重点。书后还包括多篇附录。

本书可作为普通高等学校材料类、物理类、化学类和电子工程类等高年级本科生相关课程的教材及研究生教学参考书,也可作为从事相关领域研究的科研工作者参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

计算材料学:设计实践方法/江建军等编著. —

北京:高等教育出版社,2010.1

ISBN 978-7-04-026963-5

I. ①计… II. ①江… III. ①材料科学—计算—高等学校—教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第006077号

责任编辑	许怀榕	封面设计	吴昊	责任印制	蔡敏燕
出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118		
社址	北京市西城区德外大街4号		021-56717287		
邮政编码	100120	免费咨询	400-810-0598		
总机	010-58581000	网址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>		
传真	021-56965341		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>		
			<a href="http://www.hepsh.com">http://www.hepsh.com</a>		
经销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	<a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a>		
排版校对	南京展望文化发展有限公司		<a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a>		
印刷	江苏如皋市印刷有限公司	畅想教育	<a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>		
开本	787×1092 1/16	版次	2010年2月第1版		
印张	22.75	印次	2010年2月第1次		
字数	439 000	定价	36.00元		

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

物料号 26963-00

# 前 言

目前高校扩招下大班教学(譬如多至两三百名学生)的情况非常普遍,特别是大班教学中如何进行创新实践教育的问题更加突出。由于大班教学中,很难将学习者看成不同的个体,更谈不上关注学习者的个性、背景以及学习方式,以使教学有所依托。有研究表明,学习者的差异性有可能扩大其视野,增强他们的批判性思维和创造性思维,并促进较高层次的学习心理活动。因此,如何解决大班教学面临的学习者差异性,激活创新实践的潜力,是教学理论和实践改革中非常重要的新课题之一。有鉴于此,我们在计算材料学专业课程建设中,依托计算材料科学与测量模拟中心(Center for Computational Materials Science and Computer Measurement Simulation, CCMS)基地,促进教学和科研互动,系统地、渐进地进行了8年的理论教学和设计实践的教学改革探索。按照“大班分群体,群体组团队”的设计实践模式,构建“以学习者为中心”的教育环境,大力推行“创造有意义的学习经历”的先进教育理念,融“基础知识、应用、综合、人文维度、学会学习和关心”等教育目标于一体,摸索出面向全年级群体创新的团队式学习共同体的互动实践模式,这是试图破解目前大班教学实践改革面临难题的一次有益尝试。在此基础上,进一步通过群体互动式、环节贯通式、项目团队式和立体辐射式为核心的主动实践人才培养模式,实现“体-面-线-点”贯通式培养,培育学习者的团队协作精神和科学群体创新精神,构建学习者的自我评价和互评能力。这一教学改革实践“计算材料科学与新材料设计跨学科互动式虚拟基地建设”,在2005年获得湖北省高等教育教学改革成果一等奖,并于2007年获得教育部和财政部联合批准,组建“面向群体创新人才互动式培养实验区”国家级人才培养模式创新基地,以进一步推动和提升CCMS群体创新实验区的和谐发展与支撑能力,不断地创新人才培养模式,形成辐射效应。2009年,“理工科本科研究性教学模式的研究与实践”荣获国家级高等教育教学成果奖二等奖。

众所周知,电子、原子和分子水平上的物质结构及其特性研究是科技界关注的最基本问题之一,而计算材料学则是研究该问题的主要学科方向和重要分支之一。它主要运用固体理论、理论化学和计算科学等学科综合与交叉,快速而准确设计指导先进材料、器件和微纳系统的综合研究,是当今飞速发展起来的一门交叉边缘学科,备受学术界和高新技术界关注。计算材料学作为新兴学科具备以下特征:一是跨学科交叉理论体系,目前进行分子设计和微纳系统设计已成为现实,具有理论

渗透“前瞻性”；二是跨层次调控计算方法，融电子结构、原子(分子)结构、晶体缺陷结构和本体结构的跨层次调控于一体，从而满足材料特性设计、器件结构构筑、微纳系统功能设计等要求，尤其未来超小型化的纳器件和分子器件中起关键作用是几个原子或者分子，由此具有理论计算和设计的重大“挑战性”；三是跨尺度设计理念，从纳观、微观、介观和宏观开展跨尺度材料设计，研究不同计算方法的耦合和集成，具有创新“集成性”；四是跨领域应用特征，汇聚在纳科学与技术这一当代学科发展标志性节点上，因而具有推动“原始创新性”。由此可见，从跨学科、跨层次、跨尺度和跨领域角度来看，计算材料学的理论计算和材料设计实践方法学习和研究，必然受到重视。国外相关研究方兴未艾，国内许多大学和研究机构亦开展了卓有成效的研究工作。为适应学科发展态势，顺利推进“以学习者为中心”和“创造有意义的学习经历”的先进教学理念，实现理论教学和实践教学的有机融合，构建与之相适应的理论计算与设计实践方法并重的指导性教材首当其冲。因此，编撰《计算材料学——设计实践方法》这一教材适逢其时、刻不容缓。

本教材主要介绍了计算材料学的理论计算框架和设计实践方法，结合典型计算实例来阐述其设计流程、算法实现、数值处理方法及其应用。全书共分9章，包括计算材料学导论、密度泛函理论基础、赝势平面波方法(I)、赝势平面波方法(II)、全势-线性缀加平面波方法、分子动力学方法、第一性原理分子动力学方法、蒙特卡罗方法和有限元方法在微磁学中的应用。其中第1章阐述了计算材料学的理论体系，并简要介绍当前计算方法和先进材料与器件计算及设计的研究动态；第2章讲述了密度泛函理论基础和理论计算框架；第3、第4和第5章主要讲述基于密度泛函理论的第一性原理计算的两种代表性方法和相关专业设计实践原理以及高效并行计算技术和应用实例；第6和第7章讲述了经典分子动力学和第一性原理分子动力学基本原理及应用；第8章讲述了蒙特卡罗方法基本原理、算法实现与编程技巧以及应用；第9章在介绍有限元分析的基本原理基础上，结合微磁学的基本理论及离散化处理技术，讲述微磁学计算方法，并给出了几个典型算例。

在教材内容表述上，力求做到图解式描述，简洁明晰，可操作性强；行文重在讲解基本原理和计算方法，提供算法脉络；每章伊始开宗明义知识要点，按逻辑叙述，循序渐进，便于自学。对于一些难点和超出教学大纲要求的内容进行了一定的取舍，并以\*符号标出超纲的内容，供选修之用。课程要求学习者具备量子力学、固体物理和统计力学的基本知识。由此可见，本教材基本反映了计算材料学的学科发展前沿和专业特色课程建设与我们推进教学改革的最成果，具有以下特色：

●构建理论和实践并重的前瞻性、创新性教程。正如前所述，从物质研究跨学科理论体系，到跨层次结构调控计算方法和跨尺度设计理念，以及跨领域应用诸角度来看，提出了计算材料学理论计算和设计实践方法相融合的可能解决方案，将有助于构建群体创新教育环境，提供切实可行实践模式。



④提取理论设计框架、算法实现与数值处理方法。主要围绕计算理论框架和设计实践方法展开学习,学习者在掌握理论计算框架(Theoretical Framework)基础上,应用有代表性专业设计软件,结合典型实例来阐述其设计流程、算法实现、数值处理方法及其应用特征,架设理论与专业设计软件的联系桥梁。尤其特别关注如何进一步挖掘算法(Algorithms)、实例研究(Case Studies)和应用(Examples)三者联系中各种实用计算技巧和策略,从而指导研究,达到三者相得益彰的目标。

⑤涵盖纳观、微观、介观和宏观多尺度研究视野。跨领域应用将汇聚在纳科学与技术的物质计算与设计研究,建立纳观、微观、介观和宏观等跨时间和跨空间研究视野,提供实践指南,推进跨尺度设计理念和跨层次调控技术实用化。

⑥体现以学习者为中心创造有意义学习经历理念。从构建精品专业课程出发,面对高校扩大招生规模的教学改革需要,创造有意义的学习经历的教学环境,通过群体互动式、环节贯通式、项目团队式和立体辐射式为核心的主动实践模式实施,实现理论教学和实践教学设计有效结合,构建学习者的自我评价和互评能力,奠定群体创新人才互动式培养沃土。

⑦提供丰富的习题、实例、实践指南和教学课件。各章设有实践指南,并配有练习与思考题和综合性习题,以帮助学习者巩固学习重点。附录提供了常用材料设计软件简介、常用Linux命令简介等,供学习者参考。

本书由江建军教授主持编著,并执笔完成第1章撰写,参加其余章节主要编写工作的有:缪灵博士(第2和第4章)、梁培博士(第5、第6和第7章)、马新国博士(第3和第8章)、袁林博士(第9章)。全书由江建军教授和缪灵博士统稿。别少伟博士、刘继光博士、杜刚博士、周毅博士、王鲜博士、范少春博士、邸永江博士、王忠友博士、马强博士、田斌博士和CCMS实验室其他研究生、博士后多年的工作积累,都有所裨益。在此,编著者要感谢所有的电子科学与技术系的1998—2006级共2400余名本科生的大力支持,他们不仅是本课程的直接受益者,也是设计实践的积极参与者。邹雪城教授、杨晓非教授、吕文中教授等参与指导了创新实践教学法的研究。聂彦副教授、邓联文副教授、龚荣洲教授、冯则坤教授、张秀成教授和赵振声教授给予了教学支持工作。特别是何华辉教授始终给予积极鼓励和大力支持,并在项目的科学研究和技术攻关中开展了卓有成效的合作研究。本书还特邀华南理工大学赵字军教授担任主审,他在百忙之中审读了主要章节,并提出了建设性的修改意见,在此一并表示感谢。

本书参考了大量论文、专著及网上资料等,汇编于每章后和附录,还可能有些文献没有标明,在此向原作者表示感谢及歉意。

在本书的编撰过程中,得到了华中科技大学教务处和电子科学与技术系一贯地大力支持,在此表示衷心的感谢。

另外,在此还要感谢高等教育出版社编辑们的辛勤劳动,感谢所有为本教材进

行审阅并提出宝贵意见,以及在编撰出版过程中给予热情帮助和支持的同志们。

本书可作为普通高等学校材料类、物理类、化学类、信息类和电子工程类等相  
关课程高年级本科生的教材及研究生教学参考书,也可作为从事相关领域研究科  
研人员的实践设计参考书。

由于编著者水平有限,书中错、漏或欠妥之处在所难免,恳请专家和学习者批  
评指正。

编著者  
2009年2月

# 目 录

1	第1章 计算材料学导论
1	1.1 引言
1	1.1.1 计算物理概述
2	1.1.2 量子计算化学概述
3	1.1.3 材料设计理念
4	1.1.4 计算材料学
7	1.2 计算材料学理论体系
7	1.2.1 计算尺度
10	1.2.2 基于量子力学第一性原理的电子结构计算
12	1.2.3 基于统计力学的分子(原子)演化结构计算
13	1.2.4 基于连续介质力学的本体结构计算
14	1.2.5 多层次研究对象与计算方法关系
14	1.2.6 计算框架和数值处理方法
15	1.3 计算材料学研究动态与展望
15	1.3.1 第一性原理计算方法
20	1.3.2 分子动力学方法
21	1.3.3 蒙特卡罗方法
22	1.3.4 跨尺度的计算方法耦合与集成
23	1.3.5 先进材料和纳器件的计算与设计
31	1.3.6 计算材料学发展趋势
32	1.4 设计实践方法学
32	1.4.1 基于专业设计软件的实践方法
34	1.4.2 基于自编程的实践方法
35	1.4.3 基于计算方法耦合与集成的实践方法
36	1.5 设计实践课程学习方法
36	1.5.1 创新设计实践的教育理论
39	1.5.2 设计实践指南
42	1.5.3 几点启示



43	1.6 习题
44	1.7 推荐阅读材料
45	<b>第2章 密度泛函理论基础</b>
45	2.1 引言
45	2.1.1 密度泛函理论的提出
46	2.1.2 第一性原理计算方法
47	2.1.3 第一性原理计算中的近似
48	2.2 密度泛函理论
48	2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理
49	2.2.2 Kohn-Sham 方程
51	2.2.3 交换关联泛函
52	2.2.4 自洽计算
54	2.3 基矢展开与计算方案
54	2.3.1 基矢展开
55	2.3.2 计算方案分类
56	2.3.3 密度泛函计算框架分析
58	2.4 材料计算与设计实践指南
58	2.4.1 材料计算流程
58	2.4.2 基于密度泛函理论计算软件包
59	2.4.3 物理性质分析
59	2.5 习题
60	2.6 推荐阅读材料
61	<b>第3章 赝势平面波方法(I)</b>
61	3.1 基本原理
62	3.1.1 平面波展开与截断能
63	3.1.2 赝势
66	3.1.3 模守恒赝势
68	3.1.4 超软赝势
69	3.1.5 Hellmann-Feynman 力
70	3.2 数值处理方法与技巧
70	3.2.1 超原胞方法
71	3.2.2 自洽电子弛豫方法

72	3.2.3 几何结构优化技术
74	3.2.4 快速傅里叶变换(FFT)
74	3.2.5 $k$ 空间取样规则
75	3.2.6 基于密度泛函理论的第一性原理计算框架及步骤
76	3.3 基于 Materials Studio 的实践流程
76	3.3.1 软件介绍及计算步骤
79	3.3.2 几何结构的构建
82	3.3.3 计算操作方法
90	3.3.4 结果可靠性测试
93	3.4 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面分析计算
94	3.4.1 表面结构的建立
95	3.4.2 参数设置
95	3.4.3 表面原子几何结构
96	3.4.4 表面能计算
97	3.4.5 表面原子弛豫
98	3.4.6 电子布居分析
99	3.4.7 表面原子弛豫对电子结构的影响
100	3.5 * 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面缺陷结构的计算
100	3.5.1 表面缺陷模型
100	3.5.2 表面缺陷原子几何结构
102	3.5.3 点缺陷形成能
104	3.6 习题
104	3.7 推荐阅读材料
105	<b>第 4 章 赝势平面波方法(II)</b>
105	4.1 倒空间积分
105	4.1.1 晶体平移对称性
106	4.1.2 点群对称性
107	4.1.3 布里渊区积分
108	4.2 第一性原理的高效计算
108	4.2.1 基于 Linux 平台计算软件
110	4.2.2 并行计算
110	4.2.3 平面波赝势方法计算软件

112	4.2.4 PWscf 界面 PWgui
113	4.3 石墨烯电子特性计算与分析
113	4.3.1 电子自洽计算
119	4.3.2 反复测试相关参数
121	4.3.3 体系结构优化
124	4.3.4 电荷密度分布图
125	4.3.5 能带计算和分析
128	4.3.6 态密度计算和分析
129	4.3.7 PWscf, Abinit, VASP 输入参数的比较
130	4.4 * 碳纳米管氢原子吸附特性研究
131	4.4.1 结构建模
132	4.4.2 吸附稳定性分析
133	4.4.3 电荷密度分析
134	4.5 赝势平面波方法计算流程小结
135	4.6 习题
135	4.7 推荐阅读材料
136	<b>第 5 章 全势-线性缀加平面波方法</b>
136	5.1 引言
137	5.2 线性缀加平面波方法
137	5.2.1 缀加平面波(APW)
140	5.2.2 线性缀加平面波(LAPW)
141	5.2.3 全势线性缀加平面波(FP-LAPW)
141	5.3 基于 WIEN2K 的计算流程
142	5.3.1 计算流程图
143	5.3.2 w2web 用户界面
143	5.4 基于 WIEN2K 的设计实践方法
143	5.4.1 构建晶体结构
145	5.4.2 计算的初始化
147	5.4.3 电子自洽计算
148	5.4.4 结果计算和分析
156	5.5 纤锌矿 ZnO 基本的性质计算实例
157	5.5.1 结构模型的建立
157	5.5.2 参数设置

157	5.5.3 计算结果与分析
159	5.6 习题
160	5.7 推荐阅读材料
162	<b>第6章 分子动力学方法</b>
162	6.1 引言
163	6.2 分子动力学的计算框架
163	6.2.1 基本思想
164	6.2.2 计算流程
165	6.2.3 经典分子动力学中近似处理
166	6.3 分子动力学的系综
166	6.3.1 常用系综分类
167	6.3.2 NEV 系综基本方程
170	6.3.3 NTP 系综质点系的基本方程
174	6.4 原子势函数和分子力场构造
175	6.4.1 经典理论的原子势函数
175	6.4.2 分子力场
178	6.5 数值方法与编程技巧
178	6.5.1 边界条件
180	6.5.2 时间积分处理
183	6.6 计算结果的解析方法
184	6.6.1 宏观参量的统计平均
185	6.6.2 三种形式的统计平均值处理方法
187	6.7 分子动力学计算实例
187	6.7.1 碳纳米管 CNT 的特性
188	6.7.2 Materials Explorer 介绍
189	6.7.3 利用 Materials Explorer 软件模拟的操作 流程
195	6.8 习题
195	6.9 推荐阅读材料
196	<b>第7章 第一性原理分子动力学</b>
196	7.1 第一性原理分子动力学理论基础
197	7.1.1 从头计算分子动力学

198	7.1.2 波恩-奥本海默分子动力学
198	7.1.3 Car-Parrinello 分子动力学
200	7.2 第一性原理分子动力学计算框架
201	7.3 CPMD 数值算法
201	7.3.1 Car-Parrinello 拉格朗日函数表达式
202	7.3.2 Car-Parrinello 运动方程
203	7.3.3 正交归一化处理
205	7.4 基于 CPMD 软件包计算实例
205	7.4.1 CPMD 软件包简介
206	7.4.2 计算氢分子的输入文件格式
208	7.4.3 输出文件格式
212	7.4.4 几何优化
214	7.4.5 Car-Parrinello 分子动力学
216	7.4.6 进一步计算任务
217	7.5 习题
217	7.6 推荐阅读材料
219	<b>第 8 章 蒙特卡罗方法</b>
219	8.1 引言
219	8.1.1 发展历史和分类
221	8.1.2 蒙特卡罗方法和分子动力学方法比较
222	8.2 蒙特卡罗方法计算框架
222	8.2.1 基本思想
223	8.2.2 计算流程
225	8.3 蒙特卡罗基本原理
225	8.3.1 随机过程
226	8.3.2 马尔科夫过程
227	8.3.3 各态历经假说
229	8.3.4 抽样方法
232	8.3.5 细致平衡原理(微观可逆性原理)
234	8.4 数值算法与编程技巧
234	8.4.1 产生随机数
236	8.4.2 边界条件
237	8.4.3 截断

240	8.4.4 初始化
240	8.4.5 约化单位
241	8.5 蒙特卡罗方法的应用
241	8.5.1 电场作用下载流子输运
244	8.5.2 自旋模型
250	8.5.3 固体表面上粒子扩散
252	8.6 磁性薄膜自旋重取向蒙特卡罗模拟
252	8.6.1 物理模型与算法构建
253	8.6.2 程序的几个关键技术
255	8.6.3 用户界面介绍
257	8.6.4 软件的基本操作方法
258	8.6.5 模拟结果及分析
260	8.7 习题
260	8.8 推荐阅读材料
261	<b>第9章 有限元方法在微磁学中的应用</b>
261	9.1 有限元方法的提出
261	9.1.1 基本思想
262	9.1.2 求解步骤
263	9.1.3 与其他方法比较
264	9.2 微磁学理论基础
264	9.2.1 引言
265	9.2.2 Landau-Lifshitz-Gilbert 方程
266	9.2.3 离散化处理
269	9.2.4 表面各向异性能
270	9.3 纳米膜磁导率模拟系统简介
270	9.3.1 系统软件框架
271	9.3.2 建模并划分网格
272	9.3.3 数据处理
272	9.4 单颗粒的表面各向异性
273	9.4.1 Aharoni 表面各向异性的微磁学计算
274	9.4.2 奈尔表面各向异性
280	9.5 单相颗粒膜数值模拟
281	9.5.1 静态特性

284	9.5.2 动态特性
286	9.6 习题
286	9.7 推荐阅读材料
288	附录 A 常用缩写术语对照表
290	附录 B 常用材料设计软件简介
297	附录 C 常用 Linux 命令
303	附录 D 原始文献汇编
312	附录 E 设计实践专题
326	附录 F 参考书目
328	后记



# 第 1 章 计算材料学导论

由于凝聚态物理学、量子化学、计算技术等相关基础学科的长足发展,以及人类计算能力的空前提高,在推进先进材料与器件研制的过程中理论计算的作用日益增强,已形成材料科学理论、技术实验和计算与设计三足鼎立之势。目前,依托计算物理和计算化学提供的计算技术和算法原理,借助材料科学中材料设计理念,计算材料学已形成跨学科理论支撑体系,其研究对象涵盖纳观、微观、介观和宏观尺度的跨尺度研究视野,并在应用目标牵引下不断拓展到表面催化科学、新能源、微纳电子学、自旋电子学、薄膜微波磁学等跨领域的纳科学与技术前沿研究。因此,本章将首先介绍计算材料学的沿革,然后阐述其理论体系、计算方法和发展态势,并重点阐明当前先进材料与纳器件的计算进展,最后结合设计实践方法和群体创新实践模式研究,深入讨论如何进行团队合作式学习和群体创新实践方法。

## 1.1 引言

### 1.1.1 计算物理概述

由于计算方法的深入发展和过去几十年中高速计算机的出现和普及,物理学家们逐步可以应用一些更严格和更全面的复杂模型,来定量研究实际复杂体系的物理性质。基于物理学基本原理的数值计算和模拟已经成为将理论物理和实验物理紧密联系在一起的重要桥梁,它不仅能够弥补简单的解析理论模型难以完全描述复杂物理现象的不足,而且可以克服实验物理中遇到的许多困难,例如直接模拟实验上不能实现或技术条件要求很高、实验代价昂贵的物理系统等。计算机模拟技术已经渗透到物理学的多个领域,包括凝聚态物理、核物理、粒子物理、天体物理等,推动了计算物理这一新学科的突破性发展和日臻成熟。

“计算物理”(Computational Physics)一词首次正式出现是在美国 1963 年出版的《计算物理方法》丛书。1959 年美国解密“曼哈顿计划”,以《计算物理方法》丛书的名义陆续编辑出版。这套丛书从 1963 年到 1977 年共出版 17 卷,内容涉

及统计物理、量子力学、流体力学、核物理、天体物理、固体物理、等离子体物理、受控热核反应等方面的物理问题,介绍了有关的计算方法及研究成果,它反映了“计算物理”的概貌。由此可见,计算物理发展的原始推动力是研制核武器的刺激。

从 20 世纪 40 年代开始,计算物理学家们已经发展了大量新数值方法,如蒙特卡罗方法、分子动力学方法、快速傅里叶变换等,由此发现了很多未曾预料到的新现象,并给理论和实验物理学提出了许多新问题。今天,理论、实验和计算在物理学研究中已成三足鼎立之势,计算物理已成为物理学家揭示多层次复杂体系的物理规律的重要手段,同时也广泛应用于处理实验结果和提出合理的物理解释。

### 1.1.2 量子计算化学概述

从 1927 年海特勒和伦敦用量子力学基本原理讨论氢分子结构问题开始,人们认识到可以用量子力学原理讨论分子结构问题,从而逐渐形成了量子计算化学这一分支学科。量子计算化学的发展历史可分两个阶段:

① 1927 年到 20 世纪 50 年代末为创建时期。其主要标志是三种化学键理论的建立和发展、分子间相互作用(包括分子间作用力和氢键)的量子化学研究。在三种化学键理论中,价键理论是由鲍林在海特勒和伦敦的氢分子结构工作的基础上发展而成,其图像与经典原子价理论接近,已为化学家所普遍接受。分子轨道理论是在 1928 年由马利肯等首先提出,1931 年休克尔提出的简单分子轨道理论,对早期处理共轭分子体系起重要作用。分子轨道理论计算较简便,又得到光电谱实验的支持,使它在化学键理论中占主导地位。配位场理论由贝特等在 1929 年提出,最先用于讨论过渡金属离子在晶体场中的能级分裂,后来又与分子轨道理论结合,发展成为现代的配位场理论。

② 20 世纪 60 年代至 70 年代为发展阶段。在 20 世纪 50 年代进行的半经验方法计算,开始使用类氢离子的波函数,后来改用了 Slater 函数(STO)。20 世纪 70 年代的从头计算,开始使用 STO 基函数,后来因为计算收敛性的问题,还用了 Gauss 函数拟合,对一些小分子进行计算已经可以与实验结果进行对比。

20 世纪 80 年代至 90 年代,以密度泛函理论为基础的第一性原理计算方法迅速发展。在 20 世纪 60 年代由 Kohn W 提出的密度泛函理论,改变了以往轨道函数为基础的特点,该方法以密度泛函为基础,发展了定域密度泛函近似、自旋密度泛函近似、广义梯度近似以及密度泛函和分子轨道的杂化方法,并且迅速地得到了应用。与此同时,在 20 世纪 50 年代 Slater J C 提出的  $X_{\alpha}$  也发展成为平面散射波  $X_{\alpha}$  方法,离散变分  $X_{\alpha}$  变分方法。总之,经过这些年的发展,量子计算化学业已成为密度泛函理论中的不可或缺的一部分。