



中国科学院研究生教学丛书

Computational Chemistry

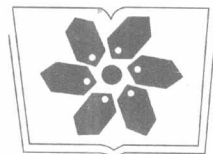
计算化学

——从理论化学到分子模拟

陈敏伯 著



科学出版社
www.sciencep.com



中国科学院科学出版基金资助出版

中国科学院研究生教学丛书

计算化学

——从理论化学到分子模拟

陈敏伯 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

计算化学是近年来飞速发展的一门学科,它主要以分子模拟为工具实现各种核心化学问题的计算,架起了理论化学和实验化学之间的桥梁。

本书在一个比较严格的理论框架中介绍了计算化学。全书分两部分:基本原理篇和应用篇,共11章。基本原理篇(第1~6章)包括:体系的经典力学描述,势能面,分子动力学方法, Monte Carlo 模拟,相关函数和近平衡态的量子统计理论;应用篇(第7~11章)包括:热化学,输运性质,分子光谱的模拟,固体材料和统计数学在药物、材料设计上的应用。本书尽量介绍具有物理意义的方法,不得已才采用单纯的数学模型。为了方便阅读,本书备有附录用来介绍重要的数学工具。

本书可作为化学、物理、材料科学、药学、生命科学等有关专业领域高校教师、科研人员的参考书和研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

计算化学:从理论化学到分子模拟/陈敏伯著. —北京:科学出版社,2009

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-023352-3

I. 计… II. 陈… III. 计算化学-研究生-教材 IV. O6-04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 173413 号

责任编辑:杨震周强房阳/责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009年3月第一次印刷 印张:26

印数:1—3 000

字数:492 000

定价:75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

主 任：白春礼

副主任：何 岩 师昌绪 杨 乐 汪尔康

沈允钢 黄荣辉 叶朝辉

委 员：朱清时 叶大年 王 水 施蕴渝

余翔林 冯克勤 冯玉琳 高 文

洪友士 王东进 龚 立 吕晓澎

林 鹏

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会

主 编：汪尔康

副主编：朱清时

编 委：蒋耀忠 庞文琴 袁倬斌 张玉奎

于德泉

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露, 中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际, 《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了. 相信这套丛书的出版, 会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难, 对提高研究生教育质量起着积极的推动作用.

21 世纪将是科学技术日新月异, 迅猛发展的新世纪, 科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力, 成为经济和社会发展的首要推动力量. 世界各国之间综合国力的竞争, 实质上是科技实力的竞争. 而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量. 我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略, 实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家, 关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军, 这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务.

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心, 在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨, 长期坚持走科研与教育相结合的道路, 发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势, 结合科研工作, 积极培养研究生; 在出成果的同时, 为国家培养了数以万计的研究生. 当前, 中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示, 在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时, 加强研究生教育, 努力建设好高级人才培养基地, 在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时, 为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才.

质量是研究生教育的生命, 全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务. 研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要基础性工作. 由于各种原因, 目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展. 为了改变这种情况, 中国科学院组织了一批在科学前沿工作, 同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材, 并以专项资金资助优秀的研究生教材的

出版. 希望通过数年努力, 出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书. 本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性, 同时也兼顾前沿性, 使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识, 也能被引导进入当代科学研究的前沿. 这套研究生教学丛书, 不仅适合于在校研究生学习使用, 也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书.

“桃李不言, 下自成蹊.” 我相信, 通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘, 《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花, 也将似润物春雨, 滋养莘莘学子的心田, 把他们引向科学的殿堂, 不仅为科学院, 也为全国研究生教育的发展作出重要贡献.

饶阳祥

序

20 世纪的化学合成和识别了 6000 多万种广义分子, 比 1900 年只有 55 万种, 增加了 100 多倍. 化学取得如此辉煌成就的主要原因之一是: 研究化学的方法上升了两个台阶.

在化学科学的发展史上, 使得化学走上现代化学发展道路的最有力的帮助来自物理学. 是杰出的德国科学家 Ostwald 首先认识到物理与化学的结合对于人类认识物质世界的重要性, 于是物理化学诞生了. 但在 20 世纪 30 年代以前, 化学主要还是一门实验科学. L. Pauling 在 30 年代发表了著名的《论化学键的本质》, Mulliken 等提出分子轨道理论, 使理论化学深入到微观领域, 取得很大的发展, 并逐渐普及到有机化学、无机化学、高分子化学、分析化学等二级化学学科, 使化学科学上升到“实验方法与理论方法并重的科学阶段”.

在计算技术高度发展的今天, 计算化学是理论化学发展的必然产物, 化学家又多了一条探索科学真理的手段和方法. 这就是为什么 1998 年诺贝尔化学奖授予 W. 科恩和 J. 波普尔时, 授奖公告附件中喊出“化学不再是纯粹的实验科学”的道理.

《计算化学: 从理论化学到分子模拟》一书明确提出化学科学已进入“实验方法、理论方法、计算方法”并重的又一个新阶段. 作者陈敏伯教授是 20 世纪 80 年代初、改革开放后第一批经过严格考试选拔, 公派到美国的留学生, 师从世界著名量子化学家 Parr 教授, 获得博士学位, 回国从事理论化学和计算化学研究. 他有很深厚的量子化学理论基础. 他在新著中的一个重要理念是: 只有建立针对具体研究对象的物理模型才能指明通向物质世界真理的方向, 而不是抽象普适的数学模型. 因此该书内容包括基本原理和应用两大部分. 前者简明扼要但完整地介绍计算化学的基本原理, 为建立一个好的物理模型打好基础. 后者介绍计算化学在热化学数据的计算、输运性质的计算、分子光谱的模拟、固体材料结构的建模、药物和功能材料的设计合成等领域的应用.

在一个好的物理模型的基础上, 用计算机进行虚拟实验, 可以大大节约实际实验所需要的时间、人力和物力, 加速研究开发的进程. 我在 20 世纪 70 年代开始从事包含十多个元素的稀土混合物的萃取分离研究. 国内外的传统研究方法是: 先进行“摇漏斗”的小试, 得到一套大致可行的工艺参数后, 再进行中试, 扩大试验和工业试验, 才能正式投产. 这个流程至少要一年以上时间. 我在广泛实验和理论探索的基础上, 提出一个物理模型, 建立串级萃取理论, 用计算机虚拟实验, 可以根据不同的原料组成, 不同的产品纯度要求, 在几天时间内拿出一个最优化的新工艺流程. 这一理论的建立和在全国普遍推广应用, 使我国稀土分离理论和分离产业领先于世界, 占领全世界高纯单一稀土产量的 80%~90% 的份额, 迫使美、日、法稀土分离厂停产或减产, 被国际稀土界称为 China Impact (中国冲击). 这就是模拟和计算方法的一个例子. 现在原子弹的爆炸试验也用虚拟实验代替. 小浪底水库放水冲洗黄河泥沙的最优化时间和流量也用虚拟实验来确定, 取得比小型水利试验更好的结果.

该书的出版可以推动计算方法在化学领域的广泛应用, 促使化学更快发展.

徐光宪

2009 年 2 月 17 日于北京大学

前 言

本书分两部分：基本原理篇和应用篇。这两部分的区分也是粗略的。鉴于大多数从事分子模拟的化学工作者一般感到的主要困难不是与操作有关的知识，而是这些计算操作背后的物理原理，所以只是把共同的物理原理放入基本原理篇，而把围绕着具体应用目标（如分子光谱、固体、热化学性质、输运性质等）的计算原理放在应用篇。

在基本原理篇中，笔者假定读者已经具有量子力学基础和统计力学的学识，而对经典力学的了解往往相对不够，而经典力学的形式理论对分子动力学模拟的进步起到关键的作用，故在基本原理篇里的第 1 章就介绍体系的经典力学描述和 Hamilton 力学。第 2 章通过 Hohenberg-Kohn 第一定理，强调核骨架的几何结构严格地决定了分子体系基态的所有性质，把计算化学、分子模拟的出发点建立在尽可能严格的基础上，然后介绍势能面、能量优化和过渡态的寻找。第 3 章、第 4 章介绍两大分子模拟方法——分子动力学法和 Monte Carlo 方法。前者是确定性的分子模拟方法，执行了 Boltzmann 的统计力学；而后者是随机性的分子模拟方法，执行了 Gibbs 的统计力学，其中还将分子动力学方法建立在经典力学算符理论的基础上，使分子模拟有了一个严格的理论框架。由此明确微观可逆性、辛几何对称性（冯康）、统计系综（能势修一，Shuichi Nosé）和准遍历性是衡量分子动力学方法的关键考虑。第 5 章介绍相关函数，包括空间相关函数和时间相关函数，它们是分析模拟数据的重要手段之一。第 6 章介绍关于近平衡态的量子统计理论，包括密度算符理论和 Green-Kubo 线性响应理论。这是为模拟线性非平衡态下的输运性质、分子振转光谱所需要的统一理论。

本书的第二部分是应用篇，内容包括：热化学、输运性质、分子光谱的模拟、固体材料、统计数学在药物、材料设计上的应用等内容。其中第 7 章介绍了基于统计热力学原理的热化学性质的计算，包括自由能。第 8 章介绍输运性质的计算原理，包括平动扩散、导电和导热问题。第 9 章介绍的分子振转光谱模拟采用量子统计力学的线性响应理论，也介绍了分子光谱的简正振动分析。第 10 章扼要介绍固体材料性质的模拟，包括热化学性质和力学性质。考虑到药物设计、材料设计上大量采用统计数学方法，虽然那不是第一原理的，但从应用需要来看安排在第 11 章中介绍。例如，多元线性回归、主成分回归法、偏最小二乘法。药物设计中的分子对接等实际上是分子动力学模拟的内容之一，故未单独提及。

本书附录扼要介绍了几个重要的数学工具（矩阵、向量、张量、Euler 齐次函数、Dirac δ 函数、Heaviside 阶跃函数、Lagrange 待定乘子法、Legendre 变换、Fourier 变换、Laplace 变换、辛几何基础和统计系综），以便读者查阅。至于数值分析方法（numerical analysis），请读者参考其他有关书籍。

本书适于高等院校、研究所的化学、物理、材料科学专业的师生们阅读，部分内容可以作为研究生教材，读者最好已经具有量子力学、统计力学的基础知识。对于初学者，笔者愿意传达前辈们的忠告：准备草稿纸，动笔演绎。只要是理论学科，都要反复学几遍才

能得到要领, 不要指望听一遍就懂得个大概, 不要在“自我感觉差”面前退缩, “不懂”意味着正在入门, 更不要指望寓教于乐. 不过, 在熬过长夜、豁然开朗之际, “乐”却会不期而至, 那是晨曦中第一原理送来的神圣感.

过去几年, 本书部分内容曾经以“分子设计原理”为题给中国科学院的研究生们讲授过. 但是, 我最后还是采纳“计算化学”作为书名, “从理论化学到分子模拟”为副题, 原因是“设计”(design)这个词虽然新颖, 但易生歧义. 时尚是暂时的, 我相信“计算化学”(Computational Chemistry)这个书名更经得起岁月的考验.

在本书出版之际, 笔者深切感谢北京大学徐光宪院士和王德民教授在百忙中审读全书, 并提出宝贵意见. 是徐先生把我带进了理论化学的领域, 他治学的严谨完整、授业的高屋建瓴和说理的循循善诱, 十足体现了科学的魅力. 他还欣然为本书作序. 笔者也由衷感谢黄明宝教授, 共同的学术鉴赏取向把我们联系在一起, 是他的邀请让我有机会在中国科学院北京研究生院的暑期高级强化班中数次讲授这门学科的几个部分. 笔者深深怀念我国物理化学奠基者之一的吴征铠院士(1913~2007). 他多次对我耳提面命: 只有把化学和物理融合在分子科学这门学科里, 化学才能腾飞.

感谢我的研究生, 与他们之间的讨论极大地帮助了本书的完成. 笔者尤其感谢多年来国家自然科学基金委员会、国家科学技术部攀登计划、国家重大基础研究项目(973项目)、中国科学院创新基金等科研经费的资助, 使我得以安心从事科研教学活动, 给本书的写成打下基础. 笔者还特别感谢中国科学院科学出版基金的资助和科学出版社杨震、周强先生, 房阳女士, 他们细心阅读、耐心加工, 使本书得以与读者见面. 尤其感谢他们对我意见的宽容、理解和采纳. 我此生得以偷闲于科学之中全仗妻士瑾的理解与支持, 即便在无望的浩劫岁月里也是如此.

计算化学这门学科涉及面极大, 本书还只是勾勒了一个基本图像, 还有很多内容, 如液体理论、溶液理论、溶剂化、高聚物、波谱学、分离过程、介观模拟以及大量的应用实例等均限于篇幅而没有展开, 甚至没有提及. 此外, 本人才识有限, 书中难免有偏颇或不足之处, 诚望读者不吝指正.

陈敏伯

2008年6月于上海

符号说明

本书符号的采用本着两条原则：首先是随从大多数学者使用的惯例；其次，若惯例尚未形成，则以表达清晰为原则。不同的数学量采用的字体及示例见下表：

数学量	字体	示例
标量	Times New Roman 斜体	$k, T, \dots$
	希腊文 Symbol 斜体	$\theta, \tau, \dots$
向量	Times New Roman 斜黑体	$\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{q}, \dots$
	希腊文 Symbol 斜黑体	$\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}, \dots$
张量	Lucida Sans 正体	$A, P, \dots$
	希腊文 Symbol 正黑体	$\sigma, \epsilon, \dots$
矩阵	Times New Roman 正黑体	$\mathbf{A}, \mathbf{P}$, 单位矩阵 $\mathbf{1}$;
	希腊文 Symbol 正黑体	$\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}, \dots$
算符	直立打字机字体	$H, B, L, h, \dots$,
	希腊文 Symbol 斜黑体	恒等算符 $\mathbf{1}$; $\rho, \dots$

注意事项：

(1) 注意区分英文 Times New Roman 斜黑体的 ν 和斜体 ν 与希腊文 Symbol 字体的 ν 和 ν ;

(2) 当向量及其矩阵表示多次交替出现时，为方便计按惯例两者不予区分，均用矩阵符号表示；

(3) 作为物理量的张量有时在数学量张量符号上加双向横箭头表示，如 $\vec{\sigma}, \vec{p}$ 等；

(4) 列矩阵、矩阵的符号按惯例不予区分，均用矩阵符号表示。有时为节省篇幅用行矩阵加转置表示列矩阵；

(5) 在不至于误解的场合，Boltzmann 因子依惯例写成 $e^{-h\nu/k_B T}$ ，不再写成 $e^{-h\nu/(k_B T)}$ ；

(6) 个别常用方法如 Andersen 的恒压扩展法，虽然其中符号不同寻常，但是鉴于这种方法已经形成的影响力，本书还是沿用了该作者用的符号：位置、动量分别用 $\hat{q}_i, \hat{p}_i$ ，而 q_i, q_i 代表约化位置和约化动量。

本书符号及其含义的详细列表如下：

符号	含义
A	电子亲和势
$\tilde{A}$	算符 A 的 Kubo 变换
A_ν	消光系数
A_S	分子的 Bader 面面积
A_S^+	Bader 面静电势正区的表面积

续表

符号	含义
A_S^-	Bader 面静电势负区的表面积
a	加速度
(a_1, a_2, a_3)	晶胞的基向量
a^n	加速度的简式符号
B	磁感应强度
$B_{k \rightarrow m}$	Einstein 吸收系数
(b_1, b_2, b_3)	倒易晶格的基向量
C	刚度张量
C	刚度矩阵 (Voigt 符号)
C_{ij}	刚度矩阵的分量
C_V	定容热容
C_p	定压热容
c, C	浓度
c_i	展开系数; 构象
C_{imnk}	刚度张量, 刚度系数
$\text{cov}(X, Y)$	随机变量 X 与 Y 的协方差
$C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	$\equiv \langle A(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}') \rangle$, 空间相关函数
c_1	因变量第一主轴单位向量
D	平动扩散系数
D_{mk}	偶极强度 ($\equiv Q_{mk}^2$)
$d_{h_1 h_2 h_3}$	$(h_1 h_2 h_3)$ 晶面族的面间距
$D(X)$	随机变量 X 的方差
e_i	单位向量
e	残差 e_i 构成的列矩阵
E	电场强度
E	体系能量; 内能 (热力学能)
$\hat{E}_0$	电场强度的单位向量
E_0	电场强度振幅; 静态晶格能量
E_{rad}	外辐射场的能量
$E(X)$	随机变量 X 的期望值
$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$	相空间中状态的概率密度
f, F	力
$\mathbf{f}_n^{\text{ext}}$	原胞 $\mathbf{n}$ 所受的外力
F_0	标准化后的因变量数据矩阵
F_1	因变量的第 1 次残差矩阵
F_i	第 i 号粒子受的力
$F_{\Delta t}$	步进矩阵
F_{ij}	两种运动之间的耦合系数
F	Helmholtz 自由能; 力
$\mathbf{F}_q, \mathbf{F}_x$	Hesse 矩阵
$F(f_R, f_E)$	方差比 (f_R 为回归自由度, f_E 为残差自由度)

续表

符号	含义
f	振子强度
f_{km}	$ k\rangle$ 到 $ m\rangle$ 的振子强度
G	Gibbs 自由能; 剪切模量
$\mathbf{G}$	度规矩阵 ($\equiv \mathbf{h}^T \mathbf{h}$); 倒格矢
g_j	简并度
$\mathbf{g}_k$	$\mathbf{q}_k$ 处的梯度矩阵
$g(x)$	概率分布密度函数
$g(\nu)$	简正振动频率分布函数; 声谱
H_0	未受微扰的 Hamilton 算符
H'	微扰 Hamilton 算符
H^*, H_{ext}	扩展体系的 Hamilton 量
H	磁场强度
H	焓; Hamilton 函数
$\mathbf{H}$	Hesse 矩阵
$\mathbf{H}_k$	$\mathbf{q}_k$ 处的 Hesse 矩阵
$\Delta H_{\text{sub}}^{\ominus}$	标准摩尔升华焓
h	Planck 常量
$\hbar$	$\hbar \equiv h/(2\pi)$
$(h_1 h_2 h_3)$	晶面族的 Miller 指数
$\{\mathbf{h}_i\}$	$\mathbf{A}$ 共轭的向量集
I	转动惯量; 电离能
$I(\omega)$	谱密度
I_A, I_B, I_C	分子 3 个主轴的转动惯量
I_ν	光强度
I_{abs}	吸收的光强度
$\mathbf{J}, \mathbf{J}_{2s}$	单位辛矩阵
$\mathbf{j}$	电流密度
k	力常数
$\mathbf{k}$	倒易空间的向量
k_B	Boltzmann 常量
k_ν	吸收系数
K	体弹性模量
$\mathbf{K}$	晶格的刚度矩阵 (即 $\mathbf{K}$ 矩阵)
L	Lagrange 函数; 动力学系数
$\mathbf{L}$	线性变换的变换矩阵
L	经典 Liouville 算符
L_{ref}	参考体系的经典 Liouville 算符
L_{ik}	归一化加权位移振幅
l	长度
m, m_i	粒子质量
M_{kl}	广义质量

续表

符号	含义
m	质量矩阵
M	正则变量之间的变换矩阵; 原胞中的质量矩阵
M	电偶极矩向量
M	磁极化强度
n	格矢
n	法向向量
N	体系粒子总数
N_A	Avogadro 常量
N_c	约束条件个数
n_i	微观状态 i 出现的次数
n_{tot}	演化轨迹所含微观状态总数
$N(\mu, \sigma^2)$	正态分布, 高斯分布
P_i, P	概率, 电极化强度
$P_{i \rightarrow f}, \rho_{fi}$	从 $ i\rangle$ 态到 $ f\rangle$ 态的跃迁概率
p	压强 (静压力)
$P, \vec{P}$	压强张量
$\mathbf{P}$	压强张量对应的矩阵
$p_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}$	广义动量
p_s	热浴的广义动量
p_{ex}	外部压力浴的压强
$\mathbf{P}$	投影算符
$\mathbf{P}$	置换算符
$q_i, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}$	广义坐标 (位置); 质量加权位移坐标分量
$q_{i,k}^0$	质量加权振幅
q	粒子的配分函数; 波矢
q^2	交叉验证时的相关系数平方
$\mathbf{q}$	波矢 $\mathbf{q} \equiv (q_1, q_2, q_3)$
$\mathbf{q}_{\text{TS}}$	过渡态的核位置
Q	体系配分函数; 热浴等效质量
Q	简正振动坐标
Q_k	第 k 个简正模式的简正坐标
Q_{ext}	扩展体系的微正则系综配分函数
$\{Q_q(t)\}$	状态空间中晶格的简正坐标
Q_{mk}	$\equiv \left\langle m \left \sum_i \mathbf{r}_i \right k \right\rangle$
R	摩尔气体常量
R, q	相关系数
$\mathbf{R}$	相关矩阵; 内坐标位移列阵
$\mathbf{R}_x$	标准化后的相关矩阵
R_A^2	复判定系数
$R_i(t)$	随机力
$R_{mk} \equiv \langle m \mu k \rangle$	$ k\rangle$ 到 $ m\rangle$ 的跃迁电偶极矩

续表

符号	含义
R_j	势能面中的域; x_j 的偏相关系数
$\mathbf{r}_j$	第 j 号粒子的位置
r^n	位置的简式符号
r_i	键长
r_i^0	标准键长
r_0	球状粒子半径
r_{ij}	自变量列阵的相关系数
$r_{x,ij}$	标准化后的相关系数
$\mathbf{r}_n(t)$	晶格中的原子位置
S	熵; 作用量; 面积; 势能超曲面; 原胞中粒子的自由度
S	电磁场的能量通量
S	柔度张量
S	柔度矩阵 (Voigt 符号); 协方差阵
s	体系自由度; 热浴的广义坐标
ds	表面元
S_{lmnk}	柔度张量; 柔度系数
S_T	总平方和
S_E	残差平方和
S_R	回归平方和
S_f^2	样本方差 (f 为样本自由度)
s_{jj}	自变量 n 次测量值的方差
s_{ij}	自变量之间的协方差
$s_{x,ij}$	标准化后的协方差
t	时间
T	温度; 动能
$\mathbf{t}_1$	自变量第一主成分
t_P	Poincaré回归时间
t_R	域的回归时间
U	内能, 势能
$U(t_1, t_2)$	演化算符
$\tilde{U}(\Delta t)$	因子化后的近似演化算符
$U(\mathbf{q})$	势能超曲面
$U_S(\mathbf{r})$	Bader 面上造成的静电势
$\bar{U}_S^+$	Bader 面静电势正区平均值
$\bar{U}_S^-$	Bader 面静电势负区平均值
$\bar{U}_S$	分子的平均静电势
ΔU_{lat}	摩尔晶格能
$\mathbf{u}$	核坐标的位移向量
$\mathbf{u}_n(t)$	$\mathbf{n}$ 格点处原子的位移向量
$\mathbf{u}_1$	因变量第一主成分

续表

符号	含义
$u(\nu)$	能量密度
v	速度
$\mathbf{v}$	外场
v^n	速度的简式符号
V	体积; 晶体体积
V^*	倒易晶格中原胞体积
V_{ee}	电子间势能
$\text{var}(X)$	随机变量 X 的方差
W	概率; 位力 (即经典 virial 量)
w_k	第 k 个纯态出现的概率; 波数; 单体的 Rosenbluth 因子
$\mathbf{w}_1$	自变量第一主轴单位向量
$W(n)$	归一化 Rosenbluth 因子
$W_{i \rightarrow f}, W_{fi}$	从 $ i\rangle$ 态到 $ f\rangle$ 态的跃迁速度
$\mathbf{X}$	数据矩阵; 标准化的数据矩阵
$\bar{X}$	样本均值
x, x_i	位置; 自变量; 相点
$\mathbf{x}$	直角位移坐标; 相空间向量
X_{mk}	跃迁电偶极矩 $\mathbf{R}_{mk}$ 的 x 分量
Y	Young 氏模量; 应变变量
$\mathbf{Y}$	应变变量列阵
$\hat{\mathbf{Y}}$	应变变量线性拟合值的列阵
y_i	y 的实验值
$\hat{y}_i$	y 的线性拟合值
Z_N	体系的位形积分
$\mathbf{z} \equiv [\mathbf{p}, \mathbf{q}]^T$	相空间向量
$\mathbf{z}_m$	演化第 m 步时的相空间向量
z_i	第 i 号粒子的电荷数
α	电极化率; 键角; 吸收截面; 恒压体膨胀系数
$1 - \alpha$	置信水平
α_i^0	标准键角
β	$\beta \equiv 1/(k_B T)$
$\hat{\beta}$	线性回归后的系数列阵
γ	摩擦系数; Grüneisen 系数
Δ	等温等压系综的配分函数
ε	应变张量; 应变向量 (Voigt 符号)
ε	粒子能量; 应变; 介电常数
ε_b	体应变
ε_s	剪切应变
ε_t	横向应变
ε_{ijk}	Levi-Civita 张量
ε_ν	摩尔消光系数

续表

符号	含义
Γ	体系的相空间
Γ_q	位形空间
κ	恒温压缩系数
χ	电负性
$\chi_{\mu\nu}(\omega)$	磁化率张量
Λ	de Broglie 热波长
$\{\lambda_i\}$	本征值集
λ	微扰参数; Lamé系数; 波长
λ	Lagrange 待定乘子列阵
μ	折合质量; 化学势; Lamé系数; 期望值
$\boldsymbol{\mu}$	电偶极矩算符
μ	电偶极矩
ν	频率; Poisson 比; 碰撞频率; 电荷平衡参数
$\nu_m^{(j)}$	m 个主成分对 x_j 的贡献率
η	剪向黏度; 绝对硬度
η_v	体黏度
$\boldsymbol{\rho}$	密度矩阵
ρ	密度算符; 相关系数; 平均数密度
ρ_0	体系未受微扰时的密度算符, 热平衡时的密度算符
$\rho(\mathbf{r})$	数密度; 电子密度
$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$	分布函数
ρ_{mk}	从 $ k\rangle$ 态到 $ m\rangle$ 态的跃迁概率
σ	标准误差; 势能梯度模方; 对称数
$\boldsymbol{\sigma}$	应力张量; 约束条件列阵; 应力向量 (Voigt 符号)
$\sigma_{\perp}$	正应力; 张应力
$\sigma_{//}$	剪应力
σ^2	方差; 总体方差
$\hat{\sigma}$	线性拟合的标准误差
$\vec{\sigma}, \sigma_{\mu\nu}$	电导率张量
σ_+^2	Bader 面静电势正区分布方差
σ_-^2	Bader 面静电势负区分布方差
σ_{tot}^2	Bader 面静电势分布的总方差
Θ_E	Einstein 特征温度
Θ_D	Debye 特征温度
θ_i	二面角
τ	时间; 弛豫时间
Π	Bader 面上静电势的平均偏差
Ω	方位角; 微观状态总数; 体系状态简并度
Ω^{-1}	倒易空间
Φ, Φ_i	活性值