

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520120153532

UDC _____

博 士 学 位 论 文

基于TDDFT/MM模型的激发态能量梯度及 汉森解析表达形式的发展及应用

Developments and Applications of Analytic Excited-State Energy Gradient and Hessian of TDDFT/MM

曾 樵

指导教师姓名: 梁万珍 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 12 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	VII
Abstract	IX
第一章 绪论	1
参考文献.....	6
第二章 在含时密度泛函理论框架下利用解析求导技术研究激发态性质	8
2.1 背景介绍	8
2.2 含时密度泛函理论.....	9
2.3 基于TDDFT框架下的激发态能量梯度的表达形式.....	11
2.4 基于TDDFT框架下的激发态能量汉森的表达式.....	12
参考文献.....	15
第三章 基于含时密度泛函理论的杂化量子力学/分子力学的激发态解析汉森	20
3.1 研究背景	20
3.2 理论基础	22
3.2.1 基态QM/MM的计算.....	22
3.2.2 激发态QM/MM的计算	24
3.2.3 偶极矩及红外强度	26

3.2.4 对连接原子的处理	26
3.3 结果与讨论	28
3.4 测试评估	28
3.4.1 溶剂环境下的丙酮、乙酰胺以及苯胺	28
3.4.2 1-丙基胸腺嘧啶及1-丙基胞嘧啶体系中的不同切断方案	31
3.4.3 DNA 碱基	36
3.4.4 本解析方法的计算精度与效率	37
3.4.5 对耦合微扰近似后的具体表现	37
3.5 应用	41
3.6 结论	43
参考文献	45
第四章 含时密度泛函理论结合可极化分子力学框架下的激发态解析能量梯度：数值测试与并行实现	56
4.1 研究背景	56
4.2 理论基础	59
4.2.1 可极化分子间势能函数 (PIPF)	59
4.2.2 极化能的梯度计算	61
4.2.3 能量对QM原子核坐标的一阶导数	62
4.2.4 能量对MM原子坐标的一阶导数	63
4.2.5 TDDFT/MMpol方法的激发能及激发态能量梯度	64
4.2.6 连接原子方案	66

4.3 计算细节	66
4.4 计算测试	67
4.4.1 溶质-溶液体系的激发能计算	67
4.4.2 水分子簇体系的优化计算	68
4.4.3 丙酮与两个水分子所组成的簇模型的激发态优化	70
4.4.4 脱氧核糖核苷	72
4.5 应用	75
4.6 并行计算	80
4.7 结论	82
参考文献.....	83
第五章 展望.....	90
参考文献.....	92
攻读博士学位期间的论文发表情况.....	94
致谢	95

CONTENTS

Chinese Abstract	VII
English Abstract	IX
Chapter 1 Introduction	1
References	6
Chapter 2 Analytical Derivative Techniques for Excited-state Properties in Time-dependent Density Functional Theory	8
2.1 Background of TDDFT	8
2.2 Time-dependent Density functional Theory	9
2.3 The Energy Gradient of TDDFT Excited-state	11
2.4 The Energy Hessian of TDDFT Excited-state	12
References	15
Chapter 3 Analytical second energy derivatives within the framework of the time-dependent density functional theory/molecular mechanics	20
3.1 Background of TDDFT/MM Hessian	20
3.2 Theoretical Basis of QM/MM	22
3.2.1 DFT/MM	22
3.2.2 TDDFT/MM	24
3.2.3 Dipole moments and IR intensities	26
3.2.4 Treatment of link atoms	26
3.3 Results and Discussion	28
3.4 Benchmark tests	28
3.4.1 The solvated Acetone, Acetamide and Aniline systems	28
3.4.2 1-propyl-thymine and 1-propyl-cytosine systems with different partitions	31
3.4.3 DNA bases	36

3.4.4	Computational accuracy and efficiency of the current analytical approaches	37
3.4.5	The effect of approximation to CPSCF and CP-TDDFT equations	37
3.5	Applications	41
3.6	Concluding remarks	43
	References	45
 Chapter 4 Analytic energy gradient of excited electronic state within TDDFT/MMpol framework: Benchmark tests and parallel implementation		56
4.1	Background	56
4.2	Theory	59
4.2.1	Polarizable Intermolecular Potential Function	59
4.2.2	Gradient of Polarization Energy	61
4.2.3	First Energy Derivatives with respect to the QM Nuclear Coordinates	62
4.2.4	First Derivatives with respect to the MM Coordinates	63
4.2.5	Excitation Energy and Energy Gradient of TDDFT/MMpol Excited State	64
4.2.6	Link atom scheme	66
4.3	Computational Details	66
4.4	Benchmark Tests	67
4.4.1	Vertical excitation energies of solvated systems	67
4.4.2	Water clusters	68
4.4.3	The Clusters formed by Acetone and Two Water Molecules	70
4.4.4	Deoxyribonucleoside	72
4.5	Application	75
4.6	Parallel Implementation	80
4.7	Concluding Remarks	82
	References	83
 Chapter 5 Prospect		90
	References	92

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

近年来随着环境污染治理、清洁能源开发、生物信号检测以及光电分子器件设计等方面的研发及在现实生活中的广泛应用，人们对生物、化学及材料中的光化学和光物理过程表现出越来越浓厚的兴趣。实验方面，得益于飞秒瞬态吸收和发射光谱技术的使用，人们可以深入理解分子受光激发后光物理和光化学过程的微观机理。而另一方面，理论描述这些光物理和光化学过程则需要涉及众多复杂的激发态，这给当前使用的理论模型和计算方法提出了挑战，特别是当研究的体系增大，或者研究的体系处于复杂的环境中时，众多理论方法已丧失准确性。因此进一步发展新颖的理论计算方法及高效的计算程序变得尤为重要。

鉴于光化学、光物理现象与过程大都发生于真实复杂的环境中，比如：溶液、蛋白质环境、半导体及金属界面等。体系与周围环境间的相互作用，导致体系与环境之间存在能量、粒子或信息的交换，进而对体系的性质和动力学过程产生不可忽视的影响。而如何充分有效地考虑分子的外部环境效应，实现对大分子激发态振动谱的准确描述，则需要从与激发态性质相关的物理量入手深入地做大量的工作。

本文的工作即是围绕此目标，从激发态的众多物理量入手，在含时密度泛函理论和分子力学（TDDFT/MM）理论框架下，发展解析的激发态能量梯度和汉森方法，用于模拟计算处于复杂凝聚相环境中分子的激发态几何结构、振动频率以及特征势能面等参数；并将发展的算法在量子化学软件包中实现有效的数值运算。

本论文中主要包含了本人在攻读博士学位期间的工作并详细展示了它们的公式推导、在Q-CHEM/CHARMM程序接口上的实现以及实际应用。主要的研究成果包括：一、通过对红色荧光蛋白中包含了部分蛋白质环境的生色团的TDDFT/MM激发态的能量、结构和频率计算，表明激发态质子转移对红色荧光蛋白的大斯托克斯位移有重要贡献；二、将非极化的TDDFT/MM激发态能量梯度的工作扩展到了TDDFT/MMpol模型当中，以处理电子激发所导致的QM部分电荷变化剧烈的情形，并通过对实际应用于SBPa分子在水溶液中的激发态计算说明了我们方法的优越性，同时也说明了态定机制能够得到优于线性响应机制的结果；三、实现了基于TDDFT/MMpol杂化方法框架下的激发态解析能量梯度的并行计算，并拥有不错的加速比。而这两方面工作都基于TDDFT/MM(pol)方法的发展，这是由于其可以被应用于环境较为复杂的体系中，例如处于蛋白质环境中的生色团，这就使我们可以将周围分子中的原子或者分子细节包含到我们的计算中，而通过一系列的测试和实际应用也表现出了这两种方法能够高效地获得更为可靠的结果。

关键词：量子力学和分子力学组合的方法，能量梯度，能量汉森，含时密度泛函理论，激发态性质

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Currently there is a considerably increasing interest on understanding and regulating the photophysical and photochemical processes of the organic molecules, biological systems, and natural or artificial photosynthesized systems since those processes are important in energy and environmental sciences, and photovoltaic device design, etc. Meanwhile, the remarkable progress of new techniques in femtosecond (and now attosecond) lasers allows access to more detailed experimental information about photophysical and photochemical processes. Theoretical description to the photophysical and photochemical processes is always concerned with large or complex systems in excited state, which is a challenge to both the theoretical model and the computational method. Therefore, novel theoretical methods and efficient programs are requested to be further developed.

Many important photochemical and photophysical phenomena and processes take place in the real and complex condensed-phase environment such as a solvent, the interior of a protein, or inert metal surface. The interaction between the system and the surrounding environment results in the exchanges of energies and charges between the system and the environment, subsequently affects the molecular energies, structures and properties. It therefore needs more efforts to understand environment effects on chemical systems.

All of my PhD studies are centering on these major goals to develop analytical energy gradient and Hessian in TDDFT/MM framework for excited states geometry optimizations, vibrational frequency calculations, etc. and implement them into quantum chemistry software packages for numerical computation.

In this thesis, I present the major work during my PhD study. The formalism, implementation in Q-CHEM/CHARMM interface, and applications are also presented. The achieved results are including: firstly, the results from the red fluorescent protein chromophore together with part of its nearby protein matrix calculated with the current analytical approach in TDDFT/MM indicate that the rearrangement of the hydrogen bond interactions between the chromophore and the protein matrix is responsible for the large Stokes shift; secondly, TDDFT/MM model is extended to TDDFT/MMpol model for including the mutual polarization effects between QM and MM regions, and the analytical energy gradient is obtained, and its application to SBPa molecule in aqueous solution reveals its superiority and the better performance within state-specific scheme than within linear-response scheme; finally, the parallel implementation of the TDDFT/MMpol analytical energy gradient calculation shows a remarkable speedup. Thus, TDDFT/MM(pol) model is utilized throughout my major work, because it can be extended to more complex environments,

such as chromophores in a protein environment, which allows to incorporate the explicit atomic or molecular detail of surrounding molecules and is expected to be more reliable since they can model the environment in atomistic detail, which is also proven by a series of benchmarks and applications.

Key Words: Quantum Mechanics/Molecular Mechanics, Energy Gradient, Energy Hessian, Time-Dependent Density Functional Theory, Excited-State Property

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

自然或者人工环境下，分子由于吸收紫外或可见光使得分子被激发形成激发态。对分子激发态的研究所建立的新概念、新理论和新方法大大开拓了人们对物质认识的深度和广度，对了解自然界的光合作用和生命过程、对太阳能的利用、环境保护、开创新的反应途径、寻求新的材料提供了重要基础，并在新能源、新材料和信息处理新技术等高新技术领域中发挥着越来越重要的作用。

而单纯通过实验手段总是难以解释所发生的现象。同位素标记和飞秒光谱技术也许可以提供一些线索，但由于化学与生物化学过程中的复杂性，这些现代技术还是难以为我们所推测的机理提供切实的证据。这就使理论模拟成为了实验技术必要的补充。这些过程的研究需要理论及计算化学、物理学家的参与，他们一方面可以在理论上对实验结果给出合理的解释，另一方面也可以先于实验进行理论研究，为实验提供合理的理论指导。比如，理论工作者可以很容易地从大量分子体系中筛选出最优特性的体系，然后由实验学家去进行实验研究，这样在节省了实验成本的同时也缩短了实验周期。

然而分子光物理及光化学过程的理论研究通常比分子的热过程的研究要复杂得多，因为这些过程通常包含光的吸收、电子在激发态上发生弛豫、电子在不同态之间跃迁等等^[1]。在理论上解释和理解分子的这些激发态性质及过程是非常困难的，这不仅是因为现存理论模型存在计算精度问题，同时还需要克服现成理论模型普遍存在的计算瓶颈。

为了对光物理和光化学过程进行理论研究，并对相关的实验现象做出合理的解释，我们需要模拟激发态的结构和动力学，这对于目前的理论与计算方法都是巨大的挑战。随着量子化学的发展，目前许多用于计算激发态的理论方法都已经被开发和运用，其中包括基于波函数的从头算方法，如组态相互作用方法（CI）和耦合簇方法（CC）以及基于电子密度的含时密度泛函理论（TDDFT）。就目前的激发态计算方法而言，TDDFT理论在保持着较高的精度的同时只有较少的计算消耗，因此成为最广泛运用的激发态计算方法。

分子性质决定了分子的行为，并建立了实验观测量与理论计算值之间的联系。多种多样的分子性质与我们现实生活中的各种物理现象息息相关。我们为了获悉分

子的电荷分布情况，可能会关注分子的偶极矩和极化率；我们还可能为了了解分子的结构情况而想获得分子的几何结构和振动频率。还有其他一些令人感兴趣的物理现象，包括磁屏蔽和自旋裂分以及一些光学材料的线性与非线性光学性质。如何准确、方便地计算各种各样的分子性质是分子电子结构理论在半个多世纪以来作为实际应用的最重大的进展之一。

而表征分子性质的各物理量之间最重要最普遍的关联就是，它们都是分子在波恩-奥本海默哈密顿量下对外界参量的响应。这些参量包括核坐标、外加电场和外加磁场等，将在波恩-奥本海默近似下构造的势能面（PES）中作为计算分子能量所依赖的一个变量。当分子受到外界作用，比如：光的照射、核扰动等，分子的量子态就会发生变化。如果外界作用远远小于分子内的电子库伦相互作用，这样的外界作用可以当作微扰处理，于是分子电子态的能量可以看作是组成分子的原子核坐标与外界微扰参量的函数，如果将分子的能量对其外界微扰参量 λ 做泰勒级数展开，

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \frac{1}{2} \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (1.1)$$

方程1.1中的展开系数对应于描述分子物理性质的物理量。如果外界的扰动不随时间变化，则稳态一阶和二阶分子性质可以写作：

$$E^{(1)} = \left. \frac{dE}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}, \quad (1.2)$$

$$E^{(2)} = \left. \frac{d^2E}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0}. \quad (1.3)$$

从这个角度看，描述分子性质的物理量的计算就是与分子能量对外界微扰参量的导数计算联系在一起的。换句话说，要想从理论上描述分子的各种稳态性质，就必须计算电子能量对外部微扰参量的导数^[2,3]。因此，我们可以通过表1.1计算得到分子中的许多性质。比如要获得分子的能量梯度和谐振频率，人们就分别得计算分子体系的总能量对核坐标求解一阶和二阶导数^[4,5]，而要获得红外强度，人们就得计算分子能量对核坐标和外电场的二阶导数^[6-8]。因此，我们如果能构造出能量对外界扰动变量的导数的解析表达形式，就能得到大量的分子性质。

然而在现实应用中，我们从不使用确切的波函数，而在密度泛函理论（DFT）中，我们甚至不使用波函数。因此，我们只能通过与各自理论框架相自洽的能量的解析导数表达式来计算这一系列分子性质。基于以上这些原因，通过解析能量导数

表 1.1 一些能量导数所对应的分子物理化学性质^[2]。

能量对...的导数				性质	
核坐标				力	
外电场				电偶极矩	
电场梯度				四极矩	
核坐标	&	核坐标		力常数	
外电场	&	外电场		电极化率	
核坐标	&	外电场		红外强度	
磁场	&	磁场		磁化率	
磁场	&	核自旋		化学位移	
核自旋	&	核自旋		自旋耦合	
核坐标	&	核坐标	&	核坐标	非谐性耦合
核坐标	&	外电场	&	外电场	拉曼强度
外电场	&	外电场	&	外电场	一阶超极化率

来获得分子性质^[3,9]的计算成为了电子结构理论中一个重要的分支。

最早出现的能量解析导数是在上世纪七十年代中期发表的在Hartree-Fock (HF) 理论框架下得到的解析一阶能量导数^[4]。最直接的影响就是当我们不再需要一个点一个点地对势能面进行计算，而可以直接根据能量对核坐标的一阶导数来最小化体系的能量并对分子的结构进行研究。高效准确地对分子结构进行预测是一种对电子结构理论而言十分关键的完善。即使在相对简单的理论水平下，仍能得到相当准确的结果。例如，对于有机分子的几何构型优化，我们使用HF/6-31G* (6-31G*是加入了极化函数的双 ζ 基组) 的计算水平可以计算得到键长值的误差普遍在0.01Å以内，而键角值的误差可以控制在1°左右^[10]。而且随着理论计算水平的提高，计算精度可以不断提高。

而HF解析二阶能量导数在上世纪70年代末期也被提出^[5]，这使人们能够研究势能面在稳定点处的情况，可以知道计算得到的稳定点究竟是能量最小值点（所有的本征值都为正数）还是 k 阶鞍点（有 k 个小于零的本征值）。解析二阶导数的完善为寻找过渡态（有且仅有一个小于零的本征值）提供了非常有力的工具。而且，通

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.