

# 中国科学院大学前沿化学实验

---

## 理论与计算化学基础和计算实验

史强: qshi@iccas.ac.cn, 82616163

包鹏: baopeng@iccas.ac.cn, 62553784

张硕仓 (助教) : zsc1017@iccas.ac.cn, 62564822

中国科学院化学研究所  
分子动态与稳态结构国家重点实验室

2022. 3. 11

# 课程内容

---

1. 理论与计算化学简介

2. 电子结构方法和计算软件

3. 分子动力学模拟原理

4. Linux基本命令，上机实验环境

5. 电子结构计算上机实验

6. 分子动力学模拟上机实验

中国科学院大学前沿化学实验

---

# 理论与计算化学简介

史强

中国科学院化学研究所  
分子动态与稳态结构国家重点实验室

2022. 3. 11

# 用理论计算的方法研究分子

**量子力学：** 微观世界的基本规律遵循量子力学。

**统计力学：** 物质是由大量的微观粒子组成，满足统计力学的规律。

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t)$$

P.A.M. Dirac 1902-1984  
Proc. Roy. Soc(London)  
123, 714(1929)



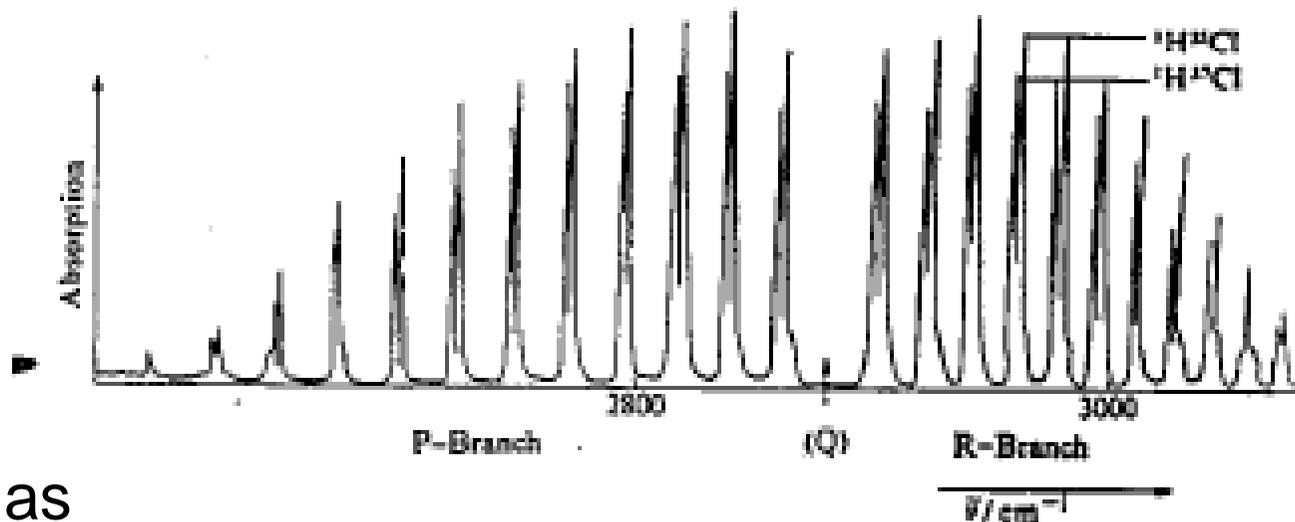
**物理学的大部分和化学的全部问题的数学处理所需要的基本定律已经完全知道了，困难只在于运用这些定律得到的方程太复杂了，无法求解。**

狄拉克，  
1933诺贝尔奖

# 理论化学的重要性

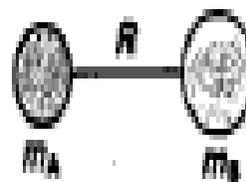
## 例子1：从光谱到结构

振-转分辨  
的光谱得到  
键长

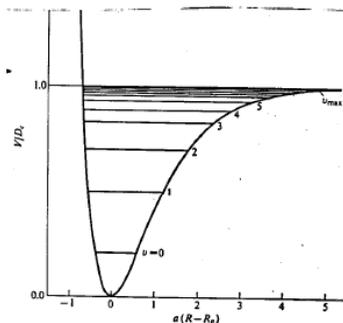


Equations such as  $h^2J(J+1)/(8\pi^2\mu R^2)$  are used to evaluate R.

1. Diatomics



$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$



从振动光谱得到键能

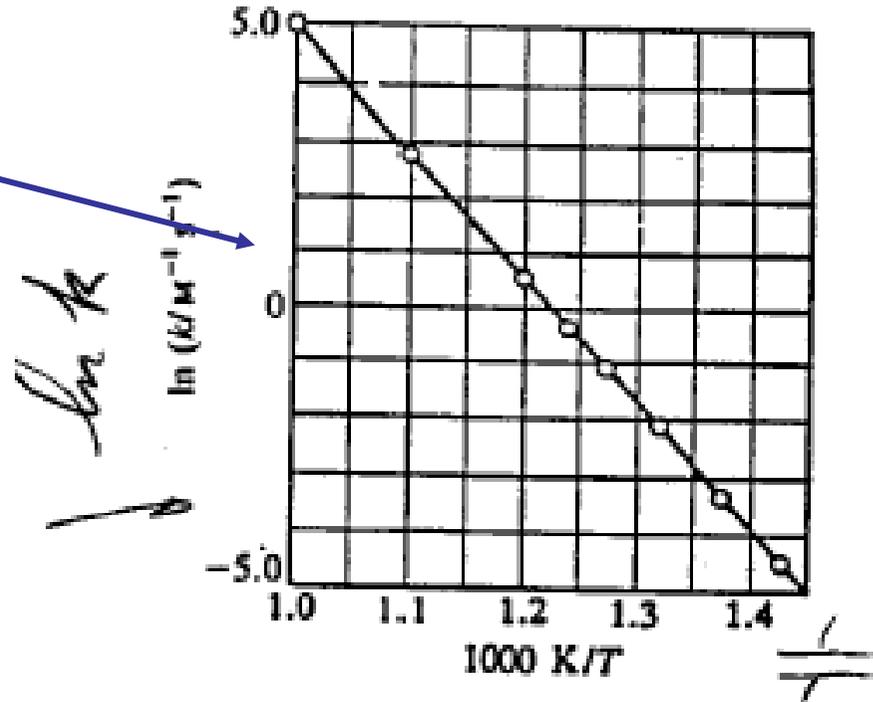
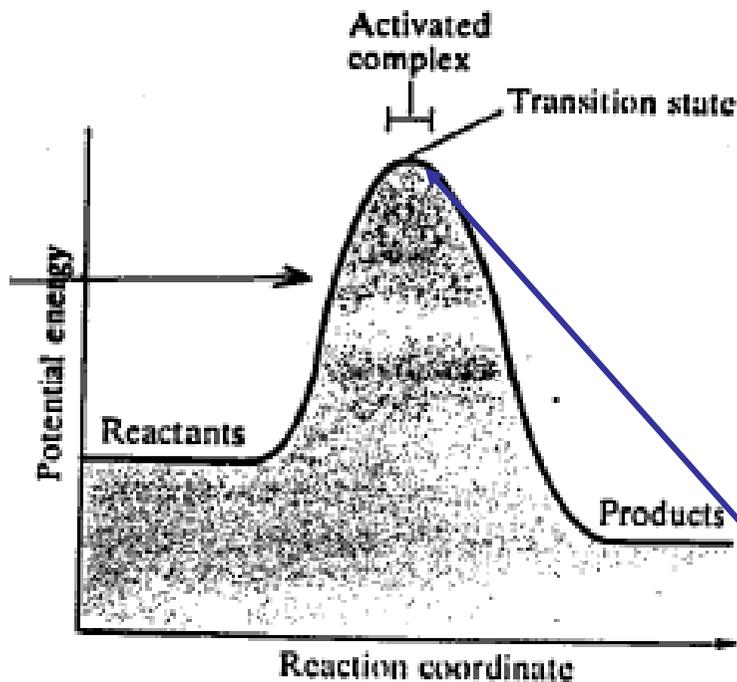
From Jack Simons's web

Theoretical Chemistry

<http://simons.hec.utah.edu/TheoryPage/index.html>

## 例子2： 化学反应的过渡态理论

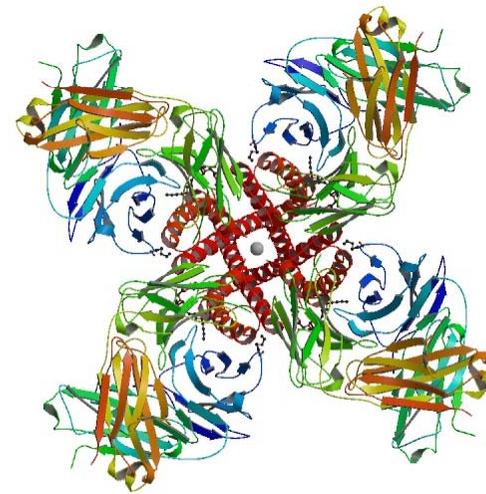
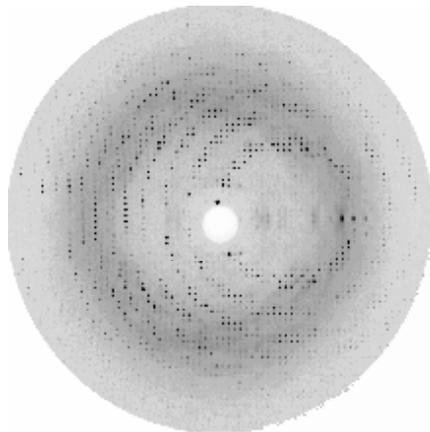
Chemists often plot the natural logarithm of a rate constant vs.  $1/T$  to obtain an activation energy  $E^*$ .



The equation  $\ln(k) = \ln(A) - E^*/RT$  is used to obtain  $E^*$ . But it is transition-state theory that connects  $E^*$  to properties of the reacting molecule at the transition state.

# 例子3：生物大分子结构解析

主要实验手段：X射线衍射、NMR



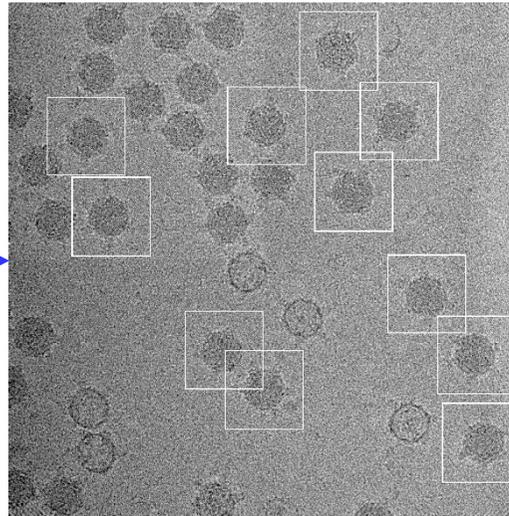
R. MacKinnon, 2002 Nobel Prize in Chemistry

没有背后的理论化学模型根本不可能实现

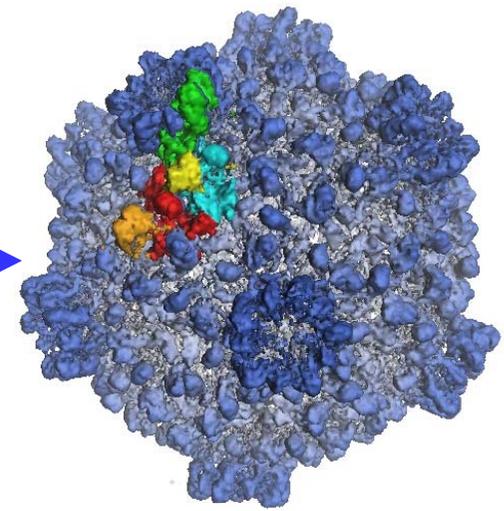
# 冷冻电镜（新进展：接近原子分辨）



Electron Cryo-Microscope



Micrographs (2D)



Virus Structure (3D)

# 近年来理论化学的四个诺贝尔奖

1981, 福井谦一：前线轨道理论

霍夫曼：分子轨道对称守恒原理

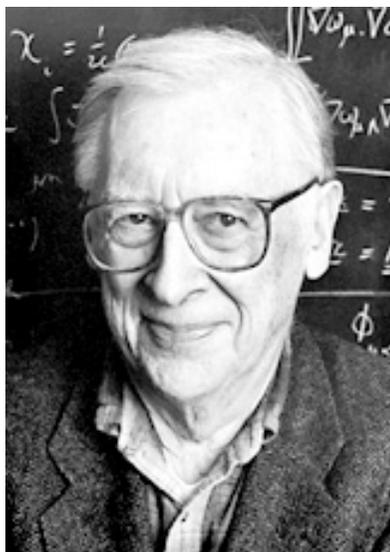
（伍德沃德-霍夫曼规则）

量子化学，利用分子轨道概念

认识化学反应

1992, 马库斯：电子转移反应理论，一大类化学和生物中重要的反应。

## 1998, Pople和Kohn 量子化学、密度泛函理论



“化学理论和计算的研究有了巨大的进展，  
使整个化学正在经历着一场革命性变化”  
“化学不再仅仅是实验科学了”

参见：陈敏伯《走向严密科学：量子与理论化学》  
(诺贝尔奖百年鉴) 上海科技教育出版社 2001

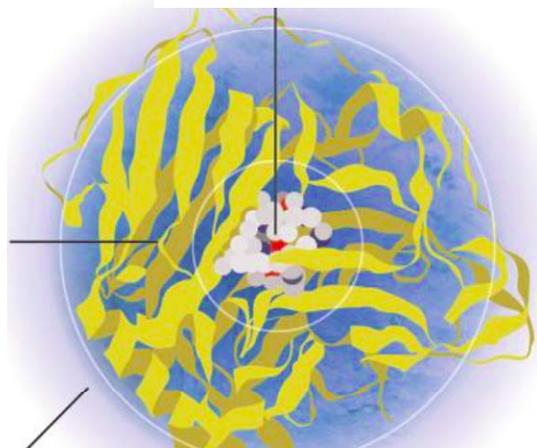
# 2013: 分子动力学模拟, 多尺度模型



Martin Karplus Michael Levitt Arieh Warshel

量子力学

经典力学

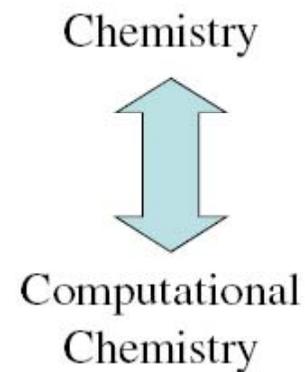
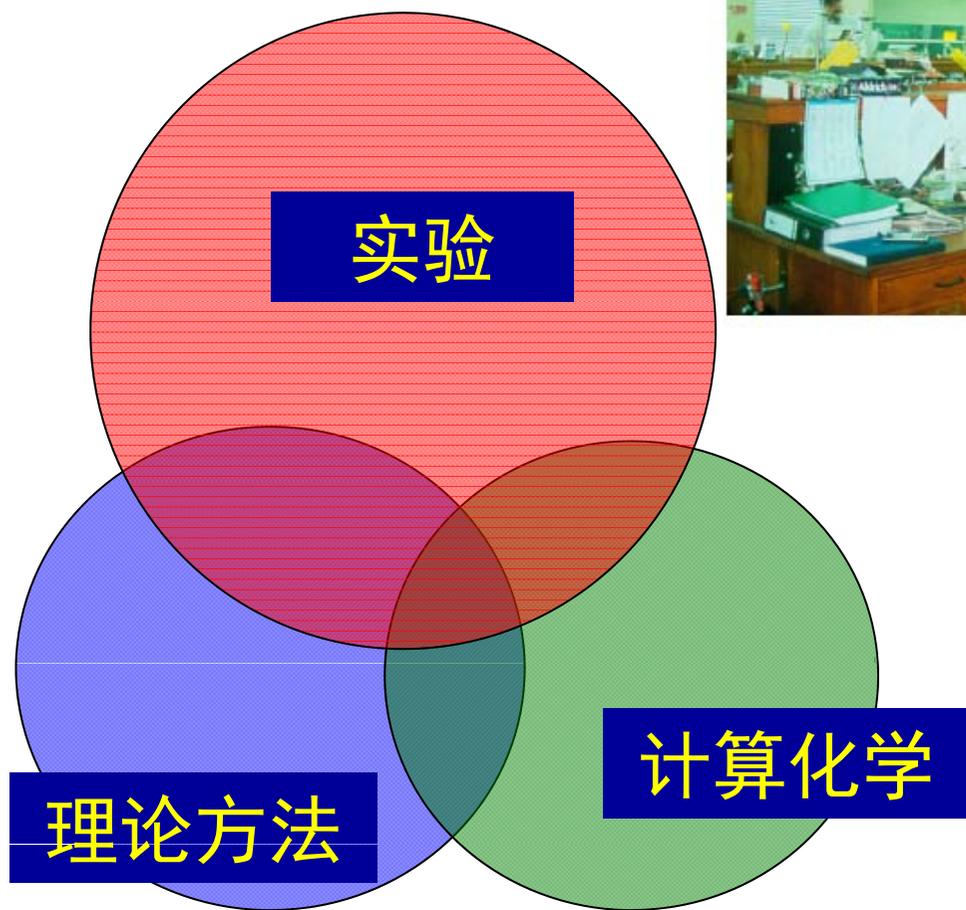


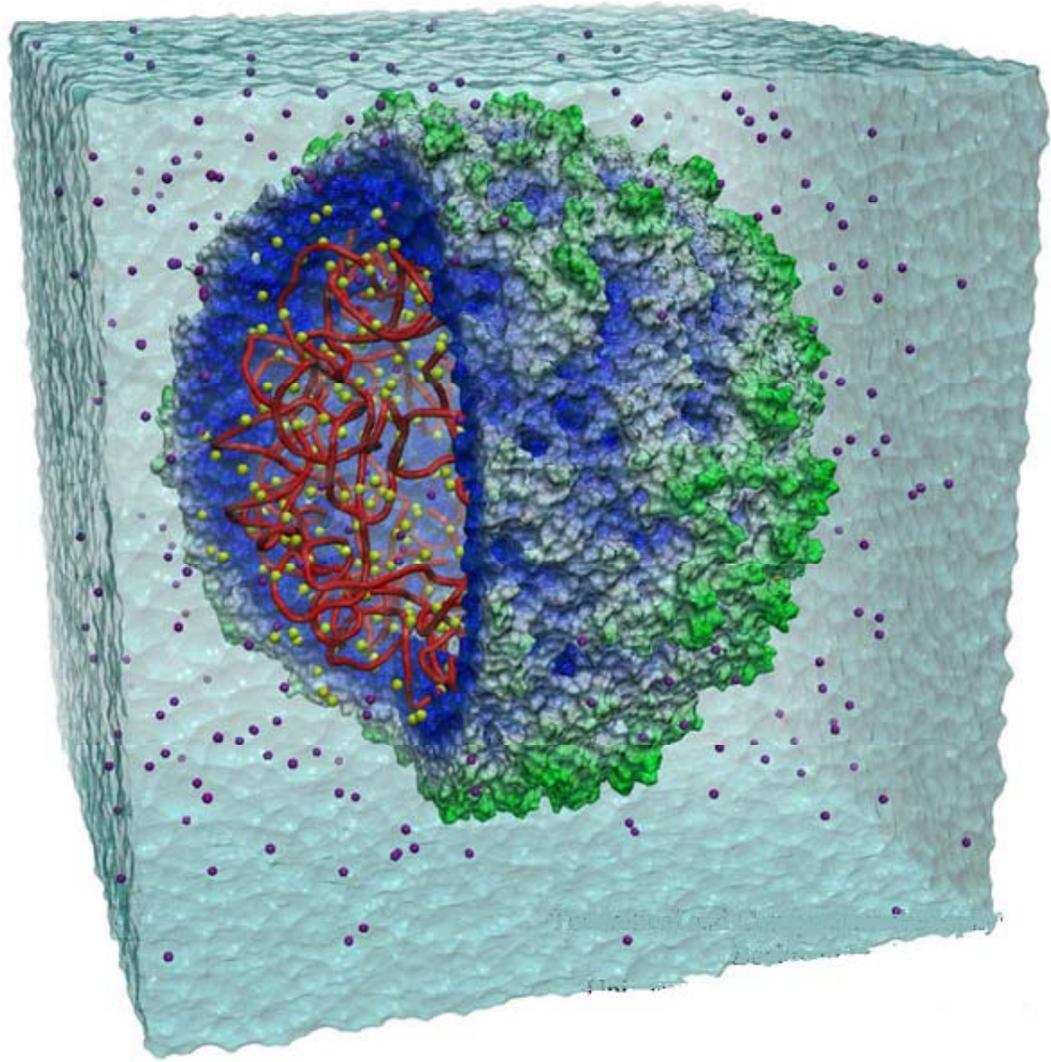
连续介质模型

“发展了用于研究复杂化学体系的多尺度模型”

“这些在计算机上进行的实验极大地加深了人们对化学过程的认识”

# 理论计算的重要性





病毒分子模拟，Klaus Schulten，UIUC

# 现代理论化学要解决什么问题

分子的化学组成、  
结构式



分子空间  
结构和相  
互作用

分子的性质

分子材料与器  
件、分子聚集  
体的性质

分子的转化  
(化学反应)

# 现代理论化学的三个重要部分

1. 电子结构理论
2. 分子与化学动力学
3. 统计力学

Jack Simons, 犹他大学教授

<http://simons.hec.utah.edu/TheoryPage>

- 理论化学主要研究内容简介
- 美国（少量欧洲）主要理论化学研究组介绍



**A. Electronic structure theory** describes the motions of the electrons and produces energy surfaces

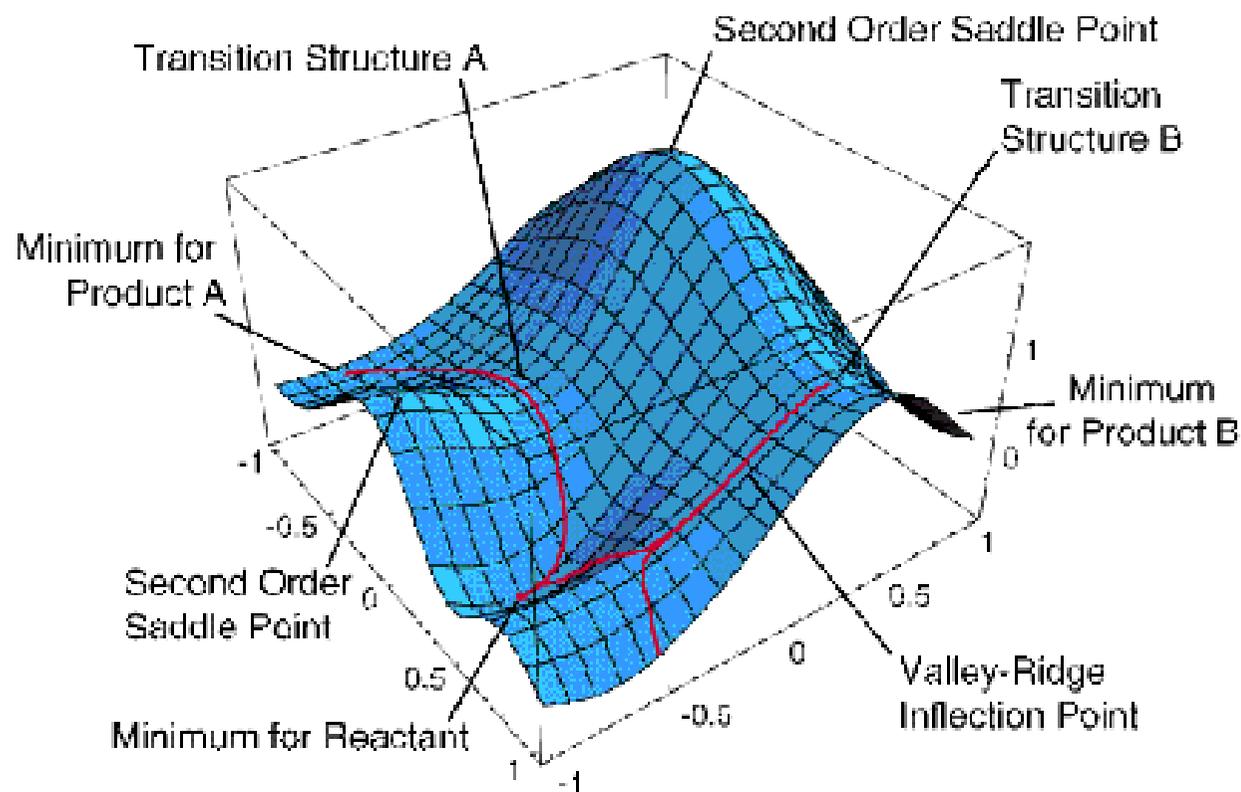
**B. Molecular and chemical dynamics** describes the motions of the atoms within the molecule and the surrounding solvent

**C. Statistical mechanics** provides the framework for studying large collections of molecules and tells us how to average over positions and velocities to properly simulate the laboratory distribution of molecules.

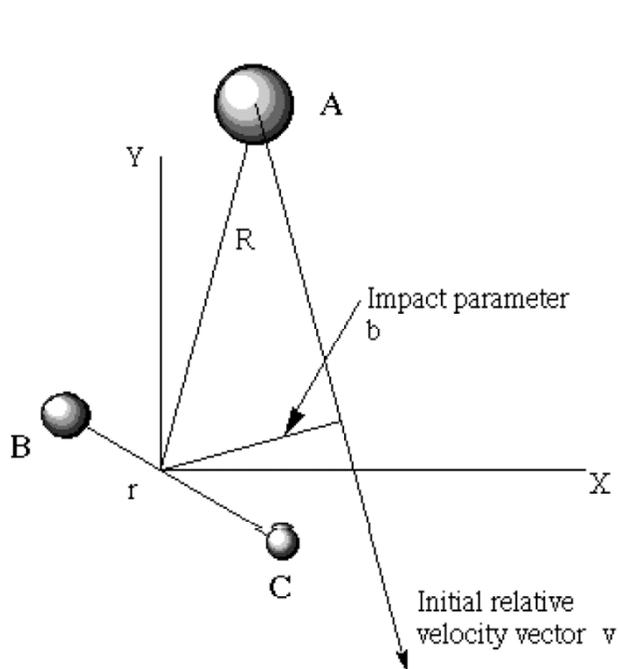
**Jack Simons, U. Utah** <http://simons.hec.utah.edu/TheoryPage>

# 现代理论化学的组成

1. 电子结构理论：利用各种**量子化学**方法，研究分子几何结构、电子态性质、相互作用等

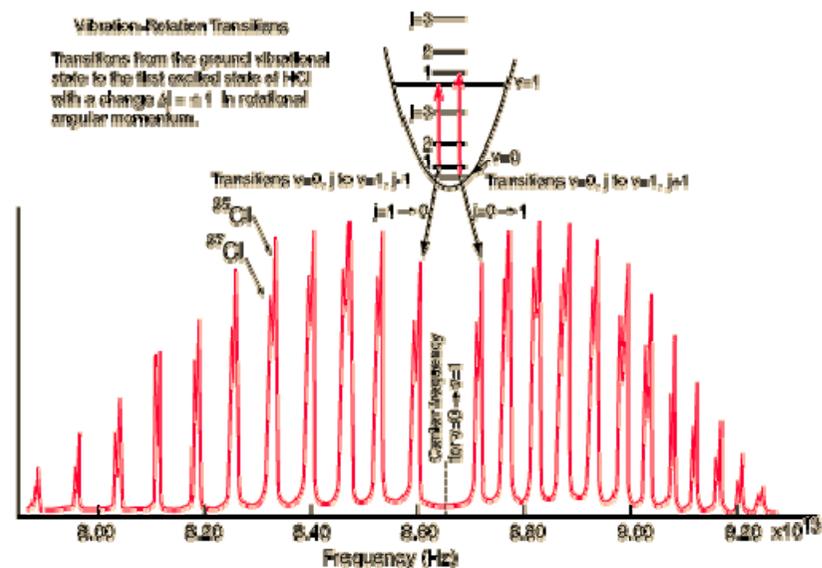


## 2. 分子动力学和**化学动力学**：已知分子结构和相互作用的基础上，研究化学反应、能量转移、电子转移、光谱性质等



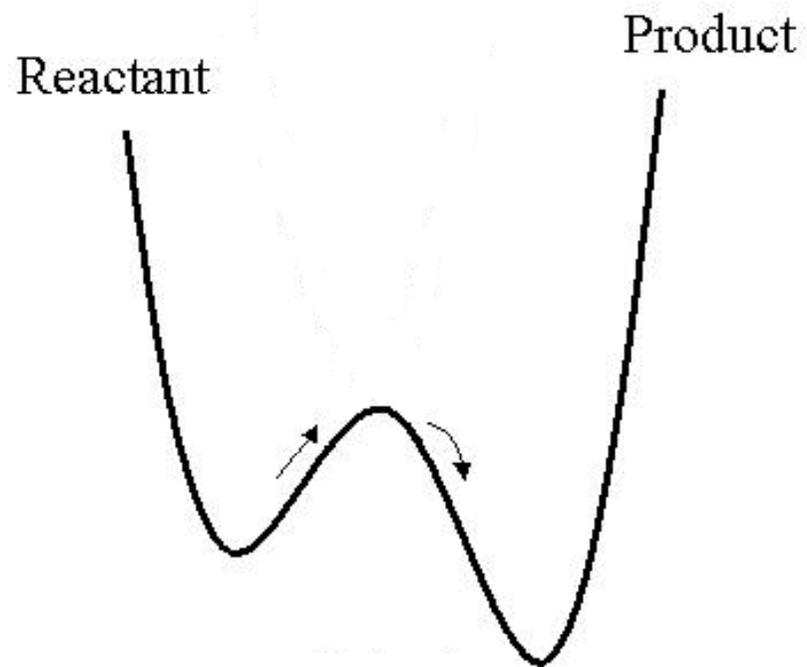
### a. 分子碰撞

牛顿力学 (QCT)、全量子力学 (3-4原子)，**精确势能面**

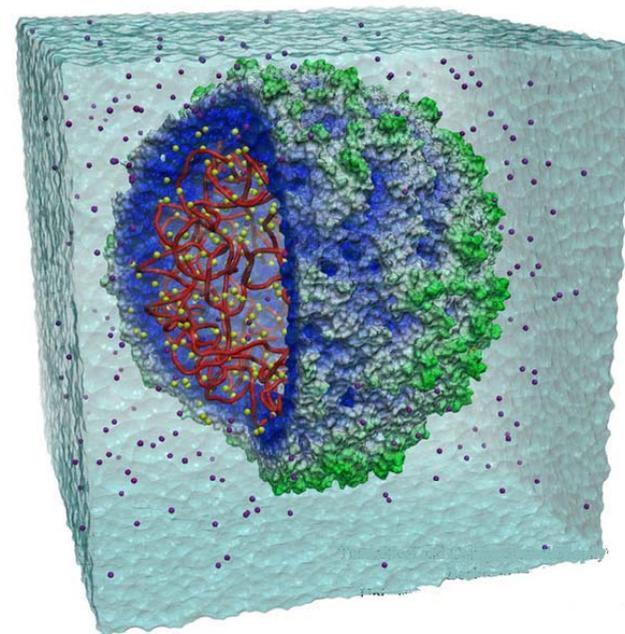


### HCl 分子振动-转动光谱

b. 光谱, **静态** (非含时薛定谔方程), **动态** (时间分辨)

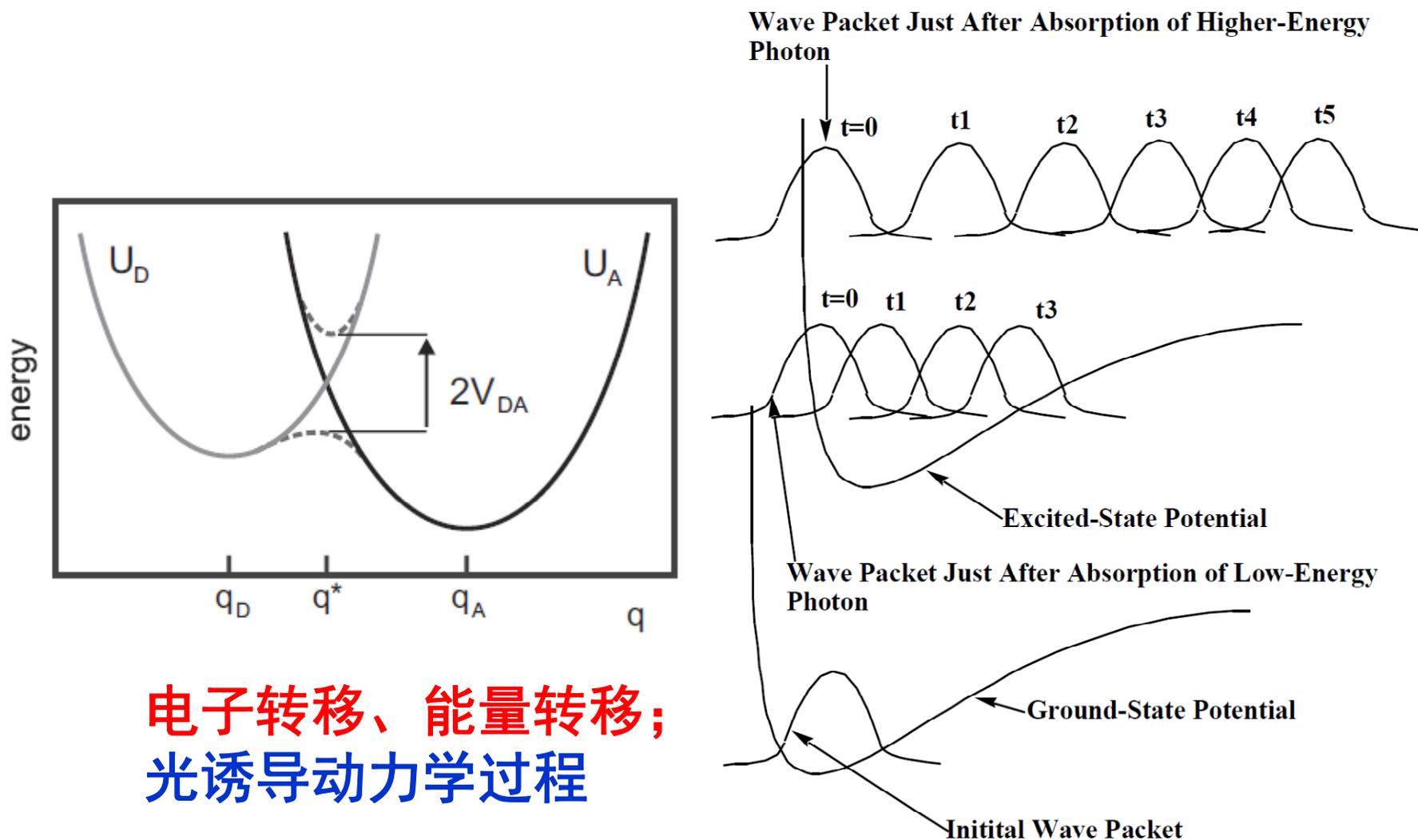


c. 反应速率理论  
TST、Kramers, ...  
量子力学效应



d. 分子动力学模拟,  
百万原子、完整病毒

## e. 不同势能面上电子和原子核的耦合运动



电子转移、能量转移；  
光诱导动力学过程

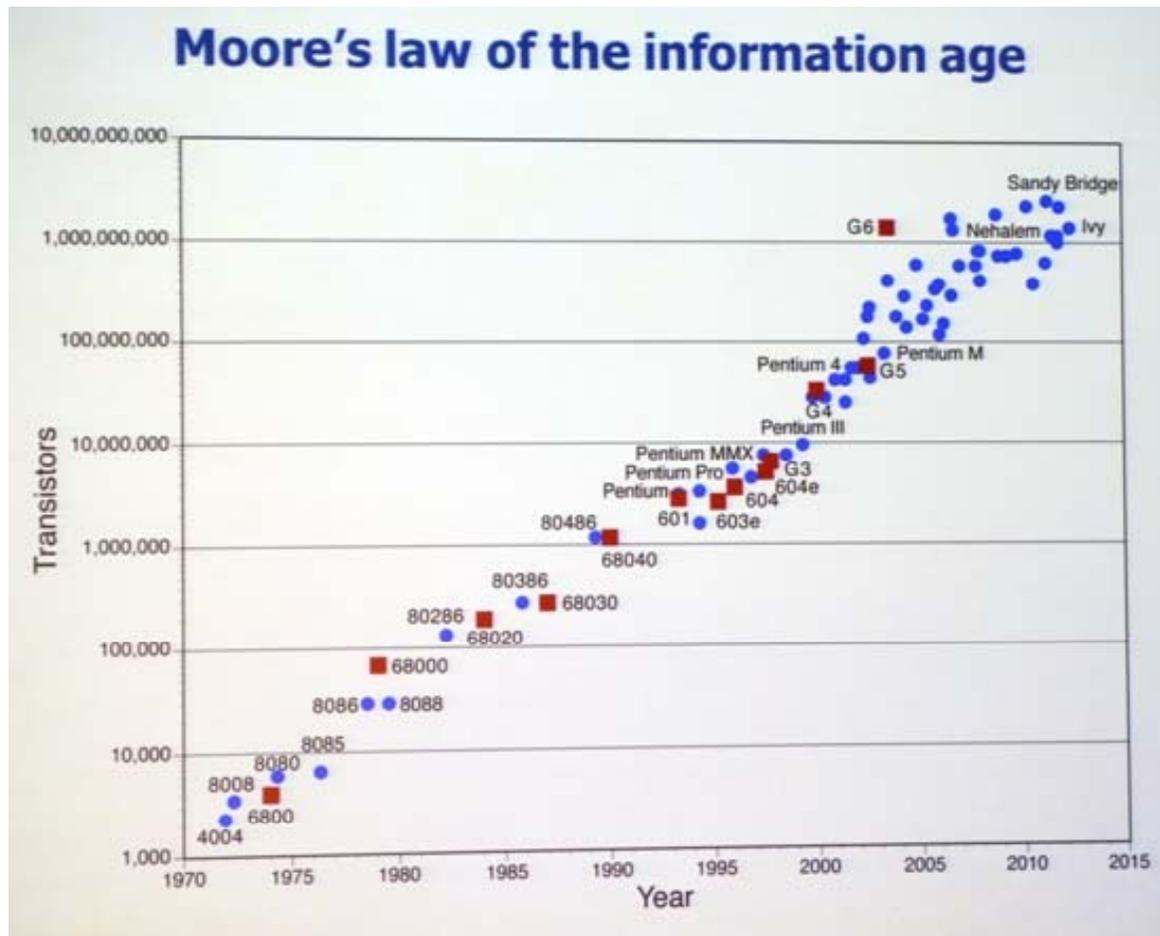
3. **统计力学**：从微观的分子到宏观性质的桥梁  
(一些顶尖的统计物理学家在理论化学领域)
- a. 热力学性质：自由能、熵等 (MD/MC的理论支持)
  - b. 输运性质：线性响应理论 (Kubo公式)、BTE等
  - c. 随机的角度认识动力学过程：布朗运动、郎之万方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{v} \nabla_v f + \dot{r} \nabla_r f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

**Boltzman transport equation**

# 现代高性能计算

1. **摩尔定律**：集成电路上可容纳的晶体管数目，约每隔两年（18个月）便会增加一倍；（1965）



2. **并行计算**：（1）单核的计算速度已经增长缓慢，多核构架、图形处理器GPU、张量处理器TPU；

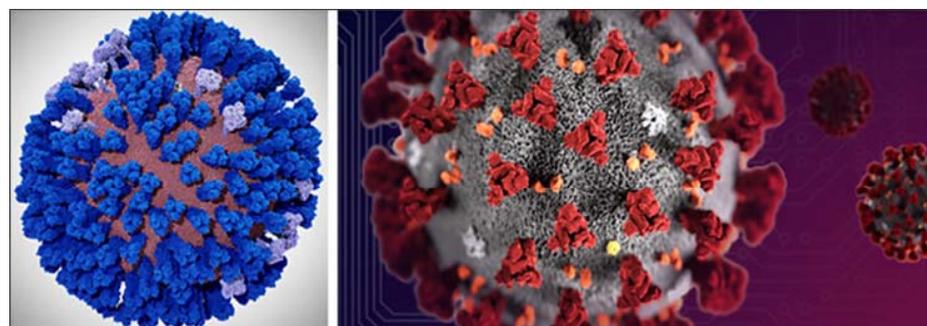
**Intel Xeon Gold: 20-28核，超线程（X2）**

**AMD Ryzen, 64核，超线程（X2）**

**Nvidia Tesla: 5120浮点单元，某些应用比CPU快30-100倍**



（2）不同节点之间高速互联

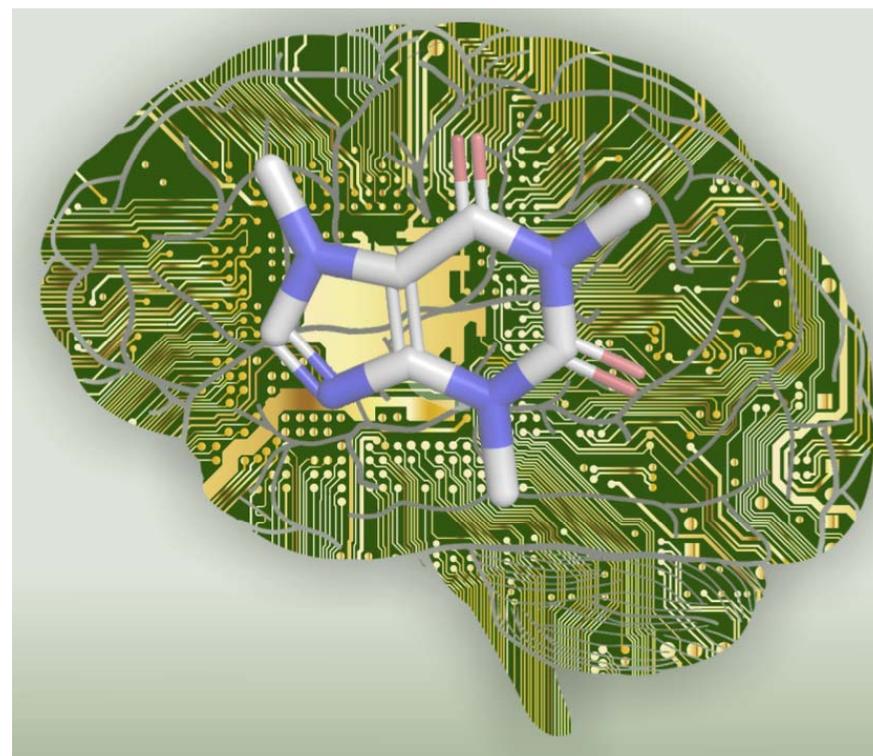


SARS-COV-2: 200 million atoms. The simulations will run on up to 4,000 nodes or about 250,000 processing cores of Frontera.

### 3. 机器学习：软件方面进展（工具？ 模式？）

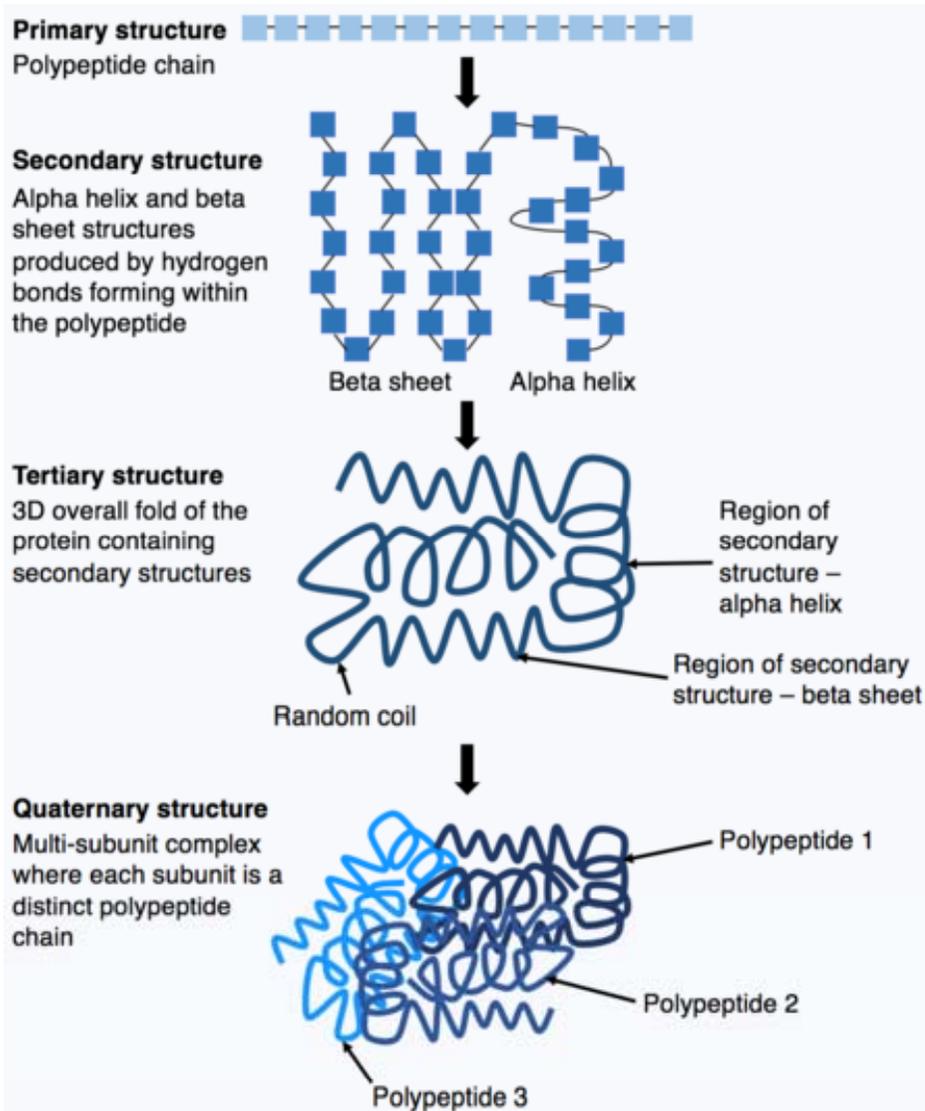


AlphaGo 2016



AI in Chemistry?

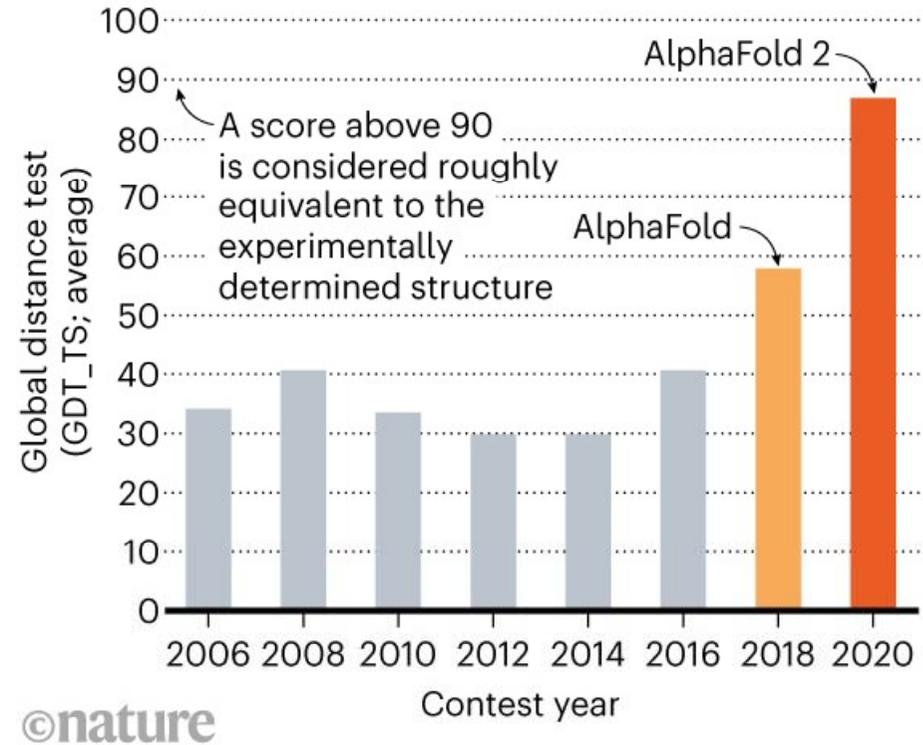
# AlphaFold 2, 2020



## CASP结构预测竞赛

### STRUCTURE SOLVER

DeepMind's AlphaFold 2 algorithm significantly outperformed other teams at the CASP14 protein-folding contest — and its previous version's performance at the last CASP.



蛋白质折叠是理论化学的经典难题, AI 取得了突破性进展