

中国科学技术大学本科生课程

应用量子化学(H)

Applied Quantum Chemistry

李震宇

2022年春季学期

课程结构

- 量子物理

- 量子力学基础、原子和双原子分子的电子结构 (4学分)

- 量子化学

- 分子对称性、分子轨道与化学键、多原子分子的电子结构 (2学分)

- 应用量子化学

- Hartree-Fock、电子关联、DFT、数值方法 (2学分)

- Computational Materials Science

- 电子结构计算、分子模拟 (2学分)

课程内容

第一章	Hartree-Fock理论
第二章	电子关联
第三章	密度泛函理论
第四章	数值方法
第五章	量子化学的应用

参考书目

1. Ira N. Levine, [Quantum Chemistry](#), Pearson (2009)
2. Attila Szabo and Neil S. Ostlund, [Modern Quantum Chemistry](#), McGraw-Hill (1982)
3. 徐光宪、黎乐民等, [量子化学](#), 科学出版社 (2009)
4. R. G. Parr and W. Yang, [Density Functional Theory of Atoms and Molecules](#), Oxford University Press (1989)

第一章 Hartree Fock理论

主要内容

- 电子运动和核运动的分离
- 行列式波函数及其性质
- Hartree-Fock 方程
- 闭壳层的SCF计算: Roothaan 方程
- 分子性质的SCF计算(轨道能、分子性质、总能)
- 开壳层的SCF计算(UHF)

§ 1.1 电子运动和核运动的分离

分子哈密顿量

分子的薛定谔方程： $\hat{H}\Phi = \varepsilon\Phi$

分子体系的波函数： $\Phi = \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$

分子体系的Hamiltonian算符

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

对于含N个电子，M个核的分子体系：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

M_A : 核的质量(原子单位). Z_A : 核电荷数.

Born-Oppenheimer近似

$$\hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \epsilon\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$$

分子是含有多个核与电子的体系，其薛定谔方程的求解是一个极为困难的问题。

由于核的质量比电子质量大得多，核的运动比电子运动慢得多，因此核的运动与电子运动可以分开处理。

处理电子运动时，认为核是固定不动的。

处理核运动时，认为电子的快速运动建立一个平均化了的负电荷分布，核在这样一个负电荷势场中运动。

Born-Oppenheimer近似

数学处理:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) \Psi_N(\{\vec{R}_A\})$$

其中: $\Psi_N(\{\vec{R}_A\})$ 为核波函数。

$\Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$ 为电子波函数, 它随 $\{\vec{R}_A\}$ 缓慢变化。

因此:
$$\nabla_i^2 \Phi = \Psi_N \nabla_i^2 \Psi_{el}$$

$$\nabla_A^2 \Phi = \nabla_A^2 \Psi_{el} \Psi_N$$

$$= \Psi_{el} \nabla_A^2 \Psi_N + 2(\nabla_A \Psi_N)(\nabla_A \Psi_{el}) + \Psi_N \nabla_A^2 \Psi_{el}$$

近似处理:
$$\nabla_A^2 \Phi = \Psi_{el} \nabla_A^2 \Psi_N$$

Born-Oppenheimer近似

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Phi = \varepsilon\Phi$$

其中： $\Phi = \Psi_{el} \Psi_N$

$$\Psi_N (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\Psi_{el} + \Psi_{el} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = \varepsilon \Psi_N \Psi_{el}$$

上式两边： $\times \frac{1}{\Psi_{el} \Psi_N}$

$$\frac{1}{\Psi_{el}} (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\Psi_{el} + \frac{1}{\Psi_N} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = \varepsilon$$

$$\frac{1}{\Psi_{el}} (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\Psi_{el} = \varepsilon - \frac{1}{\Psi_N} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = E_{el}(\{\vec{R}_A\})$$

从而将电子运动和核运动分离：

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = (\varepsilon - E_{el})\Psi_N$$

电子运动方程

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

其中, $\hat{H}_{el}$ 为电子 Hamiltonian :

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

电子波函数是电子坐标的函数, 同时参数地依赖于核坐标的变化:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})$$

电子能量参数地依赖于核坐标的变化: $E_{el}(\{\vec{R}_A\})$

量子化学的核心问题就是求解如上电子运动方程!

核运动方程

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = (\varepsilon - E_{el})\Psi_N$$

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_{el})\Psi_N = \varepsilon\Psi_N$$

从而： $\hat{H}_N \Psi_N = \varepsilon \Psi_N$

其中：

$$\begin{aligned}\hat{H}_N &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + U(\{\vec{R}_A\})\end{aligned}$$

这表明：电子能随核坐标的变化加上核-核排斥构成核运动的势场。

$U(\{\vec{R}_A\})$ 称势能面(potential energy surface)。

Born-Oppenheimer近似

- B-O近似是一个非常重要的近似，引起的误差非常小。与为解决多电子问题必须采用的其他近似相比，其误差通常可以忽略不计。
- 若电子运动与核运动的相互作用（电子-振动耦合）必须考虑，则核动能算符展开式中的后两项不能完全忽略，一般可作为微扰处理。
- B-O近似在文献中也常被称为绝热近似(adiabatic approximation)。

绝热近似

分离变量：对任意核坐标，取电子本征态为基组展开

$$H_{el}\phi_k(r;R) = E_k(R)\phi_k(r;R) \quad \Psi_n(r,R) = \sum_k \phi_k(r;R)\chi_k^n(R)$$
$$(T_N + E_k(R) - E_n)\chi_k^n = \sum_A \frac{1}{2M_A} \left(\sum_{k'} \langle \phi_k | \nabla_A^2 \phi_{k'} \rangle_r \chi_{k'}^n + 2 \sum_{k'} \langle \phi_k | \nabla_A \phi_{k'} \rangle_r \nabla_A \chi_{k'}^n \right)$$

将涉及同一电子态和不同电子态之间的项放在等式两边

$$[\hat{T}_N + \hat{T}'_{kk} + T''_{kk} + U_{kk} - E_n]\chi_k^n(\mathbf{R}) = - \sum_{k' \neq k} [U_{kk'} + \hat{T}'_{kk'} + T''_{kk'}]\chi_{k'}^n(\mathbf{R})$$

$$\hat{T}'_{kk'} = - \sum_A \frac{1}{M_A} \langle \phi_k | \nabla_A \phi_{k'} \rangle_r \nabla_A$$

$$T''_{kk'} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \langle \phi_k | \nabla_A^2 \phi_{k'} \rangle_r$$

绝热表象下为零

绝热近似

$$[\hat{T}_N + \hat{T}'_{kk} + T''_{kk} + U_{kk} - E_n] \chi_k^n(\mathbf{R}) = - \sum_{k' \neq k} [\hat{T}'_{kk'} + T''_{kk'}] \chi_{k'}^n(\mathbf{R})$$

对实电子波函数 $\hat{T}'_{kk}$ 为零 【习题】

T''_{kk} 一般为小量(绝热修正)

非对角项当电子态能量相差很大时为小量

$$\langle \phi_{k'} | P_{A\alpha} | \phi_k \rangle_r = \frac{\langle \phi_{k'} | [P_{A\alpha}, H_e] | \phi_k \rangle_r}{E_k(\mathbf{R}) - E_{k'}(\mathbf{R})}$$

$$\langle \phi_{k'} | [P_{A\alpha}, H_e] | \phi_k \rangle_{(r)} = iZ_A \sum_i \left\langle \phi_{k'} \left| \frac{(\mathbf{r}_{iA})_\alpha}{r_{iA}^3} \right| \phi_k \right\rangle_r$$

习题

1. 以氢、氧、镁、金元素为例，估算电子和原子核的质量比。
2. 试估算氢原子1s电子的动能。
3. 氢气分子的振动频率为 4342 cm^{-1} ，试大致估计氢原子核平均运动速度以及核动能的量级。
4. 对任意核坐标，用电子本征波函数为基展开分子波函数，展开系数为核波函数。试证明在电子波函数为实函数时，下面的对角项为零

$$\hat{T}'_{kk} = - \sum_A \frac{1}{M_A} \langle \Phi_k | \nabla_A \Phi_k \rangle_r \nabla_A$$

§ 1.2 行列式波函数及其性质

全同粒子、交换对称性与多体波函数

全同粒子：固有性质完全相同的粒子(质量, 电荷, 自旋)

全同粒子具有物理不可区分性, 体现为全同粒子体系的波函数必须是交换算符的本征函数, 本征值只能是+1或-1(对称或反对称), 这对任意一对粒子的交换都成立。

$$\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\dots,N) = \begin{cases} +1 \cdot \Psi(1,2,\dots,N) & \text{交换对称} \\ -1 \cdot \Psi(1,2,\dots,N) & \text{交换反对称} \end{cases}$$

全同性原理:

全同费米子体系的波函数必须是交换反对称性的,
全同玻色子体系的波函数必须是交换对称的。

Fermions: 自旋为半整数, Fermi-Dirac统计, 电子、质子、中子

Bosons: 自旋为整数, Bose-Einstein统计, 光子、介子

多体波函数的复杂性与单电子近似

多体波函数的物理意义

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

单电子近似

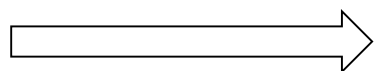
$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

微扰

$$\hat{H}_0 = -\sum_i \hat{h}_i \quad \hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{r_{iI}}$$

变分

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = f[\varphi_1(r_1), \varphi_1(r_2), \dots, \varphi_1(r_N), \dots, \varphi_M(r_N)]$$



通过单电子轨道构造多体波函数

单电子近似

轨道：单电子波函数

原子轨道、分子轨道

空间轨道、自旋轨道

自旋角动量与自旋轨道

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad \alpha(m_s) = \delta_{m_s, 1/2} \quad \beta(m_s) = \delta_{m_s, -1/2}$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1 \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1 \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0$$

$$\chi(1) = \chi(x_1, y_1, z_1, m_{s_1}) = \varphi_a(x_1, y_1, z_1) \alpha(m_{s_1}) = \varphi_a(1) \alpha(1)$$

单电子近似

简单乘积波函数

基于单电子近似，将N个电子体系的多体波函数写为自旋-轨道的乘积：

$$\Psi(1,2,\cdots,N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\eta_1(1)\varphi_2(\vec{r}_2)\eta_2(2)\cdots\varphi_N(\vec{r}_N)\eta_N(N)$$

– Hartree Product

问题：不满足交换反对称性

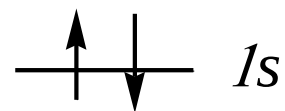
$$\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\cdots,N) \neq \pm 1 \cdot \Psi(1,2,\cdots,N)$$

指定了轨道占据方式，不满足不可分辨性

Slater行列式

He 基态 $(1s)^2$, Pauli原理要求自旋相反, 可形成两个简单乘积

$$\Psi_I(1,2) = \underline{1s(1)\alpha(1)} \underline{1s(2)\beta(2)}$$



$$\Psi_{II}(1,2) = \underline{1s(1)\beta(1)} \underline{1s(2)\alpha(2)}$$

显然: $\hat{P}_{12}\Psi_I(1,2) = \Psi_{II}(1,2)$, $\hat{P}_{12}\Psi_{II}(1,2) = \Psi_I(1,2)$

反对称组合: $\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_I(1,2) - \Psi_{II}(1,2)]$

则:
$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{II}(1,2) - \Psi_I(1,2)] \\ &= -\Psi(1,2)\end{aligned}$$

Slater行列式

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{\text{I}}(1,2) - \Psi_{\text{II}}(1,2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

简记为：

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) \\ \overline{1s(1)} & \overline{1s(2)} \end{vmatrix} = \left| 1s \quad \overline{1s} \right\rangle$$

Slater行列式

推广到多电子体系：

$$\Psi(1,2,\cdots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

下标为轨道标号，括号内为电子标号(电子的坐标和自旋)

其中： $\psi_i = \varphi_i \eta_i$ 是正交归一的单电子完全波函数
(自旋-轨道，旋轨轨道)

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(q_1) \psi_j(q_1) dq_1 = \delta_{ij}$$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \quad \text{——归一化因子}$$

Slater行列式的展开式

$$\Psi(q_1, \cdots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & & \psi_2(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

或记： $\Psi(q_1, \cdots, q_N) = |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N\rangle$

$$\Psi(q_1, \cdots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \}$$

其中 $\hat{P}_n$ 为交换算符。

Slater行列式的展开式

例如：

$$\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) \end{vmatrix}$$
$$= \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)$$
$$= \sum_P^{2!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \}$$

$$\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \psi_1(q_3) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \psi_2(q_3) \\ \psi_3(q_1) & \psi_3(q_2) & \psi_3(q_3) \end{vmatrix}$$
$$= \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\psi_3(q_3) + \psi_1(q_2)\psi_2(q_3)\psi_3(q_1) + \psi_1(q_3)\psi_2(q_1)\psi_3(q_2)$$
$$- \psi_1(q_3)\psi_2(q_2)\psi_3(q_1) - \psi_1(q_1)\psi_2(q_3)\psi_3(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)\psi_3(q_3)$$
$$= \sum_P^{3!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\psi_3(q_3) \}$$

Slater行列式的正交性

考虑两个行列式波函数，若其中的自旋-轨道不完全相同：

$$\Psi_1 = |\psi_1 \cdots \psi_l \cdots \psi_N\rangle, \quad \Psi_2 = |\psi_1 \cdots \psi_m \cdots \psi_N\rangle$$

则它们正交： $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$

这是因为，对于 $(N!)^2$ 项中每一项，总会出现对某一个电子的积分为零。例如：

$$\langle \psi_a(q_1) | \psi_a(q_1) \rangle \cdots \langle \psi_l(q_k) | \psi_m(q_k) \rangle \cdots \langle \psi_s(q_N) | \psi_s(q_N) \rangle = 0$$

归一化因子

设：

$$\Psi = A \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N)\}$$

$$\Psi^* = A \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{P_m} \hat{P}_m \{\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N)\}^*$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = A^2 \int dq_1 \cdots dq_N \left[\sum_{m=1}^{N!} (-1)^{P_m} \hat{P}_m \{\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N)\} \right]^* \times$$
$$\left[\sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N)\} \right]$$

上式为 $(N!)^2$ 个 $4N$ 重积分之和。 $\hat{P}_m, \hat{P}_n$ 若有不同，则积分为零；若相同，则为1。

归一化因子

对于其中一个 $4N$ 重积分，它可化为 N 个 4 重积分的乘积：

$$\begin{aligned} & \langle \psi_a(q_1) \dots \psi_l(q_k) \dots \psi_s(q_N) | \psi_a(q_1) \dots \psi_m(q_k) \dots \psi_s(q_N) \rangle \\ &= \langle \psi_a(q_1) | \psi_a(q_1) \rangle \dots \langle \psi_l(q_k) | \psi_m(q_k) \rangle \dots \langle \psi_s(q_N) | \psi_s(q_N) \rangle \\ &= 1 \cdot \dots \cdot 0 \cdot \dots \cdot 1 = 0 \end{aligned}$$

易见， $(N!)^2$ 个 $4N$ 重积分中，只有 $N!$ 个为 1，其他为 0。

所以：

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = A^2 \cdot 1 \cdot N! = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

Slater行列式

$$\Psi(1,2,\cdots,N) = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle$$

(A) 若： $\psi_i = \psi_j$

即，如果电子处于两个完全相同的状态，则行列式为零。
多电子体系中不能有两个或两个以上电子处于完全相同的单电子状态——Pauli不相容原理(Pauli Exclusion Principle)。

什么时候SD两列相等？ 什么物理意义？ **【课堂问答】**

(B) 交换反对称性：交换电子坐标，相当于交换行列式两列。

(C) Slater行列式作为多电子体系的波函数属于单电子近似的范畴。

库仑作用与交换作用

考虑He原子的第一激发组态 $(1s)^1(2s)^1$

—+— 2s

单电子态记为: $\psi_1(q_n) = \varphi_{1s}(\vec{r}_n)\eta_1(n)$

—+— 1s

$$\psi_2(q_n) = \varphi_{2s}(\vec{r}_n)\eta_2(n)$$

(1) 简单乘积波函数 $\Psi(1,2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$

(2) 行列式波函数 $\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) \end{vmatrix}$

哈密顿算符:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\hat{H} = \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}$$

库仑积分

用简单乘积波函数计算能量期待值：

$$\begin{aligned} E &= \left\langle \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \left| \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_1(q_1) \left| \hat{h}(\vec{r}_1) \right| \psi_1(q_1) \right\rangle \left\langle \psi_2(q_2) \left| \psi_2(q_2) \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \psi_2(q_2) \left| \hat{h}(\vec{r}_2) \right| \psi_2(q_2) \right\rangle \left\langle \psi_1(q_1) \left| \psi_1(q_1) \right\rangle + \left\langle \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \right\rangle \right\end{aligned}$$

$$E = \varepsilon_{1s}^0 + \varepsilon_{2s}^0 + J_{1s2s}$$

$$\begin{aligned} \text{其中: } J_{1s2s} &= \int \frac{|\psi_1(q_1)|^2 \cdot |\psi_2(q_2)|^2}{r_{12}} dq_1 dq_2 \\ &= \int \frac{|\varphi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_{2s}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \int |\eta_1(1)|^2 d\omega_1 \int |\eta_2(2)|^2 d\omega_2 \end{aligned}$$

J_{1s2s} 来自于电子1、2间的库仑排斥，称为库仑积分。

交换积分

用行列式波函数计算能量期待值：

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \left\langle \underbrace{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)}_{\text{.....}} - \underbrace{\psi_2(q_1)\psi_1(q_2)}_{\text{.....}} \right| \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}} \left| \underbrace{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)}_{\text{.....}} - \underbrace{\psi_2(q_1)\psi_1(q_2)}_{\text{.....}} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ 2 \times (\varepsilon_{1s}^0 + \varepsilon_{2s}^0 + J_{1s2s}) - 2 \times [\langle \psi_1(q_1) | \hat{h}(\vec{r}_1) | \psi_2(q_1) \rangle \langle \psi_2(q_2) | \psi_1(q_2) \rangle + \\ &\quad \langle \psi_1(q_1) | \psi_2(q_1) \rangle \langle \psi_2(q_2) | \hat{h}(\vec{r}_2) | \psi_1(q_2) \rangle + \langle \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2(q_1)\psi_1(q_2) \rangle] \} \\ &= \frac{1}{2} \{ 2 \times (\varepsilon_{1s}^0 + \varepsilon_{2s}^0 + J_{1s2s}) - 2 \times [0 + 0 + \langle \psi_1(1)\psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2(1)\psi_1(2) \rangle] \} \end{aligned}$$

$$E = \varepsilon_{1s}^0 + \varepsilon_{2s}^0 + J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

交换积分

其中：

$$K_{1s2s} = \left\langle \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_2(q_1)\psi_1(q_2) \right\rangle$$
$$= \int \frac{\psi_1(q_1)^* \psi_2(q_2)^* \psi_2(q_1) \psi_1(q_2)}{r_{12}} dq_1 dq_2$$
$$= \int \frac{\varphi_{1s}(\vec{r}_1)^* \varphi_{2s}(\vec{r}_2)^* \varphi_{2s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int \eta_1(1)^* \eta_2(1) d\omega_1 \int \eta_2(2)^* \eta_1(2) d\omega_2$$

当 ψ_1, ψ_2 同自旋, $\eta_1 = \eta_2$, $K \neq 0$ ($K > 0$)

当 ψ_1, ψ_2 反自旋, $\eta_1 \neq \eta_2$, $K = 0$

K_{1s2s} 来自多电子波函数的交换反对称性, 称为交换积分。

库仑作用与交换作用

- 简单乘积波函数与行列式波函数用于计算多电子体系的能量期待值将(可能)给出不同结果。
- 行列式波函数部分地考虑了同自旋电子间的运动关联(不允许同自旋电子占据同一空间轨道)。
- 同自旋电子间存在非经典的“交换作用”，使总能量降低。
- 上述结论具普遍性。例如：多电子原子中， n, l 相同的简并轨道上的电子，将分占磁量子数 m 不同的分轨道，使其自旋平行。(Hund 规则)。

Slater-Condon 规则

$$\langle \Psi' | \hat{O} | \Psi \rangle = \int [(\Psi')^* \hat{O} \Psi] dq_1 \cdots dq_N = ?$$

1、准备

(i) 算符：

“单电子算符” $\hat{O}_1 = \sum_n \hat{h}(n)$

“双电子算符”
$$\begin{aligned} \hat{O}_2 &= \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}} \equiv \sum_{n=1}^N \sum_{m=n+1}^N \frac{1}{r_{nm}} \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \frac{1}{r_{nm}} \end{aligned}$$

Slater-Condon 规则

(ii) 行列式波函数:

$$|\Psi'\rangle, |\Psi\rangle \leftarrow \{\psi_i | i = 1, \dots, N, \dots\} \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Case 1 “对角矩阵元” $|\Psi'\rangle = |\Psi\rangle$

Case 2 “非对角矩阵元1”

$$|\Psi\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_k \cdots \psi_N\rangle \quad (\text{基组态})$$

$$|\Psi'\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_a \cdots \psi_N\rangle \quad (\text{单激发组态})$$

Case 3 “非对角矩阵元2”

$$|\Psi\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_k \cdots \psi_l \cdots \psi_N\rangle \quad (\text{基组态})$$

$$|\Psi'\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_a \cdots \psi_b \cdots \psi_N\rangle \quad (\text{双激发组态})$$

Slater-Condon 规则

2、规则

(i) 重叠(overlap)

$$\text{Case 1} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

$$\text{Case 2 \& 3} \quad \langle \Psi' | \Psi \rangle = 0$$

(ii) “单电子算符” $\hat{O}_1 = \sum_n \hat{h}(n)$

$$\text{Case 1} \quad \langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle$$

$$\text{Case 2} \quad \langle \Psi' | \hat{O}_1 | \Psi \rangle = \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_k \rangle = \langle a | \hat{h} | k \rangle$$

$$\text{Case 3} \quad \langle \Psi' | \hat{O}_1 | \Psi \rangle = 0$$

记号(单电子积分): $\int dq_1 \psi_i^*(1) \hat{h}(1) \psi_j(1) \equiv \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle \equiv \langle i | \hat{h} | j \rangle$

Slater-Condon 规则

(iii) “双电子算符” $\hat{O}_2 = \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}}$

Case 1
$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \end{aligned}$$

Case 2
$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle ia | ik \rangle - \langle ia | ki \rangle$$

Case 3
$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \langle ab | kl \rangle - \langle ab | lk \rangle$$

双电子积分记号: $1^* 2^* 1 2$

$$\int dq_1 dq_2 \psi_i^*(q_1) \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(q_1) \psi_l(q_2) \equiv \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle \equiv \langle ij | kl \rangle$$

Slater-Condon 规则

例：

$$\hat{H}_{el} = \sum_n \hat{h}(n) + \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$$

其中：

$$\hat{h}(n) = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + \sum_A -\frac{Z_A}{r_{nA}}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{O}_1 + \hat{O}_2 | \Psi \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \\ &= \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \end{aligned}$$

Slater-Condon 规则的证明

1、 “单电子算符” $\hat{O}_1 = \sum_n \hat{h}(q_n)$

case 1:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2) + \cdots + \hat{h}(q_N) | \Psi \rangle = N \langle \Psi | \hat{h}(q_1) | \Psi \rangle = \\ &= N \cdot (N!)^{-1} \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{P_n} (-1)^{P_m} \int \hat{P}_m \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \}^* \\ &\quad \times \hat{h}(q_1) \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \} dq_1 \cdots dq_N\end{aligned}$$

上式共 $(N!)^2$ 项，由自旋-轨道的正交归一性，不为零的项是： $\hat{h}(1)$ 算符前后，相同标号的电子须占据相同标号的轨道。必须有： $\hat{P}_n = \hat{P}_m$

Slater-Condon 规则的证明

考虑 $\hat{P}_m \{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\}^*$ 和 $\hat{P}_n \{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\}$ ，设电子1已占据了某一个轨道，例如， ψ_i ，其他电子共有 $(N-1)!$ 个排法，这 $(N-1)!$ 个排法对应的积分都等于：

$$\begin{aligned} & \langle \psi_i(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_i(q_1) \rangle \langle \psi_a(q_2) | \psi_a(q_2) \rangle \cdots \langle \psi_s(q_N) | \psi_s(q_N) \rangle \\ &= \langle \psi_i(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_i(q_1) \rangle \end{aligned}$$

而电子1可占据的轨道为： $\psi_i = \psi_1, \cdots, \psi_N$ ，共有 N 种选择，所以：

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{O}_1 | \Psi \rangle &= N \cdot (N!)^{-1} \sum_i^N (N-1)! \langle \psi_i(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_i(q_1) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_i(q_1) \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle \end{aligned}$$

Slater-Condon 规则的证明

Case 2: 有一个轨道不同: $\psi_k \rightarrow \psi_a$

$$\begin{aligned}\langle \Psi' | \hat{O}_1 | \Psi \rangle &= \langle \Psi' | \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2) + \cdots + \hat{h}(q_N) | \Psi \rangle = N \langle \Psi' | \hat{h}(q_1) | \Psi \rangle = \\ &= N \cdot (N!)^{-1} (N-1)! \langle \psi_a(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_k(q_1) \rangle \\ &= \langle \psi_a(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_k(q_1) \rangle\end{aligned}$$

Case 3: Ψ, Ψ' 有两个轨道不同, $\hat{h}(1)$ 只能保证其中的一对不正交, 而另一对始终正交。例如:

$$\langle \psi_a(q_1) | \hat{h}(q_1) | \psi_k(q_1) \rangle \langle \psi_b(q_2) | \psi_l(q_2) \rangle \cdots = 0$$

所以: $\langle \Psi' | \hat{O}_1 | \Psi \rangle = 0$

Slater-Condon 规则的证明

2、“双电子算符” $\hat{O}_2 = \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}}$

Case 1:

$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \left\langle \Psi' \left| \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi' \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \cdots + \frac{1}{r_{N-1,N}} \right| \Psi \right\rangle$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Psi' \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} \cdot (N!)^{-1} \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{P_n} (-1)^{P_m} \int dq_1 \cdots dq_N$$

$$\hat{P}_m \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \}^* \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \psi_N(q_N) \}$$

这 $(N!)^2$ 个积分中，不为零的项必满足：电子3,4,...,N在

$\hat{P}_m \{ \psi_1^*(q_1) \psi_2^*(q_2) \cdots \}$ 和 $\hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \}$ 中具有相同轨道标号。

Slater-Condon 规则的证明

这对应两种情形：

(I) 电子1, 2的轨道标号在 $\{\dots\}^* \setminus \{\dots\}$ 中相同, 此时: $\hat{P}_m = \hat{P}_n$

(II) 电子1, 2的轨道标号在 $\{\dots\}^* \setminus \{\dots\}$ 中不同, 此时: $\hat{P}_m = \hat{P}_{12} \hat{P}_n$

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle &= [2(N-2)!]^{-1} \sum_{n=1}^{N!} \int dq_1 \cdots dq_N \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \}^* \\ &\quad \cdot \frac{1}{r_{12}} [\hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \} - \hat{P}_{12} \hat{P}_n \{ \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \cdots \}] \end{aligned}$$

考虑上式中 $2N!$ 项的一项, 设其中电子1, 2已占据了某两个轨道, ψ_i, ψ_j , 则其他电子在剩下的轨道共有 $(N-2)!$ 种排法, 而且这 $(N-2)!$ 种排法对应的积分都等于:

$$\begin{aligned} &\langle \psi_i(q_1) \psi_j(q_2) | r_{12}^{-1} | \psi_i(q_1) \psi_j(q_2) \rangle \langle \psi_m(q_3) | \psi_m(q_3) \rangle \cdots \langle \psi_s(q_N) | \psi_s(q_N) \rangle \\ &= \langle \psi_i(q_1) \psi_j(q_2) | r_{12}^{-1} | \psi_i(q_1) \psi_j(q_2) \rangle \end{aligned}$$

Slater-Condon 规则的证明

$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = [2(N-2)!]^{-1} (N-2)! \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int dq_1 dq_2 \psi_i(q_1)^* \psi_j(q_2)^*$$

$$\cdot \frac{1}{r_{12}} [\psi_i(q_1) \psi_j(q_2) - \hat{P}_{12} \psi_i(q_1) \psi_j(q_2)]$$

$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle$$

$$= \sum_{i < j} \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle$$

$$\int dq_1 dq_2 \psi_i^*(q_1) \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(q_1) \psi_l(q_2) \equiv \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle \equiv \langle ij | kl \rangle$$

Slater-Condon 规则的证明

Case 2: Ψ, Ψ' 有一个轨道不同: $\psi_k \rightarrow \psi_a$

积分不为零的项, 必须是:

$$\langle \psi_i(q_1)\psi_a(q_2) | r_{12}^{-1} | \psi_i(q_1)\psi_k(q_2) \rangle \cdots, \langle \psi_i(q_1)\psi_a(q_2) | r_{12}^{-1} | \psi_k(q_1)\psi_i(q_2) \rangle \cdots, \cdots$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^N \langle ia | ik \rangle - \langle ia | ki \rangle + \sum_{j=1}^N \langle aj | kj \rangle - \langle aj | jk \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle ia | ik \rangle - \langle ia | ki \rangle$$

Slater-Condon 规则的证明

Case 3: Ψ, Ψ' 有两个轨道不同: $\psi_k \rightarrow \psi_a; \psi_l \rightarrow \psi_b$

积分不为零的项, 必须是:

$$\langle \psi_a(q_1)\psi_b(q_2) | r_{12}^{-1} | \psi_k(q_1)\psi_l(q_2) \rangle \cdots, \langle \psi_a(q_1)\psi_b(q_2) | r_{12}^{-1} | \psi_l(q_1)\psi_k(q_2) \rangle \cdots$$

$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \langle ab | kl \rangle - \langle ab | lk \rangle$$

若 Ψ, Ψ' 有三个轨道不同, r_{12}^{-1} 只能保证使其中的两对不正交, 而另一对始终正交。所以:

$$\langle \Psi' | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = 0$$

习题

1. 展开三电子Slater行列式，并验证其交换反对称性。

2. 对于三电子行列式波函数，验证： $\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle$

3. 设分子状态用行列式波函数描写： $|\Psi\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_i \cdots \psi_N\rangle$ ，算符

$\hat{Q} = \sum_n \hat{x}_n$ ，其中 x_n 为电子 n 的 x 坐标，试计算力学量期待值：

$$\langle Q \rangle = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle$$

4. 由Slater-Condon规则可知，涉及Slater行列式的积分，对单体和两体算符，归结为一系列单电子(4维)和双电子(8维)积分。试讨论这些积分的自旋选择定则。

§ 1.3 Hartree-Fock 方程

Hartree (1928):

对于稳定的分子或原子，其电子可认为是近似独立运动的，每个电子在由原子核和其他电子所形成的电场中运动。每个电子的状态由相应的单电子波函数描述。总的电子状态由单电子波函数的简单乘积描述(不考虑自旋和交换反对称)。直观建立了一个单电子薛定谔方程：Hartree 方程

Slater and Fock (1930):

给出了Hartree方程的变分法证明。

进而将总电子状态用行列式波函数描述，用变分法给出了新的方程：Hartree-Fock方程

单电子薛定谔方程的直观建立

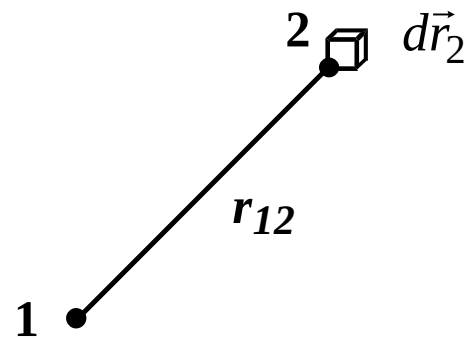
$$[\hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{v}(\vec{r}_1)]\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1) \quad \hat{h}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$\hat{v}(\vec{r}_1)$: 其它电子对电子1的平均库仑排斥作用

以两电子体系为例,

设电子1, 2 的状态分别为: $\varphi_i(\vec{r}_1), \varphi_k(\vec{r}_2)$

$|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2$: 电子2在空间某处的几率密度



$(-1)|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2$: 电子2在空间某处 $d\vec{r}_2$ 体积元的电量

电子1所在处电势: $\frac{(-1)|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$

单电子薛定谔方程的直观建立

电子2对电子1的平均作用势：

$$v(\vec{r}_1) = \int (-1) \frac{(-1) |\varphi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 = \int \frac{|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

推广：N电子体系中其他N-1个电子对电子1的平均作用势：

$$v(\vec{r}_1) = \int \frac{|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \int \frac{|\varphi_l(\vec{r}_3)|^2}{r_{13}} d\vec{r}_3 + \dots$$

$$v(\vec{r}_1) = \sum_{j \neq i}^{N-1} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

所以，单电子S-方程：
$$[\hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{j \neq i}^{N-1} \hat{J}_j(\vec{r}_1)] \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1)$$

其中：
$$\hat{J}_j(\vec{r}_1) = \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$$
 称库仑算符。

自洽场方法

Hartree方程：

$$[\hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{j \neq i}^{N-1} \hat{J}_j(\vec{r}_1)]\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1)$$

形式上是一个算符本征值方程，但实际上是一个积分-微分方程组，Hartree提出用迭代法求解，称自洽场方法。

SCF迭代：

$$\begin{aligned} \{\varphi_j^{(0)} \mid j = 1, 2, \dots, N\} &\longrightarrow \hat{J}_j^{(0)} \longrightarrow \{\varepsilon_i^{(1)}\}, \quad \{\varphi_i^{(1)}\} \\ &\longrightarrow \hat{J}_j^{(1)} \longrightarrow \{\varepsilon_i^{(2)}\}, \quad \{\varphi_i^{(2)}\} \longrightarrow \dots \end{aligned}$$

Hartree方程也可以通过采用Hartree积作为试探波函数变分得到。

用变分法得到HF方程

1、电子波函数用单个行列式表示： $|\Psi\rangle = |\psi_1\psi_2\psi_3\cdots\psi_N\rangle$

其中： $\{\psi_j\}$ 自旋-轨道

2、保持自旋轨道正交归一： $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$

用条件极值的Lagrange's 不定乘子法,对能量泛函变分求极值,

$$L = \langle\Psi|\hat{H}_{el}|\Psi\rangle - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} (\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij})$$

要求当 $\{\psi_i\} \rightarrow \{\psi_i + \delta\psi_i\}$ 时, $\delta L = 0$

3、得到一组决定优化的自旋轨道的方程：HF方程
(从而把求解多电子问题简化为求解单电子问题)

Hartree-Fock 方程

$$\hat{f}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

其中 Fock 算符：
$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j^N [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] = \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1)$$

$\hat{h}(1)$: core-Hamiltonian 算符 (电子1的动能+核吸引):

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$\hat{v}^{HF}(1)$: Hartree-Fock 等效单电子势:

$$\hat{v}^{HF}(1) = \sum_j^N [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

对所有j求和

Hartree-Fock 方程

库仑算符: $\hat{J}_j(q_1)\psi_i(q_1) = [\int \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(q_2) dq_2] \psi_i(q_1)$

交换算符: $\hat{K}_j(q_1)\psi_i(q_1) = [\int \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(q_2) dq_2] \psi_j(q_1)$

注意:

$$\int \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(q_2) dq_2 = \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \int \eta_j^*(\omega_2) \eta_i(\omega_2) d\omega_2$$

若反自旋, 则上式为零。

Fock算符

1、Fock算符是等效单电子哈密顿算符

(Fock算符本征函数即分子轨道，本征值即轨道能)

2、Fock算符是厄米算符

$$\hat{K}_j(q_1)\psi_i(q_1) = \left[\int \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(q_2) dq_2 \right] \psi_j(q_1)$$

$$\left(\psi_i(q_1), \hat{K}_j(q_1)\psi_i(q_1) \right) = \int dq_1 dq_2 \psi_i^*(q_1) \left[\psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(q_2) \psi_j(q_1) \right]$$

$$\left(\hat{K}_j(q_1)\psi_i(q_1), \psi_i(q_1) \right) = \int dq_1 dq_2 \left[\psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(q_2) \psi_j(q_1) \right]^* \psi_i(q_1)$$

上两式相等，对非对角元互为复共轭，所以交换算符是厄米算符。同理：库仑算符...

$$\hat{f}(q_1) = \hat{h}(q_1) + \sum_j^N \left[\hat{J}_j(q_1) - \hat{K}_j(q_1) \right] \quad \text{Fock算符是厄米算符。}$$

Fock算符

3、Fock算符是分子点群的对称算符

$$\hat{f}\hat{R} = \hat{R}\hat{f} \quad (\hat{R}^{-1}\hat{f}\hat{R} = \hat{f})$$

分子轨道属于分子点群的不可约表示。

4、Fock算符之和 $\sum_{n=1}^N \hat{f}(q_n) = \hat{H}^{HF} \neq \hat{H}_{el}$

* Fock算符之和将电子间相互作用重复计入。

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{n=1}^N \frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_{n=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{nA}} + \sum_{n=1}^N \sum_{m>n}^N \frac{1}{r_{nm}}$$

Fock算符

5、对单电子体系，Hartree-Fock理论是精确的；对两电子体系，RHF简化为类似Hartree理论的单电子方程

6、自相互作用修正

Hartree理论借助于去掉当前电子密度 $i \neq j$ 来修正，修正电荷分布太分散，且于当前电子坐标无关，因此修正效果极其有限，显著高估电子电子排斥。

Hartree-Fock理论中，可以定义如下交换电荷密度

$$-\sum_{j=1}^n \frac{\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\psi_j(1)\psi_i(2)}{\psi_i^*(1)\psi_i(1)}$$

该交换密度局域在当前电子周围，随当前电子移动而移动。在当前电子坐标上，其值为负的电荷密度，整个空间积分为1，因此称为交换穴，又叫Fermi穴。

轨道能量

$$\hat{f}(q_1)\psi_i(q_1) = \varepsilon_i\psi_i(q_1) \quad i = 1, 2, \dots$$

上式两边同乘 $\psi_i(1)^*$ 并积分，得：

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \left\langle \psi_i \left| \hat{f} \right| \psi_i \right\rangle = \left\langle \psi_i \left| \hat{h}(q_1) + \sum_j^N \hat{J}_j(q_1) - \hat{K}_j(q_1) \right| \psi_i \right\rangle \\ &= \langle \psi_i | \hat{h}(q_1) | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | \sum_j^N \hat{J}_j(q_1) - \hat{K}_j(q_1) | \psi_i \rangle = h_{ii} + \sum_j^N J_{ij} - K_{ij} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \sum_j^N J_{ij} - K_{ij}$$

其中： $J_{ij} \equiv \langle ij | ij \rangle \equiv \int dq_1 dq_2 \psi_i^*(q_1) \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(q_1) \psi_j(q_2)$

$$K_{ij} \equiv \langle ij | ji \rangle \equiv \int dq_1 dq_2 \psi_i^*(q_1) \psi_j^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(q_1) \psi_i(q_2)$$

电子总能量

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle]$$

Slater-Condon 规则

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i^0 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [J_{ij} - K_{ij}]$$

$$\left(\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \varepsilon_i^0 + \sum_i^N \sum_j^N [J_{ij} - K_{ij}] \neq E_0 \right)$$

电子总能量不等于占据轨道的轨道能之和。

总电子能随核坐标的变化加上核-核排斥构成核运动的势场，
称**势能面**：

$$U(\{\vec{R}_A\}) = E_0(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Koopmans定理 (1933)

假如从占据轨道 ψ_k 上电离一个电子而其他轨道不变, 则分子的电离势为 $-\varepsilon_k$ 。假如在空轨道 ψ_r 上亲和一个电子而其他轨道不变, 则分子的电子亲和势为 $-\varepsilon_r$ 。

电离势 (ionization potential)

电离前: $|\Psi_0^N\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_k \cdots \psi_N\rangle$

电离后: $|\Psi_k^{N-1}\rangle = |\psi_1 \cdots \psi_{k-1} \psi_{k+1} \cdots \psi_N\rangle$

$$I.P. = E_k^+ - E_0$$

$$E_0 = \langle \Psi_0^N | \hat{H} | \Psi_0^N \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i^0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$$

$$E_k^+ = \langle \Psi_k^{N-1} | \hat{H} | \Psi_k^{N-1} \rangle = \sum_{i \neq k} \varepsilon_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \sum_{j \neq k} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\begin{aligned} I.P. &= -\varepsilon_k^0 - \frac{1}{2} \left[\sum_j (J_{kj} - K_{kj}) + \sum_i (J_{ik} - K_{ik}) \right] \\ &= -\varepsilon_k^0 - \sum_j (J_{kj} - K_{kj}) = -\varepsilon_k \end{aligned}$$

电子亲和势 (electron affinity)

亲和前: $|\Psi_0^N\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle$

亲和后: $|\Psi_r^{N+1}\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\psi_r\rangle$

$$E.A. = E_0 - E_r^{N+1}$$

$$E_0 = \langle \Psi_0^N | \hat{H} | \Psi_0^N \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i^0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\begin{aligned} E_r^{N+1} &= \langle \Psi_r^{N+1} | \hat{H} | \Psi_r^{N+1} \rangle \\ &= \sum_i^N \varepsilon_i^0 + \varepsilon_r^0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_j (J_{rj} - K_{rj}) \end{aligned}$$

$$E.A. = E_0 - E_r^{N+1} = -\varepsilon_r^0 - \sum_j (J_{rj} - K_{rj}) = -\varepsilon_r$$

Koopmans 定理

Koopmans 定理提供了一个近似地计算电离能和电子亲和能的方法。(因而也给出HF轨道能的物理意义)

$$I.P. = E_k^+ - E_0 = -\varepsilon_k$$

对于中性分子，占据轨道能 ε_k 一般为负值，因而IP一般为正值，表明电离电子须付出能量。若 IP 为负值 ($E_k^+ < E_0$)，则表明失去电子后的物种更稳定。

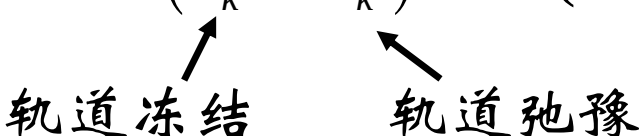
$$E.A. = E_0 - E_r^{N+1} = -\varepsilon_r$$

对于中性分子，空轨道能量 ε_r 一般为正值，因而EA一般为负值，表明亲和电子须付出能量。若EA为正值 ($E_0 > E_r^{N+1}$)，则表明亲和电子后的物种更稳定。

Koopmans定理中的近似

- (1) “轨道冻结”近似：不考虑电离(亲和电子)前后自旋轨道的弛豫，这将使电离能和电子亲和能被高估。

$$\begin{aligned}\text{IP(Koopmans)} &= E_k^+ - E_0 \\ &= (E_k^+ - \tilde{E}_k^+) + (\tilde{E}_k^+ - E_0) \\ &= (E_k^+ - \tilde{E}_k^+) + \text{I.P. (true)} - \text{I.P. (true)}\end{aligned}$$



轨道冻结 轨道弛豫

$$\begin{aligned}\text{EA(Koopmans)} &= E_0 - E_r^{N+1} \\ &= (E_0 - \tilde{E}_r^{N+1}) + (\tilde{E}_r^{N+1} - E_r^{N+1}) \\ &= \text{EA(true)} + (\tilde{E}_r^{N+1} - E_r^{N+1}) - \text{EA(true)}\end{aligned}$$

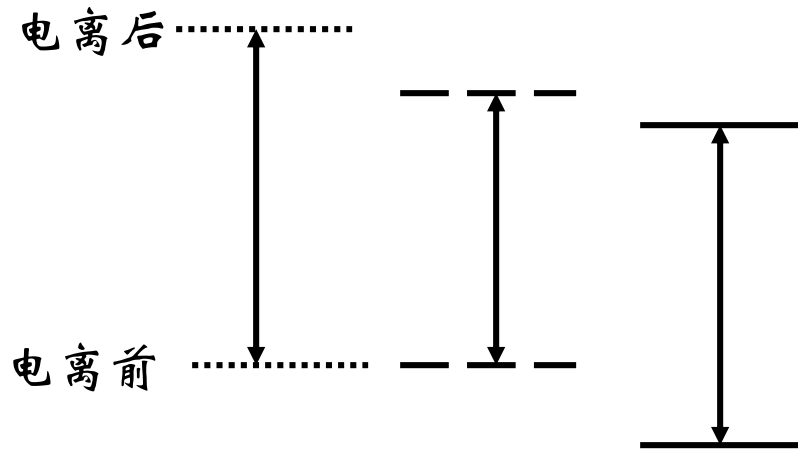
Koopmans定理中的近似

(2) 不考虑电子相关效应

HF理论不考虑电子相关效应(它使电子总能量被高估)。电子数较多的体系比电子数较少的体系的电子相关效应更大, 所以电子相关效应倾向于抵消电离势计算中轨道弛豫误差, 增加电子亲和能计算中的轨道弛豫误差。因此, 用Koopmans定理估算电离势误差较小, 估算电子亲和能误差较大。

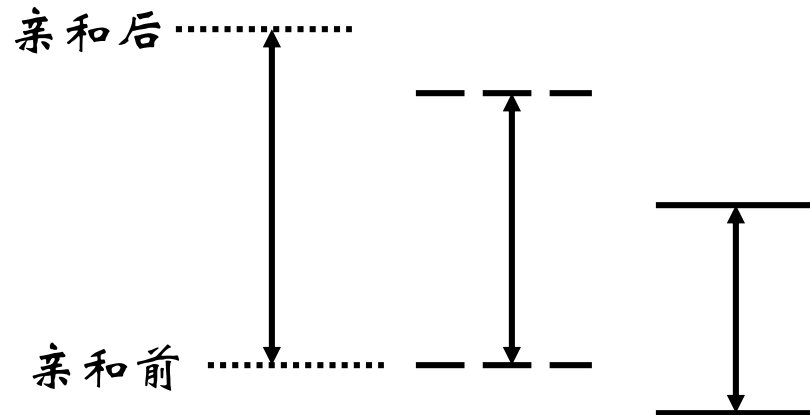
电离势计算

Koopmans 轨道弛豫 相关校正



电子亲和能计算

Koopmans 轨道弛豫 相关校正



习题

1. 证明Fock算符是厄米算符。
2. 证明Fock算符中的库伦算符和交换算符，可以对所有占据轨道求和也可以只对扣除当前轨道以外的其他轨道求和。

§ 1.4 Hartree-Fock方程的推导

一、非正则Hartree-Fock方程

1、电子波函数用单个行列式表示：

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\psi_2\psi_3\cdots\psi_N\rangle$$

$\{\psi_j\}$: 自旋轨道

2、保持自旋轨道正交归一： $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$

对能量泛函变分求极值

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_i^N \langle\psi_i|\hat{h}|\psi_i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \langle\psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j\rangle - \langle\psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i\rangle \right\} \\ &= E_0(\{\psi_i\}) \end{aligned}$$

用求条件极值的Lagrange's 不定乘子法

非正则Hartree-Fock方程

$$\text{令: } L(\{\psi_i\}) = E_0(\{\psi_i\}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\varepsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})]$$

拉氏不定乘子，可以证明： $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$

$$\text{当: } \{\psi_i\} \rightarrow \{\psi_i + \delta\psi_i\}, \quad \{\psi_i^*\} \rightarrow \{\psi_i^* + \delta\psi_i^*\}$$

$$\delta L = \delta E_0 - \delta \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\varepsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})] \right) = 0$$

$$\text{其中: } \delta E_0 = \left[\sum_i^N \langle \delta\psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \text{C.C.} \right] \quad (1)$$

$$+ \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle + \langle \psi_i \delta\psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \} + \text{C.C.} \right] \quad (2)$$

$$- \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle + \langle \psi_i \delta\psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \} + \text{C.C.} \right] \quad (3)$$

$$E_0 = \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \}$$

非正则Hartree-Fock方程

$$\delta E_0 = [\sum_i^N \langle \delta \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + C.C.1]$$

$$+ [\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle + \langle \psi_i \delta \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \} + C.C.2]$$

$$- [\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle + \langle \psi_i \delta \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \} + C.C.3]$$

$$C.C.1 = \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \delta \psi_i \rangle$$

$$C.C.2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \psi_i \psi_j | \delta \psi_i \psi_j \rangle + \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \delta \psi_j \rangle \}$$

$$C.C.3 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \psi_i \psi_j | \delta \psi_j \psi_i \rangle + \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \delta \psi_i \rangle \}$$

$$\delta E_0 = [\sum_i^N \langle \delta \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \}] + \boxed{C.C.}$$

非正则Hartree-Fock方程

$$\begin{aligned} & \delta \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\varepsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})] \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left\langle \delta \psi_i \left| \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j \right. \right\rangle + \sum_j^N \left\langle \sum_i^N \varepsilon_{ij}^* \psi_i \left| \delta \psi_j \right. \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left\langle \delta \psi_i \left| \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j \right. \right\rangle + \sum_i^N \left\langle \sum_j^N \varepsilon_{ji}^* \psi_j \left| \delta \psi_i \right. \right\rangle \end{aligned}$$

$$\text{由: } \delta L = \delta E_0 - \delta \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\varepsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle) - \delta_{ij}] \right) = 0$$

$$\begin{aligned} & \sum_i^N \left\langle \delta \psi_i \left| \hat{h} \right| \psi_i \right\rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \left\langle \delta \psi_i \psi_j \left| \psi_i \psi_j \right. \right\rangle - \left\langle \delta \psi_i \psi_j \left| \psi_j \psi_i \right. \right\rangle \right\} - \sum_{i=1}^N \left\langle \delta \psi_i \left| \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j \right. \right\rangle \\ & \quad + \boxed{\text{C.C.}} - \sum_i^N \left\langle \sum_j^N \varepsilon_{ji}^* \psi_j \left| \delta \psi_i \right. \right\rangle = 0 \end{aligned}$$

非正则Hartree-Fock方程

变分规则

如果 $\delta\psi^* f + f^* \delta\psi = 0$

$$(\delta a - \delta b i)(c + d i) + (c - d i)(\delta a + \delta b i) = 0$$

$$(\delta a c + \delta b d) + (\delta a d - \delta b c)i + (\delta a c + \delta b d) - (\delta a d - \delta b c)i = 0$$

$$\delta a c + \delta b d = 0 \qquad c = 0, \quad d = 0$$

所以 $f = 0$

如果 $\delta\psi^* f + g^* \delta\psi = 0$, 则 $f = 0, \quad g = 0$

非正则Hartree-Fock方程

$$\begin{aligned} & \sum_i^N \int [\delta\psi_i(1)^* \hat{h}(1) \psi_i(1)] dq_1 + \sum_i^N \sum_j^N \int \left\{ \delta\psi_i(1)^* \left[\int \psi_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dq_2 \right] \psi_i(1) \right\} dq_1 - \\ & \sum_i^N \sum_j^N \int \left\{ \delta\psi_i(1)^* \left[\int \psi_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dq_2 \right] \psi_j(1) \right\} dq_1 - \sum_i^N \int \left[\delta\psi_i(1)^* \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1) \right] dq_1 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_i^N \int \delta\psi_i(1)^* \left[\hat{h}(1) + \sum_j^N \int \psi_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dq_2 \right] \psi_i(1) dq_1 - \\ & \sum_i^N \int \delta\psi_i(1)^* \left[\sum_j^N \int \psi_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dq_2 \right] \psi_j(1) dq_1 - \sum_i^N \int \delta\psi_i(1)^* \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1) dq_1 = 0 \end{aligned}$$

非正则Hartree-Fock方程

代入算符 $\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dq_2 \right] \psi_i(1)$

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dq_2 \right] \psi_j(1)$$

$$\sum_{i=1}^N \int dq_1 \delta\psi_i^*(1) \left\{ \left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \psi_i(1) - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1) \right\} = 0$$

$$\delta\psi_i^*(1) \neq 0 \quad \left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1)$$

即：

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1)$$

非正则形式Hartree-Fock方程

非正则Hartree-Fock方程

由:
$$C.C. - \sum_i \left\langle \sum_j^N \varepsilon_{ji}^* \psi_j \middle| \delta \psi_i \right\rangle = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \int dq_1 \delta \psi_i(1) \left\{ \left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right]^* \psi_i^*(1) - \left[\sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}^* \psi_j(1) \right]^* \right\} = 0$$

$$\delta \psi_i(1) \neq 0 \quad \left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right]^* \psi_i^*(1) = \left[\sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}^* \psi_j(1) \right]^*$$

取复共轭:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}^* \psi_j(1)$$

但:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1)$$

故:

$$0 = \sum_{j=1}^N (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}^*) \psi_j(1) \quad \longrightarrow \quad \boxed{\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*}$$

正则Hartree-Fock方程

由非正则HF方程通过一个酉变换可得正则HF方程。

$$\{\psi_i\} \xrightarrow{\text{Unitary_Transform}} \{\psi_k'\}$$

$$\psi_k' = \sum_{i=1}^N u_{ik} \psi_i \quad (\psi_1' \cdots \psi_N') = (\psi_1 \cdots \psi_N) \begin{pmatrix} u_{11} & \cdots & u_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ u_{N1} & & u_{NN} \end{pmatrix}$$

$$\{u_{ik}\} \longrightarrow \mathbf{U}^+ \mathbf{U} = \mathbf{1}$$

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}\psi_j(1)$$

$\longrightarrow$

$$\hat{f}(1)\psi_k'(1) = \varepsilon_k' \psi_k'(1)$$

正则Hartree-Fock方程

1、自旋轨道的U变换对行列式波函数无实质影响

$$|\Psi\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle = \det A \quad (\psi'_1 \dots \psi'_N) = (\psi_1 \dots \psi_N) \begin{pmatrix} u_{11} & \dots & u_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ u_{N1} & \dots & u_{NN} \end{pmatrix}$$
$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} \psi'_1(1) & \dots & \psi'_N(1) \\ \psi'_1(2) & \dots & \psi'_N(2) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi'_1(N) & \dots & \psi'_N(N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \dots & \psi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & \dots & u_{1N} \\ u_{21} & \dots & u_{2N} \\ \vdots & & \vdots \\ u_{N1} & \dots & u_{NN} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} \quad \therefore \det \mathbf{A}' = \det(\mathbf{A}\mathbf{U}) = \det \mathbf{A} \cdot \det \mathbf{U} \quad (\mathbf{A}, \mathbf{U} \text{是同阶方阵})$$

$$\det(\mathbf{U}^+ \mathbf{U}) = \det \mathbf{U}^+ \cdot \det \mathbf{U} = (\det \mathbf{U})^* \cdot \det \mathbf{U} = |\det \mathbf{U}|^2 = 1$$

$$\therefore \det \mathbf{U} = e^{i\theta} \quad |\Psi'\rangle = |\psi'_1 \psi'_2 \dots \psi'_N\rangle = e^{i\theta} |\Psi\rangle$$

因而U变换对各种物理量的期待值无影响: $\langle \Psi | \Psi \rangle \quad \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle$

正则 Hartree-Fock 方程

2、对自旋轨道的U变换不改变Fock算符的形式

$$\begin{aligned}\sum_{l=1}^N \hat{J}_l'(1) &= \sum_{l=1}^N \int \psi_l'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_l'(2) dq_2 \quad \leftarrow \boxed{\psi_l'^* = \sum_{j=1}^N u_{jl}^* \psi_j^*, \psi_l' = \sum_{j'=1}^N u_{j'l} \psi_{j'}} \\ &= \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N u_{jl}^* u_{j'l} \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{j'}(2) dq_2 \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N \left(\sum_{l=1}^N u_{jl}^* u_{j'l} \right) \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{j'}(2) dq_2 \quad \sum_{l=1}^N u_{j'l} u_{jl}^* = (\mathbf{U}\mathbf{U}^+)_{j'j} = \delta_{j'j} \\ &= \sum_j \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dq_2 \\ &= \sum_j \hat{J}_j(1)\end{aligned}$$

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

同理: $\sum_{l=1}^N \hat{K}_l'(1) = \sum_j \hat{K}_j(1)$ 从而: $\hat{f}'(1) = \hat{f}(1)$

正则 Hartree-Fock 方程

3、自旋轨道的U变换对 $\{\varepsilon_{ij}\}$ 的影响

由: $\hat{f} \psi_i = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j$ $\xrightarrow{\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} = 0}$ $\varepsilon_{ij} = \langle \psi_j | \hat{f} | \psi_i \rangle$

$$\psi_k' = \sum_{i=1}^N u_{ik} \psi_i \quad \hat{f}' \psi_k' = \sum_{l=1}^N \varepsilon_{kl}' \psi_l'$$

$$\varepsilon_{kl}' = \langle \psi_l' | \hat{f}' | \psi_k' \rangle = \sum_i \sum_j u_{jl}^* u_{ik} \int \psi_j^*(1) \hat{f}(1) \psi_i(1) dq_1$$

$$= \sum_i \sum_j u_{ik} \varepsilon_{ij} u_{jl}^* = (\tilde{\mathbf{U}} \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\mathbf{U}}^+)_{kl}$$

$$\psi_k' = \sum_{i=1}^N u_{ik} \psi_i, \psi_l' = \sum_{j=1}^N u_{jl} \psi_j$$

或 $\boldsymbol{\varepsilon}' = \tilde{\mathbf{U}} \boldsymbol{\varepsilon} \tilde{\mathbf{U}}^+$

正则 Hartree-Fock 方程

由于: $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$ 所以一定存在酉变换使其成为实对角阵

$$\varepsilon' = \tilde{U} \varepsilon \tilde{U}^+ \quad \varepsilon \xrightarrow{\text{unitary_transform}} \begin{pmatrix} \varepsilon_1' & & & 0 \\ & \varepsilon_2' & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varepsilon_N' \end{pmatrix}$$

假定已找到该酉变换并将其作用于非正则 Hartree-Fock 方程，
则变换后的 Hartree-Fock 方程：

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1)$$

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(1)$$



$$\hat{f}(1)\psi'_k(1) = \sum_{l=1}^N \varepsilon'_{kl} \psi'_l(1) = \sum_{l=1}^N \varepsilon'_k \delta_{kl} \psi'_l(1)$$

$$= \varepsilon'_k \psi'_k(1)$$

正则 Hartree-Fock 轨道

习题

1. 写出以Hartree积作为变分波函数时体系总能量表达式，并由变分法推导出Hartree方程。
2. 占据分子轨道 φ_1 和 φ_2 的闭壳层体系的Slater行列式为 $|\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2}|$ 。对 φ_1 和 φ_2 做线性变换，产生两个新轨道 $\varphi_3 = b\varphi_1 + c\varphi_2$ 和 $\varphi_4 = c\varphi_1 - b\varphi_2$ 。试证明当 $b^2+c^2=1$ 时，Slater行列式 $|\varphi_3\overline{\varphi_3}\varphi_4\overline{\varphi_4}|$ 与 $|\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2}|$ 相等。

§ 1.5 闭壳层的SCF计算

限制性与非限制性自旋-轨道

$$\psi_a(q_1) = \varphi_i(\vec{r}_1)\eta(\omega_1)$$

限制性自旋-轨道:

$$\psi_a(q_1) \longrightarrow \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \\ \varphi_i(\vec{r}_1)\beta(\omega_1) \end{cases}$$

非限制性自旋-轨道:

$$\psi_a(q_1) \longrightarrow \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \\ \varphi'_i(\vec{r}_1)\beta(\omega_1) \end{cases}$$

限制性Hartree-Fock (RHF) ----- (闭壳层):

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle = \left| \varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_i\bar{\varphi}_i\cdots\varphi_{N/2}\bar{\varphi}_{N/2} \right\rangle$$

非限制性Hartree-Fock (UHF) ----- (开壳层):

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle = \left| \varphi_1\bar{\varphi}'_1\varphi_2\bar{\varphi}'_2\cdots\varphi_i\bar{\varphi}'_i\cdots \right\rangle$$

闭壳层体系中空间轨道的HF方程

自旋-轨道HF方程为： $\hat{f}(q_1)\psi_a(q_1) = \varepsilon_a\psi_a(q_1)$

其中自旋-轨道Fock 算符为：

$$\hat{f}(q_1) = \hat{h}(q_1) + \sum_b^N [\hat{J}_b(q_1) - \hat{K}_b(q_1)]$$

设： $\psi_a(q_1) = \varphi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)$ 并记： $\varepsilon_a(\psi_a) = \varepsilon_i(\varphi_i)$

则： $\hat{f}(q_1)\varphi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)$

两边同乘 $\alpha^*(\omega_1)$ ，对自旋变量积分：

$$[\int \alpha^*(\omega_1)\hat{f}(q_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1]\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1)$$

闭壳层体系中空间轨道的HF方程

令: $\hat{f}(\vec{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \hat{f}(q_1) \alpha(\omega_1)$ 得:

$$\hat{f}(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \text{ ----- 空间轨道 HF 方程}$$

占据轨道(空间): $i = 1, \dots, N/2$;

空轨道(空间): $i = (N/2) + 1, \dots$

其中, 空间轨道 Fock 算符为:

$$\hat{f}(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} 2\hat{J}_j(\vec{r}_1) - \hat{K}_j(\vec{r}_1)$$

$$\hat{J}_j(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \left[\int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \varphi_i(\vec{r}_1)$$

$$\hat{K}_j(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \left[\int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \varphi_j(\vec{r}_1)$$

电子总能量

自旋-轨道HF:
$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle$$
$$= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle$$
$$= \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N J_{ij} - K_{ij}$$

空间轨道RHF:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle$$
$$= \sum_i^{N/2} 2 \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} 2 \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle$$
$$= \sum_i^{N/2} 2 h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} 2 J_{ij} - K_{ij}$$

轨道能量

自旋-轨道HF:

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_j^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \\ &= \varepsilon_i^0 + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})\end{aligned}$$

空间轨道RHF:

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_j^{N/2} 2 \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \\ &= \varepsilon_i^0 + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})\end{aligned}$$

Roothaan方程

C.C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 61 (1951)

引入一组已知函数(基函数) $\{\chi_\nu(\vec{r}) | \nu = 1, 2, \dots, m\}$

将 φ_i 展开:

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^m C_{\nu i} \chi_\nu \quad i = 1, 2, \dots, m$$

空间轨道 HF 方程

$$\hat{f}(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, m$$

将上述展开代入, 得:

$$\hat{f}(1) \sum_{\nu}^m C_{\nu i} \chi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu}^m C_{\nu i} \chi_\nu(1) \quad i = 1, 2, \dots, m$$

上式左乘 $\chi_\mu^*(1)$ 并积分, 得:

$$\sum_{\nu}^m C_{\nu i} \left(\chi_\mu(1) \left| \hat{f}(1) \right| \chi_\nu(1) \right) = \varepsilon_i \sum_{\nu}^m C_{\nu i} \left(\chi_\mu(1) \left| \chi_\nu(1) \right) \right)$$

Roothaan 方程

记: $S_{\mu\nu} = (\chi_\mu(1) | \chi_\nu(1)) = \int d\vec{r}_1 \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1)$
 $F_{\mu\nu} = (\chi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \chi_\nu(1)) = \int d\vec{r}_1 \chi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \chi_\nu(1)$

由此可得方程组: $\sum_{\nu}^m F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^m S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, m$

(可得 m 个类似的方程: $\mu = 1, 2, \dots, m$)

写成矩阵形式: $\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad i = 1, 2, \dots, m$

合并写成如下的矩阵方程:

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$$

----Roothaan 方程

Roothaan方程

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

其中：

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ C_{31} & C_{32} & \cdots & C_{3m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & O \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ O & & & \varepsilon_m \end{pmatrix}$$

它们分别代表分子轨道(空间轨道)和轨道能。

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^m C_{\nu i} \chi_{\nu}$$

重叠矩阵

$$S_{\mu\nu} = (\chi_{\mu}(1) | \chi_{\nu}(1)) = \int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1)$$

由于：

$$S_{\mu\nu}^* = \left[\int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) \right]^* = \int d\vec{r}_1 \chi_{\nu}^*(1) \chi_{\mu}(1) = S_{\nu\mu}$$

S 为一 $m \times m$ 的实Hermitian矩阵，且 $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$

S 为正定矩阵 (本征值都大于零)

Fock矩阵

$$F_{\mu\nu} = \left(\chi_{\mu}(1) \left| \hat{f}(1) \right| \chi_{\nu}(1) \right) = \int d\bar{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \hat{f}(1) \chi_{\nu}(1)$$

为一 m 行 m 列 Hermitian 矩阵 $\mathbf{F}^+ = \mathbf{F}$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\bar{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \hat{f}(1) \chi_{\nu}(1) \\ &= \int d\bar{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \left[\hat{h}(1) + \sum_j^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \right] \chi_{\nu}(1) \\ &= \int d\bar{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \hat{h}(1) \chi_{\nu}(1) + \sum_j^{N/2} \int d\bar{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \chi_{\nu}(1) \\ &= h_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_j^{N/2} \int d\bar{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \chi_{\nu}(1) \end{aligned}$$

Fock矩阵

$$\begin{aligned}h_{\mu\nu}^{core} &= \int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \hat{h}(1) \chi_{\nu}(1) \\&= \int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \chi_{\nu}(1) \\&= \int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi_{\nu}(1) + \int d\vec{r}_1 \chi_{\mu}^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \chi_{\nu}(1) \\&= T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}\end{aligned}$$

Fock矩阵

令: $\varphi_j = \sum_{\sigma}^m C_{\sigma j} \chi_{\sigma} \quad , \quad \varphi_j^* = \sum_{\lambda}^m C_{\lambda j}^* \chi_{\lambda}^*$

则: $\int \chi_{\mu}^*(1) \hat{K}_j(1) \chi_{\nu}(1) d\bar{r}_1 = \int \chi_{\mu}^*(1) \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) d\bar{r}_2 \right] \varphi_j(1) d\bar{r}_1$

$$\hat{K}_j(\bar{r}_1) \varphi_i(\bar{r}_1) = \left[\int \frac{\varphi_j^*(\bar{r}_2) \varphi_i(\bar{r}_2)}{r_{12}} d\bar{r}_2 \right] \varphi_j(\bar{r}_1)$$

$$= \int \chi_{\mu}^*(1) \left[\int \sum_{\lambda} C_{\lambda j}^* \chi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) d\bar{r}_2 \right] \sum_{\sigma} C_{\sigma j} \chi_{\sigma}(1) d\bar{r}_1$$

$$= \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\sigma}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}^*(2) \chi_{\nu}(2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2$$

$$= \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* (\mu\sigma | \lambda\nu)$$

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 2 & 2 \\ * & & * & \end{matrix}$$

同理:

$$\int \chi_{\mu}^*(1) \hat{J}_j(1) \chi_{\nu}(1) d\bar{r}_1 = \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

Fock矩阵

所以：

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma}^{m,m} \sum_j^{N/2} C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \\ &= h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma}^{m,m} P_{\sigma\lambda} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)] \\ &= h_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \end{aligned}$$

$G_{\mu\nu}$: Fock 矩阵的双电子项(电子排斥矩阵), 由密度矩阵 P 和基函数(原子轨道)的双电子积分给出。

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \chi_{\lambda}^*(2) \chi_{\sigma}(2)$$

由于： $\mathbf{F} \sim \mathbf{G}(\mathbf{P}) \sim \mathbf{G}(\mathbf{C}_0)$

Roothaan方程必须用迭代法求解。

密度矩阵

定义电子密度矩阵: $P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_j^{N/2} C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* = 2 \sum_j^{N/2} (\mathbf{C})_{\sigma j} (\mathbf{C}^+)_{j\lambda}$

由于:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} c_{11} & \dots & c_{1N/2} \\ \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & & c_{mN/2} \end{matrix}} & \dots & \begin{matrix} c_{1m} \\ \vdots \\ c_{mm} \end{matrix} \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_0 = \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{1N/2} \\ \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & & c_{mN/2} \end{pmatrix}$$

所以:

$$\mathbf{P} = 2\mathbf{C}_0\mathbf{C}_0^+ = 2 \begin{pmatrix} \vdots & & \\ c_{\sigma 1} & \dots & c_{\sigma N/2} \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\lambda 1}^* & & \\ \vdots & & \\ c_{\lambda N/2}^* & \dots & \end{pmatrix}$$

$\mathbf{P}$ 为 m 行 m 列的方阵。 $\mathbf{P} \sim \mathbf{C}_0 \sim \text{occupied orbitals}$

Roothaan方程求解

1、Hartree-Fock计算的主要困难是计算双电子(多中心)积分:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_\mu^*(\vec{r}_{A1}) \chi_\nu(\vec{r}_{B1}) r_{12}^{-1} \chi_\lambda^*(\vec{r}_{C2}) \chi_\sigma(\vec{r}_{D2})$$

2、Roothaan 方程在形式上是一个矩阵广义本征值方程:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

但由于: $\mathbf{F} \sim \mathbf{F}(\mathbf{P}) \sim \mathbf{F}(\mathbf{C}_0)$ 所以必须用迭代法求解。

SCF 收敛标准:

(1) 总电子能量: $|E_0^{(k)} - E_0^{(k-1)}| < \delta_E \quad (\delta_E = 10^{-6} a.u.)$

(2) 密度矩阵: $\left[m^{-2} \sum_\mu \sum_\nu [P_{\mu\nu}^{(k)} - P_{\mu\nu}^{(k-1)}]^2 \right]^{1/2} < \delta_P \quad (\delta_P = 10^{-4})$

小结

$$\hat{f}(q_1)\psi_a(q_1) = \varepsilon_a\psi_a(q_1) \xrightarrow{RHF} \hat{f}(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1)$$

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^m C_{\nu i} \chi_{\nu} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_1) \longrightarrow \mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

$$C = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} c_{11} & \cdots & c_{1N/2} \\ \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & & c_{mN/2} \end{matrix}} & \cdots & \begin{matrix} c_{1m} \\ \vdots \\ c_{mm} \end{matrix} \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & O \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ O & & & \varepsilon_m \end{pmatrix}$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda, \sigma}^{m, m} P_{\sigma\lambda} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)]$$

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_j^{N/2} C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* \quad (\mathbf{P} = 2\mathbf{C}_0\mathbf{C}_0^+)$$

基的么正化

Roothaan方程: $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$ --- 矩阵广义本征值方程

假如: $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ 则: $\mathbf{FC} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$ --- 矩阵本征值方程

1、变换矩阵

用于分子轨道计算的基函数 $\{\chi_\sigma\}$ 是归一化的, 但不是正交的:

$$\int d\bar{r} \chi_\lambda^*(\bar{r}) \chi_\sigma(\bar{r}) = (\lambda|\sigma) = S_{\lambda\sigma}$$

由 $\{\chi_\sigma\}$ 可以得到一组新的基 $\{\chi_v'\}$,

$$\chi_v' = \sum_{\sigma}^m X_{\sigma v} \chi_{\sigma} \quad v = 1, 2, \dots, m$$

新的基函数的正交归一的: $\int d\bar{r} \chi_{\mu}'^*(\bar{r}) \chi_v'(\bar{r}) = S'_{\mu v} = \delta_{\mu v}$

基的么正化

$$\begin{aligned} S'_{\mu\nu} &= \int d\vec{r} \chi'^*_{\mu}(\vec{r}) \chi'_{\nu}(\vec{r}) = \int d\vec{r} \left[\sum_{\lambda} X_{\lambda\mu}^* \chi_{\lambda}^*(r) \right] \left[\sum_{\sigma} X_{\sigma\nu} \chi_{\sigma}(r) \right] \\ &= \sum_{\lambda\sigma} X_{\lambda\mu}^* \left[\int d\vec{r} \chi_{\lambda}^*(r) \chi_{\sigma}(r) \right] X_{\sigma\nu} = \sum_{\lambda\sigma} X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} \\ &= \sum_{\lambda\sigma} (X^+)_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = (X^+ S X)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned}$$

相当于找一个变换矩阵 $\mathbf{X}$ ，使 $\mathbf{S}$ 化为单位矩阵 $\mathbf{I}$ ：

$$\mathbf{X}^+ \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{S}' = \mathbf{I}$$

找到 $\mathbf{X}$ 矩阵的方法：

对称么正化 (Symmetric orthogonalization)

正则么正化 (Canonical orthogonalization)

对称么正化

A、由于 S 是 Hermitian，总有酉变换 U 使其对角化，且对角元大于零：

$$U^+ S U = \sigma = \begin{pmatrix} s_1 & & & 0 \\ & s_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & s_N \end{pmatrix}$$

B、要找的变换矩阵为： $X = U \sigma^{-1/2} U^+$

其中方阵 U ， σ ， $\sigma^{-1/2}$ 分别为：

$$\sigma = U^+ S U, \quad \sigma = \begin{pmatrix} s_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & s_N \end{pmatrix}, \quad \sigma^{-1/2} = \begin{pmatrix} s_1^{-1/2} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & s_N^{-1/2} \end{pmatrix}$$

对称幺正化

C、以下证明变换矩阵 X 使 S 幺正化: $X^+SX = I$

$$X = U\sigma^{-1/2}U^+ \quad \sigma = U^+SU$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} s_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & s_N \end{pmatrix}, \quad \sigma^{-1/2} = \begin{pmatrix} s_1^{-1/2} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & s_N^{-1/2} \end{pmatrix}$$

[证明] (1) X 为厄米矩阵 $X^+ = (\underline{U\sigma^{-1/2}U^+})^+ = (U^+)^+ (\underline{U\sigma^{-1/2}})^+ = U(\sigma^{-1/2})^+ U^+ = U\sigma^{-1/2}U^+ = X$

(2) 幺正化 $X^+SX = XSX$

$$\begin{aligned} &= (U\sigma^{-1/2}U^+)S(U\sigma^{-1/2}U^+) \\ &= U\sigma^{-1/2}(U^+SU)\sigma^{-1/2}U^+ \\ &= U\sigma^{-1/2} \sigma \sigma^{-1/2}U^+ = UU^+ = I \end{aligned}$$

变换后的Roothaan方程

将 $C = XC'$ 代入Roothaan 方程，得：

$$FC = SC\varepsilon$$

$$FXC' = SXC'\varepsilon$$

$$C' = X^{-1}C$$

同乘 X^+ ： $(X^+FX)C' = (X^+SX)C'\varepsilon$

定义新的Fock矩阵： $F' = X^+FX$ （厄密矩阵，试证之）

并利用 $X^+SX = I$ ：

$$F'C' = C'\varepsilon \quad \text{是标准的矩阵本征值方程}$$

其中，变换后的Fock矩阵矩阵元为：

$$F'_{\mu\nu} = \int d\bar{r}_1 \chi'_{\mu}^*(1) f(1) \chi'_{\nu}(1)$$

分子轨道(空间)可由么正化的基组 $\{\chi'_{\nu}\}$ 表示为：

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^m C'_{\nu i} \chi'_{\nu} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

基组正化以后的求解

* 将变换后的Fock矩阵对角化:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \rightarrow \mathbf{C}'^{-1}\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \boldsymbol{\varepsilon}$$

得到: $\mathbf{C}'$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}$

由变换矩阵得到MO系数: $\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$

* 因 $\mathbf{F}'$ 是Hermitian,

所以 $\mathbf{C}'$ 是酉阵: $\mathbf{C}'^{-1} = \mathbf{C}'^+$

SCF迭代

- 1、给定分子的 $(\{\bar{R}_A\}, \{Z_A\}, N_{elec}, \dots)$ 、基函数 $\{\chi_\nu\}$
- 2、计算分子积分 $S_{\mu\nu}$ 、 $h_{\mu\nu}^{core}$ 、 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$
- 3、么正化 S 矩阵，得变换矩阵： $(\mathbf{X} = \mathbf{U}\boldsymbol{\sigma}^{-1/2}\mathbf{U}^+)$
- 4、猜一个初始的密度矩阵 $\mathbf{P}$
- 5、由密度矩阵 $\mathbf{P}$ 和双电子积分计算 $\mathbf{G}$ 矩阵
- 6、构造Fock矩阵 $\mathbf{F} = \mathbf{h}^{core} + \mathbf{G}$

SCF迭代

7、计算变换后的Fock矩阵 $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^+ \mathbf{F} \mathbf{X}$

8、对角化 $\mathbf{F}'$ 得 $\mathbf{C}'$ 和 ϵ

9、计算 $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$

10、构造 P 矩阵: $P_{\nu\mu} = \sum_i^{N/2} C_{\nu i} C_{\mu i}^*$

11、验算是否收敛, 若否, 回步骤 5, 用新的密度矩阵计算 G 矩阵

12、已经收敛, 迭代结束, 计算能量期待值和其他性质

对称性的应用

Hartree-Fock Eq.: $\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$

Fock算符是分子点群的对称算符，故 MO $\{\varphi_i\}$ 属于点群的不可约表示。

MO按基组展开: $\varphi_i = \sum_{\nu=1}^m C_{\nu i} \chi_{\nu} \quad i = 1, 2, \dots, m$

Roothaan方程: $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$

其中: $F_{\mu\nu} = (\chi_{\mu}(1) | \hat{f}(1) | \chi_{\nu}(1)) \quad S_{\mu\nu} = (\chi_{\mu}(1) | \chi_{\nu}(1))$

考虑到对称性，可先将基函数组合成SALC:

$$\{\chi_{\nu} | \nu = 1, \dots, N\} \rightarrow \{g_r^A | r = \dots\}, \{g_s^B | s = \dots\} \dots$$

对称性的应用

然后按对称性分组用SALC做计算，例如：

$$\varphi_i^l = \sum_r \tilde{C}_{ir} g_r^l \quad \text{--- } \Gamma_l \text{ 不可约表示。}$$

这样做实际上是将Roothaan方程化成为块对角化的形式：

$$\begin{pmatrix} F^{l1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & F^{l2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S^{l1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & S^{l2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix} \tilde{\mathbf{F}} \tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\mathbf{S}} \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\epsilon}$$

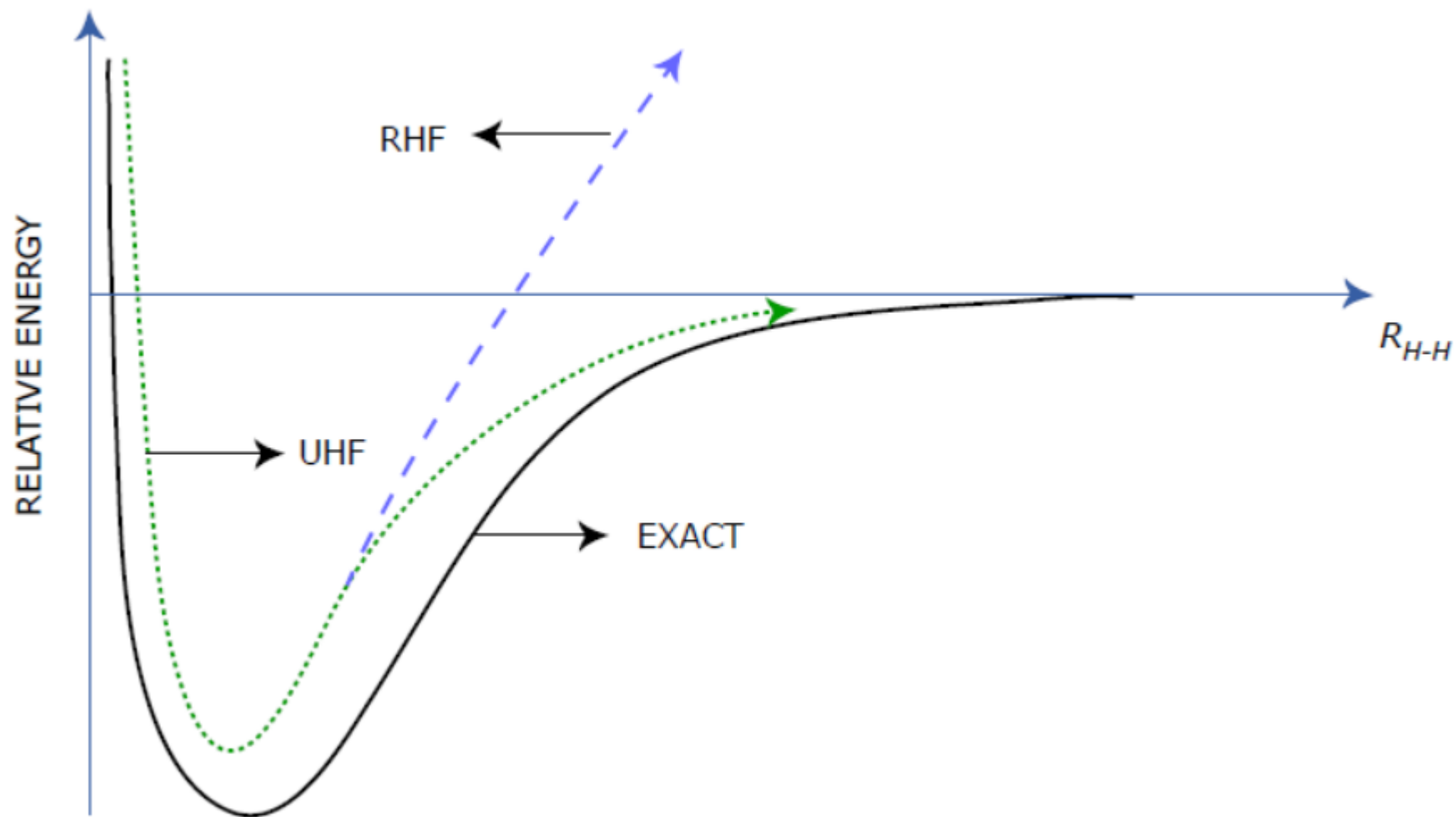
因为不可约表示基函数正交定理及其推论保证了以下积分为零：

$$\tilde{F}_{rs} = \langle g_r^{l1} | \hat{f} | g_s^{l2} \rangle = 0 \quad \tilde{S}_{rs} = \langle g_r^{l1} | g_s^{l2} \rangle = 0$$

于是，将按对称类型分别处理子方块Roothaan方程。

例如，A对称类方块、B方块、E方块 (由机器完成)

§ 1.6 开壳层的SCF计算 (UHF)



开壳层的SCF计算 (UHF)

闭壳层: $\psi \rightarrow RHF \rightarrow \varphi \rightarrow \{\chi\} \rightarrow \text{Roothaan方程}$

开壳层: $\psi \rightarrow UHF \rightarrow \varphi \rightarrow \{\chi\} \rightarrow \text{Pople-Nesbet方程}$

(开壳层Roothaan方程, 1954)

非限制性的自旋轨道

$$\text{自旋轨道: } \psi(q) \longrightarrow \begin{cases} \varphi_i^\alpha(\vec{r})\alpha \\ \varphi_i^\beta(\vec{r})\beta \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{空间轨道: } & \{\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \mid i=1, \dots, m\} \\ & \{\varphi_i^\beta(\vec{r}) \mid i=1, \dots, m\} \end{aligned}$$

$$\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \neq \varphi_i^\beta(\vec{r})$$

Pople-Nesbet方程

引入基 $\{\chi_\nu | \nu = 1, \dots, m\}$ ，将空间轨道展开：

$$\varphi_i^\alpha(\vec{r}) = \sum_\nu^m c_{\nu i}^\alpha \chi_\nu; \quad \varphi_i^\beta(\vec{r}) = \sum_\nu^m c_{\nu i}^\beta \chi_\nu$$

$$\text{即：} \quad \varphi^\alpha = \chi \mathbf{C}^\alpha; \quad \varphi^\beta = \chi \mathbf{C}^\beta$$

采用与闭壳层的Roothaan方程的类似处理，可得：

$$\left. \begin{aligned} F^\alpha C^\alpha &= S C^\alpha \varepsilon^\alpha \\ F^\beta C^\beta &= S C^\beta \varepsilon^\beta \end{aligned} \right\} \quad \text{Pople - Nesbet方程}$$

Pople-Nesbet 方程

其中:

$$\varepsilon^\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^\alpha & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_m^\alpha \end{pmatrix}; \quad \mathbf{c}^\alpha = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} c_{11}^\alpha & \cdots & c_{1u}^\alpha \\ \vdots & & \vdots \\ c_{m1}^\alpha & & c_{mu}^\alpha \end{matrix}} & \cdots & \begin{matrix} c_{1m}^\alpha \\ \vdots \\ c_{mm}^\alpha \end{matrix} \end{pmatrix}$$

$$F_{\mu\nu}^\alpha = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma,\lambda}^{m,m} [P_{\sigma\lambda}^t (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\sigma\lambda}^\alpha (\mu\sigma|\lambda\nu)]$$

注意: $\left. \begin{matrix} F^\alpha \\ F^\beta \end{matrix} \right\} \longrightarrow C_0^\alpha, C_0^\beta$

方程组必须联立求解。

$$P_{\sigma\lambda}^t = P_{\sigma\lambda}^\alpha + P_{\sigma\lambda}^\beta$$

UHF 电荷密度

$$\rho^{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu}^{m, m} P_{\mu\nu}^{\alpha} \chi_{\nu}^{*} \chi_{\mu} \quad ; \quad \rho^{\beta}(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu}^{m, m} P_{\mu\nu}^{\beta} \chi_{\nu}^{*} \chi_{\mu}$$

$$\text{其中: } P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i^u C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha*} \quad ; \quad P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_i^v C_{\mu i}^{\beta} C_{\nu i}^{\beta*}$$

$$\text{总电荷密度: } \rho^t(\vec{r}) = \rho^{\alpha}(\vec{r}) + \rho^{\beta}(\vec{r})$$

$$\text{自旋密度: } \rho^s(\vec{r}) = \rho^{\alpha}(\vec{r}) - \rho^{\beta}(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu}^{m, m} (P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}) \chi_{\nu}^{*} \chi_{\mu}$$

(自旋密度可以被用于计算ESR谱的超精细分裂)

UHF 的自旋污染问题 (spin contamination)

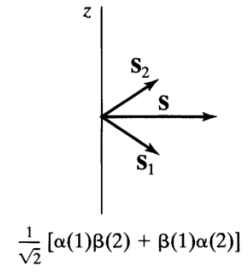
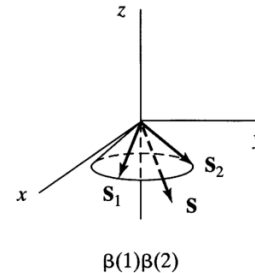
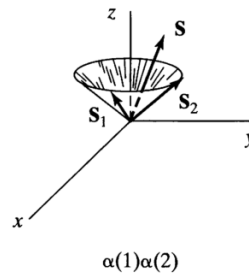
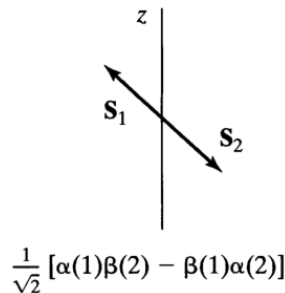
在不考虑“自旋-轨道相互作用”的情况下，总电子态应该是总自旋的本征函数，即：为纯的多重态。

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 \quad \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$$

$$\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) \cdot (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})$$

$$\eta_A(1,2) = (1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\eta_S(1,2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (S = 1, M_S = 1) \\ (1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & (S = 1, M_S = 0) \\ \beta(1)\beta(2) & (S = 1, M_S = -1) \end{cases}$$



UHF 的自旋污染问题 (spin contamination)

自旋限制, RHF

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_a(1)\beta(1) \\ \varphi_a(2)\alpha(2) & \varphi_a(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \varphi_a(1)\varphi_a(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

自旋非限制, UHF

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_b(1)\alpha(1) \\ \varphi_a(2)\alpha(2) & \varphi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_b(1)\beta(1) \\ \varphi_a(2)\alpha(2) & \varphi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$
$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\beta(1) & \varphi_b(1)\alpha(1) \\ \varphi_a(2)\beta(2) & \varphi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\beta(1) & \varphi_b(1)\beta(1) \\ \varphi_a(2)\beta(2) & \varphi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$2^{-1/2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \alpha(1)\alpha(2) = D_1$$

$$2^{-1/2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \beta(1)\beta(2) = D_4$$

$$2^{-1/2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2^{-1/2} (D_2 + D_3)$$

$$2^{-1/2} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 2^{-1/2} (D_2 - D_3)$$

UHF 的自旋污染问题 (spin contamination)

在UHF中,

$$\langle \varphi_i^\alpha(\vec{r}) | \varphi_j^\alpha(\vec{r}) \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle \varphi_i^\beta(\vec{r}) | \varphi_j^\beta(\vec{r}) \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle \varphi_i^\alpha(\vec{r}) | \varphi_j^\beta(\vec{r}) \rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}$$

UHF波函数不是总自旋的本征函数。总自旋:

$$\langle S^2 \rangle_{UHF} = \langle S^2 \rangle_{Exact} + N^\beta - \sum_i \sum_j |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2$$

$$\text{其中: } \langle S^2 \rangle_{Exact} = \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \right) \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} + 1 \right)$$

如, 对双重态进行UHF计算, 会混入四重、六重态成分。

自旋污染严重(>10%)的体系可以用ROHF计算。

习题

1. 证明在RHF中，空间轨道对应的Fock算符为

$$\hat{f}(\vec{r}_1) = \hat{h}(\vec{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} 2\hat{J}_j(\vec{r}_1) - \hat{K}_j(\vec{r}_1)$$

2. 证明 $\int \chi_{\mu}^*(1) \hat{J}_j(1) \chi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 = \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m C_{\sigma j} C_{\lambda j}^* (\mu\nu | \lambda\sigma)$

3. 证明Fock矩阵是厄米矩阵。

4. 证明如下波函数是纯的单态，即 $\hat{S}^2$ 的本征函数。

$$\eta_A(1,2) = (1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

5. 以Li原子(1s²2s)为例，验证当两个1s空间轨道不相等时，UHF波函数不是 $\hat{S}^2$ 的本征函数。

§ 1.7 RHF-SCF 的计算结果

一、轨道能与电子能量

(1) 轨道能

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \longrightarrow \mathbf{C}^{-1}\mathbf{FC} = \boldsymbol{\varepsilon}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ii} = \sum_{\mu, \nu} (C^{-1})_{i\mu} F_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda, \sigma}^{m, m} P_{\sigma\lambda} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)]$$

- ε_k : 电离能的近似值(与实验符合较好)
- ε_r : 电子亲和能的近似值(与实验符合较差)

电子能量和总能

(2) 电子能量和总能量:

$$E_0 = \sum_i^{N/2} 2 \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} 2 \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle$$

$$\varphi_i = \sum_{\nu}^m C_{\nu i} \chi_{\nu} \quad , \quad \varphi_i^* = \sum_{\mu}^m C_{\mu i}^* \chi_{\mu}^* \quad \varphi_j = \sum_{\sigma}^m C_{\sigma j} \chi_{\sigma} \quad , \quad \varphi_j^* = \sum_{\lambda}^m C_{\lambda j}^* \chi_{\lambda}^*$$

$$\begin{aligned} \text{电子能:} \quad E_0 &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} h_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)] \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} h_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} (\mu\nu\|\lambda\sigma) \end{aligned}$$

$$\text{总 能:} \quad U = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} h_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} (\mu\nu\|\lambda\sigma) + V_{NN}$$

电荷密度

考虑一个占据空间轨道 φ_i 的电子，它在空间 $\vec{r}$ 处 $d\vec{r}$ 体积元出现的几率为： $|\varphi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$

几率密度(电子密度)： $|\varphi_i(\vec{r})|^2$

对于闭壳层分子(限制性HF波函数)：

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle = \left| \varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_i\bar{\varphi}_i\cdots\varphi_{N/2}\bar{\varphi}_{N/2} \right\rangle$$

每个空间轨道占据两个电子，因此，总电子密度为：

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\varphi_i(\vec{r})|^2 = 2 \sum_i^{N/2} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$$

电荷密度

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{N/2} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$$

上式中代入分子轨道(空间)的展开式:

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^m C_{\nu i} \chi_{\nu} \quad ; \quad \varphi_i^* = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu}^* \quad (i=1, 2, \dots, m)$$

$$\begin{aligned} \text{得: } \rho(\vec{r}) &= 2 \sum_i^{N/2} \left[\sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu} \right] \left[\sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \right]^* \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[2 \sum_i^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \right] \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}^*(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\nu} \sum_{\mu} P_{\nu\mu} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r})$$

$$P_{\nu\mu} = 2 \sum_i^{N/2} C_{\nu i} C_{\mu i}^*$$

密度矩阵 (Mulliken's charge-density and bond-order matrix)

Mulliken布居分析

$$\begin{aligned}\text{总电子数: } N &= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = \int [\sum_v \sum_{\mu} P_{v\mu} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \chi_v(\vec{r})] d\vec{r} \\ &= \sum_v \sum_{\mu} P_{v\mu} S_{\mu v} = \sum_v (\mathbf{PS})_{vv} \quad (= \text{Tr}(\mathbf{PS}))\end{aligned}$$

$$\text{原子a上的电子布居数: } n_a = \sum_{v \in a} (\mathbf{PS})_{vv}$$

求和包括属于原子 a 的基函数(AO)

$$\text{原子a上的净电荷: } q_a = Z_a - n_a = Z_a - \sum_{v \in a} (\mathbf{PS})_{vv}$$

Z_a : 原子 a 的核电荷数。

Mulliken布居的主要问题是基组依赖, 可能出现非物理的负数。

* 除Mulliken布居分析外, 还有Bader布居、自然布居分析(NPA)等方法

单电子性质

分子的很多物理性质可表为单电子算符：
$$\hat{Q}_1 = \sum_{n=1}^N \hat{g}(n)$$

$$\langle \hat{Q}_1 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{Q}_1 | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_i^{N/2} \langle \varphi_i | \hat{g} | \varphi_i \rangle = \sum_{v, \mu} P_{v\mu} (\mu | \hat{g} | v)$$

上式推导利用了 Slater 规则。

例如，分子的电偶极矩：

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \langle \Psi_0 | \sum_k q_k \bar{r}_k | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | - \sum_{n=1}^N \bar{r}_n | \Psi_0 \rangle + \sum_A Z_A \bar{R}_A \\ &= - \sum_v \sum_{\mu} P_{v\mu} (\mu | \bar{r} | v) + \sum_A Z_A \bar{R}_A \end{aligned}$$

电偶极矩X 分量为：

$$\mu_x = - \sum_v \sum_{\mu} P_{v\mu} (\mu | x | v) + \sum_A Z_A X_A$$

原子力的计算

总能作为核坐标的函数构成 $3N(3N-6)$ 维的超曲面。

$$U(\{\bar{R}_A\}) = E_0(\{\bar{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

梯度的一个直角坐标分量: $\frac{\partial U}{\partial X_A}$

其中 X_A 为核坐标。

势能面为:
$$U = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} h_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} (\mu\nu || \lambda\sigma) + V_{NN}$$

其中核核排斥:
$$V_{NN} = \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

原子力的计算

故:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial X_A} = & \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} \frac{\partial(\mu\nu\|\lambda\sigma)}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A} \\ & + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_A} h_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_A} P_{\sigma\lambda} (\mu\nu\|\lambda\sigma)\end{aligned}$$

其中密度矩阵:

$$P_{\nu\mu} = 2 \sum_i^{N/2} C_{\nu i} C_{\mu i}$$

$$\frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_A} = \frac{\partial}{\partial X_A} \left(2 \sum_i^{N/2} C_{\nu i} C_{\mu i} \right) = 2 \sum_i^{N/2} \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial X_A} C_{\mu i} + 2 \sum_i^{N/2} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} C_{\nu i}$$

原子力的计算

$$\begin{aligned}\text{后两项} &= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i \frac{N/2}{\partial X_A} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} h_{\mu\nu}^{\text{core}} C_{\nu i} + 4 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sum_i \frac{N/2}{\partial X_A} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} P_{\sigma\lambda} (\mu\nu\|\lambda\sigma) C_{\nu i} \\&= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i \frac{N/2}{\partial X_A} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} [h_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda} (\mu\nu\|\lambda\sigma)] C_{\nu i} \\&= 4 \sum_{\mu\nu} \sum_i \frac{N/2}{\partial X_A} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} F_{\mu\nu} C_{\nu i} \\&= 4 \sum_i \frac{N/2}{\varepsilon_i} \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} S_{\mu\nu} C_{\nu i}\end{aligned}$$

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

原子力的计算

$$\text{由: } \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} S_{\mu\nu} C_{\nu i} = \left\langle \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu i}(1) \left| \sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu}(1) \right. \right\rangle = 1$$

(MO的正交归一性)

$$\text{求偏导, 得: } 2 \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial X_A} S_{\mu\nu} C_{\nu i} = - \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A}$$

带入前式, 得:

$$\frac{\partial U}{\partial X_A} = \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial X_A} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial(\mu\nu \| \lambda\sigma)}{\partial X_A} - \sum_{\mu\nu} Q_{\nu\mu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A}$$

$$\text{其中: } Q_{\nu\mu} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i C_{\mu i} C_{\nu i}$$

原子力的计算

(1) 最后一项的解析表达式不难得到：

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \frac{\partial V_{NN}}{\partial X_A} = Z_A Z_B \sum_B \frac{(X_B - X_A)}{R_{AB}^3}$$

其中：

$$R_{AB} = |\vec{R}_B - \vec{R}_A| = \sqrt{(X_B - X_A)^2 + (Y_B - Y_A)^2 + (Z_B - Z_A)^2}$$

(2) 第一项包含电子-核吸引项，其解析表达式也不难得到：

$$V_{Ne} = - \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \frac{\partial V_{Ne}}{\partial X_A} = -Z_A \sum_i \frac{x_i - X_A}{r_{iA}^3}$$

原子力的计算

(3) 中间两项涉及基函数的积分对核坐标求偏导。

设基函数为GTO: $\chi_{lmn}^{GTO} = N_{lmn} x_A^l y_A^m z_A^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2}$

$$x_A = x - X_A, y_A = y - Y_A, z_A = z - Z_A,$$

其中归一化常数 $N_{lmn} = \left[\frac{(8\alpha)^{l+m+n} l! m! n!}{(2l)!(2m)!(2n)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}}$

不难证明:

$$\frac{\partial \chi_{lmn}^{GTO}}{\partial X_A} = [(2l+1)\alpha]^{\frac{1}{2}} \chi_{l+1,mn}^{GTO} - 2l \left(\frac{\alpha}{2l-1} \right)^{\frac{1}{2}} \chi_{l-1,mn}^{GTO}$$

于是, 利用这些公式, 对能量梯度可以用解析方法计算。

总能的二阶偏导

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 U}{\partial X_A \partial X_B} = & \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial X_A \partial X_B} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda} P_{\nu\mu} P_{\sigma\lambda} \frac{\partial^2 (\mu\nu\|\lambda\sigma)}{\partial X_A \partial X_B} \\ & - \sum_{\mu\nu} Q_{\nu\mu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial X_A \partial X_B} + \frac{\partial^2 V_{NN}}{\partial X_A \partial X_B} \\ & + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\nu\mu}}{\partial X_B} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial X_A} + \sum_{\mu\nu\sigma\lambda} P_{\nu\mu} \frac{\partial P_{\sigma\lambda}}{\partial X_B} \frac{\partial (\mu\nu\|\lambda\sigma)}{\partial X_A} - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial Q_{\nu\mu}}{\partial X_B} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_A}\end{aligned}$$

它为 $3N \times 3N$ 方阵 (Hessian 矩阵), 用于计算分子的振动。

习题

1. 在 $\mathbf{r}$ 处发现一个自旋为 σ 电子的几率为

$$\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\sigma - \sigma_i) \rangle$$

请给出其在HF理论下的表达式。

2. 考虑只有一个占据轨道的双原子分子，该轨道为

$$\phi = \sqrt{N_R}(\chi_A + p\chi_B)$$

(1) 求上式中归一化系数的表达式；(2) 求根据Mulliken分析B原子上的电荷数；(3) 什么情况下B原子上的电荷数为负。

本章复习思考题

- 行列式波函数的正交归一性
- 行列式波函数的积分规则
- HF方程是怎样得到的(不要求具体步骤)?
- 非正则HF方程与正则HF方程
- Fock算符的具体形式、Fock算符的性质、Fock算符各项的物理意义
- 库仑算符和交换算符的具体形式;
- HF理论基态总电子能量与轨道能的计算公式
- Koopmans 定理的物理意义? Koopmans 定理的近似
- 什么是限制性与非限制性自旋轨道集合? 空间轨道的HF方程

本章复习思考题

- Roothaan方程的具体形式;
- Fock矩阵、重叠矩阵和密度矩阵的矩阵元表示式(用基函数的积分表示);
- Roothaan方程的处理流程: 输入哪些量? 迭代的是什么量? 输出哪些量?
- 什么是Pople-Nesbet方程? 不同自旋的两组方程能否独立求解?
- 自旋密度的定义