

Hartree-Fock 近似方法

钱昱冰

May 12, 2022

北京大学物理学院

1. 预备知识

2. Hartree-Fock 近似方法

Hartree, Fock, Slater

Hartree-Fock 方法的基本思想

Hartree-Fock 方程的导出

Hartree-Fock 方程的一些 Remark

3. 算例

4. Hartree-Fock 和 CI 方法

预备知识

可能会有同学没在课内接触过

我们对氢原子的基态波函数做一个坐标变换: $x, y, z \rightarrow \lambda x, \lambda y, \lambda z$, 能量也写成 $\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}' \mathcal{E}_a$, 得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \mathcal{E} \phi \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = \mathcal{E}' \mathcal{E}_a \phi'$$

我们想让所有的系数都消掉, 得到一个简洁的方程. 这就需要让

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \mathcal{E}_a$$

可以解出 λ 就是 Bohr 半径

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0$$

λ 是原子单位制中的长度单位, 就叫做 **Bohr**.
 \mathcal{E}_a 也随之确定, 它是能量单位, 叫做 **Hartree**.
用它们可以写出简单的方程

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \phi' = \mathcal{E}' \phi'$$

同样其他单位也能进行类似的换算.

Born-Oppenheimer 近似 (问题的第一次简化)

这里只做定性的讨论

分子中 N 个电子和 M 个原子核的 Hamiltonian 可以写做

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

其中 r, i, j 表示电子的位置和指标, R, A, B 表示原子核的位置和指标. M_A 是核与电子的质量之比.

我们知道原子核的质量远大于电子的质量, 其运动速度也更慢. 可以近似地认为原子核在分子中保持不动, 即忽略原子核的动能并把原子核的库伦排斥近似为常量. 那剩下的就叫做电子的 Hamiltonian

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

解完电子问题, 我们也可以用电子的平均能量来得到原子核的势能面, 由此刻画原子核的运动.

轨道就是单电子的波函数

空间轨道 $\psi_i(\mathbf{r})$ 是位置矢量 \mathbf{r} 的函数

自旋轨道 $\chi_i(\mathbf{x})$ 是自旋坐标与空间坐标 \mathbf{x} 的函数

我们可以用空间表示自旋轨道, 其中 $\alpha(\omega)$ 和 $\beta(\omega)$ 是电子自旋的完备集

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

如果空间轨道正交, 那么自旋轨道也正交

自旋轨道的好处是不用再考虑一个空间轨道可以塞下两个电子的问题了

Hartree-Fock 近似方法

Hartree-Fock 近似方法

Hartree, Fock, Slater

考虑无相互作用一堆电子

总的 Hamiltonian 就是单电子 Hamiltonian 的和

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i)$$

每个 $h(i)$ 都有一堆自旋轨道 $\{\chi_j\}$ 作为本征函数

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i)$$

如果把每个电子的自旋轨道分别取一个乘起来

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)$$

则

$$\mathcal{H}\Psi^{\text{HP}} = E\Psi^{\text{HP}}$$

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k$$

独立性 / 无相关性

$$\begin{aligned} & |\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \\ &= |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \cdots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

扑克牌的例子

可分辨性 / 过于经典

- 电子 1 在 χ_i 上, 电子 2 在 χ_j 上
- 不满足交换反对称性 (但确实满足 Pauli 原理)

Hartree 积看起来简单, 但是很多地方不符合物理

这也是大家现在都直接上 Hartree-Fock 而不是用 Hartree 的一些原因

- D. R. Hartree 在 1927 年提出了一套自洽场方法, 计算近似的波函数和能量. 但这里不单独讲述.
- 提出该方法的一大动机就是用 *ab initio* 的方法处理多体, 而不是用一些经验参数
- J. C. Slater 和 J. A. Gaunt 在 1928 年分别用变分的方法夯实了理论基础
- J. C. Slater 和 V. A. Fock 在 1930 年分别指出了反对称问题
- Hartree 在 1935 年把 Fock 的理论里的群论改掉, 使得更加方便计算 (快说, 谢谢 Hartree)
- 直到上世纪 50 年代才开始广泛应用
- 是现代量子化学计算等领域的重要基石

Slater 行列式

虽然叫 Slater 行列式, 但这玩意人家 Heisenberg 和 Dirac 在 1926 年就用过了
默认大家在量子力学中已经接触过了

N 个电子在 N 个态上就可以写为:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

满足归一性和交换反对称性.

如果默认电子的坐标是 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$, 那 Slater 行列式可以简写为

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle$$

若两电子自旋相反, 而且占据不同的空间轨道

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)$$

则

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

自旋反平行的电子之间缺失关联作用

如果自旋是平行的, 我们把 β 都换成 α

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

这样交叉项就不是零了, 概率也就有了**关联性**

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \\ - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \}$$

注意到 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$, 我们称电子周围有**费米穴**

总之, 在单 Slater 行列式中, 同自旋电子之间的运动是相关的, 自旋相反的电子是不相关的。

Hartree-Fock 近似方法

Hartree-Fock 方法的基本思想

基本形式 (问题的第二次简化)

目标 寻找一组自旋轨道 $\{\chi_a\}$, 使**单行列式** $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle$ 是该形式下基态的最佳近似.

基态能量一定是最底的能量 $E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle$

所以利用变分原理, 改变自旋轨道, 使得能量最低, 就能够导出 Hartree-Fock 方程 (在下一节会证明)

$$\mathcal{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle$$

其中 \mathcal{F} 是 Fock 算符, 定义为

$$\mathcal{F}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(i)$$

$v^{\text{HF}}(i)$ 是 i 电子感受到其他电子对其造成的**平均势**, 由其他电子的自旋轨道决定.

单行列式和平均势的近似是**等价的**, 正是因为单行列式缺失电子之间的关联性. 后面用单行列式可自然导出平均势的结果.

基本手续与基组 (问题的第三次简化)

$$\mathcal{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle$$

1. 假设一组自旋轨道
2. 用自旋轨道计算每个电子受到的平均场 $v^{\text{HF}}(i)$
3. 用这个平均场解方程, 得到新的自旋轨道
4. 回到 2, 直到有效场不再变化, 自旋轨道与 Fock 算符的本征函数一致

正是因为这种手法, Hartree-Fock 方法也和 SCF (Self-Consistent Field) 方法这种叫法混用.

实际上真正算的时候是用有限大的基组 $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ 展开, 计算展开系数的矩阵本征值方程. 选取的基函数集 $\{\phi_\mu\}$ 越大越完全, 展开自旋轨道时的灵活性就越强, 能量期望也就越低, 直到 Hartree-Fock 极限.

存在一个极限不等于严格的基态能量也很好理解, 毕竟只是处理了一个近似而已.

Hartree-Fock 近似方法

Hartree-Fock 方程的导出

回忆 Slater 行列式和电子的 Hamiltonian

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle, \quad \mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)}_{h(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \underbrace{\frac{1}{r_{ij}}}_{g(i,j)}$$

$h(i)$ 和 $g(i, j)$ 在该 Slater 行列式下的期望值分别为 (两个轨道的例子)

$$\left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N h(i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle$$

$$\left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N g(i, j) \right| \Psi_0 \right\rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1, a \neq b}^N [\langle \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle]$$

则能量

$$E = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle]$$

两个轨道的例子

$$\langle \chi_a \chi_b | h(1) | \chi_a \chi_b \rangle = \frac{1}{2} \int (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2))^* h(1) (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

“平方项”

$$\frac{1}{2} \int \chi_a(1)^* \chi_b(2)^* h(1) \chi_a(1) \chi_b(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle \langle \chi_b | \chi_b \rangle = \frac{1}{2} \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle$$

“交叉项”

$$\frac{1}{2} \int \chi_b(1)^* \chi_a(2)^* h(1) \chi_a(1) \chi_b(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} \langle \chi_b | h | \chi_a \rangle \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0$$

所以

$$\left\langle \chi_a \chi_b \left| \sum_{i=1}^2 h(i) \right| \chi_a \chi_b \right\rangle = 2 \left(\frac{1}{2} \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \langle \chi_b | h | \chi_b \rangle \right) = \sum_{a=1}^2 \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle$$

g 同理而且更显然, 不详细写出

$$E = \sum_{k=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle]$$

引入两个算符

$$J_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_a(\mathbf{x}_1)$$

$$K_b(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right] \chi_b(\mathbf{x}_1)$$

- J_b 是库伦算符, 是定域的
- K_b 是交换算符, 是非定域的

令 $J = \sum J_b$, $K = \sum K_b$, 这样能量就可以写成

$$E = \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a \left| h + \frac{1}{2}(J - K) \right| \chi_a \right\rangle$$

变分的约束条件

注意到自旋轨道的正交归一性要求

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$$

使用 Lagrange 乘子法

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \Lambda_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab})$$

其中 $\{\Lambda_{ab}\}$ 是 Lagrange 乘子. 由于

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \chi_b | \chi_a \rangle^*$$

所以 Λ_{ab} 和 Λ_{ba} 不是独立的, $\Lambda_{ab} = \Lambda_{ba}^*$, 也就是说 Λ 是厄米的

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{k=1}^N \langle \chi_k | h | \chi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle] \\
 \delta E &= \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | g | \delta \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | g | \chi_a \delta \chi_b \rangle] \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \delta \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | g | \delta \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | g | \chi_b \delta \chi_a \rangle] \\
 &= \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle] + \text{复共轭}
 \end{aligned}$$

最后一步需要利用 (别忘了我们有默认电子坐标序号, 不是随便换的)

$$\langle \chi_i \chi_j | g | \chi_k \chi_l \rangle = \langle \chi_j \chi_i | g | \chi_l \chi_k \rangle$$

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \Lambda_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab})$$

$$\delta E = \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle] + \text{复共轭}$$

$$\delta \mathcal{L} = \delta E - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \Lambda_{ab} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle$$

$$= \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | g | \chi_b \chi_a \rangle] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \Lambda_{ab} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{复共轭}$$

$$= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \left[h(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1)) \chi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b=1}^N \Lambda_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1) \right] + \text{复共轭}$$

由于 $\delta \chi_a$ 是任意的, 要使得 $\delta \mathcal{L} = 0$, 则中括号里的必须为 0.

$$\left[h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1)) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^N \Lambda_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1)$$

$$\left[h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1)) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b=1}^N \Lambda_{ba} \chi_b(\mathbf{x}_1)$$

令中括号里的为 Fock 算符 $\mathcal{F}(\mathbf{x}_1)$

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1))$$

则

$$\mathcal{F} |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \Lambda_{ba} |\chi_b\rangle$$

但这很不方便, 我们期望它长得和一般的本征值方程差不多, 而不是要对所有 b 求和.

左乘 $\langle \chi_c |$ 可知 Lagrange 乘子是 Fock 算符的矩阵元

$$\langle \chi_c | \mathcal{F} | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \Lambda_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \Lambda_{ca}$$

么正变换

我们把 Slater 行列式后面那个矩阵叫做 \mathbf{A} (太占地方了就不写了)

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A})$$

我们给自旋轨道做一个么正变换

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b \mathcal{U}_{ba}$$

那整个 \mathbf{A} 矩阵也要变为

$$\mathbf{A}' = \mathcal{U}\mathbf{A}$$

相应的波函数

$$|\Psi'\rangle = \det(\mathcal{U}) |\Psi_0\rangle = e^{i\phi} |\Psi_0\rangle$$

所以 $|\Psi'|^2 = |\Psi_0|^2$, 波函数的模方不发生改变, 所以物理性质也不会发生改变.

可以证明库伦算符在么正变换下不变

$$\begin{aligned} J' &= \sum_a J'_a(\mathbf{x}_1) = \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \chi'_a{}^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_a(\mathbf{x}_2) \\ &= \sum_{bc} \underbrace{\left[\sum_a \mathcal{U}_{ba}^* \mathcal{U}_{ca} \right]}_{\delta_{bc}} \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_2) \\ &= \sum_b J_b(\mathbf{x}_1) = J \end{aligned}$$

同理可证交换算符和 Fock 算符在么正变换下都保持不变. 这样我们就可以放心地用么正变换处理自旋轨道了. Λ 矩阵是厄米的, 所以总能找到一个么正变换 \mathcal{U} 使之对角化. 这样我们就得到了一组正则自旋轨道. 方程重新写作

$$\mathcal{F} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle$$

这就是常见的 Hartree-Fock 方程形式.

Hartree-Fock 近似方法

Hartree-Fock 方程的一些 Remark

$$\mathcal{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle$$

Hartree-Fock 方程中的 ε_a 称为轨道能量. 但注意轨道能量之和不是总能量.

回忆 Fock 算符的定义

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^N (J_b(\mathbf{x}_1) - K_b(\mathbf{x}_1))$$

和能量的计算

$$E = \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a \left| h + \frac{1}{2}(J - K) \right| \chi_a \right\rangle$$

会发现如果直接求和, 电子的相互作用项会被算两次.

但可以证明 $-\varepsilon_a$ 是 Hartree-Fock 下 χ_a 轨道的电离能: $\text{IP} = {}^{N-1}E_a - {}^N E_0 = -\varepsilon_a$

虚轨道

正常解 Hartree-Fock 方程只能处理 N 个自旋轨道. 但是如果我们已经解出了这 N 个轨道 $\{\chi_a\}$, 再代回 Fock 算符, 那么 Fock 算符就变成了一个正常的厄米算符, 其本征方程

$$\mathcal{F} |\chi_j\rangle = \varepsilon_j |\chi_j\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, \infty$$

除了能解出能量最低的 N 个占据轨道 $\{\chi_a\}$ 之外, 还有无穷多个未占据虚轨道 $\{\chi_r\}$.

不过如果是有限基组 $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ 下计算, 只能得到 $2K - N$ 个虚自旋轨道.

根据 Koopmans 定理, 虚轨道的能量取负 $-\varepsilon_r$ 是 Hartree-Fock 下往虚轨道 χ_r 增加一个电子的电子亲和能:

$$EA = {}^N E_0 - {}^{N+1} E^r = -\varepsilon_r$$

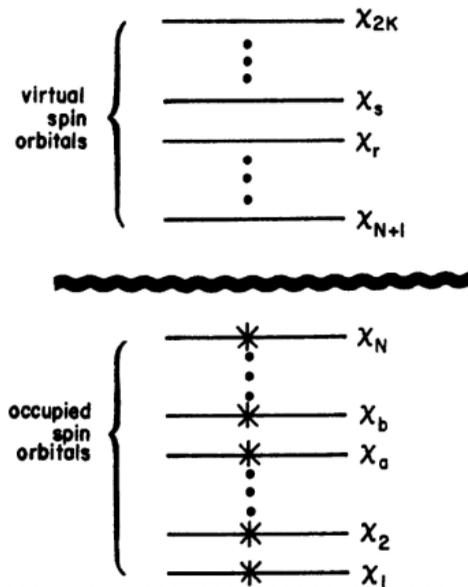


Figure 1: Hartree-Fock 基态

具体计算的一些 Comment

具体的计算这里不会详细介绍, 不过这一页想大概给一个图景.

限制性自旋轨道 自旋向上和自旋向下的自旋轨道, 对应的空间轨道必须相同

非限制性自旋轨道 自旋向上和自旋向下的自旋轨道, 对应的空间轨道可以不同

闭壳层: 电子数目 N 是偶数, 所有电子都配对. 开壳层反之.

限制性闭壳层基态的计算相对简单, 所有空间轨道都有两个自旋相反的电子占据

限制性闭壳层基态的 Roothaan 方程

引入基组 $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$, 基组的重叠矩阵 $S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1)$. 把空间轨道展开成

$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu$. Fock 算符也能写成一个矩阵. 这些矩阵之间的满足方程就是 Roothaan 方程:

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

算例



The Python-based Simulations of Chemistry Framework (PySCF) is an open-source collection of **electronic structure** modules powered by Python. The package provides a simple, lightweight, and efficient platform for **quantum chemistry calculations and methodology development**. PySCF can be used to simulate the properties of molecules, crystals, and custom Hamiltonians **using mean-field and post-mean-field methods**. To ensure ease of extensibility, almost all of the features in PySCF are implemented in Python, while computationally critical parts are implemented and optimized in C. Using this **combined Python/C implementation**, the package is as efficient as the best existing C or Fortran based quantum chemistry programs. In addition to its core libraries, PySCF supports a rich ecosystem of **Extension modules**.

```
h2o.py

from pyscf import gto, scf

mol = gto.Mole()
mol.verbose = 4
#mol.output = 'out_h2o'
mol.atom = '''
O      0.000000    0.000000    0.117790
H      0.000000    0.755453   -0.471161
H      0.000000   -0.755453   -0.471161'''
mol.basis = 'ccpvdz'
mol.symmetry = 1
mol.build()

mf = scf.RHF(mol)
mf.kernel()
```

Figure 2: PySCF 计算 H₂O 分子的代码

Code Link: <https://github.com/pyscf/pyscf/blob/master/examples/scf/01-h2o.py>

cc-pVDZ Basis Set

cc-pVDZ correlation consistent-polarized Valence Double Zeta

相关一致的基组是由 Thom Dunning 提出, 使用 CISD 方法优化, 可以平滑地收敛到完全基组极限.

在原子的 Hartree-Fock 轨道上一层一层地添加函数集而构成的. 一个壳层里的每个函数在原子计算中的相关能贡献差不多.

对元素周期表里的第一和第二行元素, cc-pVDZ 基组加了 1s, 1p, 1d. cc-pVTZ 基组对 s, d, p 多了一个函数, 然后 f 也加了一个.

更大的基组不一定更好, 用 cc-pVQZ 基组算 Hartree-Fock 就是牛刀杀鸡了.

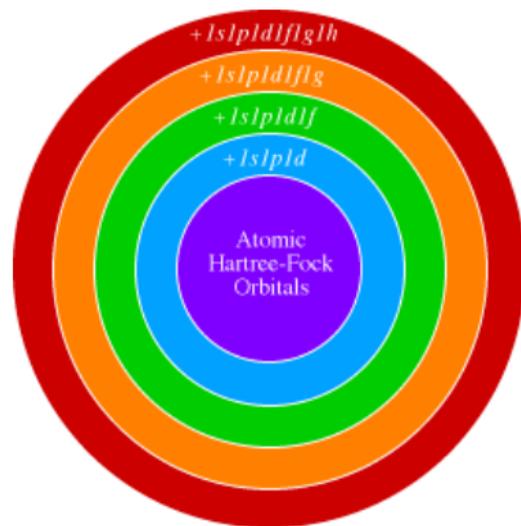


Figure 3: cc 基组壳层示意图

```
max_memory 4000 MB (current use 77 MB)
Freeze 0 electrons in irreps []
  10 free electrons in irreps A1 A2 B1 B2
Set gradient conv threshold to 3.16228e-05
init E= -75.8567940290301
HOMO (B2) = -0.476831117041992  LUMO (A1) = 0.100670365867412
cycle= 1 E= -75.9877684935077  delta_E= -0.131  |g|= 0.448  |ddm|= 1.31
HOMO (B2) = -0.412741884915759  LUMO (A1) = 0.18637293462829
cycle= 2 E= -76.0177047105898  delta_E= -0.0299  |g|= 0.228  |ddm|= 0.371
HOMO (B2) = -0.500231381922665  LUMO (A1) = 0.180633469054568
cycle= 3 E= -76.0265583251068  delta_E= -0.00885  |g|= 0.0276  |ddm|= 0.133
HOMO (B2) = -0.491558009997777  LUMO (A1) = 0.18536503331794
cycle= 4 E= -76.0267516186304  delta_E= -0.000193  |g|= 0.0061  |ddm|= 0.0186
HOMO (B2) = -0.4929527850176  LUMO (A1) = 0.185474859203242
cycle= 5 E= -76.0267676311315  delta_E= -1.6e-05  |g|= 0.000822  |ddm|= 0.00729
HOMO (B2) = -0.493207750904407  LUMO (A1) = 0.185381497617016
cycle= 6 E= -76.0267679859081  delta_E= -3.55e-07  |g|= 0.000143  |ddm|= 0.00122
HOMO (B2) = -0.493246764686087  LUMO (A1) = 0.185380566419011
cycle= 7 E= -76.026767997249  delta_E= -1.13e-08  |g|= 1.4e-05  |ddm|= 0.000256
HOMO (B2) = -0.493243703009544  LUMO (A1) = 0.185379873931622
cycle= 8 E= -76.0267679973667  delta_E= -1.18e-10  |g|= 3.53e-06  |ddm|= 2.45e-05
HOMO (B2) = -0.493243437411919  LUMO (A1) = 0.185379791092986
Extra cycle E= -76.0267679973746  delta_E= -7.87e-12  |g|= 1.62e-06  |ddm|= 5.3e-06
converged SCF energy = -76.0267679973746
```

Hartree-Fock 和 CI 方法

激发的 Slater 行列式

回忆前面在讲虚轨道的时候, 说过我们能解出 N 个占据轨道 $\{\chi_a\}$ 和 $2K - N$ 个虚轨道 $\{\chi_r\}$.

Hartree-Fock 基态 $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$ 是单行列式下对基态的最优近似.

但既然我们可以算出很多轨道, 那能够构造的行列式就不止基态行列式这一个. 从 $2K$ 个轨道里有顺序地取出 N 个的方案有很多种:

$$\frac{(2K)!}{N!(2K - N)!}$$

我们考虑用激发的重数来对这些行列式进行分类.

- **单重激发态** 基态中占据 χ_a 的电子被提升到了虚轨道 χ_r 上: $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle$
- **双重激发态** 基态中占据 χ_a, χ_b 的电子被激发到 χ_r, χ_s 上: $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle$
- 三重、四重... N 重激发态

一般来说, 在近似描述体系状态时, 行列式的重数越高, 重要性就越低.

虽然激发态行列式描述的**不是真实的激发态**,但它们可以作为 N 电子基函数来展开精确的 N 电子态.

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

可以证明的是,如果我们选取的自旋轨道 $\{\chi_i\}$ 是一个完全集,那么这种形式的展开一定能够描述精确的波函数.

无穷集合 $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, |\Psi_{abc}^{rst}\rangle, \dots\}$ 每一个都是一个组态,在处理能量的时候需要计算矩阵元 $\langle\Psi_j|\mathcal{H}|\Psi_i\rangle$,所以这个方法叫做组态相互作用方法. (configuration interaction, CI)

这个哈密顿矩阵算出来的最低能量是 \mathcal{E}_0 ,它与 Hartree-Fock 能量 E_0 的差就是关联能 E_{corr} (总是负的)

$$E_0 + E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0$$

关联能非零,说明我们在 Hartree-Fock 近似下还有没有考虑进来的关联性,这是因为 Slater 行列式里相反自旋的电子的运动没有(库伦)关联.

组态相互作用

实际的计算中, 我们显然不能计算无限基组的情形. 但可惜的是一般情况下 $2K$ 的自旋轨道算起来也很困难.

如果你硬着头皮去把 C_{2K}^N 个行列式构成的空间里的 Hamiltonian 对角化去算能量——这种程序叫做 full CI——也只能算屈指可数个电子的体系.

所以在实际解计算中, 还是要对这些行列式做截断, 仅使用一小部分, 比如只考虑单激发和双激发的部分.

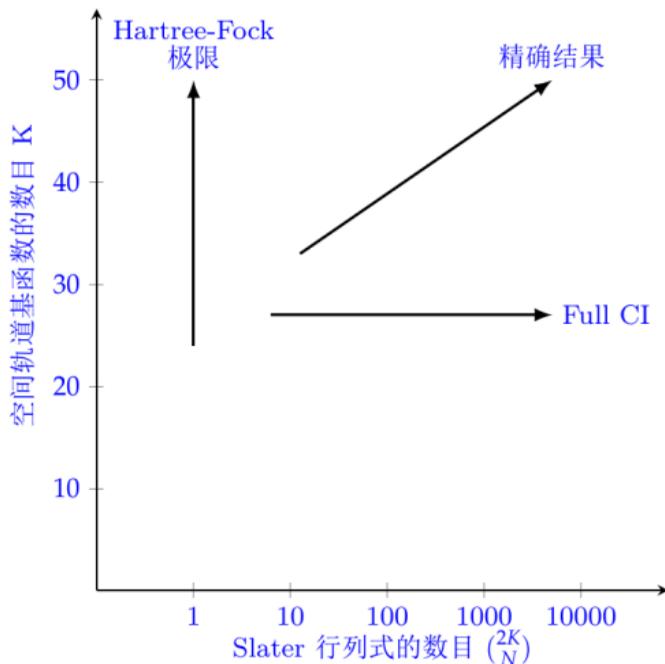


Figure 4: 单电子基组和 N 电子基组的大小对计算的影响

截断 CI 与尺寸一致性问题

尺寸一致性 一起计算两个离得无限远的分子的能量, 应该等于分别计算两个分子的能量之和.

Hartree-Fock 方法和 full CI 方法满足尺寸一致性的要求, 但是截断的 CI **不满足**.

比如我们考虑两个 H_2 的情形, 它们离得无穷远, 没有相互作用. 考虑双激发的计算, 在一起计算两个 H_2 时, 我们只能处理两个分子各自单激发, 以及仅一个分子双激发的情形. 如果我们分别计算两个 H_2 , 那它们同时双激发的可能性也是被包含进去的, 但这部分在一起计算时没有被考虑.

所以说截断的 CI 不满足尺寸一致性的要求. 这也是截断 CI 的一个重大缺陷. 为了解决这一问题, 后面还有很多其他的计算方法的提出. 这里不会再多涉及.

Recap

References

-  Szabo, Attila and Neil S. Ostlund (July 2, 1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Reprint Edition. Mineola, N.Y: Dover Publications. 480 pp. ISBN: 978-0-486-69186-2.
-  Mulliken (Mar. 15, 2022). *Modern Quantum Chemistry* 现代量子化学汉化版. URL: <https://github.com/Mulliken/szaboqc> (visited on 04/25/2022).
-  Thijssen, J. M. (June 28, 1999). *Computational Physics*. Cambridge: Cambridge University Press. 560 pp. ISBN: 978-0-521-57588-1.
-  *Python-Based Simulations of Chemistry Framework* (Apr. 20, 2022). pyscf. URL: <https://github.com/pyscf/pyscf> (visited on 04/25/2022).
-  *Correlation Consistent Basis Sets* (2022). URL: <http://tyr0.chem.wsu.edu/~kipeters/Pages/ccbasis.html> (visited on 04/25/2022).
-  *Hartree–Fock Method* (Feb. 21, 2022). In: *Wikipedia*. URL: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Hartree%E2%80%93Fock_method (visited on 04/25/2022).
-  Sherrill, C David (n.d.). “Basis Sets in Quantum Chemistry”. In: (), p. 28.

Thank You!