

使用 Hartree-Fock 方法求解 HeH⁺ 系统

钱昱冰

1 闭壳层 Hartree-Fock 方程: Roothaan 方程

本部分主要推导如何从 Hartree-Fock 方程出发, 得到求解限制性闭壳层体系的 Roothaan 方程, 从而对 HeH⁺ 系统进行求解.

Hartree-Fock 方程可以写为

$$\hat{f}\chi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}), \quad \hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j). \quad (1)$$

其中 χ 表示自旋轨道, \hat{f} 为 Fock 算符, 它由芯哈密顿算符 \hat{h} , 库仑算符 \hat{J} , 以及交换算符 \hat{K} 给出. 它们各自的定义为

$$\hat{h}\chi_i(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2\chi_i(\mathbf{x}) + \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}\chi_i(\mathbf{x}), \quad (2a)$$

$$\hat{\mathcal{J}}_j\chi_i(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \chi_j^*(\mathbf{x}')\chi_j(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\chi_i(\mathbf{x}), \quad (2b)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_j\chi_i(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \chi_j^*(\mathbf{x}')\chi_i(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\chi_j(\mathbf{x}). \quad (2c)$$

为了使求解过程简化, 我们假设每个空间轨道 $\psi_i(\mathbf{r})$ 都被自旋向上和向下的两个电子占据. 为了得到关于空间轨道的方程, 我们需要把自旋部分积分掉. 设 $\chi_i(\mathbf{x}_i) = \psi_i(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega)$, 则

$$\begin{aligned} \hat{f}\psi_i(\mathbf{r}) &= \hat{h}\psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{x}' \chi_j^*(\mathbf{x}')\chi_j(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\psi_i(\mathbf{r}) \\ &\quad - \int d\omega \alpha^*(\omega) \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{x}' \chi_j^*(\mathbf{x}')\psi_i(\mathbf{r}')\alpha(\omega') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\chi_j(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} &= \hat{h}\psi_i(\mathbf{r}) + 2 \sum_{c=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}')\psi_c(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\psi_i(\mathbf{r}) \\ &\quad - \sum_{c=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\psi_c(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3b)$$

于是

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{c=1}^{N/2} (2\hat{J}_c - \hat{K}_c), \quad (4a)$$

$$\hat{J}_c \psi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}') \psi_c(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4b)$$

$$\hat{K}_c \psi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_c(\mathbf{r}). \quad (4c)$$

引入 K 个基函数 ϕ_ν , 则轨道波函数可以表示为

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu. \quad (5)$$

代入式 (1), 然后两边乘以 ϕ_μ^* 并积分得到

$$\sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{f} \phi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}). \quad (6)$$

为了把方程写得更加紧凑, 我们定义重叠矩阵 \mathbf{S} , Fock 矩阵 \mathbf{F} , 系数矩阵 \mathbf{C} , 能量矩阵 $\boldsymbol{\epsilon}$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (7a)$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{f} \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (7b)$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}. \quad (7c)$$

从而得到 Roothan 方程

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}. \quad (8)$$

其中, Fock 矩阵 \mathbf{F} 是由系数矩阵 \mathbf{C} 得到的, 所以这是一个需要自洽迭代求解的方程. 为了将它们的关系更明确地写出来, 我们需要引入密度矩阵

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_c^{N/2} C_{\mu c} C_{\nu c}^*. \quad (9)$$

它与密度的关系为

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}). \quad (10)$$

于是 Fock 矩阵就可以写为

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]. \quad (11)$$

其中 $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ 为芯哈密顿量矩阵

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{h} \phi_\nu(\mathbf{r}). \quad (12)$$

而 $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ 是双电子积分

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_\sigma^*(\mathbf{r}') \phi_\lambda(\mathbf{r}'). \quad (13)$$

如果使用的是高斯型基组, 那么双电子积分、芯哈密顿量积分、重叠积分都可以利用相应的公式快速得到. 我们也可以基于 Fock 矩阵得到系统的电子的总能量

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{\text{core}} + F_{\mu\nu}). \quad (14)$$

2 闭壳层 Hartree-Fock 求解算法

为了方便地求解 Roothaan 方程, 我们可以把它进一步简化为一个本征值问题

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (15)$$

其中 $\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}$, $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X}$. 而 \mathbf{X} 是一个变换矩阵, 它把重叠矩阵正交化为一个单位矩阵 $\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1}$. 由于 \mathbf{S} 是厄米的, 我们总可以对角化得到一个酉矩阵 \mathbf{U} 使得 $\mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{s}$ 对角. 那么我们可以选择变换矩阵

$$X_{ij} = U_{ij}/s_j^{1/2}. \quad (16)$$

至此我们就可以完整地给出对于 HeH^+ 系统的闭壳层 Hartree-Fock 自洽求解算法了:

1. 从基组文件中读取 H 和 He 的基组信息 (高斯函数的指数和叠加系数)
2. 计算双电子积分 $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ (13)、芯哈密顿量矩阵 $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ (12)、重叠积分 \mathbf{S} (7a)
3. 计算变换矩阵 \mathbf{X} (16)
4. 猜测密度矩阵 $P_{\mu\nu} = 0$
5. 利用密度矩阵 \mathbf{P} 和之前计算好的积分计算 Fock 矩阵 (11)
6. 计算变换后的 Fock 矩阵 $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X}$
7. 求解本征值问题 (15), 得到 \mathbf{C}' 和 $\boldsymbol{\varepsilon}$
8. 用 $\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$ 构造新芯密度矩阵 \mathbf{P} (9)
9. 计算体系的电子总能 E_0 (14)
10. 判断密度矩阵和总能是否收敛. 若收敛则结束自洽流程, 否则回到第 5 步