

修订版前言

修订版与第一版相比,有三处变化较大.一,增加了附录.

第一版前言

Contents

1	组态相互作用	1
1.1	多组态波函数及 Full CI 矩阵的结构	2
1.1.1	半归一化及相关能的表达式	4
1.2	双激发 CI	5
1.3	计算示例	5
1.4	自然轨道与单粒子约化密度矩阵	5
1.5	多组态自洽场与广义价键法	10
1.6	截断 CI 与尺寸一致性问题	11

Chapter 1

组态相互作用

上一章我们讲了 Hartree-Fock 近似, 虽然它在很多情形下非常成功, 但也有本身的局限. Hartree-Fock 比如在预测 N_2 电离势的顺序时, 就会发生定性的错误. 另外, 限制性 HF 方法无法正确描述分子解离为开壳层产物的过程 (比如 $H_2 \rightarrow 2H$). 虽然非限制 HF 方法可以定性正确地描述解离, 但给出的势能取现却不精确. 本书剩余部分讲述改进 Hartree-Fock 近似的几种办法. 我们会关心如何获得相关能 (E_{corr}), 即精确的非相对论能量 (\mathcal{E}_0) 与完备基组极限下 Hartree-Fock 能量 (E_0) 的差值.

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_0 \quad (1.1)$$

由于 Hartree-Fock 能量是真实能量的上界, 所以相关能总是负的.

本章我们来使用组态相互作用法 (configuration interaction method, CI) 得到相关能. 在本书中所有的方法中, CI 从概念上来说最简单 (但从计算上来讲并不如此). 基本的想法就是将 N 电子 Hamiltonian 在 N 电子函数构成的基下对角化. 或者说, 用 N 电子尝试函数的线性组合表示真实波函数, 然后使用线性变分法. 如果基完备, 就可以得到真实的基态能量和所有的激发态能量. 为了保持这章的内容不至于太多, 我们不考虑激发态能量的 CI 计算.

理论上讲, CI 能给出多电子问题的精确解. 但实际上我们只能使用有限个 N 电子尝试函数, 因而, CI 只能给出精确能量的上界. 那么, 如何获得一组合适的 N 电子试探函数呢? 如??中那样, 给定任意一组 $2K$ 个单电子自旋轨道, 就能构造 $\binom{2K}{N}$ 个 N 电子 Slater 行列式. 但是, 即便是很小的分子, 使用中等大小的单电子基组, 所得的 N 电子行列式也极多. 因此, 即使使用了有限的单电子基, 也仍然要对尝试函数进行截断, 即只采用特定的一部分 N 电子函数.

本章的安排如下. 首先从 Hartree-Fock 分子轨道构建行列式型的尝试函数, 分子轨道本身是求解 Roothaan 方程得到的. 之后我们会看到: 将 N 电子函数和 Hartree-Fock 波函数 Ψ_0 作比较, 指出那里不同, 用这种方式来描述 N 电子波函数会很方便. 如果波函数和 Ψ_0 相比, 有 n 个自选轨道是不同的, 那么这个波函数就叫 n 重激发行列式. 接下来研究的是 full CI 矩阵的结构, 它就是 Hamiltonian 在所有被选取的 N 电子函数基下的矩阵. 而 N 电子函数就是从 Ψ 出发, 将 0 个, 1 个, 2 个.. N 个自旋轨道换为其他 (未占据) 轨道而生产的一组行列式函数. 接下来, 在??中我们研究对 full CI 矩阵的几个近似方案, 即如何把多电子尝试函数截至到一个特定的激发水平. 我们要特别详细地讨论一种近似, 即只包含到有两个自选轨道不同 (与 Ψ_0 相比) 的那些行列式. 这种特定的计算称作单加双激发 CI (SDCI).

??中我们用一些数值计算结果来说明这个理论的一些特点. ??中引入自然轨道, 它的重要性质是, 使用自然轨道可以令 CI 展开收敛得最快. ??简要叙述另一种缩小 CI 展开长度的方法——多组态自洽场 (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF) 方法. 它的基本思路是用变分原理来确定 CI 展开中所用的轨道. 这种方法所用的尝试函数包含更少的行

列式, 但优化时不仅优化行列式前的展开系数, 而且也优化轨道本身. 最后在??中我们研究一个所有截断 CI 都有的缺点, 这个缺点导致所有截断 CI 都没办法用在大体系的计算中, 并引出一章所介绍的替代方案.

1.1 多组态波函数及 Full CI 矩阵的结构

为简单计, 本章假设分子有偶数个电子, 并假设这些分子都能用闭壳层 HF 行列式 $|\Psi_0\rangle$ 来较好地表示. 设想我们已经求解完毕了有限基下的 Roothaan 方程, 得到了 $2K$ 个自旋轨道 χ_i . 能量最低的 N 个自旋轨道构成 $|\Psi_0\rangle$. 第二章中介绍过, 由这 $2K$ 个自选轨道可以构造出很多其他的 N 电子行列式. 将 N 电子函数和 Hartree-Fock 波函数 Ψ_0 作比较, 指出那里不同, 用这种指出不同的方式来描述 N 电子波函数会很方便. 那么可能的行列式就包含 $|\Psi_0\rangle$, 单激发行列式 $|\Psi_a^r\rangle$ (与 $|\Psi_0\rangle$, 一个自旋轨道 χ_a 被换成 χ_r), 双激发行列式 $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ 等等, 直到 N 重激发行列式. 这些多电子波函数可以构成一组基, 将精确多电子波函数 $|\Phi_0\rangle$ 展开. 如果 $|\Psi_0\rangle$ 是对 $|\Phi_0\rangle$ 的良好近似, 那么从变分原理可以知, 我们能构造一个更好的近似如下 (当基组完备时就是精确解):

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b, r, s \\ r < s < ab}} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (4.2a)$$

这就是 full CI 波函数的形式. 求和号上对指标的限制 (如 $a < b, r < s$ 等) 保证了一个激发态行列式只在展开出现一次. 有时为了方便, 当进行数学形式上的操作时, 会把这些限制去掉, 把 (4.2a) 重新写为

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\ & + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{abc \\ rst}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \left(\frac{1}{4!}\right)^2 \sum_{\substack{abcd \\ rstu}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.2b)$$

式中的因子 $(1/n!)^2$ 可以确保每个激发行列式确实只被包含了一次. 比如, 没有指标限制时, 双激发的求和包括下面几项

$$c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, c_{ba}^{rs} |\Psi_{ba}^{rs}\rangle, c_{ab}^{sr} |\Psi_{ab}^{sr}\rangle, c_{ba}^{sr} |\Psi_{ba}^{sr}\rangle$$

现在如果我们要求系数 c_{ab}^{rs} 是反对称的, 即 a, b (或 r, s) 交换时系数变号, 正如波函数是反对称的一样, 那么这四项都是等同的. 因此才要增加一个因子 $1/4$ 来确保每个行列式只被计入一次.

总共有多少个 n 重激发呢? 如果有 $2K$ 个自旋轨道, 那么 N 个占据轨道构成 $|\Psi_0\rangle$, $2K - N$ 个是空轨道. 可以从 $|\Psi_0\rangle$ 中选出 n 个占据轨道, 选法有 $\binom{N}{n}$ 种. 同样, 从 $2K - n$ 个空轨道中挑出 n 个轨道, 选法有 $\binom{2K-N}{n}$ 种. 因此, n 重激发行列式总共有 $\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$ 种. 即使是小分子, 用不大的基组, 所生成的 n 重激发行列式也是相当多的 (除了 $n=0, 1$ 的情况). 在这么多的行列式中, 很多是可以去掉的 (虽然去掉之后仍有很多), 这是由于具有不同自旋的波函数不发生混合 (即 $\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle = 0$, 若 $|\Psi_j\rangle$ 有不一样的自旋). 设想我们只关心单重态, 那么可以从尝试函数中把那些 α, β 电子数不同的行列式去掉, 也即只留下 S_z 本征值为 0 的那些行列式. 进一步, 我们在??中已经知道, 对这些余下的行列式进行恰当的线性组合, 可以构造出自旋匹配组态, 也即 S^2 的本征函数. 因此, 如果只对单重态感兴趣, 就只需在尝试波

函数中包含单重的自旋匹配组态。虽然在实际计算中总是使用自旋匹配组态，但直接用行列式来推导形式理论是很方便的，因为表达式会更简单。

有了 (4.2b) 中的尝试函数，现在用线性变分法求对应的能量。在??中已经提过，这个过程中要先将 Hamiltonian 在 N 电子函数（即 (4.2b) 中的那些函数）构成的基下的矩阵写出来，然后求出其本征值。这个矩阵叫做 full CI 矩阵，这种方法就叫 full CI。最低的本征值对应基态能量的上界。更高的本征值对应激发态能量的上界。此处只关心最低的本征值。用某个特定基组得到的最低本征值与 Hartree-Fock 能量的差值称作这个基组的**基组关联能**。当单电子基组接近完备时，基组关联能就趋于精确的关联能。但如果在某个单电子基组下用 full CI 来求出了基组关联能，这个能量在这个基组构成的子空间中已经是精确的。因此，这种方式可作为基准，来测试其他方法在某个相同（指与 full CI 所用基组相同）基组下的表现。给定一个单电子基组，full CI 就是我们能做到的最精确的方法了。

为了研究 full CI 矩阵的结构，我们把 (4.2b) 的展开重新简写作

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \cdots \quad (1.3)$$

式中 $|S\rangle$ 表示单激发的那些项， $|D\rangle$ 表示双激发的那些项等等。用这个记号表示的 full CI 矩阵写在??中。下面是一些重要的性质

1. HF 基态和单激发组态之间没有耦合，即 $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | S \rangle = 0$ 。这是 Brillouin 定理的结论（见??，定理指出，所有形如 $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_a^r \rangle$ 的矩阵元都为 0）。
2. $|\Psi_0\rangle$ 和三激发，四激发之间没有耦合。类似，单激发和四激发之间也没有耦合。这是由于，如果两个行列式中有两个以上自选轨道不同，那么这两个行列式之间的 Hamiltonian 矩阵元就为 0。由此有一个结论，矩阵中非零的区域是很稀疏的。比如，这个符号 $\langle D | \mathcal{H} | Q \rangle$ 所代表的矩阵元为

$$\langle D | \mathcal{H} | Q \rangle \leftrightarrow \left\langle \Psi_{ab}^{rs} \left| \mathcal{H} \right| \Psi_{cdef}^{tuvw} \right\rangle$$

这种类型的矩阵元若想不为 0，那么指标 a, b 必须包含在 $\{c, d, e, f\}$ 中， r, s 必须包含在 t, u, v, w 中。

3. 由于单激发不直接与 $|\Psi_0\rangle$ 混合，可以预期他们对基态能量的影响很小。为什么影响不为 0？这是由于单激发与双激发会发生混合，通过这个混合，单激发间接地与 $|\Psi_0\rangle$ 作用。虽然这个影响对基态能量效果很小，但是却影响着电荷分布。而且我们后面会看到，要正确描述单电子性质（如偶极矩），必须要包含单激发。对于激发态，情况就很不同，分子的电子谱的计算中，单激发起的作用非常大。
4. 由于双激发与 $|\Psi_0\rangle$ 直接混合，可以预见双激发对关联能，尤其是小分子的关联能，有决定性的作用。进一步，人们发现，如果只看关心基态能量，四重激发比三激发和单激发还要重要。
5. 计算时所需的所有的矩阵元都可以按??中给出的规则得到。如前所述，计算时要用自旋匹配组态。在??中对单激发和双激发讨论过这一点。??给出了涉及单双激发的矩阵元。这些矩阵元在之后要多次用到。读者也许会想用这些矩阵元规则测试一下自己的才能，或者通过演算表中的项来测试自己的耐力。

$$\begin{array}{c}
\langle \Psi_0 | \\
\langle S | \\
\langle D | \\
\langle T | \\
\langle Q | \\
\vdots
\end{array}
\begin{array}{c}
| \Psi_0 \rangle \\
| \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \\
0 \\
\langle S | \mathcal{H} | S \rangle \\
\langle S | \mathcal{H} | D \rangle \\
\langle D | \mathcal{H} | D \rangle \\
\vdots
\end{array}
\begin{array}{c}
| \Psi_a^r \rangle \\
| S \rangle \\
0 \\
\langle S | \mathcal{H} | S \rangle \\
\langle S | \mathcal{H} | D \rangle \\
\langle D | \mathcal{H} | D \rangle \\
\vdots
\end{array}
\begin{array}{c}
| \Psi_{ab}^{rs} \rangle \\
| D \rangle \\
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | D \rangle \\
\langle S | \mathcal{H} | D \rangle \\
\langle D | \mathcal{H} | D \rangle \\
\vdots
\end{array}
\begin{array}{c}
| \Psi_{abc}^{rst} \rangle \\
| T \rangle \\
0 \\
\langle S | \mathcal{H} | T \rangle \\
\langle D | \mathcal{H} | T \rangle \\
\langle T | \mathcal{H} | T \rangle \\
\vdots
\end{array}
\begin{array}{c}
| \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle \\
| Q \rangle \\
0 \\
\langle S | \mathcal{H} | Q \rangle \\
\langle D | \mathcal{H} | Q \rangle \\
\langle T | \mathcal{H} | Q \rangle \\
\vdots
\end{array}
\begin{array}{c}
\cdots \\
\cdots \\
\cdots \\
\cdots \\
\cdots \\
\vdots
\end{array}$$

$$\begin{array}{l}
\langle S | \mathcal{H} | T \rangle \leftrightarrow \langle \Psi_a^r | \mathcal{H} | \Psi_{cde}^{tuv} \rangle \\
\langle D | \mathcal{H} | D \rangle \leftrightarrow \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle
\end{array}$$

图 1.1: Full CI 矩阵的结构. 该矩阵是 hermitian 的, 这里只写出了上三角部分.

表 1.1: 实轨道构成的单重态对称匹配组态的一些矩阵元.

单激发

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle &= 0 \\
\langle {}^1\Psi_a^r | \mathcal{H} - \mathcal{E} | {}^1\Psi_b^s \rangle &= (\varepsilon_r - \varepsilon_a) \delta_{rs} \delta_{ab} - (rs|ba) + 2(ra|bs)
\end{aligned}$$

双激发

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{aa}^{rr} \rangle &= K_{ra} \\
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{aa}^{rs} \rangle &= 2^{1/2}(sa|ra) \\
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^1\Psi_{ab}^{rr} \rangle &= 2^{1/2}(rb|sa) \\
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^A\Psi_{ab}^{rs} \rangle &= 3^{1/2}((ra|sb) - (rb|sa)) \\
\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle &= (ra|sb) \\
\langle {}^1\Psi_{aa}^{rr} | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_{aa}^{rr} \rangle &= 2(\varepsilon_r - \varepsilon_a) + J_{aa} + J_{rr} - 4J_{ra} + 2K_{ra} \\
\langle {}^1\Psi_{aa}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_{aa}^{rs} \rangle &= \varepsilon_r + \varepsilon_s - 2\varepsilon_a + J_{aa} + J_{rs} + K_{rs} - 2J_{sa} - 2J_{ra}K_{sa} + K_{ra} \\
\langle {}^1\Psi_{aa}^{rr} | \mathcal{H} - E_0 | {}^1\Psi_{ab}^{rr} \rangle &= 2\varepsilon_r - \varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{rr} + J_{ab} + K_{ab} - 2J_{rb} - 2J_{ra} + K_{rb} + K_{ra} \\
\langle {}^A\Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | {}^A\Psi_{ab}^{rs} \rangle &= \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{ab} + J_{rs} - K_{ab} \\
&\quad - K_{rs} - J_{sb} - J_{sa} - J_{rb} - J_{ra} + \frac{3}{2}(K_{sb} + K_{sa} + K_{rb} + K_{ra}) \\
\langle {}^B\Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} - E_0 | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle &= \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b + J_{ab} + J_{rs} + K_{ab} \\
&\quad + K_{rs} - J_{sb} - J_{sa} - J_{rb} - J_{ra} + \frac{1}{2}(K_{sb} + K_{sa} + K_{rb} + K_{ra}) \\
\langle {}^A\Psi_{ab}^{rs} | \mathcal{H} | {}^B\Psi_{ab}^{rs} \rangle &= (3/4)^{1/2}(K_{sb} - K_{sa} - K_{rb} + K_{ra})
\end{aligned}$$

1.1.1 半归一化及相关能的表达式

了解了 full CI 矩阵的结构之后, 我们来仔细研究 CI 方法用于系统基态时的形式. 若 $|\Psi_0\rangle$ 可以较好地近似系统的基态波函数 $|\Phi_0\rangle$, 那么 CI 展开式中, 系数 c_0 会比其他系数大得

多。因此为方便计, 可将 $|\Phi_0\rangle$ 写成半归一化 (intermediate normalization) 的形式

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & |\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \\ & + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} |\Psi_{cde}^{tuv}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e<f \\ t<u<v<w}} c_{cdef}^{tuvw} |\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle \end{aligned} \quad (1.4)$$

由于

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{ct} (c_c^t)^2 + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} (c_{cd}^{tu})^2 + \dots \quad (1.5)$$

所以波函数其实并未归一化, 但它却满足

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (1.6)$$

给定一个半归一化的 $|\Phi_0\rangle$, 假如愿意, 总可以令其归一化, 只要把展开式中每一项都乘以一个常数就行 (即 $||\Phi_0\rangle' = c' ||\Phi_0\rangle$, c' 选成满足 $\langle |\Phi_0\rangle' | |\Phi_0\rangle \rangle = 1$ 的数)。

??讨论过线性变分法的等价形式就是

$$\mathcal{H} |\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0 |\Phi_0\rangle \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & |\Psi_0\rangle + \sum_{ct} c_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d,ctu \\ t<u}} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \\ & + \sum_{\substack{c<d<e \\ t<u<v}} c_{cde}^{tuv} |\Psi_{cde}^{tuv}\rangle + \sum_{\substack{c<d<e<f \\ t<u<v<w}} c_{cdef}^{tuvw} |\Psi_{cdef}^{tuvw}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (1.8)$$

1.2 双激发 CI

1.3 计算示例

1.4 自然轨道与单粒子约化密度矩阵

目前为止我们所涉及的行列式和组态都由一组正则 Hartree-Fock 轨道构成。由此得到的 CI 展开收敛很慢。但很清楚的一点是, 任意单电子基构成的 N -电子组态都可以用来做 CI 计算。因此, 我们可以问, 能否找到一组单电子基, 由该基组得到的 CI 展开比 Hartree-Fock 基下的 CI 展开收敛更快? 若是如此, 我们就能用更少的组态得到相同的结果。由 P.-O Löwdin 引入的自然轨道就构成这样一组基。

为定义自然轨道, 先来考虑 N 电子系统的一阶密度矩阵。给定一归一化波函数 Φ , 则 $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Phi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N$ 就是电子在 \mathbf{x}_1 附近的空间-自旋体积元 $d\mathbf{x}_1$ 内, 与此同时另外一个电子在 \mathbf{x}_2 附近的体积元 $d\mathbf{x}_2$ 内 (直到 N 个电子为止) 的概率。若仅对 \mathbf{x}_1

附近的 \mathbf{dx}_1 内由一个电子的概率感兴趣, 不关心其他电子在何处, 则须对所有其他电子的 空间-自旋坐标 作平均, 也即, 对 $\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N$ 积分:

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Phi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.9)$$

$\rho(\mathbf{x}_1)$ 就称作 N-电子系统内单个电子的约化密度函数。式中的归一化因子 N 是为了使对密度的积分等于总电子数:

$$\int d\mathbf{x}_1 \rho(\mathbf{x}_1) = N \quad (1.10)$$

现在将密度函数 $\rho(\mathbf{x}_1)$ 推广为密度矩阵 $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$, 定义如下:

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = N \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Phi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.11)$$

这个矩阵 $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ 依赖于两个连续指标, 我们把它称作 一阶约化密度矩阵 或 单电子约化密度矩阵 或者直接叫做 一矩阵。注意, 一矩阵在连续表象下的对角元就是电子密度:

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = \rho(\mathbf{x}_1) \quad (1.12)$$

由于 $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ 是两个变量的函数, 我们可以将它用正交归一的 Hartree-Fock 自旋轨道 $\{\chi_i\}$ 展开为

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{ij} \chi_i(\mathbf{x}_1) \gamma_{ij} \chi_j^*(\mathbf{x}'_1) \quad (1.13)$$

其中

$$\gamma_{ij} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \chi_j(\mathbf{x}'_1) \quad (1.14)$$

由 $\{\gamma_{ij}\}$ 构成的矩阵 γ 是 一矩阵 在正交归一基 $\{\chi_i\}$ 下的 离散表示。

练习 1.1 证明 γ 是 Hermitian 矩阵。

练习 1.2 证明 $\text{tr} \gamma = N$ 。

练习 1.3 考虑单电子算符

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$$

a. 证明

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Phi \rangle = \int d\mathbf{x}_1 [h(\mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1}$$

其中的记号 $[\]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1}$ 的意思是, 在 $h(\mathbf{x}_1)$ 作用到 $\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ 之后, 令 \mathbf{x}'_1 等于 \mathbf{x}_1 。

b. 证明

$$\langle \Phi | \mathcal{O}_1 | \Phi \rangle = \text{tr} \mathbf{h} \gamma$$

其中

$$h_{ij} = \langle i | h | j \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1)$$

如此，单电子算符的期望值就可以用一矩阵表示出来。

若 Φ 是 Hartree-Fock 基态波函数，那么可以从一矩阵的定义（式 (1.11)）证明：

$$\gamma^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_a \chi_a(\mathbf{x}_1) \chi_a^*(\mathbf{x}'_1) \quad (1.15)$$

其中的求和仅遍及 Ψ_0 中的自旋轨道。如此，HF 一矩阵的离散表示非常简单—— γ^{HF} 是对角的，对角元中，对应占据自旋轨道的元素为一，对应非占轨道的元素为零：

$$\begin{aligned} \gamma_{ij} &= \delta_{ij} & i, j \in \text{占据轨道} \\ &= 0 & \text{其他} \end{aligned} \quad (1.16)$$

γ^{HF} 的对角元可以看作占据数：被占自旋轨道的占据数为 1，未占轨道的为 0。

练习 1.4 回忆在二次量子化中，单电子算符写作：

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a_i^\dagger a_j$$

a. 证明

$$\gamma_{ij} = \langle \Phi | a_j^\dagger a_i | \Phi \rangle$$

b. 证明 γ^{HF} 的矩阵元由式 (1.16) 给出。

一般情形下，当 Φ 不是 Ψ_0 时，一矩阵在 Hartree-Fock 自旋轨道下的离散表示不是对角的。但是，由于 γ 是 Hermitian 的，所以能够定义一组正交归一基 $\{\eta_i\}$ (与 $\{\chi_i\}$ 通过酉变换相连)，在它的表示下，一矩阵是对角的。这个使 γ 对角化的基组中的元素就是自然轨道。为使以上过程更加具体，我们从两组正交归一基 $\{\eta_i\}$ χ_i 的关系开始 (见式 (??)(??))：

$$\chi_i = \sum_k \eta_k (\mathbf{U}^\dagger_{ki}) = \sum_k \eta_k U_{ik}^* \quad (1.17)$$

$$\eta_i = \sum_k \chi_k U_{ki} \quad (1.18)$$

式中 \mathbf{U} 是酉矩阵。将式 (1.18) 带入 (1.13) 就得到:

$$\begin{aligned}
 \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) &= \sum_{ijkl} \eta_k(\mathbf{x}_1) U_{ik}^* \gamma_{ij} U_{jl} \eta_l^*(\mathbf{x}'_1) \\
 &= \sum_{kl} \eta_k(\mathbf{x}_1) \left(\sum_{ij} (\mathbf{U}^\dagger)_{ki} \gamma_{ij} U_{jl} \right) \eta_l^*(\mathbf{x}'_1) \\
 &= \sum_{kl} \eta_k(\mathbf{x}_1) (\mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\gamma} \mathbf{U})_{kl} \eta_l^*(\mathbf{x}'_1) \\
 &= \sum_{kl} \eta_k(\mathbf{x}_1) \lambda_{kl} \eta_l^*(\mathbf{x}'_1)
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

式中我们定义了矩阵

$$\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\gamma} \mathbf{U} \tag{1.20}$$

由于 $\boldsymbol{\gamma}$ 是 Hermitian 的, 所以能够找到唯一的酉矩阵 \mathbf{U} 使 $\boldsymbol{\gamma}$ 对角化, 也即

$$\lambda_{ij} = \delta_{ij} \lambda_i \tag{1.21}$$

对应的自旋轨道 $\{\eta_i\}$ (由式 (??) 给出) 就是自然自旋轨道。用自然自旋轨道可将式 (??) 写为:

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_i \lambda_i \eta_i(\mathbf{x}_1) \eta_i^*(\mathbf{x}'_1) \tag{1.22}$$

与式 (??) 中的 HF 结果类似, λ_i 也叫作波函数 Φ 中的自然自旋轨道的占据数。

自然轨道的重要性在于, 在某种意义上, 自然轨道给出的是收敛最快的 CI 展开。也就是, 给定一个精度, 采用自然轨道来炸开, 所需的组态数量比其他正交归一基所需的更少。而且往往是占据数最大的那些自然轨道构成的组态对能量的贡献更大。因此, 若某个自然自旋轨道对应的占据数很小, 我们可以从 CI 展开中去掉它而不明显影响精度。

我们不从数学上证明自然轨道就是令 CI 展开收敛最快的那组基, 而是用一些数值的例子来说明这一点。Shavitt 及其合作者做过一项有意思的研究, 用 39-STO 基 (??中提过) 计算 H_2O 。首先, 他们做了包含 4120 个自旋匹配和对称匹配的单、双激发组态的 CI 计算, 这些组态都由正则 Hartree-Fock 基生成。利生成的波函数, 他们得出单粒子密度矩阵并对角化之, 以求得SDCI 近似下的自然轨道。接下来, 他们分别用正则轨道和自然轨道做 SDCI 计算, 以回答这样一个问题: 为得到某特定百分比的SDCI 关联能, 至少需要多少个组态? 答案可从 ??中找到。很明显, 使用自然轨道构建的CI 展开式收敛最快。要得到 60%的SDCI 关联能, 若用自然轨道构建组态, 则只需 50 个组态, 若用正则轨道, 则需 140 个。但是从表中也可以看到, 只有展开项较少的时候, 自然轨道相对于正则轨道才有明显优势。需要强调, 不同基

组下，表中的结果也会不同，可以预见，大基组下，自然轨道和正则轨道之间的差别会更大。

表 1.2: 重现一部分SDCI 关联能所需的自旋、对称匹配组态的数目。体系为 H_2O ，基组为 39-STO。表中分别列出了使用正则轨道和自然轨道时的情况 ^a。

占 E_{corr} 的百分比	组态数目	
	MO(分子轨道)	NO(自然轨道)
20	14	6
40	52	18
60	140	50
80	351	147
90	617	362
99	1760	1652

^a I. Shavitt, B. J. Rosenberg, and S. Palalikit, *Int. J. Quantum Chem.* **S10**: 33 (1976).

练习 1.5 在双电子系统这种下，使用自然轨道能够显著减少 Full CI 展开的长度。若 ψ_1 是被占的 Hartree-Fock 空间轨道， $\psi_r, r = 2, 3, \dots, K$ 时虚空间轨道，那么归一化的单重态 full CI 波函数可以写作

$$|{}^1\Phi_0\rangle = c_0 |1\bar{1}\rangle + \sum_{r=2}^K c_1^r |{}^1\Psi_1^r\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r=2}^K \sum_{s=2}^K c_{11}^{rs} |{}^1\Psi_{11}^{rs}\rangle$$

式中的单、双激发自旋匹配组态已在??中定义过。

a. 证明 $|{}^1\Phi_0\rangle$ 可以重新整理为如下形式

$$|{}^1\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K C_{ij} |\psi_i \bar{\psi}_j\rangle$$

b. 证明

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_{ij} (\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger)_{ij} (\psi_i(1)\psi_j^*(1') + \bar{\psi}_i(1)\bar{\psi}_j^*(1'))$$

c. 令 \mathbf{U} 为对角化 \mathbf{C} 的酉变换：

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{C} \mathbf{U} = \mathbf{d}$$

其中 $(\mathbf{d})_{ij} = d_i \delta_{ij}$. 请证明

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{C} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{d}^2$$

d. 请证明

$$\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \sum_i d_i^2 (\zeta_i(1)\zeta_i^*(1') + \bar{\zeta}_i(1)\bar{\zeta}_i^*(1'))$$

式中

$$\zeta_i = \sum_k \psi_k U_{ki}$$

因为 \mathbf{U} 对角化了一矩阵, 所以 ζ_i 就是这个双电子体系的自然空间轨道。

- e. 最后, 由于 \mathbf{C} 是对称矩阵, \mathbf{U} 可以选成实矩阵。请证明, 按照自然空间轨道, 上面 a 中给出的 $|^1\Phi_0\rangle$ 可以重写为

$$|^1\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^K d_i |\zeta_i \bar{\zeta}_i\rangle$$

注意这个写法中, 展开式仅含 K 项。

我们看到, 使用自然轨道可以让展开式加速收敛, 那么问题就是如何将其应用到实际计算中。难点在于, 要得到自然轨道就需要一矩阵, 而后者需要 CI 波函数本身。因而只有当 CI 计算完成后才能得到自然轨道。但是很清楚, 我们想要在计算前就拿到自然轨道。幸运的是, 近似的自然轨道的表现往往和精确自然轨道同样好。有很多方案就是利用了这一点; 这里我们只谈谈 Bender 和 Davidson 的迭代自然轨道法¹。这种方案中, 某个计算所用的组态由之前的计算中所得自然轨道来生成。那么, 起始阶段咸做一次小型的 CI 计算, 仅涉及最重要的那一小部分组态 (如 50 个), 这些组态由正则 Hartree-Fock 轨道来构建。然后用这次计算所得的波函数求出一矩阵, 对角化后得到近似的自然轨道。用这些自然轨道中最重要的那部分, 即占据数最大的那部分来构造新的 50 个组态; 这个过一直持续下去, 直到自然轨道 (或能量) 收敛。实际操作中, 只会做几步迭代, 而且往往迭代次数多了之后这个过程就开始发散²。

1.5 多组态自洽场与广义价键法

我们已经知道, 正则 Hartree-Fock 轨道并非 CI 计算中的最佳选择。我们现在考虑一个多行列式波函数, 它包含较少的组态。我们改用什么轨道来构建这些组态, 以得到最优的结果呢? 由变分原理可知, 我们应该令轨道变化, 使能量达到最低。这个胡言事故多组态自洽场 (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF) 方法的中心思想。MCSCF 波函数是一种截断的 CI 展开:

$$|\Psi_{\text{MCSCF}}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (1.23)$$

其中的展开系数 (c_I) 和 $|\Psi_I\rangle$ 中的正交归一轨道同时进行优化。对于闭壳层体系, 如果展开式 (1.23) 中只有一个行列式, 此时 MCSCF 就等价于 Hartree-Fock。要得到 MCSCF 波函数需求解一组方程, 这组方程比限制性 Hartree-Fock 中的 Roothaan 方程更复杂。Wahl 和 Das 的综述中讨论了 MCSCF 问题的几种求解方法³。

为了更清晰地说明 MCSCF 方法, 我们考虑基态 H_2 的例子。对于氢气分子, 最简单的 MCSCF 波函数由两个闭壳层组态组合而成:

$$|\Psi_{\text{MCSCF}}\rangle = c_A |\psi_A \bar{\psi}_A\rangle + c_B |\psi_B \bar{\psi}_B\rangle \quad (1.24)$$

而正交归一轨道 ψ_A 和 ψ_B 可用一组原子轨道展开:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_i \quad i = A, B \quad (1.25)$$

MCSCF 能量 要通过最小化 $\langle \Psi_{\text{MCSCF}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{MCSCF}} \rangle$ 来得到, 而且最小化时要满足约束

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1 \quad \langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0 \quad (1.26)$$

以及

$$c_A^2 + c_B^2 = 1 \quad (1.27)$$

以此得到最优的 CI 展开系数 (即 c_A 或 c_B) 和最优轨道 ψ_A, ψ_B (相当于得到一组最优的展开系数 $C_{\mu i}, i = A, B$). 如果用极小基来描述 H_2 , 那么 ψ_A, ψ_B 可以利用对称性得到 (ψ_A, ψ_B 就是 ψ_1, ψ_2), 此时 Ψ_{MCSCF} 相当于 full CI 波函数. 但若用更大的基组, 那么得到 MCSCF 能量会比 full CI 能量高, 而比用 Hartree-Fock 正则轨道构成的双组态 CI 展开所得的能量低.

本节最后我们来考察 W. A. Goddard III 及其合作者提出的广义价键波 (generalized valence bond, GVB) 函数, 它可以视作 MCSCF 波函数的特殊形式. GVB 的要点可以用 H_2 来说明. Heitler-London 价键波函数写作:

$$|\Psi_{\text{VB}}\rangle = (2(1 + S_{12}^2))^{-1/2} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)] 2^{-1/2} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (1.28)$$

式中的 ϕ_1, ϕ_2 分别是以原子核 1 和 2 为中心的非正交原子轨道 ($\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = S_{12}$). GVB 波函数的形式与 VB 的形式一样:

$$|\Psi_{\text{VB}}\rangle = (2(1 + S^2))^{-1/2} [u(1)v(2) + u(2)v(1)] 2^{-1/2} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (1.29)$$

但是非正交的 GVB 轨道 u, v ($\langle u | v \rangle = S$) 要以变分的方式来确定. 这就是说, 这两个非正交的轨道 u, v 要线用一个基组展开; 展开系数要通过最小化 $|\Psi_{\text{GVB}}\rangle$ 能量的方式来确定. 因此 GVB 波函数就是 VB 波函数的推广, 只是前者要用自洽的方式来得到. GVB 方法有许多很好的特点, 其中之一就是它可以正切地描述分子解离为壳层碎片的过程. 如果使用相同的基组来展开正交的 MCSCF 轨道 (ψ_A, ψ_B) 和非正交的 GVB 轨道 (u, v), 可以证明 (见习题 4.9), 最简单的两组态 MCSCF 波函数 (式 (??)) 等价于 GVB 波函数 (式 (??)).

1.6 截断 CI 与尺寸一致性问题

注释

¹ C. F. Bender 和 E. R. Davidson, A natural orbital based energy calculation for helium hydride and lithium hydride, *J. Phys. Chem.* **70**: 2675 (1966).

² K. H. Thunemann, J. Romelt, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, A study of the convergence in iterative natural orbital procedures, *Int. J. Quantum Chem.* **11**: 743 (1977).

³ A. C. Wahl and G. Das, The multiconfiguration self-consistent field method, in *Methods of Electronic Structure Theory*, H. F. Schaefer III (Ed.), Plenum, New York, 1977, p. 51. 除了形式理论的讨论之外, 此文章还给出了一些数值结果.