



自洽场分子轨道理论

吉林大学，化学学院/理论化学研究所

曲泽星

➤ 电子结构理论回顾

薛定谔方程
(S.E.)

$$\mathbf{H}\psi(R, \mathbf{r}) = \mathbf{E}\psi(R, \mathbf{r})$$

核心问题

电子结构计算
(势能, Potential)

简单 (模型) 体系S.E.求解

“氢原子” S.E.求解

严格 (精确)

“氢分子” S.E.求解 (近似)

价键理论 (VB)

分子轨道理论 (MO)

“多电子 (原子)” S.E.如何求解?

Hartree-Fock (HF) 理论

目录 CONTENTS

1

多电子体系的波函数

2

Hartree-Fock (HF) 理论



1

多电子体系的波函数

The Wavefunction of Multi-electron Systems

1、多电子体系的波函数

1.1 多电子体系中的“电子”

1.2 多电子体系中的“轨道”

1.3 “线性代数”在多电子体系中的应用

1.1 多电子体系中的“电子”

不含时（定态）的薛定谔方程： $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

其中， H 是原子核和电子的总哈密顿算符

在原子单位中， N 个“电子”和 M 个“原子核”的哈密顿量为：

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

其中， M_A ：原子核A的质量

Z_A ：原子核A的原子序数。

注：一般不考虑相对论效应

1.1.1 波恩-奥本海默 (B.O.) 近似

波恩-奥本海默的近似是把**体系总的哈密顿量**分成**电子哈密顿量**和**核哈密顿量**两部分，这是基于原子核比电子移动的慢得多得缘故。

将体系**总的哈密顿量**简写为，

$$H = T_N + T_e + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N}$$

在B.O.近似下，分子中的电子在固定原子核的场中运动。因此，**原子核的动能**可以被**忽略**，**核间的斥力**也可以被认为是**恒定的**。

故，可定义**电子哈密顿量**，

$$H_{ele} = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N}$$

可得，“**电子**”的薛定谔方程，

$$H_{ele}\Phi_a(r, R) = U_a(R)\Phi_a(r, R) \quad (2)$$

其中， $\Phi_a(r, R)$ 是电子波函数，明确地依赖于电子坐标(r)，但参数化上依赖于核坐标(R)； $U_a(R)$ 称为“**势能**” (为原子核运动提供势场)

在B.O.近似下，体系整体波函数可表示成如下形式，

$$\psi(R, r) = \Phi(R, r)\Omega(R) \quad (3)$$

因此，借助公式 (2) “**原子核**” 的薛定谔方程可写为，

$$(\mathbf{T}_N + U_a)|\Omega\rangle = E_{total}|\Omega\rangle \quad (4)$$

能量表达式为，

$$E_{total} = U(R) + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr}$$

思考：B.O.近似的近似在哪里？公式(2), (3), (4)是否精确？

✓ 公式(2)没有问题

◆ 公式(3)应为： $\psi = \sum \Phi(R, r)\Omega(R)$

◆ 公式(4)应为： $(\mathbf{T}_N + \mathbf{H}_{B.O.} + U_a)|\Omega\rangle = E|\Omega\rangle$

$H_{B.O.}$ 两个不同电子态之间的耦合(非绝热效应)

➤ 从B.O.近似理解理论化学研究的分类

$$H = \boxed{T_N} + \boxed{T_e + V_{N-e} + V_{e-e}} + V_{N-N}$$

$$H = \mathbf{T} + \mathbf{H_{B.O.}} + \mathbf{H^{ele}} + V_{N-N}$$



B.O.近似

$$H^{B.O.} = \mathbf{T} + \mathbf{H^{ele}} + V_{N-N}$$

$$\psi = \sum \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R})$$



$$\psi^{B.O.} = \sum \Phi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R})$$



电子结构理论

核运动理论

分子力场、半经验方法、从头算法...

牛顿力学、量子动力学...

1.1.2 电子的反对称性（泡利不相容原理）

由于电子是“费米子”，存在自旋，一般用 α 和 β 表示，且满足下列关系，

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = 1 \quad \text{or} \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = 1$$

$$\int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \quad \text{or} \quad \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = 0 \quad \text{or} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

$$\int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0 \quad \text{or} \quad \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

自旋满足正交归一性！

因此，一个电子由三个空间坐标(\vec{r} or x, y, z)和一个自旋坐标(ω or α, β)组成

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}$$

N-电子体系的波函数可写成,

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$$

泡利不相容原理

多电子波函数对于任意两个电子的坐标 (空间和自旋)的交换必须是反对称的。

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_n) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n)$$

对于**费米子**(E. Fermi), 如电子或其他具有**半自旋**的粒子($s=0.5, 1.5, 2.5\dots$), 它们的波函数必须是**反对称**的;

而对于具有**整数自旋**的粒子($s=0, 1, 2, 3\dots$), 则需要它们的波函数是**对称**的(以S.N.Bose命名为**玻色子**)。

电子属于“费米子”

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_n) = (-1)\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_n)$$

当两个电子状态**相同**时, $\vec{x}_i = \vec{x}_k$

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_n) = (-1)\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_n)$$

故, $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_k, \dots, \vec{x}_n) = 0$

既, 两个“**自旋相同**”的电子, 在三维空间中的**同一点**, 被发现的**概率为零**。

这也就是经常说的, 相同自旋电子之间的存在泡利“排斥”。

1.2 多电子体系中的“轨道”

轨道：单个电子的波函数。

分子（或原子）轨道：分子（或原子）中电子的波函数。

1.2.1 空间轨道和自旋轨道

空间轨道($\psi_i(\vec{r})$): 位置向量(\vec{r})的一个函数, 它描述了一个电子的空间分布。

$|\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$: 在 \vec{r} 周围小体积元 $d\vec{r}$ 处发现电子的概率。

如果空间轨道的集合 $\{\psi_i\}$ 是完备的, 即,

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}$$

任意函数 $f(\vec{r})$ 可以完全展开为,

$$f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\vec{r})$$

自旋轨道 $\chi(\vec{x})$ ：描述电子的空间和自旋分布的波函数。

每个空间轨道 $\psi(\vec{r})$ 可以形成两个不同的自旋轨道，

$$\chi_1(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\alpha(\omega)$$

$$\chi_2(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\beta(\omega)$$

如果空间轨道是正交归一的，那么得到的自旋轨道也是，

$$\int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

1.2.2 Hartree积

考虑具有以下形式哈密顿量的体系，

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

其中， $h(i)$ 表示第*i*个粒子的哈密顿

这适用于以下情况

- (1) 非相互作用粒子 **(独立粒子)** ；
- (2) 相互作用的电子，其中粒子-粒子的作用排斥力以某种**平均方式处理**。

假设 $h(i)$ 有一组特征函数 $\{\chi_j\}$

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

故, H 对应的特征函数将会有以下形式,

$$\psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \cdots \chi_k(\vec{x}_N)$$

其特征值为,

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

波函数相乘, 能量相加

注意事项:

如果 $\chi_{2i-1}(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r})\alpha(\omega)$ 或 $\chi_{2i}(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r})\beta(\omega)$, 则,

$$\varepsilon_{(2i-1)}^{\chi} = \varepsilon_i^{\psi}$$

Hartree积是一个独立电子(不相关)的波函数, 这是因为

$$|\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 \cdots d\vec{x}_N = |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 d\vec{x}_1 \cdots |\chi_k(\vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_N$$

这意味同时发现在 $d\vec{x}_1$ 处的电子1和在 $d\vec{x}_2$ 处的电子2的概率..., 等于单独概率的乘积

思考: Hartree积描述的电子状态是否真实?

对除电子1外的所有电子的坐标进行积分：

$$\left[\int |\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N \right] d\vec{x}_1 = |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 d\vec{x}_1$$

因此，当使用Hartree积波函数时，在空间中的给定点找到电子1的概率与任何其它电子的位置无关。

➤ Hartree积存在的问题：

- ◆ 实际上，由于电子间的库仑相互作用，电子1和电子2将在瞬间被排斥。
也就是说，这两个电子的运动将是明确相关的（无电子相关）。
- ◆ Hartree积的另一个基本缺陷是，它违反了反对称性原理。

1.3 “线性代数” 在多电子体系中的应用

1.3.1 Slater行列式

考虑自旋轨道 χ_i 和 χ_j 分别被双占据时，形成了两个Hartree积

$$\Psi_{12}^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)$$

$$\Psi_{21}^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_1)$$

显然，只有这两种Hartree积的线性组合，

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-1/2} \left(\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) - \chi_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2) \right)$$

才满足反对称原理的要求。

$$\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = 2^{-1/2} \left(\chi_i(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_1) - \chi_j(\vec{x}_2)\chi_i(\vec{x}_1) \right) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

如果两个电子占据相同的自旋轨道, $\chi_i = \chi_j$, 则

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0$$

关于泡利不相容原理的一个通常的陈述:

在轨道近似范围内, 占据自旋轨道的电子不能超过一个。

$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ 可以用一个行列式来表示:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

对于一个**N**电子体系，如果 $(\chi_i, \chi_j, \cdots, \chi_k)$ 表示**自旋轨道**，它的**波函数**可以表示为，

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

其中，**行**为**电子**；**列**为**自旋轨道**，上式也称 “**Slater行列式**”

交换两个电子的**坐标**，比如1和2，就得到了

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

一个标准化Slater行列式的简写符号是,

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

(行列式的对角线元素)

或 $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = |\chi_i\chi_j \cdots \chi_k|$ (有些书会使用这种符号)

Slater行列式的反对称性可表示为:

$$|\cdots \chi_m \cdots \chi_n \cdots\rangle = -|\cdots \chi_n \cdots \chi_m \cdots\rangle$$

一般而言, 由正交归一的自旋轨道形成的Slater行列式是归一化的。

➤ Slater行列式中的交换相关性

考虑一个双电子体系,

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= |\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)]\end{aligned}$$

其中,

$$\begin{aligned}\chi_1(\vec{x}_1) &= \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \\ \chi_2(\vec{x}_2) &= \psi_2(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)\end{aligned}$$

(1) 如果这两个电子的自旋方向相反，并且占据的位置也不同

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)]$$

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \int d\omega_1 d\omega_2 \frac{1}{2} [|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \beta^*(\omega_2) \beta(\omega_2) \\ &\quad - \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) \alpha^*(\omega_1) \beta(\omega_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) \beta^*(\omega_2) \alpha(\omega_2) \\ &\quad - \psi_2^*(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_1) \beta^*(\omega_1) \alpha(\omega_1) \psi_1^*(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_2) \alpha^*(\omega_2) \beta(\omega_2) \\ &\quad + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 \alpha^*(\omega_2) \alpha(\omega_2) |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 \beta^*(\omega_1) \beta(\omega_1)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} (|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

两个自旋相反电子的运动是不相关的

电子1在 $d\vec{r}_1$ 的概率是

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 &= \left[\int P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] d\vec{r}_1 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\int |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2 \right] |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 + \left[\int |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2 \right] |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \right\} \\ &= \frac{1}{2} (|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 + |\psi_2(\vec{r}_1)|^2) d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

因此,

$$P(\vec{r}_1) = \frac{1}{2} (|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 + |\psi_2(\vec{r}_1)|^2)$$

$$P(\vec{r}_2) = \frac{1}{2} (|\psi_1(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_2(\vec{r}_2)|^2)$$

如果 $\psi_1 = \psi_2$ 那么

$$P(\vec{r}_1) = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2$$

$$P(\vec{r}_2) = |\psi_1(\vec{r}_2)|^2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_1(\vec{r}_2)|^2$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \neq 0$$

因此，在同一点上找到自旋相反的两个电子是有概率的

(2) 如果这两个电子有**相同的自旋** (比如 β) ,

$$\begin{aligned}\chi_1(\vec{x}_1) &= \psi_1(\vec{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \chi_2(\vec{x}_2) &= \psi_2(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{2} \left[|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 \right. \\ &\quad \left. - \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2) - \psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_2) \right]\end{aligned}$$

当两个电子占据空间同一位置时,

$$\begin{aligned}P(\vec{r}_1, \vec{r}_1) &= \frac{1}{2} \left[|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 \right. \\ &\quad \left. - \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1) - \psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_1)\psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) \right] = 0\end{aligned}$$

因此，在空间的同一点上找到两个具有平行自旋的电子的概率为零

这表明，**平行自旋**的电子之间**存在着交换相关性**，换言之，**电子的周围存在“费米空穴”**。

实际上，**库仑空穴也存在于电子周围**，这在单一的Slater行列式描述中是不被考虑的。

因此，一个Slater行列式**包含了电子交换的相关性**，这意味着两个具有平行自旋的电子的运动是相关的，但电子的**库仑相关性不包括在内**。

1.3.2 Hartree-Fock近似

Hartree-Fock (HF) 近似是迈向更精确计算近似值的第一步

最简单的**反对称**波函数，可以用来描述一个**N**电子系统的基态，是一个单一的**Slater行列式**。

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N\rangle$$

这种形式的最佳**波函数**是给出最低能量

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

通过最小化关于自旋轨道选择的 ε ，我们可以推导出一个方程，叫做 Hartree-Fock 方程，它决定了最佳的自旋轨道。

HF方程

$$f(i)\chi(\vec{x}_i) = \varepsilon\chi(\vec{x}_i)$$

$f(i)$ 是一个有效的单电子算符，叫做**Fock算符**，形式为：

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

其中 $v^{HF}(i)$ 是第*i*个电子由于其他电子的存在而经历的平均电势

因为 $v^{HF}(i)$ 取决于其他电子的自旋轨道，该HF方程是**非线性的**，必须进行迭代求解。求解HF方程的过程称为**自洽场 (SCF) 方法**

HF方程的解产生了一组**轨道能量**为 $\{\varepsilon_k\}$ 的正交HF**自旋轨道** $\{\chi_k\}$

HF基态行列式是 $|\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle$ 。其中，N个具有最低的能量自旋轨道，**称为占据(自旋)轨道**。集合 $\{\chi_k\}$ 中的其余轨道**称为虚(自旋)轨道**。

原则上： HF方程有**无数**个解和无数个虚拟自旋轨道。

实际上： 通过引入**有限**个空间基函数来求解HF方程 $\{\varphi_\mu(r), \mu = 1, 2, \dots, K\}$

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \varphi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad \chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{or} \quad \psi(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

这样，微分方程可以转换为一组代数方程，并通过标准矩阵技术求解。

➤ 基态 (HF) 行列式

给定 K 空间基函数群 $\{\phi_i\}$ 得到一组 $2K$ 个自旋轨道, 其中包括 N 个占据电子的(自旋)轨道 $\{\chi_a\}$ (标记为 a, b, c, \dots) 和 $(2K-N)$ 个未占据电子的空(自旋)轨道 $\{\chi_r\}$ (标记为 r, s, \dots)。

HF基态:
$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle$$

当基函数越来越大, HF能量将越来越低, 直到达到极限, 称为HF极限。

➤ 单电子积分和双电子积分的表示

物理符号:

$$\langle i|\hat{h}|j\rangle = \int d\vec{x}_1 \chi_i^*(\vec{x}_1) \hat{h}(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{x}_1)$$

$$\langle ij|kl\rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2)$$

显然, 从这个定义中

$$\langle ji|lk\rangle = \langle ij|kl\rangle$$

因为 r_{12}^{-1} 是厄密算符, 故,

$$\langle ij|kl\rangle = \langle kl|ij\rangle^*$$

因此，**反对称双电子积分**的定义是

$$\begin{aligned}\langle ij||kl\rangle &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2) \\ &= \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle\end{aligned}$$

注意一些重要的关系：

$$\langle ij||kk\rangle = 0 \quad \langle ii||kl\rangle = 0$$

$$\langle ij||kl\rangle = (-1)\langle ij||lk\rangle = (-1)\langle ji||kl\rangle = \langle ji||lk\rangle$$

在文献中，**化学符号**也被广泛使用：

单电子积分：

$$[i|\hat{h}|j] = \int d\vec{x}_1 \chi_i^*(\vec{x}_1) \hat{h}(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{x}_1) = \langle i|\hat{h}|j\rangle$$

双电子积分：

$$[ij|kl] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(\vec{x}_2) \chi_l(\vec{x}_2) = \langle ik|jl\rangle$$

注意

$$[ij|kl] = [kl|ij]$$

对于**实自旋轨道**，有

$$[ij|kl] = [ji|kl] = [ij|lk] = [ji|lk]$$

➤ 自旋轨道向空间轨道转换

由于能量只跟空间部分有关，为了简便，可将自旋轨道转成空间轨道

例如，极小基 H_2

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \chi_1 | h | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | h | \chi_2 \rangle + \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle \\ &= [\chi_1 | h | \chi_1] + [\chi_2 | h | \chi_2] + [\chi_1 \chi_1 | \chi_2 \chi_2] - [\chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1] \end{aligned}$$

其中，

$$\begin{aligned} \chi_1(\vec{x}) &= \psi_1(\vec{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \chi_2(\vec{x}) &= \bar{\psi}_1(\vec{x}) = \psi_1(\vec{r})\beta(\omega) \end{aligned}$$

因此，

$$E_0 = [\psi_1 | h | \psi_1] + [\bar{\psi}_1 | h | \bar{\psi}_1] + [\psi_1 \psi_1 | \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_1] - [\psi_1 \bar{\psi}_1 | \bar{\psi}_1 \psi_1]$$

定义单电子空间积分

$$(\psi_i|h|\psi_j) = \int d\vec{r}_1 \psi_i^*(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1)$$

因为

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 = \langle \beta | \beta \rangle$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

$$[\psi_i|h|\bar{\psi}_j] = [\bar{\psi}_i|h|\psi_j] = 0 \quad [\psi_i|h|\psi_j] = [\bar{\psi}_i|h|\bar{\psi}_j] = (\psi_i|h|\psi_j) = (i|h|j)$$

定义双电子空间积分 $(\psi_i\psi_j|\psi_k\psi_l)$

$$(\psi_i\psi_j|\psi_k\psi_l) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_l(\vec{r}_2)$$

对自旋变量进行积分后，我们得出

$$\begin{aligned} [\psi_1 \bar{\psi}_1 | \bar{\psi}_1 \psi_1] &= \int d\vec{r}_1 d\omega_1 d\vec{r}_2 d\omega_2 \psi_1^*(\vec{r}_1) \alpha^*(\omega_1) \psi_1(\vec{r}_1) \beta(\omega_1) \\ &\quad \times r_{12}^{-1} \psi_1^*(\vec{r}_2) \beta^*(\omega_2) \psi_1(\vec{r}_2) \alpha(\omega_2) = 0 \end{aligned}$$

一般来说

$$\begin{aligned} [\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l] &= [\psi_i \psi_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] = [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \psi_k \psi_l] \\ &= [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] \equiv (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l) \end{aligned}$$

(所有其他组合的结果均为零)

因此，极小基 H_2 的HF能量为

$$\begin{aligned} E_0 &= 2(\psi_1 | h | \psi_1) + (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) \\ &= 2(1 | h | 1) + (11 | 11) \end{aligned}$$

下面我们看一般形式

闭壳层HF 波函数

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = \left| \psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2} \right\rangle$$

因为在闭壳层HF中，**N个自旋轨道中**，**N/2 个 α 自旋轨道和N/2 个 β 自旋轨道**，我们有如下算符，

$$\sum_a^N f(\chi_a) = \sum_a^{N/2} f(\psi_a) + \sum_a^{N/2} f(\bar{\psi}_a)$$

$$\sum_a^N \sum_b^N \chi_a \chi_b = \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} (\psi_a \psi_b + \psi_a \bar{\psi}_b + \bar{\psi}_a \psi_b + \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b)$$

$$\begin{aligned} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] &= \left[\sum_a^N \chi_a \chi_a \left| \sum_b^N \chi_b \chi_b \right. \right] \\ &= \left[\sum_a^{N/2} (\psi_a \psi_a + \bar{\psi}_a \bar{\psi}_a) \left| \sum_b^{N/2} (\psi_b \psi_b + \bar{\psi}_b \bar{\psi}_b) \right. \right] \\ &= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \{ [aa|bb] + [\bar{a}\bar{a}|bb] + [aa|\bar{b}\bar{b}] + [\bar{a}\bar{a}|\bar{b}\bar{b}] \} \\ &= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \{ (aa|bb) + (aa|bb) + (aa|bb) + (aa|bb) \} \\ &= 4 \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} (aa|bb) \end{aligned}$$

再看

$$\begin{aligned}\sum_a^N \sum_b^N [\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] &= \sum_b^N \sum_a^{N/2} \left([\psi_a \chi_b | \chi_b \psi_a] + [\bar{\psi}_a \chi_b | \chi_b \bar{\psi}_a] \right) \\&= \sum_b^{N/2} \sum_a^{N/2} \left\{ [\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a] + [\bar{\psi}_a \psi_b | \psi_b \bar{\psi}_a] + [\psi_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_b \psi_a] + [\bar{\psi}_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_b \bar{\psi}_a] \right\} \\&= \sum_b^{N/2} \sum_a^{N/2} (ab|ba) + \sum_b^{N/2} \sum_a^{N/2} (ab|ba) \\&= 2 \sum_b^{N/2} \sum_a^{N/2} (ab|ba)\end{aligned}$$

因此、

$$\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N ([aa|bb] - [ab|ba]) = \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} (2(aa|bb) - (ab|ba))$$

闭壳层HF基态能量为

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (a|h|a) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} (2(aa|bb) - (ab|ba))$$

➤ 库伦积分和交换积分

闭壳层HF基态能量为

$$E_0 = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_{ab} [2(aa|bb) - (ab|ba)]$$

注意：这里所有轨道都是分子轨道

每项物理意义为，

$$(1) h_{aa} = (a|h|a)$$

波函数 $\psi_a(\vec{r})$ 描述的电子的平均动能和核吸引能。

(2) 库伦积分, $J_{ab} = (aa|bb) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_b(\vec{r}_2)|^2$

表示两个电子 $|\psi_a(\vec{r}_1)|^2$ 和 $|\psi_b(\vec{r}_2)|^2$ 之间的**库仑排斥**

根据定义, 我们有,

$$J_{ab} = (aa|bb) = (bb|aa) = J_{ba} \qquad J_{ab}^* = J_{ab}$$

(3) 交换积分, $K_{ab} = (ab|ba) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_b^*(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2)$

同样, 我们有,

$$K_{ba} = (ba|ab) = K_{ab} \qquad K_{ab}^* = K_{ab}$$

注意,

$$J_{aa} = K_{aa}$$

交换积分和库仑积分都是正值。借助 J_{ab} 和 K_{ab} ，HF基态能量可表示为，

$$E_0 = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_{ab} (2J_{ab} - K_{ab})$$

对于实空间轨道来说

$$K_{ab} = (ab|ba) = (ba|ba) = (ab|ab) = (ba|ab)$$

对于两电子体系

$$\begin{aligned} E(|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_2\rangle) &= (1|h|1) + (2|h|2) + (11|22) - (12|21) \\ &= h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(|\psi_1\bar{\psi}_2\rangle) &= [\psi_1|h|\psi_1] + [\bar{\psi}_2|h|\bar{\psi}_2] + [\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_2\bar{\psi}_2] - [\psi_1\bar{\psi}_2|\bar{\psi}_2\psi_1] \\ &= h_{11} + h_{22} + (11|22) - 0 \\ &= h_{11} + h_{22} + J_{12} \end{aligned}$$

因为, $K_{12} > 0$, $E(|\bar{\psi}_1\bar{\psi}_2\rangle)$ 低于 $E(|\psi_1\bar{\psi}_2\rangle)$

这一结果表明, 具有平行自旋的电子的运动是相关的。

➤ 行列式值的简算

一般而言，行列式的值可通过下列办法简算

- (1) 空间轨道上的**每个**电子，**无论其自旋如何**，对于 ψ_i 都**贡献** h_{ii} 能量
- (2) 每一**对**电子，**无论其自旋如何**，在空间轨道 ψ_i 和 ψ_j 都**贡献**一个 J_{ij} 能量
- (3) 每一**对**空间轨道上具有**平行自旋**的电子的 ψ_i 和 ψ_j 都**贡献**一个 $(-K_{ij})$ 能量

$$E = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_i \sum_{i>j} \langle ij || ij \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle ij || ij \rangle &= [ii|jj] - [ij|ji] \\ &= \begin{cases} J_{ij} & \text{if } \chi_i \text{ 和 } \chi_j \text{ 有不同的自旋} \\ J_{ij} - K_{ij} & \text{if } \chi_i \text{ 和 } \chi_j \text{ 有相同的自旋} \end{cases} \end{aligned}$$

例如, 行列式 $|\bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \bar{\psi}_3\rangle$,

$$\begin{aligned} E = & h_{11} + 2h_{22} + h_{33} + 2J_{12} + J_{22} + J_{13} + 2J_{23} \\ & - K_{12} - K_{13} - K_{23} \end{aligned}$$

1.5.3 限制性和非限制性问题

限制性问题

不同自旋轨道的空间部分相同

非限制性问题

不同自旋轨道的空间部分不同

非限制性行列式是从非限制HF (UHF) 得到

例如，对于Li原子：

限制性 (RHF) 波函数

$$|^2\Psi_{RHF}\rangle = |\psi_{1s}\bar{\psi}_{1s}\psi_{2s}\rangle$$

$$\begin{aligned}\psi_{1s}(\vec{x}) &= \varphi_{1s}(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \bar{\psi}_{1s}(\vec{x}) &= \varphi_{1s}(\vec{r})\beta(\omega)\end{aligned}$$

非限制性 (UHF) 波函数

$$|\Psi_{UHF}\rangle = |\psi_{1s}^{\alpha}\bar{\psi}_{1s}^{\beta}\psi_{2s}\rangle$$

$$\begin{aligned}\psi_{1s}^{\alpha}(\vec{x}) &= \varphi_{1s}^{\alpha}(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \bar{\psi}_{1s}^{\beta}(\vec{x}) &= \varphi_{1s}^{\beta}(\vec{r})\beta(\omega)\end{aligned}$$

在UHF中电子自旋是 “极化” 的

一般来说，我们有

$$|{}^1\Psi_{UHF}\rangle = c_1^1|1\rangle + c_3^1|3\rangle + c_5^1|5\rangle + \dots$$

$$|{}^2\Psi_{UHF}\rangle = c_2^2|2\rangle + c_4^2|4\rangle + c_6^2|6\rangle + \dots$$

$$|{}^3\Psi_{UHF}\rangle = c_3^3|3\rangle + c_5^3|5\rangle + c_7^3|7\rangle + \dots$$

其中 $|1\rangle$ $|2\rangle$ $|3\rangle$ 是精确的**单重态、双重态、三重态**等。

换句话说，**非限制的波函数**，**包含更高的多重态贡献**

在实践中，人们通常会通过投影非限制行列式，得出对应的纯态

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

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{exact} = \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \right) \left(\frac{N^\alpha - N^\beta}{2} + 1 \right)$$

对于自由基，我们通常使用**非限制行列式**，尽管这种方式存在自旋污染。通常使用非限制行列式作为基态波函数的近似值，**因为它的能量低于相应的受限行列式**。

受限开壳行列式

开壳层体系也可以用受限开壳行列式来描述、其中双占轨道的空间部分相同。

受限开壳行列式通常称，受限开壳HF(ROHF) 方法。

例如，用ROHF 计算三重可能会给出形式如下的受限开壳行列式

$$|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\psi_3\psi_4\rangle$$

这是一个纯的三重态波函数。相比之下，UHF计算得出的行列式，或多或少会存在自旋污染。

ROHF 和 UHF 波函数的比较:

(1) 由于 ROHF 波函数对变化参数施加了**限制**。**ROHF的能量总是高于或等于相应的 UHF 的能量**。当靠近平衡位置时，**UHF波函数与 ROHF波函数在大多数情况下相同**。

(2) UHF波函数通常**不是** S^2 算符的本征函数。**因此，它受到了更高自旋态的污染**。



2

“哈特里-福克” 理论

Hartree-Fock(HF) Theory

2、Hartree-Fock (HF) 理论

2.1 变分原理

2.2 Hartree-Fock方程的推导

2.3 闭壳层 (Closed-Shell) HF方程: Roothaan 方程

2.4 Hartree-Fock程序实现及计算实例

2.1 变分原理

给定任意波函数 Φ , 哈密顿算符 \hat{H} 的期望值 $E(\Phi)$ 可表示为,

$$E(\Phi) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

因此, $E(\Phi)$ 是 Φ 的函数, 其值取决于波函数。

假设，我们对 Φ 做微扰，加入一个小的变量 $\delta\Phi$

$$\Phi \rightarrow \Phi + \delta\Phi \quad (\Phi^* \rightarrow \Phi^* + \delta\Phi^*)$$

因此，能量就变成：

$$\begin{aligned} E(\Phi + \delta\Phi) &= \langle \Phi + \delta\Phi | \hat{H} | \Phi + \delta\Phi \rangle \\ &= E(\Phi) + \{ \langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} | \delta\Phi \rangle \} + \dots \\ &= E(\Phi) + \delta E + \dots \end{aligned}$$

其中， δE 为 E 的一阶微扰量

在**变分法中**，我们要寻找 Φ ，使得 $E(\Phi)$ 是**最小值**。

因此，为了最小化 $E(\Phi)$ 要求：

$$\delta E = \{ \langle \delta \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} | \delta \Phi \rangle \}$$

$$\delta E = 0$$

通常情况下，这个条件只能确保 E 相对于 Φ **极值点**，而我们需要**求极小值点**。

2.2、Hartree-Fock方程的推导

给定一个单行列式的波函数, $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\chi_3 \cdots \chi_N\rangle$

其中, χ_i 表示 “自旋轨道” (旋轨)

这样, 其能量可表示为,

$$E_0 = [\Psi_0|H|\Psi_0] = \sum_{i=1}^N [\chi_i|h|\chi_i] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N ([\chi_i\chi_i|\chi_j\chi_j] - [\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i]) = E_0[\{\chi_i\}]$$

其中, χ_i 满足正交归一关系, $[\chi_i|\chi_j] = \delta_{ij}$

结合轨道的**正交归一**关系，并让能量 $E_0[\{\chi_i\}]$ 对 χ_i 求极值，可获得如下关系，

$$L[\{\chi_i\}] = E_0[\{\chi_i\}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} (\left[\chi_i \middle| \chi_j \right] - \delta_{ij})$$

其中， ε_{ij} 为Lagrange待定因子

因此，上述问题转化为 $L[\{\chi_i\}]$ 对 χ_i 求极值的问题

首先看 $\delta[a|b]$

令, $\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a$,

$$\delta[a|b] = \delta \int d\vec{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [\delta\chi_a | \chi_b] + [\chi_a | \delta\chi_b]$$

因此,

$$\delta[a|b] = [\delta\chi_a | \chi_b] + [\chi_a | \delta\chi_b]$$

再看 δE_0

$$\begin{aligned}\delta E_0 = & \sum_{a=1}^N ([\delta\chi_a | h | \chi_a] + [\chi_a | h | \delta\chi_a]) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N ([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \delta\chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \chi_b \delta\chi_b]) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N ([\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a])\end{aligned}$$

因为,

$$\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\chi_a \chi_a | \delta \chi_b \chi_b] = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta \chi_b \chi_b | \chi_a \chi_a] = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b]$$

故,

$$[\chi_a \delta \chi_a | \chi_b \chi_b] = [\chi_a \delta \chi_a | \chi_b \chi_b]^*$$

双电子积分可化简为,

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\chi_a \delta \chi_b | \chi_b \chi_a] = \sum_a \sum_b [\chi_b \delta \chi_a | \chi_a \chi_b] = \left\{ \sum_a \sum_b [\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] \right\}^*$$

我们得到：

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^N [\delta \chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + \text{C.C.}$$

此外：

$$\begin{aligned} \sum_{ab} \epsilon_{ba} \delta[a|b] &= \sum_{ab} \epsilon_{ba} [\delta \chi_a | \chi_b] + \sum_{ab} \epsilon_{ba} [\chi_a | \delta \chi_b] \\ &= \sum_{ab} \epsilon_{ba} [\delta \chi_a | \chi_b] + \sum_{ab} \epsilon_{ab} [\chi_b | \delta \chi_a] \\ &= \sum_{ab} \epsilon_{ba} [\delta \chi_a | \chi_b] + \sum_{ab} \epsilon_{ba}^* [\delta \chi_a | \chi_b]^* = \sum_{ab} \epsilon_{ba} [\delta \chi_a | \chi_b] + \text{C.C.} \end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned}\delta_L &= \delta_{E_0} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \delta[a|b] \\ &= \sum_{a=1}^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] \right) \\ &\quad - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + \text{C.C.} = 0\end{aligned}$$

为了方便表达，引入两个算符：**库伦**(Coulomb)算符；**交换**(exchange)算符

库伦算符:

$$J_b(\mathbf{1}) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(\mathbf{2})|^2 r_{12}^{-1}$$

$$J_b(\mathbf{1})\chi_a(\mathbf{1}) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{2}) \chi_b(\mathbf{2}) r_{12}^{-1} \right] \chi_a(\mathbf{1})$$

交换算符:

$$K_b(\mathbf{1})\chi_a(\mathbf{1}) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{2}) \chi_a(\mathbf{2}) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(\mathbf{1})$$

故, $\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a(\mathbf{1}) | J_b(\mathbf{1}) | \chi_a(\mathbf{1}) \rangle \quad \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a(\mathbf{1}) | K_b(\mathbf{1}) | \chi_a(\mathbf{1}) \rangle$

双电子项可写成“准”单电子项形式

借助上述库伦和交换算符, δL 可简写成,

$$\delta L = \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta \chi_a^*(\mathbf{1}) \{ \mathbf{h}(\mathbf{1}) \chi_a(\mathbf{1}) + \sum_{b=1}^N [J_b(\mathbf{1}) - K_b(\mathbf{1})] \chi_a(\mathbf{1}) - \sum_{j=b}^N \epsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{1}) \} + C.C. = 0$$

由于 $\delta \chi_a^*(\mathbf{1})$ 可取任意值, 故上式中红色部分必为“0”, 即,

$$\{ \mathbf{h}(\mathbf{1}) + \sum_{b=1}^N [J_b(\mathbf{1}) - K_b(\mathbf{1})] \} \chi_a(\mathbf{1}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{1})$$

引入 **Fock** 算符,

$$f(\mathbf{1}) = h(\mathbf{1}) + \sum_{b=1}^N [J_b(\mathbf{1}) - K_b(\mathbf{1})]$$

帶入可得,

$$f(\mathbf{1})\chi_a(\mathbf{1}) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(\mathbf{1})$$

如何变换成标准的HF方程呢？



正则变换 (U变换)

U变换单行列式 $|\Psi_0'\rangle$ 与原行列式 $|\Psi_0\rangle$ 仅相差一个相位系数。

考虑一组新的自旋轨道 $\{\chi_a'\}$ ，是自旋轨道 $\{\chi_a\}$ 的U变换。

$$\chi_a' = \sum_b \chi_b U_{ba}$$

因此：

$$\begin{aligned} \langle \chi_a' | \chi_c' \rangle &= \left\langle \sum_b \chi_b U_{ba} \left| \sum_d \chi_d U_{dc} \right. \right\rangle = \sum_b \sum_d U_{ba}^* U_{dc} \underbrace{\langle \chi_b | \chi_d \rangle}_{=\delta_{bd}} \\ &= \sum_b U_{ba}^* U_{bc} = \sum_b (U^+)_{ab} U_{bc} = (U^+ U)_{ac} = \delta_{ac} \end{aligned}$$

$$\langle \chi_a | \chi_c \rangle = \delta_{ac}$$

我们定义一个正方形矩阵 A :

$$A = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_a(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_a(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_a(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix}$$

$$|\Psi_0\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det(A)$$

那么：

$$\begin{aligned} A' &= \begin{pmatrix} x_1'(1) & x_2'(1) & \cdots & x_N'(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_1'(N) & x_2'(N) & \cdots & x_N'(N) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \cdots & x_N(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_1(N) & x_2(N) & \cdots & x_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= AU \end{aligned}$$

因此,

$$\det(AU) = \det(A) \det(U)$$

$$\det(A') = \det(U) \det(A)$$

或:

$$|\Psi_0'\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det(A') = \det(U) |\Psi_0\rangle$$

从 $U^\dagger U = I$, 我们得到:

$$\det(U^\dagger U) = \det(U^\dagger) \det(U) = (\det(U))^* \det(U) = |\det(U)|^2 = 1$$

因此：

$$\det(U) = e^{i\phi}$$

$$|\Psi_0'\rangle = e^{i\phi} |\Psi_0\rangle$$

$e^{i\phi}$ 为U变换矩阵

推论：Fock 算符对自旋轨道的U变换，保持不变性

$$f(1)=h(1)+\sum_b \left(J_b(1)-K_b(1) \right)$$

转换后的自旋轨道，

$$\chi_a'=\sum_b \chi_b U_{ba}$$

$$\begin{aligned}
\sum_a J_{a'}(1) &= \sum_a \int d\vec{x}_2 \chi_{a'}^*(2) r_{12}^{-1} \chi_{a'}(2) \\
&= \sum_a \int d\vec{x}_2 \left(\sum_b \chi_b^*(2) U_{ba}^* \right) r_{12}^{-1} \left(\sum_c \chi_c(2) U_{ca} \right) \\
&= \sum_{bc} \left[\sum_a U_{ba}^* U_{ca} \right] \int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_c(2) \\
&= \sum_b \int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) = \sum_b J_b(1)
\end{aligned}$$

这里使用了关系：

$$\sum_a U_{ba}^* U_{ca} = \sum_a (U^+)_{ab} U_{ca} = \sum_a U_{ca} (U^+)_{ab} = (UU^+)_{cb} = \delta_{cb}$$

因此，库仑算符和对自旋轨道的U变换是不变的

同样，我们可以证明：

$$\sum_a K_{a'}(1) = \sum_b K_b(1)$$

因此

$$f'(1) = f(1)$$

U变换对 ϵ_{ba} 的影响：

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} |\chi_b\rangle$$

将上式两边乘以 $\langle\chi_c|$ ，则有：

$$\langle\chi_c|f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \underbrace{\langle\chi_c|\chi_b\rangle}_{=\delta_{bc}} = \epsilon_{ca}$$

或：

$$\epsilon_{ab} = \langle\chi_a|f|\chi_b\rangle$$

让 $\begin{cases} \chi_a' = \sum_c \chi_c U_{ca} \\ \chi_b' = \sum_d \chi_d U_{db} \end{cases}$ 因此:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ab}' &= \int d\vec{x}_1 \chi_a'^*(1) f(1) \chi_b'(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \int d\vec{x}_1 \chi_c^*(1) f(1) \chi_d(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* \varepsilon_{cd} U_{db} = \sum_{cd} (U^+)_{ac} \varepsilon_{cd} U_{db} \\ &= (U^+ \varepsilon U)_{ab} \end{aligned}$$

或矩阵形式： $\varepsilon' = U^+ \varepsilon U$

因为 ε 是一个厄米矩阵 ($\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*$)，因此，总可以找到一个 U 矩阵来对角化 ε 。

令，自旋轨道集 $\{\chi_a'\}$ 是可以使拉格朗日因子矩阵进行对角化的轨道，即：

$$f|\chi_a'\rangle = \varepsilon_a'|\chi_a'\rangle$$

这组自旋轨道 $\{\chi_a'\}$ 称为，正则自旋轨道

➤ 正则HF 方程

$$f|\chi_a\rangle=\varepsilon_a|\chi_a\rangle$$

$$f(1)=\textcolor{green}{h}(1)+\sum_b\left(J_b(1)-K_b(1)\right)=\textcolor{green}{h}(1)+\textcolor{red}{v}^{\text{HF}}(1)$$

$$\textcolor{red}{v}^{\text{HF}}(1)=\sum_b J_b(1)-K_b(1)$$

$\textcolor{red}{v}^{\text{HF}}(1)$: 有效的单电子势算符, 称为 HF 势

$\textcolor{green}{h}(1)$: 核-哈密顿算符

➤ 轨道能量

$$f|\chi_j\rangle = \varepsilon_j |\chi_j\rangle \quad j=1, 2, \dots, \infty$$

$$f(1) = h(1) + \sum_b (J_b(1) - K_b(1))$$

f 是厄米算符

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \varepsilon_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \varepsilon_j \delta_{ij}$$

$$\begin{aligned}
\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle &= \langle i | h | j \rangle + \sum_b \left(\langle \chi_i | J_b | \chi_j \rangle - \langle \chi_i | K_b | \chi_j \rangle \right) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b ([ij | bb] - [ib | bj]) \\
&= \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle
\end{aligned}$$

ε_i : 与自旋轨道 $|\chi_i\rangle$ 相对应的自旋轨道的能量

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \langle i | h | i \rangle + \sum_b^{\text{occ}} \langle ib || ib \rangle$$

轨道能量

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad \alpha = 1, 2, 3 \dots$$

ε_a 即为 χ_a 轨道的能量, 则

$$\varepsilon_a = \langle \chi_a | f | \chi_a \rangle = \langle a | h | a \rangle + \sum_b^{occ} \langle ab || ab \rangle$$

一般我们用 $a, b, c \dots$ 表示占据电子轨道; $r, s, t \dots$ 表示非占据电子轨道。

ε_a : 包含当前电子a的单电子动能、势能以及其余 “N-1” 个电子对其的排斥。

ε_r : 包含当前电子a的单电子动能、势能以及其余 “N” 个电子对其的排斥。

$$\sum_a^N \epsilon_a = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle$$

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle \quad (\neq \sum_a^N \epsilon_a)$$

状态的总能量 $|\psi_0\rangle$ **不是**轨道能量的总和。

这是因为轨道能量之和将**电子-电子**相互作用**计算了两次**

□ 基于“变分原理”将多电子S.E.方程求解的问题化简为单电子求解的问题

□ 介绍了“库伦算符”和“交换算符”

□ 定义了正则HF方程 $f(1)|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad f(1) = h(1) + v^{HF}(1)$

□ 介绍了“轨道能量”和“体系能量”，以及二者的区别与联系

$$\sum_a^N \varepsilon_a = E_a + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle$$

计算电离势的近似方法

电离过程：从自旋轨道 χ_c 移除一个电子以产生 $(N-1)$ 电子状态。

$$|^{N-1}\Psi_c\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_{c+1}\cdots\chi_N\rangle$$

$$\text{IP (电离电位)} = E_c^{N-1} - E_0^N$$

在单行列式近似中，并假设 $|^{N-1}\Psi_c\rangle$ 中的最佳自旋轨道与 $|^N\Psi_0\rangle$ 中的最佳自旋轨道相同

$$E_0^N = \langle ^N\Psi_0 | \hat{H} | ^N\Psi_0 \rangle = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle$$

$$E_c^{N-1} = \langle ^{N-1}\Psi_c | \hat{H} | ^{N-1}\Psi_c \rangle = \sum_{a \neq c} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab || ab \rangle$$

$$IP = {}^{N-1}E_c - {}^NE_0 = -\langle c|h|c\rangle - \sum_b \langle cb||cb\rangle = -\varepsilon_c$$

ε_c : 占据自旋轨道能量

从 χ_c 中去除电子的电离势只是轨道能量 ε_c 的负值。轨道能量 ε_a 通常是负的，因此电离电位是正的。

计算电子亲和力的近似方法

将电子添加到虚自旋轨道之一 χ_r 以产生 $(N+1)$ 电子态的过程

在单行列式近似中:

$$\begin{cases} |^{N-1}\Psi_c\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{c-1}\chi_{c+1}\cdots\chi_N\rangle \\ |^N\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_c\cdots\chi_N\rangle \end{cases}$$

$|^N\Psi_0\rangle$ 的电子亲和力(EA)是: $EA = E_0^N - E^{N+1}_r$

$$= -\langle r|h|r\rangle - \sum_b \langle rb||rb\rangle$$

$$= -\varepsilon_r$$

向虚自旋轨道 χ_r 添加电子的电子亲和力只是轨道能量 ε_r 的负数。

在中性分子的HF 计算中, ε_r 几乎总是正值。

如果 ε_r 为负, 电子亲和力为正, 因此 $|^{N+1}\psi^r\rangle$ 比 $|^N\psi_0\rangle$ ($^{N+1}E^r = ^NE_0 + \varepsilon_r$) 更稳定。

➤ Koopmans 定理

$$IP = E_{N-1}^c - E_N^0 = -\varepsilon_c$$

$$EA = E_{N+1}^r - E_N^0 = -\varepsilon_r$$

Koopmans 定理为我们提供了一种计算近似电离势和电子亲和力的方法。

Koopmans 定理的近似:

采用“冻结轨道”近似, 即这里忽略了 $(N\pm 1)$ 电子状态中自旋轨道的弛豫。

忽视弛豫往往会产生过正的电离势和过负的电子亲和力。

$$\begin{aligned} \text{IP}_{\text{Koopmans}} &= E_{N-1} - E_N \\ &= (E_{N-1} - \widetilde{E}_{N-1}) + (\widetilde{E}_{N-1} - E_N) \\ &= (E_{N-1} - \widetilde{E}_{N-1}) > 0 + \text{IP (relaxation included)} \end{aligned}$$

$$EA^{\text{Koopmans}} = E_0 - E_{N+1}^r$$

$$= (E_0 - \widetilde{E}_{N+1}^r) + (\widetilde{E}_{N+1}^r - E_{N+1}^r)$$

$$= EA \text{ (relaxation included)} + (\widetilde{E}_{N+1}^r - E_{N+1}^r) (< 0)$$

电子相关效应往往会抵消电离电位的弛豫误差，但会增加电子亲和力的弛豫误差。
这是因为电子数最多的系统中的相关能大。

总之，Koopman电离电位是实验 IPs 的合理近似。但 Koopman 的 EAs 通常很糟糕。

2.3 闭壳层 (Closed-Shell) HF方程: Roothaan 方程

限制性自旋轨道:

$$\chi_i(\vec{x}) = \begin{cases} \Psi_j(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \Psi_j(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

闭壳层限制性基态:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle = |\Psi_1\bar{\Psi}_1\cdots\Psi_a\bar{\Psi}_a\cdots\Psi_{N/2}\bar{\Psi}_{N/2}\rangle$$

自旋轨道 HF 方程：

$$f(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1)=\varepsilon_i\chi_i(\vec{x}_1)$$




$$\leftarrow \varepsilon_j(\Psi_j)=\varepsilon_i(\chi_i)$$

$$f(\vec{x}_1)\Psi_j(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)=\varepsilon_j\Psi_j(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

两边乘以 $\alpha^*(\omega_1)$ 并积分得到:

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\vec{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \Psi_j(\vec{r}_1) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}_1)$$



$\longleftarrow f(\vec{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\vec{x}_1) \alpha(\omega_1)$

$$f(\vec{r}_1) \Psi_j(\vec{r}_1) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}_1) \quad \longleftarrow \quad \text{空间轨道 HF 方程}$$

根据定义, 自旋轨道 Fock 算符 $f(\vec{x}_1)$ 其形式为:

$$f(\vec{x}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\vec{x}_2 \chi_c^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_c(\vec{x}_2)$$

(1) 空间 Fock 算符

$f(\vec{r}_1)$ 的最终形式可推导如下:

$$f(\vec{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \left[h(\vec{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\vec{x}_2 \underline{\chi_c^*(\vec{x}_2)} r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \underline{\chi_c(\vec{x}_2)} \right] \alpha(\omega_1)$$

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1) = & h(\vec{r}_1) + \sum_c^{N/2} \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \int d\vec{r}_2 d\omega_2 \underline{\Psi_c^*(\vec{r}_2)} \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \underline{\Psi_c(\vec{r}_2)} \alpha(\omega_2) \right] \alpha(\omega_1) \\ & + \sum_c^{N/2} \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \int d\vec{r}_2 d\omega_2 \underline{\Psi_c^*(\vec{r}_2)} \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \underline{\Psi_c(\vec{r}_2)} \beta(\omega_2) \right] \alpha(\omega_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= h(\vec{r}_1) + \sum_{\mathbf{c}} \left[\int \underbrace{d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1)}_{=1} \underbrace{\int d\omega_2 \alpha^*(\omega_2) \alpha(\omega_2)}_{=1} \int d\vec{r}_2 \Psi_{\mathbf{c}}^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2) \right. \\
&\quad \left. - \int \underbrace{d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1)}_{=1} \underbrace{\int d\omega_2 \alpha^*(\omega_2) \alpha(\omega_2)}_{=1} \int d\vec{r}_2 \Psi_{\mathbf{c}}^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} P_{12} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2) \right]
\end{aligned}$$

由于 $P_{12} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) = \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) P_{12} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2)$

$$\begin{aligned}
&+ \sum_{\mathbf{c}} \left[\int \underbrace{d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \alpha(\omega_1)}_{=1} \underbrace{\int d\omega_2 \beta^*(\omega_2) \beta(\omega_2)}_{=1} \int d\vec{r}_2 \Psi_{\mathbf{c}}^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2) \right. \\
&\quad \left. - \int \underbrace{d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) \beta(\omega_1)}_{=0} \underbrace{\int d\omega_2 \beta^*(\omega_2) \alpha(\omega_2)}_{=0} \int d\vec{r}_2 \Psi_{\mathbf{c}}^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} P_{12} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2) \right]
\end{aligned}$$

由于 $P_{12} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) = \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) P_{12} \Psi_{\mathbf{c}}(\vec{r}_2)$

因此,

$$f(\vec{r}_1)=h(\vec{r}_1)+\sum_c^{N/2}\left[2\int d\vec{r}_2\Psi_c^*(\vec{r}_2)r_{12}^{-1}\Psi_c(\vec{r}_2)-\int d\vec{r}_2\Psi_c^*(\vec{r}_2)r_{12}^{-1}P_{12}\Psi_c(\vec{r}_2)\right]$$

因此，闭壳层空间轨道 Fock 算符的形式为：

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_c^{N/2} [2J_c(1) - K_c(1)]$$

相比之下，闭壳层自旋轨道 Fock 算符的形式为：

$$f(\vec{x}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_c^N [J_c(1) - K_c(1)]$$

闭壳层HF 能量：

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b [2(aa|bb) - (ab|ba)]$$

$$= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b [2J_{ab} - K_{ab}]$$

(2) 空间轨道形式和轨道能量

轨道能量的自旋轨道表达式:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle \chi_i \chi_b || \chi_i \chi_b \rangle$$

令, $\chi_i(\vec{x}) = \Psi_i(\vec{r})\alpha(\omega)$ $\varepsilon_i(\chi_i) = \varepsilon_i(\Psi_i)$:

将 $\Psi_i(\vec{r})\alpha(\omega)$ 表示为 Ψ_i 、 $\Psi_i(\vec{r})\beta(\omega)$ 表示为 $\bar{\Psi}_i$:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i &= (\Psi_i|h|\Psi_i) + \sum_b^N \langle \Psi_i \chi_b || \Psi_i \chi_b \rangle \\
&= (\Psi_i|h|\Psi_i) + \sum_b^N \{ [\Psi_i \Psi_i | \chi_b \chi_b] - [\Psi_i \chi_b | \chi_b \Psi_i] \} \\
&= (\Psi_i|h|\Psi_i) + \sum_b^{N/2} \{ [\Psi_i \Psi_i | \Psi_b \Psi_b] - [\Psi_i \Psi_b | \Psi_b \Psi_i] \} \\
&\quad + \sum_b^{N/2} \left\{ [\Psi_i \Psi_i | \bar{\Psi}_b \bar{\Psi}_b] - \underbrace{[\Psi_i \bar{\Psi}_b | \Psi_b \bar{\Psi}_i]}_{=0} \right\} \\
&= (\Psi_i|h|\Psi_i) + \sum_b^{N/2} [(\Psi_i \Psi_i | \Psi_b \Psi_b) - (\Psi_i \Psi_b | \Psi_b \Psi_i)] + \sum_b^{N/2} (\Psi_i \Psi_i | \Psi_b \Psi_b) \\
&= h_{ii} + \sum_b^{N/2} [2J_{ib} - K_{ib}]
\end{aligned}$$

➤ Roothaan 方程

对于**限制性(Restricted)**的旋轨，其空间部分相同

$$\chi_a = \psi_a(r)\alpha(\omega) \quad \text{或} \quad \chi_a = \psi_a(r)\beta(\omega)$$

因此，其**闭壳层(closed-shell)**基态波函数可写为，

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N\rangle = |\psi_1(r)\alpha(\omega)\psi_1(r)\beta(\omega) \cdots \psi_{N/2}(r)\alpha(\omega)\psi_{N/2}(r)\beta(\omega)\rangle$$

或简写为，

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle$$

回顾，**旋轨**下的Fock算符，

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)]$$

将J和K算符以及旋轨带入Fock算符,

$$f(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) [h(r_1) + \sum_{i=1}^N \int dx_2 \chi_i^*(x_2) \chi_i^*(1 - P_{12}) \chi_i(x_2)] \alpha(\omega_1)$$

其中, P_{12} 是交换算符

整理可得,

$$f(r_1) = h(r_1) + \sum_{b=1}^{N/2} [2J_b - K_b]$$

上式即为, 基于空间轨道下的Fock算符

因此，空间轨道下的HF方程可写为，

$$f(1)\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1)$$

由于， $\psi_a(r)$ 可以由给定的完备基（如：原子轨道）展开，

$$\psi_a(1) = \sum_{i=1}^K c_{ia} \phi_i(1)$$

带入HF方程可得，

$$f(1) \sum_{i=1}^K c_{ia} \phi_i(1) = \varepsilon_a \sum_{i=1}^K c_{ia} \phi_i(1)$$

等号两边乘以 ϕ_j^* 并积分，

$$\sum_{i=1}^K c_{ia} \int dr \phi_j^*(1) f(1) \phi_i(1) = \varepsilon_a \sum_{i=1}^K c_{ia} \int dr \phi_j^*(1) \phi_i(1)$$

定义两个矩阵：重叠积分矩阵 (**S**) 和 Fock矩阵 (**F**)

$$S_{ij} = \int dr \phi_j^*(1) \phi_i(1)$$

$$F_{ij} = \int dr \phi_j^*(1) f(1) \phi_i(1)$$

可知，上述两个矩阵都是 **K×K** 的维度 (K是基的数目)

这样，**HF方程**可写成**矩阵形式**，

$$\sum_{i=1}^K C_{ia} \mathbf{F}_{ij} = \epsilon_a \sum_{i=1}^K C_{ia} \mathbf{S}_{ij}$$

或

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

上述关系式即为 **Roothaan 方程**

2.4 HF程序实现Hartree-Fock程序实现及计算实例

Fock矩阵 (**F**)

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

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \int dr \phi_j^*(1) f(1) \phi_i(1) \\ &= \int dr \phi_j^*(1) \left\{ h(1) + \sum_{b=1}^{N/2} [2J_b(1) - K_b(1)] \right\} \phi_i(1) \\ &= H_{ij}^{core} + \sum_{b=1}^{N/2} 2 \int dr \phi_j^*(1) J_b(1) \phi_i(1) - \int dr \phi_j^*(1) K_b(1) \phi_i(1) \\ &= H_{ij}^{core} + \sum_{b=1}^{N/2} [2[ji|bb] - [jb|bi]] \end{aligned}$$

注意: **i, j**是原子轨道指标, **b**是分子轨道指标

将 $\psi_b = \sum_{i=1}^K c_{ib} \phi_i$ 带入可得,

$$F_{ij} = H_{ij}^{core} + \sum_{b=1}^{N/2} \left\{ \sum_k \sum_l c_{kb} c_{lb}^* [2[ji|lk] - [jk|li]] \right\}$$

定义密度矩阵,

$$P_{kl} = 2 \sum_{b=1}^{N/2} c_{kb} c_{lb}^*$$

$$F_{ij} = H_{ij}^{core} + \sum_k \sum_l \left(\sum_{b=1}^{N/2} c_{kb} c_{lb}^* \right) [2[ji|lk] - [jk|li]]$$

$$= H_{ij}^{core} + \sum_{kl} P_{kl} [[ji|lk] - \frac{1}{2} [jk|li]]$$

$$= H_{ij}^{core} + G_{ij}$$

i, j, k, l 是原子轨道指标

重叠矩阵 (**S**)

由于原子轨道不正交，存在**S**矩阵。因此，需进行正则变换

定义转换矩阵，

$$X = U S^{-\frac{1}{2}}$$

因此，

$$X^+ S X = (U S^{-\frac{1}{2}})^+ S U S^{-\frac{1}{2}} = S^{-\frac{1}{2}} U^+ S U S^{-\frac{1}{2}} = S^{-\frac{1}{2}} S S^{-\frac{1}{2}} = I$$

这样，可以定义新的系数矩阵 **C'**

$$\mathbf{C}' = X^{-1} \mathbf{C} \quad \text{或} \quad \mathbf{C} = X \mathbf{C}'$$

将 $C = XC'$ 带入Roothaan方程, 可得,

$$FXC' = SXC'\varepsilon$$

等式两边同时乘以 X^+ , 可得,

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

定义 $F' = (X^+FX)$

$$F'C' = C'\varepsilon$$

此时,

$$F'_{ij} = \int dr \phi'_i(1) f(1) \phi'_j(1)$$

$$\psi'_a = \sum_i^K C'_{ai} \phi'_i$$

ϕ'_i 是一套正交的“准”原子轨道。

已知,

$$F = F(\mathbf{P}) = F(\mathbf{C}) \quad \longrightarrow \quad F(\mathbf{C})\mathbf{C} = S\mathbf{C}\epsilon$$

因此, 由于Roothaan方程是**非线性**的, 上述HF方程需**迭代**求解, 即**SCF**

HF方法也称SCF

$$F_{ij} = H_{ij}^{core} + G_{ij}$$

注意, 从Fock矩阵构建可知, 在HF计算中, 其核心难点问题是**双电子积分**的计算

HF计算的一般流程,

STEP 1:

定义分子信息, 包括**构型、基组、电荷、电子数**等。

STEP 2:

计算所需积分, 包括 S_{ij} H_{ij}^{core} U_{ijkl} **注意: Direct SCF 不计算U**

```
!1) and 2):  
file_name='GEOM1.xyz'  
baselable='sto-3g'  
CALL RD_GEOM(NATOM,GEOM,ATOMCHG,iERRO,file_name)  
CALL INTXC_ALLOCATE(NATOM)  
CALL BASIS_INT(NATOM,NORB,GEOM,ATOMCHG,S,Hcore,U,baselable)  
CALL INTXC_DEALLOCATE()
```

STEP 3:

对角化重叠矩阵S，获得转换矩阵X（正则轨道变换）

```
!3):  
  U_matrix=S  
  !The output is an eigenvector  
  CALL DIAG(U_matrix,S_DIAG,NORB)  
  do i=1,NORB  
    !S^(-1/2)  
    S_DIAG(i,i)=S_DIAG(i,i)**(-0.5d0)  
  enddo  
  !get transformation matrix  
  X_transfer = matmul(U_matrix,S_DIAG)  
  !X_transfer transpose get X^+  
  X_adjoint =transpose(X_transfer)
```


STEP 4:

构建初始猜测密度矩阵P (一般用 H^{core})

```
SUBROUTINE DIAG (A,S_DIAG,NORB)
  real*8  A(NORB,NORB),S_DIAG(NORB,NORB)
  real*8  W(NORB),V_m(NORB,NORB)
  integer, parameter :: lwmax=10000
  real*8, dimension(lwmax):: work
  integer i,j,N,LDA,lwork,info
  LDA = NORB
  N = NORB
  lwork = -1
  !allocate (work(lwork))
  call dsyev('V', 'U', N, A, LDA, W, work, lwork,info)
  lwork =min(lwmax,int(work(1)))*2*N
  call dsyev('V', 'U', N, A, LDA, W, work, lwork,info)

  if (INFO .NE. 0) THEN
    write(*,*) "ERROR: IMPOSSIBLE TO SOLVE THE EIGENVALUE PROBLEM!"
  endif

  S_DIAG = 0.0d0
  do i=1,NORB
    S_DIAG(i,i)=W(i)
  enddo
```

STEP 5:

通过4中产生的 P 矩阵和 U 矩阵, 计算 G 矩阵

```
!5):  
call G_matrix(P_old,U,NORB,G_ij)  
  
subroutine G_matrix(P_density,U,NORB,G_ij)  
integer i,j,k,l,NORB  
real*8 U(NORB,NORB,NORB,NORB),G_ij(NORB,NORB)  
real*8 P_density(NORB,NORB)  
real*8 doublej,doublek  
G_ij(:, :)=0.0d0  
  
do i=1,NORB  
  do j=1,NORB  
    do k=1,NORB  
      do l=1,NORB  
        doublej=U(i,j,l,k)  
        doublek=0.5d0*U(i,k,l,j)  
        G_ij(i,j)=G_ij(i,j) + P_density(k,l)*(doublej-doublek)  
      enddo  
    enddo  
  enddo  
enddo  
endsubroutine
```

STEP 6-9:

6. 根据 $F=H +G$ 构建Fock矩阵

7. 借助 X 矩阵对 F 矩阵 进行变换, $F' =X+FX$

8. 对角化 F' 矩阵, 获得 C' 和 E

9. 根据 $C=XC'$ 计算 C

```
!6):  
Fock = Hcore + G_ij  
!7):  
Fock_x = matmul(X_adjoint,matmul(Fock,X_transfer))  
C_eige=Fock_x  
!8):now,Fock_prime output is an eigenvector fock_prime=C'  
call DIAG(C_eige,C_prime,NORB)  
!9):C=X*C' here,X:X_transfer C':eigenvector  
C_new=matmul(X_transfer,C_eige)
```

STEP 10:

根据 C 计算新的密度矩阵P

```
!10):Update the P_density matrix by new coefficient(C_new)  
call P_n_den(C_new,P_new,NORB,Num_ele)
```

```
subroutine P_n_den(C_new,P_new,NORB,Num_ele)  
!input  
integer NORB  
real*8 C_new(NORB,NORB)           !New coefficient matrix  
integer i,j,k,x  
integer Num_ele  
!output  
real*8 P_new(NORB,NORB)           !New density matrix  
x=Num_ele/2  
!write(*,*)x  
P_new=0.0d0  
do i=1,NORB  
    do j=1,NORB  
        do k=1,x  
            P_new(i,j)=P_new(i,j)+2.0d0*C_new(i,k)*C_new(j,k)  
        enddo  
    enddo  
enddo  
endsubroutine P_n_den
```

STEP 11:

判断是否收敛，如果不收敛回到STEP 5，继续循环

```
! 11):  
call delta_P(NORB,P_old,P_new,delta)  
if((delta < 10E-4).and.(abs(E_ele-E2) < 10.0E-6)) then
```

HF收敛后，根据波函数（分子轨道）可以计算后续能量，性质等

HF计算缺少的一个核心问题：Basis积分

基因组选择：

<https://www.basissetexchange.org>

<http://www.grant-hill.group.shef.ac.uk/ccrepo/index.html>

Select the element you would like to download basis sets for:																		
Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period	1	2																
1	H 1.008																	
2	Li 6.94	Be 9.0122											B 10.81	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.180
3	Na 22.990	Mg 24.305											Al 26.982	Si 28.086	P 30.974	S 32.05	Cl 35.45	Ar 39.948
4	K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.887	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.845	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.63	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.798
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.96	Tc 98.906	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.905	Xe 131.29
6	Cs 132.91	Ba 137.33	* La 138.905	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po [209]	At [210]	Rn [222]
7	Fr [223]	Ra [226]	** Ac [227]	Rf [261]	Db [262]	Sg [266]	Bh [271]	Hs [277]	Mt [286]	Ds [288]	Rg [291]	Cn [295]	Nh [294]	Fl [289]	Mc [288]	Lv [293]	Ts [294]	Og [294]
*Lanthanoids																		
**Actinoids																		

Lithium

Please select the lithium basis you'd like to download

Basis: cc-pVDZ **Format:** Molpro

提交

建议资源:

<https://pyscf.org/>



<http://182.92.69.169:7226/Introduction>



原子轨道积分计算 (Fortran代码) : INT.tar.gz

```
zxqu@star:~/software/INT_XC/src/INT$ ls
INT_BASIS.f90  INT_LIBCINT.a  INTXC_MOD.f90  Makefile  program.f90  test
```

```
zxqu@star:~/software/INT_XC/src/INT$ make
gfortran -O2 -g -c program.f90
gfortran -O2 -g -c INTXC_MOD.f90
gfortran -O2 -g -c INT_BASIS.f90
gfortran -o test_int program.o INTXC_MOD.o INT_BASIS.o INT_LIBCINT.a -L -m64 -lblas -llapack
```

```
zxqu@star:~/software/INT_XC/src/INT$ ls
grid_info.mod  INT_BASIS.o  INTXC_MOD.f90  Makefile  program.f90  test
INT_BASIS.f90  INT_LIBCINT.a  INTXC_MOD.o  mol_info.mod  program.o  test_int
```

```
zxqu@star:~/software/INT_XC/src/INT$ cd test/
zxqu@star:~/software/INT_XC/src/INT/test$ ls
aug-cc-pVDZ.bas  GEOM.xyz  test_int
```



```

subroutine BASIS_INT(ncenters,nconts,coord,atomchg,Hcore,TWOEIout,baselable)
implicit none
! input data zone
integer      :: ncenters,nconts
integer      :: atomchg(ncenters) ! natoms, multiplicity, charge
character    :: baselable*30
real(8)      :: coord(ncenters,3) ! natoms, coordinate
! output data zone
integer      :: iconv                ! converge
integer,external :: INDEX_2E
integer      :: nRec
real(8) :: S(nconts,nconts),Hcore(nconts,nconts)
real(8),allocatable :: TWOEI(:)
integer      :: i,j,k,l
real(8)      :: TWOEIout(nconts,nconts,nconts,nconts)

nRec = index_2e(nconts-1,nconts-1,nconts-1,nconts-1)+1
print*,nconts,nRec
allocate(TWOEI(nRec))
call basisint(ncenters,coord,atomchg,baselable,nconts,S,Hcore,nRec,TWOEI)

```

```
Program main
implicit none
Integer, Parameter :: NATOM=6
Integer, Parameter :: NORB=86
Real*8 GEOM(NATOM,3)
Integer ATOMCHG(NATOM), iERRO
Real*8 T(NORB,NORB)
Real*8 U(NORB,NORB,NORB,NORB)
character      :: baselable*30

baselable='aug-cc-pVDZ'
CALL RD_GEOM(NATOM,GEOM,ATOMCHG,iERRO)
CALL INTXC_ALLOCATE(NATOM)
CALL BASIS_INT(NATOM,NORB,GEOM,ATOMCHG,T,U,baselable)
CALL INTXC_DEALLOCATE()
END
```

(1) 总能量和电子能量 E_0

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

(2) 势能面: 总能量 $E_{\text{tot}}(\{\bar{\mathbf{R}}_A\})$ 作为一组核坐标 $\{\bar{\mathbf{R}}_A\}$ 的函数

(3) 平衡几何: $\frac{\partial E_{\text{tot}}(\{\bar{\mathbf{R}}_A\})}{\partial \bar{\mathbf{R}}_A} = 0 \quad A=1, 2, \dots, M$

(4) 从头计算: 不对积分和电子哈密顿量进行近似。

(5) SCF收敛标准:

1) $|E_0^{(i)} - E_0^{(i-1)}| < \delta \quad (\delta = 10^{-6} \text{ a.u.})$

2) density matrix $\left[K^{-2} \sum_u \sum_v [P_{uv}^{(i)} - P_{uv}^{(i-1)}]^2 \right]^{1/2} < 10^{-4}$

➤ 单电子期望值

$$\vartheta_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$$

$$\langle \vartheta_1 \rangle = \langle \Psi_0 | \vartheta_1 | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a^{N/2} (\Psi_a | h | \Psi_a) = \sum_{uv} P_{uv} (v | h | u)$$

例如：

$$\underbrace{\vec{\mu}}_{\text{the dipole moment}} = \langle \Psi_0 | \sum_i q_i \vec{r}_i | \Psi_0 \rangle = \underbrace{\langle \Psi_0 | - \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi_0 \rangle}_{\text{electron}} + \underbrace{\sum_A Z_A \vec{R}_A}_{\text{nuclei}}$$

➤ 布局分析

$$\begin{aligned} N &= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = \int d\vec{r} \left(2 \sum_a^{N/2} |\Psi_a(\mathbf{r})|^2 \right) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\vec{r} |\Psi_a(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_u \sum_v P_{uv} S_{vu} = \sum_u (PS)_{uu} (= \text{tr} PS) \end{aligned}$$

➤ Mulliken 布居

与原子A相关的净原子电荷为

$$q_A = Z_A - \sum_{u \in A} (PS)_{uu}$$

其中, Z_A 是原子核A的电荷。

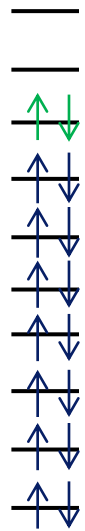
求和指标A, 表示我们只对以原子 A 为中心的基函数求和。

➤ Lowdin 布居

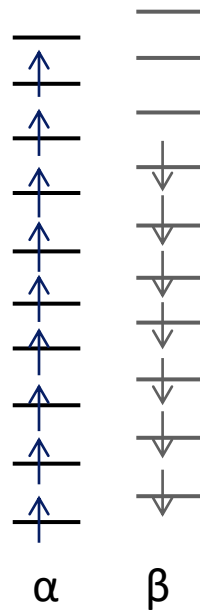
$$N = \sum_{\mathbf{u}} (PS)_{\mathbf{u}\mathbf{u}} = \sum_{\mathbf{u}} (S^{1/2}PS^{1/2})_{\mathbf{u}\mathbf{u}}$$

$$q_A = Z_A - \sum_{\mathbf{u} \in A} (S^{1/2}PS^{1/2})_{\mathbf{u}\mathbf{u}}$$

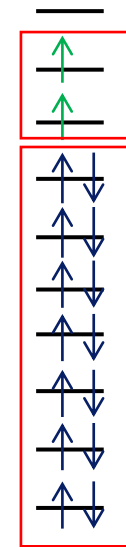
➤ RHF、UHF和ROHF



RHF

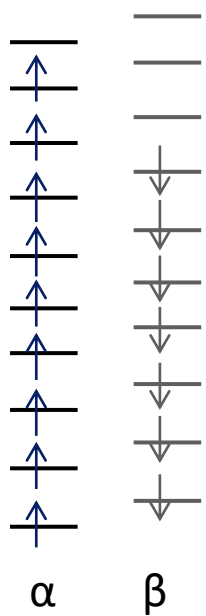


UHF



ROHF

➤ UHF

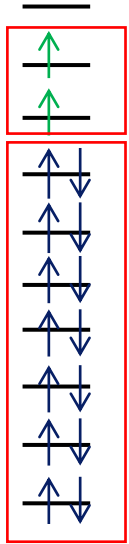


UHF

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\sigma\nu)]$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\sigma\lambda) - P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\lambda|\sigma\nu)]$$

➤ ROHF



ROHF

$$F^{RO} = \frac{1}{2} (F^{\alpha} + F^{\beta} + temp + temp^T)$$

➤ HF计算的一般流程

指定分子构型, 电子数, 原子序数和基组

计算所有需要的分子积分: S_{uv} , H_{uv}^{core} 和 $(uv|\lambda\sigma)$

对角化重叠矩阵S获得转换矩阵X

获得初猜的密度矩阵P

初始猜测

利用密度矩阵和双电子积分计算矩阵G

将G矩阵加到 H_{core} 矩阵中得到Fock矩阵

计算变换后的Fock矩阵 $F' = X^+FX$

对角化 F' 获得 C' 和 ϵ

计算 $C = XC'$

利用C构建新的密度矩阵P $P_{uv} = 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} C_{ua} C_{va}^*$

确定过程是否已收敛。如果没有, 返回到步骤5

自洽收敛

➤ 密度矩阵的初猜

在 SCF 计算中，非线性方程组的解高度**依赖于初始猜测的质量**。初始猜测的优劣不仅会影响解的准确性，还会显著**影响**所需迭代步骤的数量和**收敛的速度**。

➤ Hcore

➤ Wolfsberg-Helmholz (GWH)
$$H_{ij} = \frac{1}{2} K(H_{ii} - H_{jj})S_{ij} \quad H_{ii} = H_{ii}^{core}$$

➤ Extended Hückel theory (EHT)
$$H_{ij} = \frac{1}{2} K(H_{ii} - H_{jj})S_{ij} \quad H_{ii} = -eigv(H_{ii}^{core})$$

➤ 自洽收敛

一般主要用到的收敛技术有：

DIIS、Dumping、Level Shift....

DIIS:

DIIS (迭代子空间中的直接求逆) , 也称为 Pulay 混合, 是一种通过直接最小化关于已知样本向量的线性组合的误差残差 (例如牛顿-拉夫森步长) 来将解外推到一组线性方程的技术。DIIS 由 Peter Pulay 在计算量子化学领域开发, 旨在加速和稳定 Hartree-Fock 自洽场的收敛

Pulay, Péter (1980). Chemical Physics Letters. **73** (2): 393–398.

P. Pulay, "Improved SCF Convergence Acceleration", J. Comp. Chem. 556-560 (1982).

DIIS:

$$F' = \sum_i c_i F_i \quad e_i = F_i D_i S - S D_i F_i \quad B_{ij} = e_i e_j$$

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1m} & -1 \\ B_{21} & B_{22} & \cdots & B_{2m} & -1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{m1} & B_{m2} & \cdots & B_{mm} & -1 \\ -1 & -1 & \cdots & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_m \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

DIIS一些有用的变形。

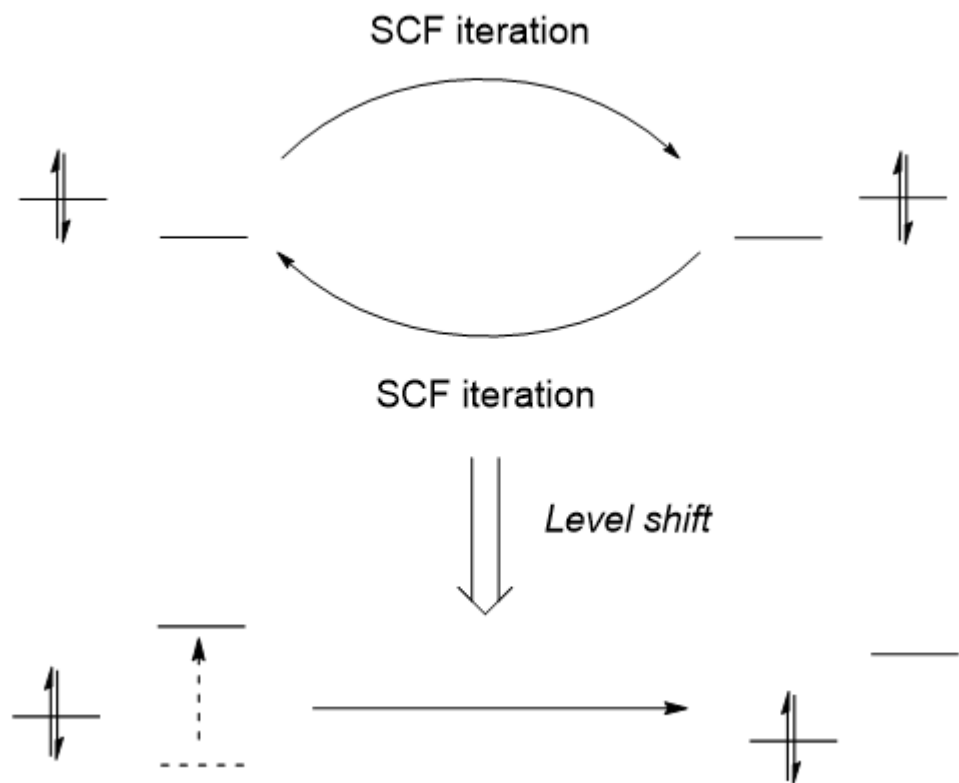
- KDIIS (ORCA, 适用于开壳层系统; 也称为MO-DIIS)
- EDIIS (Gaussian, 用于SCF初始迭代)
- LCIIS (BDF, 用于过渡金属配合物)

Damping:

Damp是权重系数 ($damp \in [0,1]$) , 既可以设为常数也可以根据迭代过程动态调整。在迭代出现震荡时, $P(n), P(n+1), P(n+2) \dots$ 的变化呈锯齿状, 用damp参数平均化后的密度矩阵 P'_n 代替 P_n 就削弱了当前步与上一步密度矩阵之间的差异, 使密度矩阵随迭代变化更为平滑, 帮助收敛。

$$P = (1 - damp) * P + damp * P_{old}$$

Level Shift:



原则:

$$\epsilon_{occ} \Rightarrow \epsilon_{occ}$$

$$\epsilon_{virt} \Rightarrow \epsilon_{virt} + \Delta\epsilon$$

$\Delta\epsilon > 0$, 一般 $0.1 \sim 1.0$ a. u.

$$F_{new} = F + \Delta\epsilon(S - SDS)$$

Shift **all orbitals** up by $\Delta\epsilon$

Shift **occupied orbitals** down by $\Delta\epsilon$

谢谢大家!

