

量子化学讲义

蒋鸿 编 谭淞宸 整理

2019 年 6 月 23 日

目录

第一章 数学和物理准备	2
1.1 矩阵及其运算	2
1.1.1 矩阵运算规则	2
1.1.2 特殊矩阵	2
1.1.3 矢量的内积	3
1.1.4 迹	3
1.1.5 行列式的两种计算方法	3
1.2 线性空间	3
1.2.1 复数线性空间	3
1.3 线性无关与空间的维数	4
1.3.1 线性相关、无关、维数	4
1.3.2 内积	4
1.4 正交归一基矢组	5
1.4.1 基矢展开	5
1.4.2 空间的实例	5
1.5 算符	5
1.5.1 算符的定义和运算	5
1.5.2 厄米性	6
1.6 本征方程	6
1.6.1 本征矢与本征值	6
1.6.2 算符的共同本征矢	7
1.6.3 算符的函数	7
1.7 厄米算符的本征矢为基组	7
1.7.1 厄米算符本征矢	7

1.8	矩阵表示	7
1.8.1	矢量和算符的矩阵表示	7
1.8.2	本征方程求解	8
1.9	么正变换	8
1.9.1	转动的矩阵表示	8
1.9.2	从矩阵到算符	8
1.9.3	算符的么正变换	8
1.9.4	不确定性关系	9
1.10	量子力学的基本假设	9
1.10.1	1 态矢	9
1.10.2	2 物理量	9
1.10.3	3 观测与本征值	9
1.10.4	4 坐标与动量算符	9
1.10.5	5 力学量和泊松括号	10
1.10.6	6 微观粒子的自旋算符	10
1.10.7	7 波函数随时间的演化	11
1.11	定态微扰方法	11
1.11.1	非简并态的定态微扰法: 迭代解法	11
1.11.2	非简并态的定态微扰法: 展开解法	12
1.11.3	实例: 非对角 Hamilton 项	13
1.11.4	实例: 电场微扰的谐振子	13
1.11.5	简并态的定态微扰法	14
1.11.6	简并态能量的二级修正	15
1.12	变分法	15
1.12.1	实例	15
第二章	多电子问题概论	17
2.1	多电子问题	17
2.1.1	原子单位制	17
2.1.2	多电子多核体系的 Hamiltonian	17
2.1.3	电子部分 Hamiltonian 与本征函数	18
2.1.4	全波函数用电子波函数展开	18
2.1.5	绝热近似	19
2.1.6	Born-Oppenheimer 近似	19

2.1.7	绝热表象与透热表象	20
2.1.8	绝热势能面简并的体系	20
2.1.9	关于势能面的讨论	20
2.1.10	势能面在量子化学中的应用	21
2.2	多电子波函数的构建	21
2.2.1	多电子 Schrödinger 方程	21
2.2.2	关于含有自旋的波函数的说明	22
2.2.3	单个电子的波函数	22
2.2.4	电子 Hamiltonian 的分解	22
2.2.5	Hartree 积	23
2.2.6	Slater 行列式	23
2.2.7	Hartree-Fock 近似	24
2.2.8	自洽场方法	24
2.2.9	有限基组的 Hartree-Fock 方程解	25
2.2.10	例: H ₂ 最小基组	25
2.2.11	激发态行列式	26
2.2.12	组态相互作用	26
2.2.13	Full CI 的概念	27
2.2.14	H ₂ 最小基组的 Full-CI	27
2.3	算符与矩阵元	28
2.3.1	Hamiltonian 的分解	28
2.3.2	积分记号约定	28
2.3.3	Slater-Condon 规则	29
2.3.4	从自旋轨道到空间轨道	30
2.3.5	自旋轨道的积分和空间轨道的积分的关系	30
2.3.6	Columb 积分和交换积分	31
2.3.7	限制波函数基态能量的半经典算法	31
2.4	自旋匹配组态函数	32
2.4.1	自旋角动量算符	32
2.4.2	自旋角动量升降算符	33
2.4.3	多电子体系的总角动量算符	33
2.4.4	总角动量算符与 Hamiltonian 的共同本征态	33
2.4.5	限制行列式波函数	34

2.4.6	例: H ₂ 最小基组中自旋匹配波函数的引入	34
2.4.7	一般的自旋匹配过程	35
2.4.8	非限制行列式波函数	35
2.4.9	例: 开壳的 Li	36
2.4.10	非限制波函数的本征态问题	36
2.4.11	为什么要将波函数匹配化?	37
第三章	Hartree-Fock 方法	39
3.1	Hartree-Fock 方程	39
3.1.1	Hartree-Fock 方程的背景	39
3.1.2	Columb 与交换算符	39
3.1.3	Hartree 方程推导	40
3.1.4	行列式波函数的么正变换	40
3.1.5	Fock 算符的么正变换	41
3.1.6	正则 Hartree-Fock 方程	41
3.2	Hartree-Fock 方程解的物理解释	42
3.2.1	轨道能量	42
3.2.2	轨道能量之和不等于总能量	42
3.2.3	轨道能量具有电离能和电子亲合能的物理意义	43
3.2.4	Koopman 定理	43
3.3	闭壳层 Hartree-Fock 方法	44
3.3.1	限制 Hartree-Fock 方程	44
3.3.2	闭壳 Coulumb 算符和交换算符	44
3.3.3	限制自旋轨道的能量	44
3.4	开壳层 Hartree-Fock 方法	45
3.4.1	开壳层体系的两种方法	45
3.4.2	非限制 Hartree-Fock 方程	45
3.5	Roothaan 方程	46
3.5.1	Roothaan 方程	46
3.5.2	密度矩阵	46
3.5.3	Fock 矩阵的表达	47
3.5.4	Pople-Nosbet 方程	47
3.5.5	SCF 过程	48
3.5.6	基组的正交化	48

3.5.7	正交化的两种方法	49
3.5.8	在正则正交化中避免线性相关问题	49
3.5.9	正交化的 Roothaan 方程	50
3.6	轨道基组	50
3.6.1	基组选择的艺术	50
3.6.2	原子类型的基组分类	50
3.6.3	原始和收缩的 GTO	51
3.6.4	原子轨道基组根据大小分类	51
3.6.5	Pople 风格基组	52
3.6.6	相关一致性基组	53
3.6.7	基组重叠误差	54
3.6.8	修正基组重叠误差	54
3.7	密度矩阵和布居分析	55
3.7.1	对应于 HF 行列式波函数的约化密度矩阵	55
3.7.2	密度矩阵和密度的关系	55
3.7.3	基于密度矩阵的有效电荷分析	55
3.7.4	Lowdin 电荷是正交归一基组的电荷分布	56
3.7.5	自旋密度	56
3.7.6	键级	57
第四章	相关波函数方法	59
4.1	电子相关问题的一般讨论	59
4.1.1	HF 近似的提升空间	59
4.1.2	相关能	60
4.2	组态相互作用方法	60
4.2.1	组态相互作用方法	60
4.2.2	多组态波函数	61
4.2.3	Brillouin 定理	61
4.2.4	双重激发对基态能量的影响	61
4.2.5	截断 CI 方法	62
4.2.6	大小一致性	62
4.2.7	最小基组 H2 的 Full-CI 计算: Hamiltonian 的构建	62
4.2.8	最小基组 H2 的 Full-CI 计算: 本征值求解	63
4.2.9	H2 Full-CI 给出的解离极限	64

4.2.10	截断 CI 不满足大小一致性	64
4.3	耦合簇方法	66
4.3.1	团簇算符定义	66
4.3.2	CC 与 CI 的比较	67
4.3.3	CC 具有大小一致性	67
4.3.4	不截断 CI 具有大小一致性, 但截断的就没有了	67
4.3.5	确定系数: 变分的耦合簇方法	68
4.3.6	确定系数: 非变分的耦合簇方法	68
4.3.7	$e^{-T}He^T$ 的解析表达式	68
4.4	多体微扰论	69
4.4.1	多体微扰论引言	69
4.4.2	Møller-Plesset 微扰理论	69
4.4.3	多体微扰的一阶能量修正对应着 HF 基态能量	70
4.4.4	多体微扰的二阶能量修正	70
4.4.5	例: H2 最小基组的多体微扰计算	70
第五章	密度泛函方法	73
5.1	泛函的数学基础	73
5.1.1	泛函的定义	73
5.1.2	泛函微分	73
5.1.3	例: 经典 Columb 势泛函	73
5.1.4	例: Weiz Sacker 动能泛函	74
5.1.5	泛函微分的链式规则	74
5.1.6	一般形式的泛函微分计算规则	74
5.1.7	Euler-Lagrange 方程	75
5.1.8	Lagrange 不定乘子法	75
5.1.9	实例: Thomas-Fermi 近似	76
5.1.10	电子密度与电子密度算符	76
5.2	Hohenberg-Kohn 定理	77
5.2.1	H-K 第一定理	77
5.2.2	H-K 第一定理的证明	77
5.2.3	H-K 第一定理的推论	78
5.2.4	H-K 第二定理	78
5.2.5	DFT 方法的理论基础	79

5.2.6	从 v -可表示性到 N -可表示性	79
5.2.7	Levy 限制性搜索表述	79
5.3	Kohn-Sham 方法	80
5.3.1	Kohn-Sham Ansatz	80
5.3.2	Kohn-Sham 方法	80
5.3.3	Kohn-Sham 方程	81
5.3.4	Kohn-Sham 与 HF 方法对比	81
5.3.5	K-S 轨道的物理意义	81
5.3.6	带隙问题	82
5.4	交换-关联泛函及其绝热连接表示	82
5.4.1	交换-关联泛函	82
5.4.2	绝热连接	83
5.4.3	Hellmann-Feynmann 定理	83
5.4.4	交换关联泛函的积分表示	84
5.4.5	交换关联洞	84
5.4.6	Coulomb 作用能用交换关联洞函数表示	85
5.4.7	交换关联能的分解	85
5.5	近似交换关联泛函	87
5.5.1	Jacob 天梯图景	87
5.5.2	精确条件: 坐标标度关系	88
5.5.3	精确条件: 单电子体系	88
5.5.4	精确条件: 逐段线性条件 (1)	88
5.5.5	精确条件: 逐段线性条件 (2)	89
5.5.6	精确条件: 逐段线性条件 (3)	89
5.5.7	精确条件: Kohn-Sham Koopmans 定理	90
5.5.8	局域密度近似	90
5.5.9	为什么 LDA 很好用?	91
5.5.10	思考题: 电子密度和相互作用显著性	91
5.5.11	梯度展开近似与广义梯度近似	91
5.5.12	meta-GGA	92
5.5.13	思考题: LDA/GGA 给出的曲线是不是光滑的?	92
5.5.14	杂化泛函	93
5.5.15	分段杂化泛函	94

5.5.16	DFT 弱相互作用问题	94
5.5.17	DFT 带隙问题	94
5.5.18	DFT 强关联问题	95
5.6	密度泛函理论的实现	95
5.6.1	Kohn-Sham 方程的数值化	95
5.6.2	Kohn-Sham 方程的自洽求解	95
5.6.3	线性混合方法	96
5.6.4	smearing 方法	96

前言

本文为编者在量子化学课堂上记录的笔记，其中部分公式是从 Szabo 所著 *Quantum Chemistry* 一书上扫描得到的。

第一章 数学和物理准备

1.1 矩阵及其运算

1.1.1 矩阵运算规则

矩阵定义: $A = (A_{ij})_{m \times n}$

数乘: $kA = (kA_{ij})_{m \times n}$

矩阵乘: $C = AB, C_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}, AB \neq BA$

对易子 commutator: $[A, B] = AB - BA$

1.1.2 特殊矩阵

(分块) 对角矩阵 $diag\{A_{11}, A_{22}, \dots, A_{nn}\}$

单位矩阵: I

逆: $AA^{-1} = I$, 不可逆的称奇异矩阵

矩阵转置: $A_{ij}^T = A_{ji}$

正交矩阵: $AA^T = I$

伴随矩阵: $A^\dagger = A_{ji}^*$

自伴矩阵: $A = A^\dagger$

么正矩阵: $A^\dagger A = I$

1.1.3 矢量的内积

Kronecker 符号: $I_{ij} = \delta_{ij}$

矢量的内积: $\langle a|b\rangle = a^\dagger b = \sum_i a_i^* b_i = \text{scalar}$

因此么正性等于: $\sum_k U_{ik}^\dagger U_{kj} = \sum_k U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij}$, 它的列向量 (或行向量) 是正交归一的。

1.1.4 迹

迹: $Tr(A) = \sum_i A_{ii}$

证明: $Tr(AB) = Tr(BA) = \sum_i \sum_j A_{ij} B_{ji}$

1.1.5 行列式的两种计算方法

$$|A_{n \times n}| = \sum_I (-1)^{P_I} \hat{P}_I \prod_i A_{ii}$$

$$|A| = \sum_i A_{ij} \hat{A}_{ij}$$

1.2 线性空间

1.2.1 复数线性空间

- 数域: 复数域 $C = \{\alpha\}$
- 空间: 线性空间 $L = \{|a\rangle, \dots\}$

它们满足:

1. $\alpha|a\rangle \in L$, 数乘可交换
2. $|a\rangle + |b\rangle \in L$, 加法可交换

$$3. \exists |0\rangle, \forall |a\rangle, |0\rangle + |a\rangle = |a\rangle + |0\rangle = |a\rangle$$

$$4. \alpha(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle$$

1.3 线性无关与空间的维数

1.3.1 线性相关、无关、维数

线性无关: $\sum_i \alpha_i |a_i\rangle = 0 \Leftrightarrow \alpha_i = 0$

反之, 线性相关

如果存在 n 个线性无关的矢量, 而任何 $n+1$ 个矢量线性相关, 则是 n 维的。

维数: n , 可以是有限、无限可数、无限不可数

1.3.2 内积

由右矢空间到左矢空间:

$$\{|a_i\rangle\} \rightarrow \{\langle a_i|\}, \alpha|a\rangle \rightarrow \alpha^* \langle a|$$

定义内积为 $\langle a_1|a_2\rangle$, 满足:

1. $\langle a_1|a_2\rangle \in F$
2. $\langle a_1|a_2\rangle = \langle a_2|a_1\rangle^*$
3. $\langle a_1|a_1\rangle \geq 0$ 且只有零向量取到 0
4. $\langle a_1|(\alpha|a_2\rangle + \beta|a_3\rangle) = \alpha\langle a_1|a_2\rangle + \beta\langle a_1|a_3\rangle$

正交性: $\langle a_1|a_2\rangle = 0$

归一化: $\langle a_1|a_1\rangle = 1$

1.4 正交归一基矢组

1.4.1 基矢展开

Schmidt 正交化过程：从 n 个线性无关的到 n 个正交归一的矢量，满足 $\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}$

对一个 n 元线性无关矢量组（基矢）， $|u\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle$, where $c_i = \langle a_i | u \rangle$

定义单位算符： $\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \hat{I}$

$$\langle u | v \rangle = \langle u | \hat{I} | v \rangle = \sum_i \langle u | a_i \rangle \langle a_i | v \rangle$$

1.4.2 空间的实例

向量空间： $|a\rangle = (a_1, \dots, a_n)^T$, $\langle a| = (a_1^*, \dots, a_n^*)$

函数空间：要求

1. 平方可积， $\int_a^b |f|^2 dx < \infty$
2. 边界条件， $f(a) = f(b) = 0$, or $f(a) = f(b)$

内积：

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b f^*(x) g(x) dx, \langle f | f \rangle = 0 \Rightarrow f = 0$$

1.5 算符

1.5.1 算符的定义和运算

$$\hat{A}|u\rangle = |v\rangle$$

$$\text{线性性: } \hat{A}(\alpha|u\rangle + \beta|u\rangle) = \alpha\hat{A}|u\rangle + \beta\hat{A}|v\rangle$$

单位算符

- 算符乘法: $\hat{A}\hat{B}|u\rangle = \hat{A}(\hat{B}|u\rangle)$
- 算符加法: $(\hat{A} + \hat{B})|u\rangle = \hat{A}|u\rangle + \hat{B}|u\rangle$
- 对易子: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$
- 反对易子: $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$

逆: $\hat{A}\hat{B} = \hat{I} \Leftrightarrow \hat{B} = \hat{A}^{-1}$

1.5.2 厄米性

1. 定义 $\hat{A}|u\rangle = |v\rangle, \langle u|\hat{A}^\dagger = \langle v|$
 2. 利用 $\langle w|A|u\rangle$ 的结合公理定义厄米共轭算符作用于右矢、原算符作用于左矢的形式
 3. 得到 $\langle u|\hat{A}^\dagger|v\rangle = \langle v|\hat{A}|u\rangle^*$
- 厄米算符: $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$
 - 么正算符: $\hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{I}$
 - 么正算符满足 $\langle u'|v'\rangle = \langle u|v\rangle, u' = \hat{U}u$
 - 么正算符 = 旋转变换

1.6 本征方程

1.6.1 本征矢与本征值

本征方程: $\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$

对厄米算符:

1. 本征值为实数;
2. 本征矢正交。

1.6.2 算符的共同本征矢

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Rightarrow$ 可以找到共同本征态。

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \Rightarrow \hat{A}\hat{B}|a_i\rangle = a_i\hat{B}|a_i\rangle$$

- 不简并: $\hat{B}|a_i\rangle = b|a_i\rangle$
- 简并: $\hat{B}|a_s\rangle = \sum_{s'} c_{s',s}|a_{s'}\rangle$ 仍然可以对角化使 $\hat{B}|a'_s\rangle = b|a'_s\rangle$

1.6.3 算符的函数

$$f(\hat{A}) = \sum_k c_k \hat{A}^k$$

另一定义: $f(\hat{A}) = \sum_i |a_i\rangle f(a_i) \langle a_i|$, 两定义等价。

1.7 厄米算符的本征矢为基组

1.7.1 厄米算符本征矢

$\{|a_i\rangle\}$ 是正交归一基组, $|w\rangle = \sum_i w_i |a_i\rangle$

$w_i = \langle a_i | w \rangle$, 故 $|w\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i | w \rangle$, $\hat{I} = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|$ 是单位算符, 表明本征矢完备。

单位算符是由各个基矢定义的投影算符之和。

1.8 矩阵表示

1.8.1 矢量和算符的矩阵表示

$|u\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i | u \rangle$, 用列矩阵 $u_a = (\langle a_1 | u \rangle, \dots, \langle a_n | u \rangle)^T$ 表示。

$\hat{O} = \sum_i \sum_j |a_i\rangle \langle a_i | \hat{O} | a_j \rangle \langle a_j|$, 用矩阵 $(O_{ij})_{n \times n} = \langle a_i | \hat{O} | a_j \rangle$ 表示。显然, 一个算符在自己的本征矢上的表示是对角化的。

抽象矢量和抽象算符的表达式可以转化为列矩阵和方阵的表达式！

1.8.2 本征方程求解

$\hat{B}|b\rangle = \lambda|b\rangle$ 转化为 $B\vec{b} = \lambda\vec{b}$ ，解久期方程即得。

1.9 么正变换

1.9.1 转动的矩阵表示

基矢 $|a_i\rangle \rightarrow |b_i\rangle$ ，则定义矩阵 $U_{ij}^\dagger = \langle b_i|a_j\rangle, U_{ij} = \langle a_i|b_j\rangle$

- 矢量： $\langle b_i|u\rangle = \sum_j \langle b_i|a_j\rangle \langle a_j|u\rangle$ ，也即 $u_b = U^\dagger u_a$
- 算符： $\langle b_i|\hat{O}|b_j\rangle = \sum_{kl} \langle b_i|a_k\rangle \langle a_k|\hat{O}|a_l\rangle \langle a_l|b_j\rangle$ ，也即 $O_b = U^\dagger O_a U$

1.9.2 从矩阵到算符

知道矩阵，求相应算符：

$$\hat{U} = \sum_{ij} |b_i\rangle U_{ij} \langle b_j|$$

考虑么正变换算符：

$$\hat{U} = \sum_{ij} |b_i\rangle \langle a_i|b_j\rangle \langle b_j| = \sum_i |b_i\rangle \langle a_i|$$

故： $\hat{U}|a_i\rangle = |b_i\rangle$

1.9.3 算符的么正变换

$\hat{B} = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}$ ，则 $B|a'_i\rangle = A|a'_i\rangle$ ，其中 $|a'_i\rangle$ 是原矢量的么正变换。

1.9.4 不确定性关系

期望 $\langle A \rangle = \langle u | \hat{A} | u \rangle$, $\Delta \hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$, 则

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2 / 4$$

1.10 量子力学的基本假设

1.10.1 1 态矢

态矢：用于描述状态的矢量 $|u\rangle$

1. 归一化：有时要求态矢满足 $\langle u | u \rangle = 1$;
2. 相位不定性：即使归一化，仍有一个 $e^{i\alpha}$ 的相位因子不确定。

1.10.2 2 物理量

任何一个物理可观测量对应于一个算符，特别是厄米算符（其本征值是实数）。

1.10.3 3 观测与本征值

观测过程对应于算符作用于一个矢量上，得到一个本征值： $\hat{A}|u\rangle \rightarrow a_i$;

1. 得到具体的本征值不确定；
2. 测到特定本征值的概率为 $|\langle a_i | u \rangle|^2$;

1.10.4 4 坐标与动量算符

坐标与其共轭的动量不对易，且 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$;

在选定坐标本征态作为基矢时，动量算符表为 $\hat{p} = -i\hbar \partial / \partial x$;

坐标本征态基组是无穷不可数维的：

1. 基矢的正交归一性可表为 $\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$ ；
2. 单位算符可表为 $\hat{I} = \int |x\rangle\langle x|dx$

δ 函数的性质：

1. 可以看作某些良性函数的极限，如 $N(0, \sigma \rightarrow 0)$ ；

2. 积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x')\delta(x-x')dx' = f(x)$$

3. Fourier 变换表示

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk$$

4. 原函数 $\delta(x) = \eta'(x)$ ；

1.10.5 5 力学量和泊松括号

1. 可表为坐标、动量的经典力学函数可以量子化为 $A(\{q_i, p_i\}) \rightarrow \hat{A}(\{\hat{q}_i, \hat{p}_i\})$ ；
2. 经典的泊松括号 $[A, B] \rightarrow [\hat{A}, \hat{B}]/i\hbar$ 。

例：经典的 Hamilton 量为

$$H = T + V = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\{q_i\})$$

量子化之后为

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\{\hat{q}_i\})$$

满足 $\hat{H}\psi(\{\vec{r}_i\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\})$

1.10.6 6 微观粒子的自旋算符

微观粒子的自旋自由度

1. 算符为 $\hat{\vec{S}} = \hat{S}_x \vec{e}_x + \hat{S}_y \vec{e}_y + \hat{S}_z \vec{e}_z$;
2. 各个坐标不对易, $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$;
3. $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$, 可取共同本征态:
 - $\hat{S}^2 |sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |sm_s\rangle$;
 - $\hat{S}_z |sm_s\rangle = m_s \hbar |sm_s\rangle$;
 - 对电子, $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$ 。

对全同粒子体系, 置换算符为: $\hat{P}_{ij}\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \psi(\dots, j, \dots, i, \dots)$ 。

1. 由于粒子全同, $PH = HP$;
2. 对易, 可取与 H 共同本征态;
3. 本征值只能为正负 1;
4. 对 Fermion (电子等) 取 -1, Pauli 不相容原理。

1.10.7 7 波函数随时间的演化

薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$$

1.11 定态微扰方法

1.11.1 非简并态的定态微扰法: 迭代解法

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$, 并且我们已经知道 $\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$ 。

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle = (\lambda \hat{H}' - \Delta_n) |n\rangle$$

左乘原来的本征态, 得到

$$\Delta_n \langle n^{(0)} | n \rangle = \langle n^{(0)} | \lambda \hat{H}' | n \rangle$$

引入中间归一化 $\langle n^{(0)} | n \rangle = 1$ (这样的好处是和修正项都正交), 我们得到了能量修正的表达式。

由此也可以看出, $(\lambda\hat{H}' - \Delta_n)|n\rangle$ 不包含 $|n^{(0)}\rangle$ 的成分。定义投影算符 $\hat{Q}_n = \hat{I} - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|$, 得到形式解

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + (E_n^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1}\hat{Q}_n(\lambda\hat{H}' - \Delta_n)|n\rangle$$

1.11.2 非简并态的定态微扰法：展开解法

作展开：

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots$$

规定中间归一化, 使 $\langle n|n^{(k)}\rangle = \delta_{0k}$, 代入：

$$\left[(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}') - (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots)\right] (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \dots) = 0$$

非简并态能量和本征态的一级修正

比较一次项系数：

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle + (\hat{H}' - E_n^{(1)})|n^{(0)}\rangle = 0$$

左乘原本征矢, 移项：

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle$$

左乘另一本征矢：

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle = -H'_{mn}$$

因此

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_m |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |m^{(0)}\rangle \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

非简并态能量的二级修正

比较二次项系数：

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(2)}\rangle + (\hat{H}' - E_n^{(1)})|n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle = 0$$

左乘原本征矢，移项：

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | \hat{H}' | n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

1.11.3 实例：非对角 Hamilton 项

$$\hat{H} = (\epsilon_1 |1\rangle\langle 1| + \epsilon_2 |2\rangle\langle 2|) + V(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)$$

能量的一级修正：

$$E_{n=1,2}^{(1)} = \langle n | \hat{H}' | n \rangle = 0$$

能量的二级修正：

$$E_1^{(2)} = -\frac{V^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}, E_2^{(2)} = \frac{V^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$$

考虑精确解

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2}\right)^2 + V^2} = \epsilon_1 - \frac{V^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + \dots$$

1.11.4 实例：电场微扰的谐振子

谐振子引入电场微扰

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - qEx$$

本征方程

$$\hat{H}_0 |n\rangle = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega |n\rangle \langle m|x|n\rangle = \sqrt{\hbar/2m\omega} (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1})$$

能量修正

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H} | n \rangle = c \langle n | x | n \rangle = 0 E_0^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} = -\frac{q^2 \epsilon^2}{2m\omega^2}$$

1.11.5 简并态的定态微扰法

无微扰时，解出一组正交归一的本征态 ($m = 1, 2, \dots, g$):

$$\hat{H}_0 |m^{(0)}\rangle = E_D^{(0)} |m^{(0)}\rangle$$

新算子的本征态 $\{|l\rangle | l = 1, 2, \dots, g\}$ ，且当 $\lambda \rightarrow 0$ 时， $|l^{(0)}\rangle$ 是本征态，可以表为：

$$|l^{(0)}\rangle = \sum_m |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle$$

仍作展开：

$$|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + \dots$$

$$E_l = E_D^{(0)} + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots$$

代入

$$(E_D^{(0)} - \hat{H}_0) |l^{(1)}\rangle = (\hat{H}' - E_l^{(1)}) |l^{(0)}\rangle$$

简并态能量和本征态的一级修正

左乘原本征矢，得到

$$\sum_m H'_{nm} \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle = E_l^{(1)} \langle n^{(0)} | l^{(0)} \rangle$$

解这个方程即得与每一个本征值 $E_l^{(1)}$ 对应的本征矢 $l^{(0)}$ 。也即，能量的一级修正可表为：

$$E_l^{(1)} = \langle l^{(0)} | \hat{H}' | l^{(0)} \rangle$$

与非简并态一样。

$$|l^{(1)}\rangle = \sum_{k \notin D} |k^{(0)}\rangle \frac{H'_{kl}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

1.11.6 简并态能量的二级修正

$$E_l^{(2)} = \langle l^{(0)} | \hat{H}' | l^{(1)} \rangle = \sum_{k \notin D} \frac{|H'_{kl}|^2}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

注：要排除简并能量为 $E_D^{(0)}$ 的近似态。

1.12 变分法

$$\hat{H}|0\rangle = E|0\rangle|\tilde{0}\rangle \rightarrow E' = \frac{\langle 0' | \hat{H} | 0' \rangle}{\langle 0' | 0' \rangle} = E_0 + \frac{\langle k | 0' \rangle}{\langle 0' | 0' \rangle}$$

1.12.1 实例

$$\psi = Ae^{-bx^2} E' = \frac{\hbar^2 b}{2m} + \frac{m\omega^2}{8b} E'_b = 0, b = m\omega/2\hbar, E_0 = \hbar\omega/2$$

已经有一组基函数， $|0'\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$ ，则

$$E' = \frac{\langle 0' | \hat{H} | 0' \rangle}{\langle 0' | 0' \rangle}$$

习题

第二章 多电子问题概论

2.1 多电子问题

2.1.1 原子单位制

SI 单位:

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

作伸缩变换 $\vec{r} = \lambda \vec{r}'$, 并使

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

则我们发现 $\lambda = a_0$ 。再令 $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/\mathcal{E}_a$, 解得基态能量是 0.5 a.u., 也记作 Hartree。

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

2.1.2 多电子多核体系的 Hamiltonian

对多电子多核体系, H 是核和电子坐标的函数:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$$

引入自然单位制: $\hbar = m = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, 可以写作

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

本征方程为:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

2.1.3 电子部分 Hamiltonian 与本征函数

核动能很小, 定义电子部分 H 算符为:

$$H_{el}(\vec{r}; \vec{R}) = T_e + V(\vec{r}, \vec{R})$$

这里 R 是作为参数进入 Hamiltonian, 先解它的本征方程, 得到

$$\hat{H}_{el}\psi_n(\vec{r}; \vec{R}) = E_n(\vec{R})\psi_n(\vec{r}; \vec{R})$$

这里的电子波函数显式地依赖电子坐标, 参数地依赖核坐标 (也即对于不同的核的安排, ψ_n 是不同的关于电子坐标的函数)。能量 $E_n(\vec{R})$ 称为绝热势能面 (或势能片)。

2.1.4 全波函数用电子波函数展开

若解出电子问题, 即给定任意原子核坐标时, 得到所有的电子态波函数 $\psi_n(\vec{r}; \vec{R})$, 则可以展开全波函数并代入全波函数的方程 ($H = H_{el} + T_N$):

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R})\psi_n(\vec{r}; \vec{R})$$

$$\sum_n \left[\chi_n E_n \psi_n - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 (\chi_n \psi_n) \right] = E \sum_n \chi_n \psi_n$$

在电子坐标空间中作内积，得

$$\left[E_m - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 \right] \chi_m + \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \chi_n = E \chi_m$$

其中，

$$\hat{\Lambda}_{mn} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\langle \psi_m | \nabla_R^2 | \psi_n \rangle + 2 \langle \psi_m | \nabla_R | \psi_n \rangle \nabla_R]$$

2.1.5 绝热近似

到目前为止，处理原则上是精确的。

忽略不同绝热势能面之间的耦合，则有 $\hat{\Lambda}_{mn} = \hat{\Lambda}_{mm} \delta_{mn}$ （绝热：两种自由度的运动是时间尺度可分离的）；

如果体系有时间反演对称性（不存在外磁场），波函数可取为实函数，则

$$\langle \psi_m | \nabla_R \psi_m \rangle + \langle \nabla_R \psi_m | \psi_m \rangle = 0 \Rightarrow \langle \psi_m | \nabla_R \psi_m \rangle = 0$$

因此只有一项：

$$\hat{\Lambda}_{mm} = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi_m | \nabla_R^2 \psi_m \rangle$$

2.1.6 Born-Oppenheimer 近似

又因为 $\nabla_R^2 \psi(\vec{r} - \vec{R}) = \nabla_{\vec{r}}^2 \psi(\vec{r} - \vec{R})$ ，所以这一项也可以看成电子动能乘以质量比，可忽略。

忽略所有项， $\hat{\Lambda}_{mn} = 0$ 。大多数情况下准确，但很多时候我们也需要超越该近似（从 BO 到绝热是个较小的改进，该近似失效时主要是绝热近似失效）。

绝热近似本质为忽略不同电子态的耦合：

- 在不同态之间能量相差大时准确
- 能量接近、简并时不可忽略

2.1.7 绝热表象与透热表象

2.1.7.1 绝热表象

用（给定原子核坐标的）电子 Hamilton 算符本征态作为基组展开，实际上需要对展开近行截断，只考虑能量比较接近的几个电子态的耦合。

2.1.7.2 透热表象

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \tilde{\psi}_n(\vec{r}; \vec{R}) \tilde{\chi}_n(\vec{R})$$

这里不是电子的本征态，而是对应于不同核坐标时具有相同电子态特征的波函数。

当它们都完备时，是等价的；但在实际研究中只会考虑少量电子态，会给出不同的结果。

2.1.8 绝热势能面简并的体系

设在某一点处 $E_i(\vec{R}_0)$ 相等，根据交叉点处导数，可分为几种类型：

- Conical intersection: 交叉
- Renner-Teller intersection: 是两个势能面的稳定点
-

John-Teller 定理：简并体系可以通过不对称的变形来降低它的能量，从而一般不是稳定结构。

2.1.9 关于势能面的讨论

总势能 $U = E_m + V_{nn}$ ，考虑关于原子核坐标的梯度为受力：

$$F_I = -\nabla_I U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$$

所有原子受力 $F = 0$ 的地方为一个稳定点，但该点的性质由 Hessian 矩阵确定：

$$M_{I\alpha, J\beta} = \frac{\partial F_{I\alpha}}{\partial R_{J\beta}}$$

- Hessian 矩阵正定，则为势能面的最低点（对应反应物和生成物）；
- Hessian 矩阵有一个负特征值，则为势能面的一阶鞍点（对应过渡态）。

由一个鞍点分开的两个极值点即一个反应最小能量路径，也称内禀反应坐标。

2.1.10 势能面在量子化学中的应用

- 由势能面，可以确定体系各种可能的结构
- 与统计力学结合可以获得体系的热化学性质
- 与过渡态理论或更高级的反应动力学理论可以用来确定化学反应速率常数的
- 量子化学方法的优劣是能否解析计算力和力常数，这会极大影响结构优化。

2.2 多电子波函数的构建

2.2.1 多电子 Schrödinger 方程

在 B-O 近似下，我们的任务是求解关于电子坐标的 Schrodinger 方程：

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n), \mathcal{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} v_{ij}$$

其中

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}}$$

其中 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ 。

2.2.2 关于含有自旋的波函数的说明

为了完整描述一个电子，需要指定自旋，两个正交归一完备的自旋波函数（自变量不定，只需要知道它们是正交归一的即可）：

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0, \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

记 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ ，则波函数可以写作 $\Psi(\mathbf{x}_i)$ 。由于自旋坐标的取值为 $\pm 1/2$ ，所以

$$\int d\mathbf{x} = \sum_s \int d\mathbf{r}$$

2.2.3 单个电子的波函数

所谓轨道即是一个单电子的波函数；分子轨道即是分子中电子的波函数。

空间轨道： $\psi_i(\mathbf{r})$ 是位矢的函数，描述位置的分布；具有正交归一完备性。

自旋波函数： α 和 β 构成了正交归一完备基。

自旋轨道 = 空间轨道 + 自旋波函数：

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

即，给定 K 个空间轨道，可以构建 $2K$ 个自旋轨道。

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

2.2.4 电子 Hamiltonian 的分解

$$\hat{H}_{el} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i, I} \frac{1}{r_{iI}}$$

进行拆分，

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{h}(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}}$$

2.2.5 Hartree 积

忽略相互作用时, 从 $h(i)$ 可解出一系列本征函数

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

当无相互作用时, 由于 \mathcal{H} 为 $h(i)$ 之和, 所以如下形式的乘积

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

称为 Hartree 乘积波函数, 即是 \mathcal{H} 的本征函数, 且本征能量为

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

但是乘积不满足多电子波函数应满足的交换反对称性要求。一个自然的改进是用该形式的多电子波函数采用变分原理确定单电子解 ψ_i 应该满足的方程, 即

$$E_0^{(\text{Hartree})} = \min_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \langle \Phi^{\text{HP}} | \hat{H} | \Phi^{\text{HP}} \rangle$$

这被称为 Hartree 近似, 只考虑了经典静电作用。若考虑电子坐标交换的反对称性考虑进来, 便是 Hartree-Fock 近似。

2.2.6 Slater 行列式

为构建满足交换反对称性的波函数, 对 N 电子体系定义行列式波函数:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

它可以形象地描述为: N 个电子占据了 N 个轨道 $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$, 但不指明哪一个电子在哪一个轨道上。Slater 行列式可以简记为 (只写明对角元):

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

如果电子下标的顺序不变, 可以写成

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

同时反对称性也可以表为

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

2.2.7 Hartree-Fock 近似

最简单的用于描述基态的波函数是一个 Slater 行列式:

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

变分原理表明, 最优的这个形式的波函数是给出最低能量的波函数

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

变分的自由度来自调整自旋轨道, 通过变分计算, 能得出它们应该满足如下的 Hartree-Fock 方程:

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

其中

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

这表明, Hartree-Fock 近似的实质是将多电子问题转化为单电子问题, 而排斥作用平均化处理。

2.2.8 自洽场方法

由于 Hartree-Fock 势取决于其它电子的自旋轨道, 所以整个 Fock 算符与它自己的本征函数有关, 这说明它是非线性的, 必须迭代求解。

1. 进行关于自旋轨道的初始猜测；
2. 计算 Hartree-Fock 势；
3. 解本征方程得到新的自旋轨道；
4. 重复 2 和 3，直至自洽。

通过以上过程，求得一组（理论上无穷多）解，将最低的 N 个轨道（描述基态）用 abc 标注，其余用 rst 标注。

2.2.9 有限基组的 Hartree-Fock 方程解

理论上，Hartree-Fock 方程的解数量是无穷多的。但实际上，Hartree-Fock 方程是用有限多个空间基函数 $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ 求解的，共生成 $2K$ 个自旋轨道。

其中， N 个是占据的，而 $2K-N$ 个是未占据的。

基组越大，变分得到的能量越低，其极限称为 Hartree-Fock 极限。

2.2.10 例：H2 最小基组

模型：H2 的 MO-LCAO 描述。

每个 H 有一个 1s 轨道 $(\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1), \phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2))$ ，而分子轨道是它们的线性组合。定义

$$S_{12} = \int d\mathbf{r} \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$$

成键轨道：

$$\psi_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2)$$

反键轨道：

$$\psi_2 = [2(1 - S_{12})]^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2)$$

进而形成 4 个自旋轨道，基态为

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

对应的闭壳表示

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

2.2.11 激发态行列式

基态波函数只是 HF 方程的一个解，由此出发，用 HF 方程的其他解（2K 个）近似激发态，从而线性组合构建更为准确的波函数。一般地，

$$|\Phi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_I c_I|\Phi_I\rangle$$

单激发：

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle$$

双激发：

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle$$

2.2.12 组态相互作用

Slater 行列式集合

$$\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$$

是完备的，确切的波函数总能展开成如下形式：

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

每一个 Slater 行列式都可以看成是一个组态，因此称为组态相互作用。

Hamiltonian 在这组完备基下是一个矩阵，它的本征值即是可能的能级。

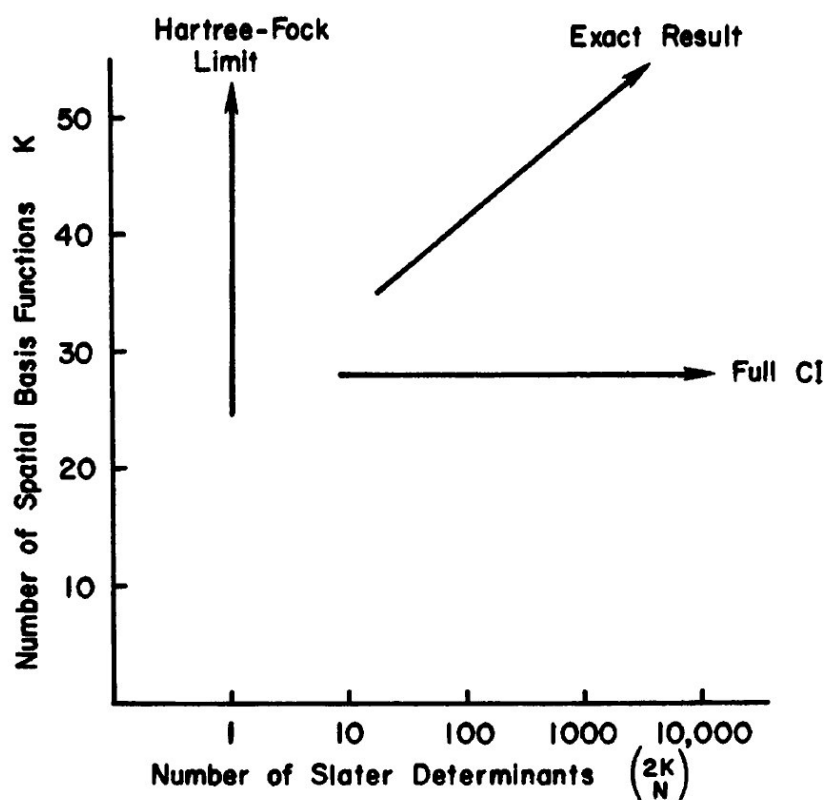
注意，它最低的本征值不等于基态波函数能量 $E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle$ （后者可以看成是这个矩阵的 (1,1) 元），而是存在一个修正项

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

2.2.13 Full CI 的概念

当我们使用 $2K$ 个自旋轨道时，形成的 $(2K, N)$ 个行列式并不是一个完备的基。

尽管如此，只要我们将这个 $(2K, N)$ 维的 H 矩阵对角化，就可以得到由这些函数张成的空间中的最优解。这个过程被称为 Full CI。



2.2.14 H₂ 最小基组的 Full-CI

我们得到了六个可能的行列式波函数：

$$1\bar{1}, 2\bar{1}, \bar{2}\bar{1}, 1\bar{2}, 12, 2\bar{2}$$

考虑到对称性，只有第一个和最后一个是可能的。Hamiltonian 矩阵为：

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 1\bar{1}|H|1\bar{1}\rangle & \langle 1\bar{1}|H|2\bar{2}\rangle \\ .. & \langle 2\bar{2}|H|2\bar{2}\rangle \end{pmatrix}$$

现在我们需要找到方法计算这些元素。

2.3 算符与矩阵元

2.3.1 Hamiltonian 的分解

用以上方法求解时，需要求解多电子 Hamiltonian 关于不同 Slater 行列式波函数的矩阵元，为此将它分为两部分：

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

$$\mathcal{O}_2 = \sum_{i < j} v(i, j)$$

特别地，Coulomb 作用 $v(i, j) \equiv r_{ij}^{-1}$ 。

2.3.2 积分记号约定

在推广到多电子体系之前，约定如下记号：

单电子积分记号：

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

双电子积分记号：

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

反对称化的双电子积分记号：

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

2.3.3 Slater-Condon 规则

为了计算 $|K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle$ 与另一个波函数的矩阵元，

$$\langle K|\mathcal{O}|L\rangle$$

我们分以下三种情况：

- $|L_0\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle$
- $|L_1\rangle = |\cdots \chi_p \chi_n \cdots\rangle$
- $|L_2\rangle = |\cdots \chi_p \chi_q \cdots\rangle$

矩阵元为：

	\mathcal{O}_1	\mathcal{O}_2
$\langle K \mathcal{O}_i L_0\rangle$	$\sum_m \langle m h m\rangle$	$\sum_{m<n} \langle mn mn\rangle$
$\langle K \mathcal{O}_i L_1\rangle$	$\langle m h p\rangle$	$\sum_n \langle mn pn\rangle$
$\langle K \mathcal{O}_i L_2\rangle$	0	$\langle mn pq\rangle$

由此我们可以计算出基态能量

$$\langle K|\mathcal{H}|K\rangle = \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn||mn\rangle$$

根据对称性，也可以写成

$$\langle K|\mathcal{H}|K\rangle = \sum_m^N \langle m|h|m\rangle + \sum_{n>m}^N \langle mn||mn\rangle$$

对上式的直观理解：能量等于电子能量（第一项）加上不重复的电子对能量（第二项）。当然，真实的物理不是这么回事。

2.3.4 从自旋轨道到空间轨道

自旋轨道可以简化形式推导，但在具体计算中应该只考虑空间部分。在非相对论、闭壳（自旋轨道成对占据）、限制（成对的自旋轨道具有相同的空间部分）的条件下，一对空间轨道可以表示为：

$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha = \psi_i(\mathbf{x}) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta = \bar{\psi}_i(\mathbf{x})\end{aligned}$$

此时一个基态行列式波函数应该写作

$$\begin{aligned}|\Psi_0\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_3\chi_4\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle \\ &= |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle\end{aligned}$$

2.3.5 自旋轨道的积分和空间轨道的积分的关系

注：我觉得是 jh 没有系统讲但是很重要的一点。以下我采用的符号和书上以及和 jh 的讲义都不一样，小括号是尖括号代表的积分直接去除自旋函数得到的积分。

单电子积分的简化：

$$\langle i|h|j\rangle = \langle \bar{i}|h|\bar{j}\rangle = (i|h|j)$$

$$\langle i|h|\bar{j}\rangle = 0$$

双电子积分的简化：

$$\langle ij|kl\rangle = \langle i\bar{j}|\bar{k}\bar{l}\rangle = \langle \bar{i}\bar{j}|\bar{k}\bar{l}\rangle = (ij|kl)$$

$$\text{other cases} = 0$$

求和记号的简化：

$$\sum_i^N \chi_i = \sum_i^{N/2} \psi_i + \sum_i^{N/2} \bar{\psi}_i$$

在这种记法下，闭壳基态能量为

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (a|h|a) + \sum_{a,b}^{N/2} 2(ab|ab) - (ab|ba)$$

2.3.6 Columb 积分和交换积分

为简化以上表达式，定义：

单电子积分

$$h_{ii} = (i|h|i)$$

Columb 积分

$$J_{ij} = (ij|ij)$$

交换积分

$$K_{ij} = (ij|ji)$$

在 H₂ 分子（特别是第 4 章）里经常用到的一点是，如果 i、j 是实空间轨道，则

$$K_{ij} = (ii|jj) = (jj|ii)$$

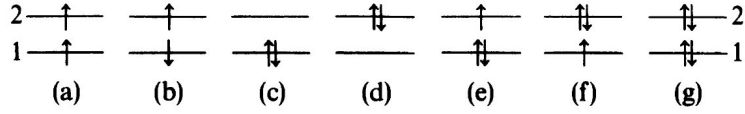
那么对于 n 电子闭壳层体系，HF 基能量为

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_{a,b}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab})$$

2.3.7 限制波函数基态能量的半经典算法

- 每个电子给出 h_{ii}
- 每对电子给出 J_{ij}
- 每对自旋相同的电子给出 $-K_{ij}$

Exercise 2.23 Verify the energies of the following determinants by inspection.



- a. $h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$.
 b. $h_{11} + h_{22} + J_{12}$.
 c. $2h_{11} + J_{11}$.
 d. $2h_{22} + J_{22}$.
 e. $2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$.
 f. $2h_{22} + h_{11} + J_{22} + 2J_{12} - K_{12}$.
 g. $2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12}$.

2.4 自旋匹配组态函数

2.4.1 自旋角动量算符

$$\vec{s} = s_x \vec{i} + s_y \vec{j} + s_z \vec{k}$$

$$s^2 = \vec{s} \cdot \vec{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$$

对易关系

$$[s_i, s_j] = i\epsilon_{ijk}s_k, [s^2, s_z] = 0$$

它们的共同本征函数满足

$$s^2 |s, m_s\rangle = s(s+1) |s, m_s\rangle$$

$$s_z |s, m_s\rangle = m_s |s, m_s\rangle$$

对电子而言, $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$ 。记

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\alpha\rangle$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\beta\rangle$$

本征值

$$\begin{aligned}s^2|\alpha\rangle &= \frac{3}{4}|\alpha\rangle, & s^2|\beta\rangle &= \frac{3}{4}|\beta\rangle \\ s_z|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha\rangle, & s_z|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta\rangle\end{aligned}$$

2.4.2 自旋角动量升降算符

定义

$$\begin{aligned}s_+ &= s_x + is_y \\ s_- &= s_x - is_y\end{aligned}$$

则有 $[\hat{s}_z, \hat{s}_\pm] = \pm \hbar s_\pm$, 因此

$$\begin{aligned}s_+|\alpha\rangle &= 0, & s_+|\beta\rangle &= |\alpha\rangle \\ s_-|\alpha\rangle &= |\beta\rangle, & s_-|\beta\rangle &= 0\end{aligned}$$

则容易证明: $s^2 = s_+s_- - s_z + s_z^2$ 。

2.4.3 多电子体系的总角动量算符

对多电子体系可以定义总电子自旋算符

$$\vec{\mathcal{S}} = \sum_{i=1}^N \vec{s}(i)$$

容易证明满足以上对易关系。同理

$$\mathcal{S}_\pm = \sum_{i=1}^N s_\pm(i)$$

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_+\mathcal{S}_- - \mathcal{S}_z + \mathcal{S}_z^2$$

2.4.4 总角动量算符与 Hamiltonian 的共同本征态

在非相对论、无外磁场时, 由于 Hamiltonian 不含自旋自由度, 因此

$$[\mathcal{H}, \mathcal{S}^2] = [\mathcal{H}, \mathcal{S}_z] = 0$$

它们的共同本征函数

$$\mathcal{S}^2|\Phi\rangle = S(S+1)|\Phi\rangle$$

$$\mathcal{S}_z|\Phi\rangle = M_s|\Phi\rangle$$

$2S+1$ 称为体系的多重度。

单 Slater 行列式是 \mathcal{S}_z 的本征态：

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_z|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle &= \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta)|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle \\ &= M_s|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle\end{aligned}$$

但未必是 \mathcal{S}^2 的本征态。

2.4.5 限制行列式波函数

我们可以通过 K 个空间轨道构建 $2K$ 个自旋轨道：

$$\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega)$$

$$\chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

由这样的自旋轨道构成的行列式称限制行列式波函数。

在限制行列式波函数中，进一步若每个轨道都是双占据的，则称闭壳行列式波函数，而开壳层行列式波函数存在单占据的轨道。

特别地，闭壳行列式波函数是 $\mathcal{S}^2, \mathcal{S}_z$ 的本征态。

2.4.6 例：H2 最小基组中自旋匹配波函数的引入

在两能级两电子体系中，有如下组态：

$$|1\bar{1}\rangle, |12\rangle, |1\bar{2}\rangle, |2\bar{1}\rangle, |\bar{2}\bar{1}\rangle, |2\bar{2}\rangle$$

闭壳：第一个和最后一个，容易证明 \hat{S}^2, \hat{S}_z 的本征值都是 0。

开壳：以下两个是本征态：

$$|\bar{2}\bar{1}\rangle; |12\rangle$$

但

$$|2\bar{1}\rangle; |1\bar{2}\rangle$$

不是本征态。重新线性组合：

$$|^1\Psi_1^2\rangle = 2^{-1/2} (|1\bar{2}\rangle + |2\bar{1}\rangle)$$

是本征态，本征值 0；

$$|^3\Psi_1^2\rangle = 2^{-1/2} (|1\bar{2}\rangle - |2\bar{1}\rangle)$$

是本征态，本征值 1。

证明过程用到了平方算符的分解式。

另外，三线态能量低于单线态。

2.4.7 一般的自旋匹配过程

单激发态中的四个函数：

$$|\Psi_a^r(00)\rangle = 2^{-1/2} (|\Psi_a^{\bar{r}}\rangle + |\Psi_a^r\rangle)$$

$$|\Psi_a^r(10)\rangle = 2^{-1/2} (|\Psi_a^{\bar{r}}\rangle - |\Psi_a^r\rangle)$$

$$|\Psi_a^r(1\bar{1})\rangle = |\Psi_a^{\bar{r}}\rangle$$

$$|\Psi_a^r(11)\rangle = |\Psi_a^{\bar{r}}\rangle$$

2.4.8 非限制行列式波函数

限制行列式波函数给一对自旋相反的电子指定了相同的空间轨道，但在开壳体系中由于不同的交换作用它们倾向于拥有不同的轨道。

如果给定 K 个正交归一空间轨道 $\{\psi_i^\alpha\}$ 和 K 个正交归一空间轨道 $\{\psi_i^\beta\}$, 这两个集合之间不再正交, 但令

$$\begin{aligned}\chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)\end{aligned}$$

则 $2K$ 个自旋轨道仍是正交归一的!

重叠矩阵表为:

$$\langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}$$

2.4.9 例: 开壳的 Li

限制的 Li

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

非限制的 Li

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

通常这样放松限制使能量更低。

2.4.10 非限制波函数的本征态问题

非限制行列式波函数是 \mathcal{S}_z 的本征态, 但既不是 \mathcal{S}^2 本征态, 也不能被自旋匹配, 因而 Li 基态并不是纯双线态。但实际应用中可以用非限制行列式波函数对精确的 doublet 等进行近似。

非限制的单线态常常合并为对应的限制单线态 (也即闭壳)。

若我们使用精确的线态展开一些非限制态, 如

$$\begin{aligned}|\Psi^1\rangle &= c_1^1|1\rangle + c_3^1|3\rangle + c_5^1|5\rangle + \dots \\ |\Psi^2\rangle &= c_2^2|2\rangle + c_4^2|4\rangle + c_6^2|6\rangle + \dots \\ |\Psi^3\rangle &= c_3^3|3\rangle + c_5^3|5\rangle + c_7^3|7\rangle + \dots\end{aligned}$$

则它们常常被高 S 态污染, 污染程度取决于重叠矩阵 (这是一道选做题)

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

2.4.11 为什么要将波函数匹配化?

定理多电子体系 Hamiltonian 关于对应于不同自旋本征态的两个多电子波函数的矩阵元为 0，即

$$\langle \Phi | H | \Phi' \rangle = \langle k s m_s | H | k' s m_s \rangle \delta_{ss'} \delta_{m_s m'_s}$$

当然这是本征函数系正交性的自然推论。根据这个结果，我们可以对 CI 的计算作简化，比如 H₂ 计算时的对称性分析，如果不做分析要解 6×6 矩阵本征值问题。

习题

第三章 Hartree-Fock 方法

3.1 Hartree-Fock 方程

3.1.1 Hartree-Fock 方程的背景

HF 近似将 N 电子基态波函数表示为单电子轨道组成的行列式波函数 $|\Psi\rangle = |\chi_1 \dots \chi_n\rangle$ ，进而可以得到

$$E_0 = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \sum_{a<b} \langle ab||ab\rangle$$

在正交归一限制下进行变分，即能得到单电子轨道的方程是

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1)$$

当我们将 $=a$ 的项加入后，即能简记为

$$f(1) = h(1) + \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)$$

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

3.1.2 Columb 与交换算符

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

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

注意后一个是 nonlocal 的，其值依赖于全空间。它们与积分的关系：

$$\langle \chi_a(1) | \mathcal{J}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \langle ab | ab \rangle$$

$$\langle \chi_a(1) | \mathcal{K}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \langle ab | ba \rangle$$

3.1.3 Hartree 方程推导

定义辅助泛函：

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle a | b \rangle - \delta_{ab})$$

第二项的变分

$$- \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle$$

第一项的变分

$$\sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle$$

整理为只含 χ_a 的项，则有

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1)$$

所以

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

因此 ε 是一个 Hermite 矩阵。

3.1.4 行列式波函数的么正变换

如果

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}$$

其中 \mathbf{U} 是么正矩阵，定义矩阵波函数

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

由于

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{A})$$

因此

$$|\Psi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Psi_0\rangle$$

它们仅差一个相位因子，故具有么正变换不变性。

3.1.5 Fock 算符的么正变换

$$\begin{aligned} \sum_a \mathcal{J}'_a(1) &= \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \chi'_a{}^*(2) r_{12}^{-1} \chi'_a(2) \\ &= \sum_{bc} \left[\sum_a U_{ba}^* U_{ca} \right] \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_c(2) \end{aligned}$$

由于

$$\sum_a U_{ba}^* U_{ca} = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{cb} = \delta_{cb}$$

所以

$$\sum_a \mathcal{J}'_a(1) = \sum_b \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) = \sum_b g_b(1)$$

因此 Fock 算符也具有么正变换不变性。

3.1.6 正则 Hartree-Fock 方程

$$\varepsilon_{ba} = \langle \chi_b | f | \chi_a \rangle$$

因此

$$\varepsilon' = \mathbf{U}^\dagger \varepsilon \mathbf{U}$$

ε 是一个 Hermite 矩阵，能么正对角化，因此可以将其对角化。因此

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

3.2 Hartree-Fock 方程解的物理解释

3.2.1 轨道能量

ε 是作为乘子引入的，并不具备物理意义，但也可以赋予它们一定的物理意义。

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

每个解对应一个能量，而 N 个能量最低的轨道即是在 0 态中占据的，其能量表述为：

$$\varepsilon_i = \langle i|h|i\rangle + \sum_b \langle ib||ib\rangle$$

分别地对于占据和非占据轨道，有

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= \langle a|h|a\rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \\ \varepsilon_r &= \langle r|h|r\rangle + \sum_b \langle rb|rb\rangle - \langle rb|br\rangle \end{aligned}$$

3.2.2 轨道能量之和不等于总能量

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

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

当我们直接相加时，两个轨道上的电子之间的相互作用被算了两次。

3.2.3 轨道能量具有电离能和电子亲合能的物理意义

原始的 N 电子态:

$$|{}^N\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_c\cdots\chi_N\rangle$$

去掉一个电子之后的 $N-1$ 电子态:

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

假定 $N-1$ 电子态的最优自旋轨道没有变化, 则

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

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

这表明, 电离能 $IP = -\varepsilon_c$ 。

同理, 我们有

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

3.2.4 Koopman 定理

给定一个 N 电子行列式波函数,

- 在 a 轨道移走一个电子得到的 $N-1$ 态的能量变化是 $-\varepsilon_a$
- 在 r 轨道增加一个电子得到的 $N+1$ 态的能量变化是 $-\varepsilon_r$

这是一种「轨道冻结」假设, 忽略了轨道的弛豫。因此, 通常会把电离能估高, 把电子亲合能估低。通常来讲, 电离能是好的近似, 但亲合能很差 (对于中性分子, 亲合能一般是正的, 但 HF 经常给出负的结果)。这可能是因为关联能会部分抵消电离能, 但会加重亲合能的误差。(图示!)

3.3 闭壳层 Hartree-Fock 方法

3.3.1 限制 Hartree-Fock 方程

给定

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

将 Hartree-Fock 方程化为

$$f(1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

定义闭壳 HF 算符:

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

3.3.2 闭壳 Coulomb 算符和交换算符

经过化简, 得到

$$f(1) = h(1) + \sum_b^{N/2} 2J_b(1) - K_b(1)$$

$$J_b(1)\psi_a(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_b^{*(2)} r_{12}^{-1} \psi_b(2) \right] \psi_a(1)$$

$$K_b(1)\psi_a(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_b^{*(2)} r_{12}^{-1} \psi_a(2) \right] \psi_b(1)$$

3.3.3 限制自旋轨道的能量

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib}$$

3.4 开壳层 Hartree-Fock 方法

3.4.1 开壳层体系的两种方法

两种方法：

- 限制开壳 HF：双占据轨道的自旋向上和向下的空间部分相同，基态波函数是本征态（匹配后）。求解方程较复杂，变分总能量高。
- 非限制 HF：双占据轨道的自旋向上和向下的空间部分不同

3.4.2 非限制 Hartree-Fock 方程

$$|\Psi_{\text{UHF}}\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle$$

一般的 HF 方程

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

代入并化简，得到

$$f^s(1)\psi_i^s(1) = \varepsilon^s\psi_i^s(1)$$

$$f^s = h + \sum_b^{N_s} [J_b^s - K_b^s] + \sum_b^{N_{\bar{s}}} J_b^{\bar{s}}$$

进而，可以写出能量表达式：

$$E_0 = \sum_s \left\{ \sum_a^{N_s} h_{aa}^s + \frac{1}{2} \sum_{ab}^{N_\sigma} [J_{ab}^{ss} - K_{ab}^{ss} + J_{ab}^{s\bar{s}}] \right\}$$

3.5 Roothaan 方程

3.5.1 Roothaan 方程

用 RHF 消去自旋后，即是

$$f(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1)$$

引入基组将其表现为代数方程，用 K 个基组展开：

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}$$

代入，并投影：

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$$

定义重叠矩阵 ($K \times K$ Hermite 矩阵)：

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1)$$

Fock 矩阵 ($K \times K$ Hermite 矩阵)：

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1)$$

可以整理成

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

写成矩阵形式

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

3.5.2 密度矩阵

对闭壳体系，有

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N$$

利用 C 矩阵，定义密度矩阵：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

3.5.3 Fock 矩阵的表达

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

所以

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}$$

用密度矩阵表示为

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\sigma|\nu\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right]$$

3.5.4 Pople-Nosbet 方程

$$\psi_i^s = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^s \phi_\mu$$

代入 UHF 方程，可以得到矩阵方程

$$\mathbf{F}^s \mathbf{C}^s = \mathbf{S} \mathbf{C}^s \mathcal{E}^s$$

其中矩阵元由 UHF 算符得到：

$$F_{\mu\nu}^s = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\sigma|\nu\lambda) - P_{\lambda\sigma}^s (\mu\sigma|\lambda\nu)$$

其中

$$P_{\mu\nu}^s = \sum C_{\mu a}^s C_{\nu a}^{s*}$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_s P_{\mu\nu}^s$$

3.5.5 SCF 过程

本质上，方程是

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon$$

所以需要迭代求解。

在每一步中，如果 \mathbf{S} 是单位矩阵，则简化为

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

这就是一般的本征值问题。

3.5.6 基组的正交化

试图重组

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu$$

我们希望

$$\int d\mathbf{r} \phi'^*_\mu(\mathbf{r}) \phi'_\nu(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu}$$

这就要求

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$$

3.5.7 正交化的两种方法

3.5.7.1 对称正交化

因为 Hermite 矩阵一定可以酉对角化，所以有

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s}$$

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger$$

3.5.7.2 正则正交化

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}$$

3.5.8 在正则正交化中避免线性相关问题

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}$$

如果有些 \mathbf{S} 的特征值特别小，则近乎于线性相关，此时将它排序： $s_1 > \dots > s_K$ ，我们认为后 m 个太小，定义

$$\tilde{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} U_{1,1}/s_1^{1/2} & U_{1,2}/s_2^{1/2} & \cdots & U_{1,K-m}/s_{K-m}^{1/2} \\ U_{2,1}/s_1^{1/2} & U_{2,2}/s_2^{1/2} & \cdots & U_{2,K-m}/s_{K-m}^{1/2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ U_{K,1}/s_1^{1/2} & U_{K,2}/s_2^{1/2} & \cdots & U_{K,K-m}/s_{K-m}^{1/2} \end{pmatrix}$$

它是 $K \times (K-m)$ 的矩阵，对应于 \mathbf{U} 的前 $K-m$ 列乘上 \mathbf{s} 的前 $K-m$ 行和列。此时只剩下 $K-m$ 个正交归一的波函数：

$$\phi'_\mu = \sum_{\nu=1}^K \tilde{X}_{\nu\mu} \phi_\nu, \mu = 1, 2, \dots, K-m$$

3.5.9 正交化的 Roothaan 方程

定义

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

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$$

就给出

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\varepsilon$$

3.6 轨道基组

3.6.1 基组选择的艺术

- 准确性：基函数接近实际要处理的体系，就可以使用更小的基组获得更高的数值精度；
- 效率：对给定基函数形式，矩阵元计算的方便程度。

分类：

- 原子基组：以原子核为中心，具有原子轨道形式，并和原子种类有关；
- 平面波：离域基函数，和原子位置、种类无关；
- 缀加基组：混合

3.6.2 原子类型的基组分类

3.6.2.1 Slater 型

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = Y_{lm} r^{n-1} e^{-\xi r}$$

3.6.2.2 Gauss 型

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = Y_{lm} r^{2n-2-l} e^{-\xi r^2}$$

和 STO 相比, GTO 不是很好的描述:

1. 在原子核位置, GTO 是光滑的, 不满足尖端条件
2. 衰减太快

GTO 具有如下性质: 两个不同中心的 Gaussian 乘积可以转化成同中心的 Gaussian。

3.6.3 原始和收缩的 GTO

由于 GTO 并不是好的描述, 直接用 GTO 需要大量函数, 一般用若干 GTO 近似 STO 整体作为基函数!

$$\phi_{\mu}^{\text{CGF}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P)$$

既可以利用 GTO 的优势, 又可以降低基组大小。

3.6.4 原子轨道基组根据大小分类

3.6.4.1 最小基组

对应于每个原子中每个占据轨道存在一个 CGF 基函数

- H: 1s
- O: 1s、2s、2p*3

3.6.4.2 双 zeta 基组

- O: 1s 1s' 2s 2s' 2p 2p' *3

其中对应于同一个原子轨道的两个 CGF 基函数有不同的径向部分。

3.6.4.3 价双 zeta 基组

只有价层原子轨道用两个基函数，内层用一个基函数。

类似，可以定义 TZ、QZ 等等

3.6.4.4 极化基函数

具有比占据价层轨道更高角动量量子数的基函数

3.6.4.5 弥散基函数

为描述电子离域体系（如负离子）需要引入具有特别小 α_i 的基函数。很多时候不考虑弥散基函数时很多负离子的 HOMO 都是正的。

3.6.5 Pople 风格基组

一般公式：K-ABCD...G(*), STO-nG 相当于 n-nG, 下面以 H₂O 为例

3.6.5.1 STO-nG

作为最小基组，用 n 个 PGF 近似 STO，其中系数和 α_i 由拟合 STO 得到。

例：STO-3G, H 有 1 个 (*2), O 有 5 个, 共 7 个, PGF 21 个

3.6.5.2 4-31G

是一种价双 zeta 基组：

- 内层：由 4 个 PGF 组合而成的 CGF

- 外层：一个 CGF 是由 3 个 PGF 组合而成的，另一个是由 1 个 PGF 组合成的。

例：4-31G，H 有 2 个 (*2)，O 有 9 个，共 13 个

例：6-311G 是价三 zeta 基组，H 有 3 个 (*2)，O 有 13 个，共 19 个

3.6.5.3 6-31G*

一个星号：给重元素加 6d 轨道

两个星号：给重元素加 6d 轨道、给 H 加 3p 轨道

更精确的，6-311G(2df,2pd)。

例：6-31G**, H 有 5 个 (*2)，O 有 15 个，共 25 个。

3.6.6 相关一致性基组

设计某一个层次的基组时，对相关能有相当贡献的基函数都应该考虑进来。

	1d	第二周期
cc-pVDZ	2s1p	3s2p1d
cc-pVTZ	3s2p1d	4s3p2d1f
cc-pVQZ	4s3p2d1f	5s4p3d2f1g
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	6s5p4d3f2g1h
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1h	7s6p5d4f3g2h1i

优点：从 DZ 到 6Z，精度基本上是系统改进的，可以用于系统性测试基组收敛性。

进而，可以发展基组外推处理技术。

3.6.7 基组重叠误差

原子类型的基函数时，总能量对基组的收敛性存在很大的绝对误差，大于我们实际关注的物理量。

不过，计算总能量差时的误差可以远小于总能量的绝对误差，也即各自的误差接近，这样就能抵消。

例：计算解离反应，采用确定基组时，AB 的误差和 A、B 单独的误差并不一致。

原因是：计算 AB 时，设想 AB 虽然相邻但没有任何相互作用，如果基组完备，解离反应能量应该为 0，但当基组不完备时，B 区域中的基函数可以补偿 A 区域基组的不完备性，得到更低的能量，得到一个负的反应能。

3.6.8 修正基组重叠误差

Counterpoise 修正：

$$\Delta E = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^*$$

$$E_r = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b - \Delta E$$

- 用 A+B 基组计算 A (1)、计算 B (2)
- 用 A 基组计算 A (3)、用 B 基组计算 B (4)
- 能量差 1+2-3-4
- 修正后，反应能为反应后 - 反应前 - 能量差

3.7 密度矩阵和布居分析

3.7.1 对应于 HF 行列式波函数的约化密度矩阵

对应于 $|\chi_1 \dots \chi_N\rangle$, 有如下形式

$$\gamma_1(\vec{x}_1, \vec{x}_1') = \sum_{a=1}^N \chi_a(\vec{x}_1') \chi_a^*(\vec{x}_1)$$

电子密度

$$\rho(\vec{r}) = \int \gamma_1(\vec{x}, \vec{x}) d\vec{s} = \rho^\alpha + \rho^\beta$$

Fock 算符写为:

$$f(1) = h(1) + \int d\vec{x}_2 \frac{\gamma_1(\vec{x}_2, \vec{x}_2)}{r_{12}} - \int d\vec{x}_1 \frac{\gamma_1(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2)$$

3.7.2 密度矩阵和密度的关系

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

$$\rho(\vec{r}', \vec{r}) = \int ds \gamma(\vec{r}'s, \vec{r}s) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\vec{r}') \phi_\nu(\vec{r})$$

如果选取了正交归一基组, 则有

$$P_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'$$

3.7.3 基于密度矩阵的有效电荷分析

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \text{Tr } \mathbf{P} \mathbf{S}$$

我们定义

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} \mathbf{P} \mathbf{S}_{\mu\mu}$$

这样得到的是 Mulliken 有效电荷。另外

$$N = \sum_A \sum_{\mu \in A} \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}_{\mu\mu}^{1/2}$$

可以定义

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2}$$

3.7.4 Lowdin 电荷是正交归一基组的电荷分布

由于

$$\mathbf{P} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{P}' \mathbf{S}^{-1/2}$$

则

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma\lambda} P'_{\sigma\lambda} \phi'_{\sigma}(\vec{r}) \phi'_{\lambda}^*(\vec{r})$$

因此 Lowdin 有效电荷是根据正交化基组定义的。

3.7.5 自旋密度

$$\rho^s(\vec{r}) = \rho^{\alpha}(\vec{r}) - \rho^{\beta}(\vec{r})$$

定义 $P_{\mu\nu}^s = \rho^{\alpha} - \rho^{\beta}$ ，则

$$= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^s \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r})$$

有效自旋分布为：

$$s_A = \sum_{\mu \in A} \mathbf{P}^s \mathbf{S}_{\mu\mu}$$

3.7.6 键级

除有效电荷和有效自旋之外，P 也用于分析化学键，定义键级

$$\text{BO}_{AB} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \mathbf{PS}_{\mu\nu} \mathbf{PS}_{\nu\mu}$$

习题

第四章 相关波函数方法

4.1 电子相关问题的一般讨论

4.1.1 HF 近似的提升空间

HF 近似是一种平均场近似，相当于将一个电子相互作用体系映射到一个非相互作用体系，每个电子感受到一个考虑其它电子平均的有效势。考虑到反对称性后：

- 自旋相同的电子在同一位置出现的概率为 0；
- 自旋相反的电子在同一位置出现的概率不为 0。

但实际上由于 Coulomb 作用，均不可能出现在同一位置，这称为「瞬时相关」。

考虑 H2 的基态波函数：

$$\Phi_0 = \frac{1}{2}|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{2}(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1))$$

设 1 自旋向上，2 自旋向下，则

$$P^{\uparrow\downarrow}(1,2) = \frac{1}{2}|\psi_1(1)|^2|\psi_2(2)|^2$$

反之，都向上，则

$$P^{\uparrow\uparrow} = 0$$

这说明两个电子自旋平行的情况不会出现，但两个自旋相反的电子可以出现在同一空间。

4.1.2 相关能

给定 Hamiltonian，定义精确的基态总能量和 HF 基态总能量之间的差别为关联能

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

注意这里精确基态总能量是对应于一定的 Hamiltonian（处理相对论效应的层次）。例：电子之间的超距作用 vs QED 光速作用。

另外，相关能实际估算依赖于基组，定义 BS 相关能：

$$E_{\text{corr}}(N_{BS}) = \mathcal{E}_0(N_{BS}) - E_0(N_{BS})$$

其中一定基组大小的精确基态能量可以由 full-CI 得到。当 $N \rightarrow \infty$ 时得到完备基组下的相关能，故有时定义

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_0^{\text{HF-limit}}$$

数值精度由方法（相关水平）、Hamiltonian（近似水平）、基组三方面决定。

4.2 组态相互作用方法

4.2.1 组态相互作用方法

组态（Configuration）：指对给定单电子轨道的占据方式，也即对应于一个 Slater 行列式波函数。

CI 方法：用求解 HF 方程得到的单电子轨道构建的 Slater 行列式作为展开多电子波函数的基组，通过 Ritz 变分法确定展开系数。

$$|\Psi\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle$$

本质上是取一组 N 电子函数基，使 N 电子 Hamiltonian 对角化（也即将实际的波函数写成 N 电子试探波函数的线性组合）。

理论上给出的解是精确的，但实际上只能用有限个 N 电子波函数作为基。

由于使用 $2K$ 个单电子轨道理论上能生成 $\binom{2K}{N}$ 个 Slater 行列式，必须只能用一部分。

4.2.2 多组态波函数

如果 HF 是好的近似，重要的 I 应该是和 0 比较相近的态。例：

$$|\Phi_{abc}^{rst}\rangle = a_r^\dagger a_s^\dagger a_t^\dagger a_c a_b a_a$$

N 重激发的数目：

$$\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$$

线性组合：

$$|\Psi_0\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots$$

可以通过 Ritz 变分法求解，为此需要计算矩阵元。

4.2.3 Brillouin 定理

对应于两个以上组态差异的矩阵元为 0，另外

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_a^r \rangle = 0$$

这是因为上述矩阵元等于 $\langle a | f | r \rangle$ 。

说明单激发对基态能量无直接贡献，但可给出对激发态能量的修正。

4.2.4 双重激发对基态能量的影响

取 $c_0 = 1$ ，也即 $\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$ ，中间归一化。

$$(\mathcal{H} - E_0^{HF}) |\Psi_0\rangle = (E_0 - E_0^{HF}) |\Psi_0\rangle$$

两边左乘 HF 基态得到

$$E_{\text{corr}} = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} - E_0^{HF} | \Psi_0 \rangle$$

利用 Brillouin 定理：

$$E_{\text{corr}} = \sum_{a < b; r < s} c_{ab}^{rs} \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle$$

相关能只和双激发有关。

4.2.5 截断 CI 方法

FCI 只有在 K、N 比较小的时候可行，因此需要截断。

为获得对基态能量的修正，至少需要考虑到双激发，即 CISD，并求解相应的矩阵方程。

但相关能对截断阶数的收敛很慢，且不满足大小一致性。

4.2.6 大小一致性

量子化学最重要的应用是化学反应能；既然方法总是近似的，为尽可能准确计算反应能，重要的要求是方法计算每个分子的精度应该尽可能一致。

两个相距足够远（无相互作用）的两个分子看成一个整体，总能量应该是两个分子能量之和（假定 AB 闭壳）：

$$E(A + B) = E(A) + E(B)$$

更一般地，「大小延展性」的定义是：多电子体系的总能量，即使粒子之间存在相互作用，总能量应该趋近于正比于粒子数：

$$\frac{E(N)}{N} \rightarrow \text{const.}$$

4.2.7 最小基组 H2 的 Full-CI 计算：Hamiltonian 的构建

以最小基组 H2 为例：

$$\psi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\psi_a(\vec{r}) + \phi_b(\vec{r})]$$

$$\psi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}[\psi_a(\vec{r}) - \phi_b(\vec{r})]$$

$$S = \int \psi_a^*(\vec{r})\psi_b(\vec{r})d\vec{r}$$

基态波函数 $|1\bar{1}\rangle$, 激发态有 5 个, FCI 就是 CISD 有 6 个;

- 由于基态是单线态, 可以用自旋匹配的波函数表示 $|^1\Phi_1^2\rangle$, 其余忽略
- 又因为 1 是对称, 2 是反对称, 所以 $|^1\Phi_1^2\rangle$ 反对称, 而 $|1\bar{1}\rangle, |2\bar{2}\rangle$ 都是对称的, 所以可以不考虑

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_{11}^{22}|22\rangle = |\Psi_0\rangle + c_{11}^{22}|\Psi_{11}^{22}\rangle$$

构建 CI 矩阵:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 0|H|0\rangle & \langle 0|H|2\bar{2}\rangle \\ .. & .. \end{pmatrix}$$

4.2.8 最小基组 H2 的 Full-CI 计算: 本征值求解

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle 0|H|0\rangle & \langle 0|H|2\bar{2}\rangle \\ .. & .. \end{pmatrix}$$

先计算矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle &= E_0 = 2h_{11} + J_{11} \\ \langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_{11}^{22}\rangle &= \langle 11||22\rangle = \langle 12|12\rangle = K_{12} \\ \langle \Psi_{11}^{22}|\mathcal{H}|\Psi_{11}^{22}\rangle &= 2h_{22} + J_{22} \end{aligned}$$

代入

$$(\mathcal{H} - E_0)(|\Psi_0\rangle + c|\Psi_{11}^{22}\rangle) = E_{\text{corr}}(|\Psi_0\rangle + c|\Psi_{11}^{22}\rangle)$$

左乘 0 态, 得到

$$E_{\text{corr}} = c\langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_{11}^{22}\rangle = cK_{12}$$

左乘 22 态, 得到

$$\langle \Psi_{11}^{22} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + c \langle \Psi_{11}^{22} | \mathcal{H} - E_0 | \Psi_{11}^{22} \rangle = c E_{\text{corr}}$$

定义中间部分为 2Δ , 则可以写为

$$K_{12} + 2\Delta c = E_{\text{corr}} c$$

代入得到一个二次方程, 解得 (必须取负根)

$$E_{\text{corr}} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}$$

4.2.9 H2 Full-CI 给出的解离极限

当 $r \rightarrow \infty$ 时, 定义 $U = J_{aa}$, 则有:

- 双电子积分趋于 $U/2$
- 单电子积分趋于原子能量
- $\Delta \rightarrow 0$
- $c \rightarrow -1$

相应的波函数可以写为:

$$|\Phi\rangle = 2^{-1} [a(1)b(2) + b(1)a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

4.2.10 截断 CI 不满足大小一致性

考虑两个 H2, 无相互作用, 用 $1_1, 2_1$ 表示第 1 个 H2 中的第 1 和 2 分子轨道;

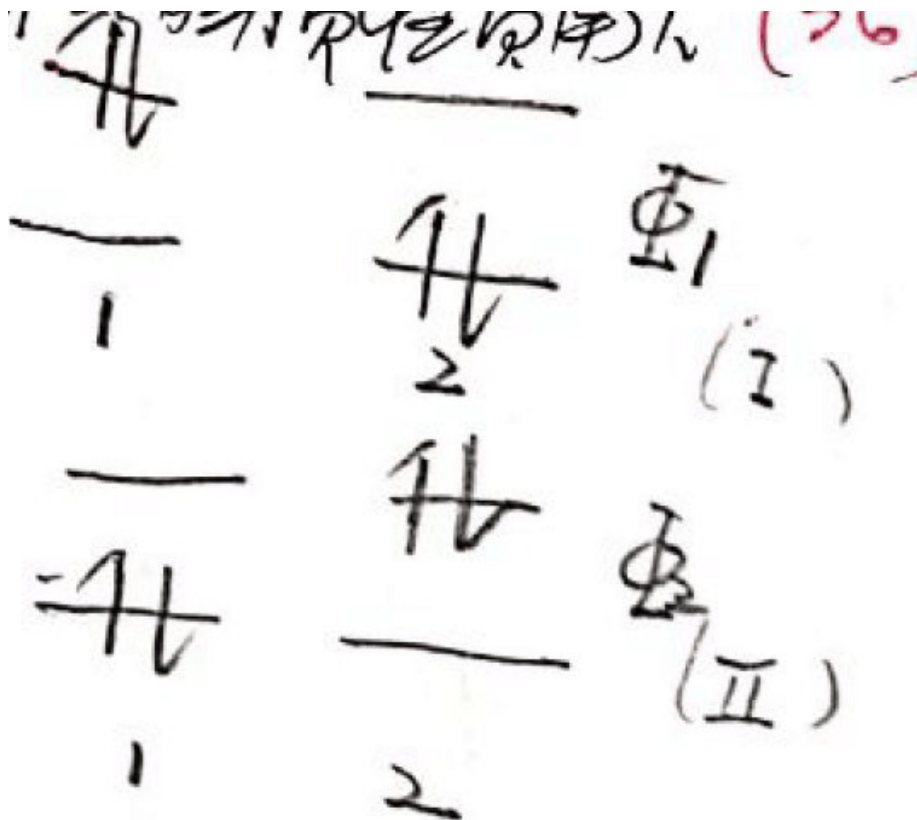
作为整体时, 基态波函数为

$$|\Phi\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle$$

由于反对称化的要求, 它并不能看成两个分子的波函数的乘积; 但由于足够远, 交换反对称性不会导致任何后果, 相应能量是分子 HF 能量的加和:

$$E_0^{HF}(2H_2) = 2E_0$$

考虑 DCI, 只有 I 和 II 这两种双激发有实质性贡献:



代入 CI 方程:

$$(H - E_0^{HF})|\Psi_0\rangle = E_{\text{corr}}|\Psi_0\rangle$$

相应的矩阵方程为:

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta \end{pmatrix}$$

求此矩阵的本征值即得

$$^2E_{\text{corr}}(\text{DCI}) = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + 2K_{12}^2}$$

但单个氢分子的结果是

$${}^1E_{\text{corr}}(DCI) = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}$$

显然它们不满足倍数关系。大小一致性问题会随体系的增加变得越发严重。一般地，

$${}^NE_{\text{corr}} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + NK_{12}^2}$$

显然它随 N 的增加趋于 0。

4.3 耦合簇方法

4.3.1 团簇算符定义

$$T_1 = \sum_{a,r} t_a^r a_r^\dagger a_a$$

$$T_2 = \sum_{a<b, r<s} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a$$

分别是对应于单重、双重、 n 重激发的团簇算符。精确的基态波函数可以表为

$$|\Phi_0\rangle = e^{T_1 + \dots + T_n} |\Psi_0\rangle$$

这是耦合簇方法的核心方程，对 T 的截断决定了不同层次的 CC 方法：

- CCSD: 1、2
- CCSDT: 1、2、3

其中 e^T 称为波算符。这里用了中间归一化，即

$$\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$$

此时

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H e^T | \Phi_0 \rangle$$

4.3.2 CC 与 CI 的比较

$$|\Phi^{CI}\rangle = \left(1 + \sum_n c_n\right) |\Psi_0\rangle$$

$$|\Phi^{CC}\rangle = \exp\left(1 + \sum_n T_n\right) |\Psi_0\rangle$$

因此，即使截断，也包含了一定更高阶激发的贡献。

4.3.3 CC 具有大小一致性

设想有 x 和 y 两个无相互作用的中性闭壳分子，体系的 H 分解为

$$\mathcal{H} = H(x) + H(y)$$

当相距足够远时，交叉项可以忽略，所有分子轨道局域在 x 、 y 上，

$$\Phi_0 = \Phi_0(x)\Phi_0(y)$$

虽然波函数不满足交换对称性，但它们没有相互作用，产生的额外项没有贡献。

$$\Psi^{CC} = e^T \Phi_0 = e^{T(x)} \Phi_0(x) e^{T(y)} \Phi_0(y)$$

容易推导出：

$$E = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Psi^{CC} \rangle = E(x) + E(y)$$

4.3.4 不截断 CI 具有大小一致性，但截断的就没有了

$$\Psi^{CI} = (1 + C_x + C_y) \Phi_0(x) \Phi_0(y)$$

相应地，可以推出不截断的 CI 也满足

$$E = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Psi^{CI} \rangle = E(x) + E(y)$$

但对截断 CI，算符的加法结合律破坏，故不符合。

4.3.5 确定系数：变分的耦合簇方法

为确定

$$t_{abc\dots}^{rst\dots}$$

直接的做法是将其作为试探波函数，变分定系数。

$$E_0 = \min \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

由于它不是 Hermite 算符，很难得到有效近似方法。

4.3.6 确定系数：非变分的耦合簇方法

实际的做法是将波函数表达式代入方程中：

$$e^{-T} H e^T |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle$$

基态能量应该为：

$$E_0 = \langle \Phi_0 | e^{-T} H e^T | \Phi_0 \rangle$$

将上式左乘不同阶的激发态波函数（内积为 0）得到一系列方程；由此可以得到团簇系数（通过迭代求解）。

4.3.7 $e^{-T} H e^T$ 的解析表达式

一般地，

$$H + [H, T] + \frac{1}{2} [[H, T], T] + \frac{1}{6} [[[H, T], T], T]$$

H 中只包含单电子、双电子项，上面展开式是有限的，T 截断越早（包含项越少），上面展开就越少。

不过，即使只取前 2 阶，也需要借助符号编程。

4.4 多体微扰论

4.4.1 多体微扰论引言

一般的量子力学微扰论称为 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论 (RSPT)，而应用于多电子问题并以 HF 作为零阶近似是由 Møller-Plesset 提出的 (MPPT)。

MBPT 又称图形微扰理论 (Feynmann diagram)，考虑到高阶微扰时，直接用代数方法表示贡献很复杂，而用图表示可以直接用图形列举并运算，并简化数学表述。

基于图形表示，可以直观表示大小一致性的要求。对有限阶 MBPT，可以证明一致性；Goldstone 证明所有会破坏大小一致性的展开项都对应于非连接的图都可以抵消，对相关能有贡献的都是连接图表示。

4.4.2 Møller-Plesset 微扰理论

HF 基态行列式中的每一个轨道满足

$$f(1)\chi_j(1) = \varepsilon_j\chi_j(1)$$

所以 HF 基态波函数是这样的 Hamiltonian 的本征态

$$H_0 = \sum_i f(i)$$

所以微扰项即是

$$V = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{HF}(i)$$

零阶能量是

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_a \varepsilon_a$$

当然这不是 HF 基态能量。

4.4.3 多体微扰的一阶能量修正对应着 HF 基态能量

一阶能量修正

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle$$

可以知道：

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_0^{(HF)}$$

因此，对 HF 能量的真正修正始于二阶微扰。

4.4.4 多体微扰的二阶能量修正

$$E_0^{(2)} = \sum_j' \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_j \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

这里的 j 包含所有对基态波函数的激发。但利用

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle$$

从而根据 Brillouin 定理排除单激发，以及 S-C 规则排除更高阶激发，即

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b, r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

展开求和，并考虑到指标的对称性，有

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2 + \langle ab || rs \rangle \langle sr || ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

特别地，对于闭壳体系，化简给出

$$E_0^{(2)} = \sum_{abrs}^{N/2} \frac{2|\langle ab || rs \rangle|^2 + (\langle ab || rs \rangle)(\langle sr || ab \rangle)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

4.4.5 例：H2 最小基组的多体微扰计算

只需要考虑 $a = b = 1, r = s = 2$ ，这样

$$E_0^{(2)} = \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

在 FCI 中,

$$E_{\text{corr}} = \Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}$$

也即

$$E_{\text{corr}} = -\frac{K_{12}^2}{2\Delta} + O(K^3)$$

这两个结果是差不多的 (用 Taylor 展开去掉余项即可)。

习题

第五章 密度泛函方法

5.1 泛函的数学基础

5.1.1 泛函的定义

泛函：把一个函数映射到一个数，例

$$I[f(x)] = \int_a^b f(x) dx$$

例：作用量是广义坐标轨迹的泛函，能量是波函数的泛函。

5.1.2 泛函微分

给定泛函，对函数引入一个微扰 $f \rightarrow f + \delta f$ ，求泛函的变化 $F[f + \delta f] - F[f]$ ，展开使得 δF 可以表为：

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx + O(\delta f^2)$$

此时 $\delta F / \delta f$ 就是 F 对 f 的微分。

5.1.3 例：经典 Columb 势泛函

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

它的微分表示为：

$$\frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \equiv V_H(\mathbf{r})$$

这就是 Hartree 势。

5.1.4 例：Weiz Sacker 动能泛函

$$T_w[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

它的微分表示为：

$$\frac{\delta T_w[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^2(\mathbf{r})} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$$

5.1.5 泛函微分的链式规则

$$F = F[f(x); [g(x')]]$$

$$\frac{\delta F}{\delta g(x)} = \int \frac{\delta F}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} dx'$$

5.1.6 一般形式的泛函微分计算规则

$$F[\rho] \equiv \int f(\rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(n)}) dx$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(x)} = & \frac{\partial f}{\partial \rho(x)} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}(x)} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}(x)} \\ & - \dots + (-1)^n \frac{d^n}{dx^n} \frac{\partial f}{\partial \rho^{(n)}(x)} \end{aligned}$$

联想 Euler-Lagrange 方程。

5.1.7 Euler-Lagrange 方程

$F[f(\mathbf{r})]$ 作为泛函在 f_0 处取极值, 则任意微扰造成的变化

$$\int \left. \frac{\delta F}{\delta f} \right|_{f=f_0} \delta f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0$$

由变分引理, 上式等价于要求

$$\left. \frac{\delta F}{\delta f} \right|_{f=f_0}$$

为了保证给出的是极小值, 还需要二阶变分大于 0。

5.1.8 Lagrange 不定乘子法

在约束条件下取极值

$$F_0 = \min_{\{f(\mathbf{r})|G[f]=0\}} F[f(\mathbf{r})]$$

约束表达为

$$G[f] = 0$$

引入辅助泛函:

$$L[f] = F[f] - \lambda G[f]$$

并要求

$$\frac{\delta L}{\delta f} = 0$$

当约束条件是空间局域性的时候, 即

$$g([f]; \mathbf{r}) = 0$$

则此时 Lagrange 乘子应该是空间坐标的函数, 辅助泛函是

$$\Omega[f] = F[f] - \int \lambda(\mathbf{r}) g([f]; \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

5.1.9 实例：Thomas-Fermi 近似

关于多电子体系密度泛函理论的一个最简单的近似：

$$E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] = C_{\text{TF}} \int (\rho(\mathbf{r}))^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

对应的辅助泛函

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] \equiv E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N \right)$$

变分原理：

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \Rightarrow \frac{\delta E_{\text{TF}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = 0$$

也即

$$\frac{5}{3} C_{\text{TF}} \rho(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}, [\rho]) = \mu$$

这即是 Thomas-Fermi-Dirac 方程，乘子具有化学势的意义。迭代求解格式：

$$\rho^{(i+1)} = \left[(\mu^{(i)} - V^{(i)}) \times \frac{3}{5C} \right]^{3/2}$$

$$\mu^{(i)} = \frac{1}{N} E_{\text{TF}}[\rho^{(i)}]$$

5.1.10 电子密度与电子密度算符

$$\rho(\mathbf{r}_1) \equiv N \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

上式也可以通过电子密度算符表出：

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \rho(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$$

满足一个奇点条件:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2\rho(\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial r} \bar{\rho}(\mathbf{r}) \right] = -Z_A$$

5.2 Hohenberg-Kohn 定理

5.2.1 H-K 第一定理

v -可表示性电子密度: 对应于某个局域外势场下 N -电子体系的电子密度。

N -可表示性电子密度: 对应于 N -电子 (交换反对称) 波函数的电子密度。

考虑如下的多电子体系:

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} r_{ij}^{-1}$$

定理 除了一个常数不确定性 ($v, v + c$), 满足 v -可表示性的电子密度与局域外势场之间存在一一对应关系。

5.2.2 H-K 第一定理的证明

假定存在两个不同的 $v_1(\vec{r}), v_2(\vec{r})$, 相应于不同的 Hamiltonian, 分别有基态波函数 Ψ_1, Ψ_2 , 由于它们给出相同的电子密度, 故在基态不简并时,

$$\langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle$$

$$\langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle > \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle$$

两式相加, 得到

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

因此相同的电子密度必定由相同的外势场给出。

对于简并的情况，也有类似的结论：相同的电子密度必定由相同的外势场给出。

5.2.3 H-K 第一定理的推论

既然多电子体系的 Hamiltonian 完全由外势场 v 和电子数 N 决定，而

- 电子密度可以完全确定外势
- 电子密度的积分得到 N

所以电子密度可以确定 Hamiltonian，决定了体系的所有性质。

当然，以上是可能性，并没有告诉我们应该怎么做。

5.2.4 H-K 第二定理

定理基态总能量作为电子密度的泛函，满足变分原理。

定义基态能量泛函，其中 h_v 是任意 v -可表示的电子密度， Ψ 是由 h_v 确定的外势场所解出的波函数：

$$E_v[\rho] = \langle \Psi_\rho | H | \Psi_\rho \rangle$$

将其分解为

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F_{HK}[\rho]$$

其中 F 是不依赖于外势的泛函：

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi_\rho | T + V_{ee} | \Psi_\rho \rangle$$

记 v 对应的基态电子密度为 $\rho_0(\mathbf{r})$ ，基态能量为 E_0 ，由变分原理

$$E_0 = \langle \Psi_{\rho_0} | H | \Psi_{\rho_0} \rangle \equiv E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho]$$

上式当且仅当 $\rho = \rho_0$ 时取等。

注意泛函 $E_v[\rho]$ 的定义域是 v -可表示的电子密度，这个要求比较苛刻。

5.2.5 DFT 方法的理论基础

H-K 第二定理表明，我们可以通过求解能量关于电子密度的泛函获得基态总能量，即

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} E_v[\rho]$$

这是典型的限制最小化问题，得到含有 Lagrange 乘子的 Euler-Lagrange 方程。

$$L = E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right]$$

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

其中 μ 是化学势。如果我们知道普适泛函 F 的形式，就可以通过求解该方程得到基态总能量和电子密度。

5.2.6 从 v-可表示性到 N-可表示性

H-K 定理成立要求 v-可表示性，但很多电子密度都不是 v-可表示的，Levy 的限制性搜索能将能量泛函的定义域扩展到 N-可表示性，好处在于 N-可表示性有明确的数学表述：

$$\begin{aligned} \rho &\geq 0 \\ \int \rho d^3\mathbf{r} &= N \\ \int |\nabla(\rho)^{1/2}|^2 d^3\mathbf{r} &\leq \infty \end{aligned}$$

5.2.7 Levy 限制性搜索表述

量子力学中，N 电子体系的基态总能量可由对 N 电子波函数的变分得到：

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

若分两步进行：

$$E_0 = \min_{\rho(\mathbf{r})} \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \min_{\rho} E_v[\rho]$$

其中能量泛函

$$E_v[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

的定义与前类似，但只要求 h_o 是 N-可表示的。

5.3 Kohn-Sham 方法

5.3.1 Kohn-Sham Ansatz

Ansatz 表明它是一个拟设，并不是完全严格的推导出来，而是需要在逻辑上存在一些跳跃，而在后来的发展中被补上了，但还有一些空白。

5.3.2 Kohn-Sham 方法

基本假设：一个 N 电子相互作用体系的基态电子密度同时也是某一个非相互作用体系的基态密度，相应的外势为 v_s ，基态由单电子波函数完全描述：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

由于 v 完全由 ρ 决定，因此是 ρ 的泛函，相应的从上式中解出的 KS 轨道也是密度的泛函， T 也是泛函。

这样，原来 N 电子相互作用体系的总能量是

$$\begin{aligned} E[\rho] &\equiv E_{KS}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned}$$

当然，这是一种「把脏东西都扫到地毯下面」的做法，因为 xc 泛函包括了

$$E_{xc}[\rho] = (T - T_S) + (V_{ee} - E_H)$$

- 精确动能和非相互作用体系的动能之差

- 全部电子相互作用与经典 Coulomb 作用之差

注意，这和 HF 中的 E_{corr} 不一样。

5.3.3 Kohn-Sham 方程

由于电子密度由一组单电子轨道得到，对电子密度的变分可以转化为对轨道的变分即

$$E_0 = \min_{\langle i|j \rangle = \delta_{ij}} E_{KS}[\{\psi_i\}]$$

它对应的 Euler-Lagrange 方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j$$

其中 $v_s = v + v_H + v_{xc}$ ，它们分别是 E_H, E_{xc} 的泛函微分。

与 HF 方程类似地，在么正变换下，上式右边变为 $\varepsilon_i \psi_i$ 。

5.3.4 Kohn-Sham 与 HF 方法对比

形式上，Kohn-Sham 方程和 HF 方程很类似，比 Hartree-Fock 方程更简单，但区别是：

- HF 方程是在明确的近似之下（即将多电子波函数近似为单 Slater 行列式），故得到的任何结果都是近似的；
- Kohn-Sham 方程「原则上」是精确的，可以给出精确的基态总能量和电子密度；当然前提是 ansatz 成立，且 xc 泛函已知。

5.3.5 K-S 轨道的物理意义

KS 轨道的能量是引入的 Lagrange 乘子，在 HF 方法中，也是以这种方式引入的，它们在一定近似有确定的物理意义，即

$$\varepsilon_a = E(N) - \tilde{E}(N-1, i)$$

上式表示电离而不弛豫的体系能量，即近似的电离能。

对 KS 轨道的能量来说，不是很明确。不过最高占据轨道有一定意义：取无限远处势场为 0，对应于精确的 xc 泛函，有

$$-\varepsilon_{HOMO}^{(KS)} = I$$

只有在使用精确的交换关联泛函时才成立。

5.3.6 带隙问题

对半导体，KS 给出的 HOMO-LUMO 带隙并不等于体系的基本带隙（即使 xc 泛函精确）。

后者定义为

$$E_g = \varepsilon_{HOMO}(N+1) - \varepsilon_{HOMO}(N)$$

一般而言，N+1 电子体系的 HOMO 并不等于 N 电子体系的 LUMO，即

$$\varepsilon_H(N+1) = \varepsilon_L(N) + \Delta_{xc}$$

$$\Delta_{xc} \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right|_{N-\delta}$$

因此

$$E_g = \varepsilon_g^{KS} + \Delta_{xc}$$

例如对 LDA、GGA 得到的 $\Delta=0$ 。

5.4 交换-关联泛函及其绝热连接表示

5.4.1 交换-关联泛函

求解出 KS 轨道后，令

$$|\Phi_\rho\rangle = |\chi_1 \dots \chi_N\rangle$$

则 xc 泛函可以写作

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] = & (\langle \Psi_\rho | T | \Psi_\rho \rangle - \langle \Phi_\rho | T | \Phi_\rho \rangle) \\ & + (\langle \Psi_\rho | V_{ee} | \Psi_\rho \rangle - \langle \Phi_\rho | E_H | \Phi_\rho \rangle) \end{aligned}$$

5.4.2 绝热连接

设想对电子间的相互作用引入一个强度控制的参数：

$$V_{ee}^\lambda(r_{12}) = \lambda V_{ee}(r_{12})$$

不断增加 λ ，从无相互作用转化到有相互作用的情况，保持 ρ 不变。

当然需要同时引入一个随 λ 变化的外势场的修正，总的外势场不妨记为 $v_\lambda(\mathbf{r})$ 。特别地：

- $v_0(\mathbf{r}) = v_s(\mathbf{r})$
- $v_1(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$

对于一定的 λ ，定义普适泛函

$$F_\lambda[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \Psi_\rho^\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle$$

则

$$E_{xc}[\rho] = F_1[\rho] - F_0[\rho] - E_H[\rho]$$

这可以写成作为 λ 的函数积分：

$$= \int_0^1 \left(\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - E_H[\rho] \right) d\lambda$$

5.4.3 Hellmann-Feynmann 定理

这一波函数满足本征方程（其中 $H_\lambda = T + \lambda V_{ee} + v_\lambda$ ）

$$H_\lambda |\Psi_\rho^\lambda\rangle = E_\lambda |\Psi_\rho^\lambda\rangle$$

利用 Hellmann-Feynmann 定理，则

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= \left\langle \Psi_\rho^\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\rho^\lambda \right\rangle \\ &= \langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial v_\lambda}{\partial \lambda} d^3\mathbf{r}\end{aligned}$$

另一方面

$$E_\lambda[\rho] = F_\lambda[\rho] + \int v_\lambda(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

比较得到

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle$$

5.4.4 交换关联泛函的积分表示

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 (\langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle - E_H[\rho]) d\lambda$$

定义

$$E_{xc}^\lambda[\rho] = \langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle - E_H[\rho]$$

5.4.5 交换关联洞

Coulomb 相互作用由二阶约化密度矩阵决定:

$$\langle \Psi_\rho | V_{ee} | \Psi_\rho \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

先将经典部分分出来, 引入对关联函数:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) [1 + h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]$$

对关联函数积分

$$\int \rho(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 = -1$$

引入交换关联洞函数

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \rho(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

它的物理意义是：在某一位置存在电子时，由于交换关联作用，会表现出一定的电子缺失。

5.4.6 Coulumb 作用能用交换关联洞函数表示

$$\langle \Psi_\rho | V_{ee} | \Psi_\rho \rangle = E_H[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

所以我们将非经典的电子相互作用放到了第二项中（又是扫地毯的工作），那么

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 (\langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle - E_H[\rho]) d\lambda \\ &= \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho_{xc}^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \end{aligned}$$

对上式应用积分中值定理，得到平均洞函数：

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

平均洞是未知的，但可以通过理论分析确定它应满足的关系式。

5.4.7 交换关联能的分解

$$E_{xc}[\rho] = E_c[\rho] + E_x[\rho]$$

交换能:

$$E_x[\rho] = \langle \Phi_\rho | V_{ee} | \Phi_\rho \rangle - E_H[\rho(\mathbf{r})]$$

关联能:

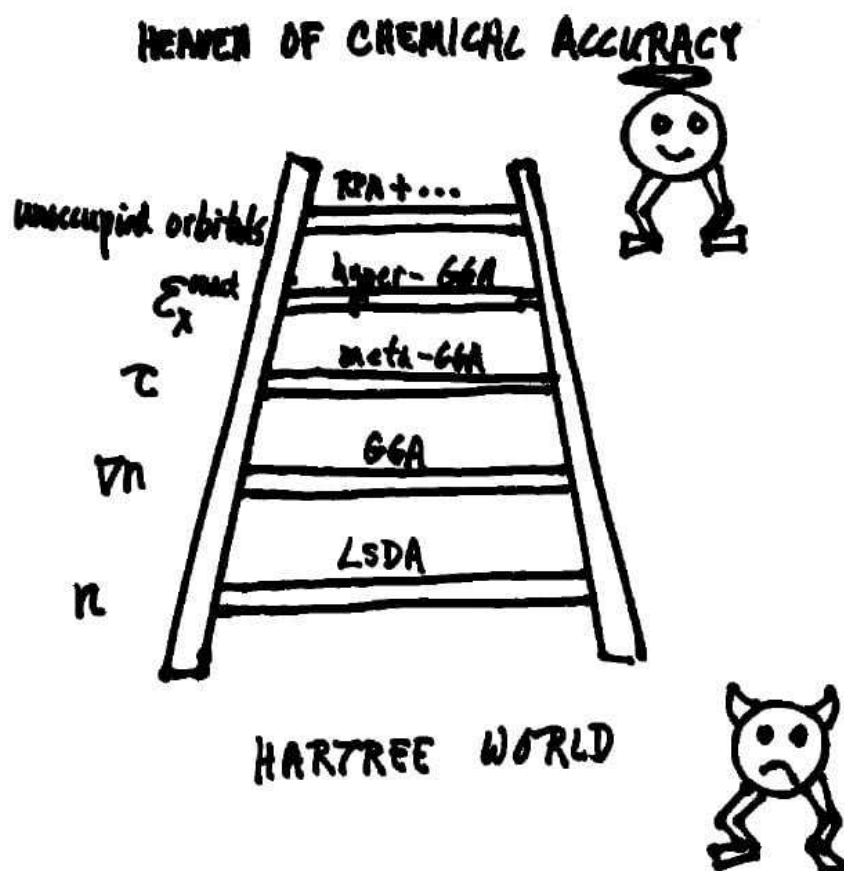
$$E_c[\rho] = \langle \Psi_\rho | T + V_{ee} | \Psi_\rho \rangle - \langle \Phi_\rho | T + V_{ee} | \Phi_\rho \rangle$$

因此总有 (根据变分原理)

$$E_c[\rho] \leq 0$$

5.5 近似交换关联泛函

5.5.1 Jacob 天梯图景



人间：仅包含 Coulomb 排斥的 Hartree 近似。

1. 局域密度近似：被积函数是密度的函数
2. 广义梯度近似：依赖于密度和密度梯度
3. meta-GGA：二阶梯度和动能密度
4. hyper-GGA：依赖于占据的 KS 轨道，杂化泛函
5. RPA 等：依赖于未占据轨道

5.5.2 精确条件：坐标标度关系

对整个空间做均匀收缩或膨胀，

$$\rho_\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r})$$

则精确的交换关联泛函满足：

$$\begin{aligned} E_x[\rho_\gamma] &= \gamma E_x[\rho] \\ E_c[\rho_\gamma] &= \gamma^2 E_c^{1/\gamma}[\rho] \end{aligned}$$

其中上标 $1/\gamma$ 是对应于具有 V_{ee}/γ 相互作用的关联能。

$$\begin{aligned} E_c[\rho_\gamma] &> E_c[\rho], \quad (\gamma > 1) \\ E_c[\rho_\gamma] &< E_c[\rho], \quad (\gamma < 1) \end{aligned}$$

5.5.3 精确条件：单电子体系

$$\begin{aligned} V_x(\mathbf{r}; [\rho]) &\equiv \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -V_H(\mathbf{r}; [\rho]) \\ V_c(\mathbf{r}; [\rho]) &\equiv \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \\ V_x(\mathbf{r}; [\rho]) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{1}{r} \end{aligned}$$

5.5.4 精确条件：逐段线性条件 (1)

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \equiv M + w$$

这是扩展到有限温度或开放体系的必要做法。

Lieb 凹函数假设：对于给定 v 的 Coulomb 系统， $E_v(M)$ 是整数电子数 M 的凹函数，其定义为

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2)$$

如果 f 二阶可导，则等价于 $f''(x) > 0$ 。

5.5.5 精确条件：逐段线性条件 (2)

逐段线性要求：

5.5.5.1 $N \in (M-1, M)$

$$E(N) = (M - N)E(M - 1) + (N - M + 1)E(M)$$

$$\mu = \mu^- = E(M) - E(M - 1) = -I(M)$$

5.5.5.2 $N \in (M, M + 1)$

$$E(N) = (M + 1 - N)E(M) + (N - M)E(M + 1)$$

$$\mu = \mu^+ = E(M + 1) - E(M) = -A(M) = -I(M + 1)$$

5.5.6 精确条件：逐段线性条件 (3)

对于凹函数假设，可以推出对 Coulumb 体系，一定有

$$I(M) \geq A(M)$$

而对于任意电中性物种 x, y ，有

$$I(x) > A(y)$$

当有 $x + y \rightarrow x^+ + y^-$ ，则 $\Delta E > 0$ 。

课上的一个思考题：如何看待电子亲合能常常计算出现为负值？

电子限制在基组所能描述的空间中，所以计算出的能量可能为正值（实际不稳定），如果加大基组，能量可能会降低。

例：F-，如果采用小基组，电荷密度大，将导致能量上升。

5.5.7 精确条件：Kohn-Sham Koopmans 定理

类似于 HF-Koopmans 定理，我们有

$$I(N) = -\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{KS}}(N)$$

假定 $v(r \rightarrow \infty) = 0$ ，并且交换关联泛函是精确的。

5.5.8 局域密度近似

在均匀电子气中，交换关联泛函有如下形式：

$$E_{\text{xc}}[\rho] = N\varepsilon_{\text{xc}}(\rho) = \int \rho \varepsilon_{\text{xc}}(\rho) d\mathbf{r}$$

平均到每个电子具有的交换相关能函数： $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ ，扩展到非均匀体系，表达为

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

交换部分有解析表达式：

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}(3\rho/\pi)^{1/3}$$

关联能部分没有，但可以用 QMC 得到数值精确的结果，从而用一定形式的表达式拟合。

另外还有自旋依赖的局域密度近似

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

5.5.9 为什么 LDA 很好用?

简单金属可以认为是均匀电子气，分子体系有偏离；但实际用到分子体系其精度是可以的，这并非偶然。

交换关联能只依赖于交换关联洞函数的球平均行为，即

$$\int_S \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r}$$

对于 LDA 对应的 ρ_{xc} ，有两个好的性质：

1. 满足积分为 -1 的规则；
2. 球平均行为和精确的 ho 类似

5.5.10 思考题：电子密度和相互作用显著性

定义特征半径

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$$

意义：平均每个电子拥有的半径。

由于 $T \sim r_s^{-2}$, $V \sim r_s^{-1}$ ，因此半径越大（密度越小），电子之间的相互作用越占主导。

5.5.11 梯度展开近似与广义梯度近似

LDA 是从均匀电子气出发得到，因此自然的想法是：均匀电子气为 0 阶，偏离作为微扰，而偏离程度用梯度表达。

但实际运用时，发现有限阶展开往往比 LDA 差，这是因为真实的梯度远大于可以将其视为微扰的合理范围（更本质地，违反了一些精确条件）。

通过间接途径修正 GEA，出现很多种 GGA：

1. 第一性原理 GGA：尽可能多地满足精确条件，设计一定的形式，参数通过条件确定，而不使用经验性参数（但形式仍然是经验的）。

2. 半经验 GGA: 构建一定形式的泛函, 参数通过拟合数据确定, 但也结合上了物理的限制。
3. 经验性 GGA

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\rho) F_{\text{xc}}(\rho, \mathbf{s}) d\mathbf{r}$$

5.5.12 meta-GGA

依赖于

$$E_{\text{xc}} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}]$$

其中

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i f_{i\sigma} |\nabla \psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$$

另外定义电子局域化函数:

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \alpha^2(\mathbf{r})}$$

$$\begin{aligned} \alpha(\mathbf{r}) &\equiv \frac{\tau(\mathbf{r}) - \tau^{\text{W}}(\mathbf{r})}{\tau^{\text{unif}}(\mathbf{r})} \\ \tau^{\text{W}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \\ \tau^{\text{unif}}(\mathbf{r}) &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \end{aligned}$$

5.5.13 思考题: LDA/GGA 给出的曲线是不是光滑的?

$$E_0 = \sum_{i=1}^{n+1} f_i \varepsilon_i + \Delta E[\rho]$$

因此

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial N} \right)_{N-\delta} = -\varepsilon_N$$

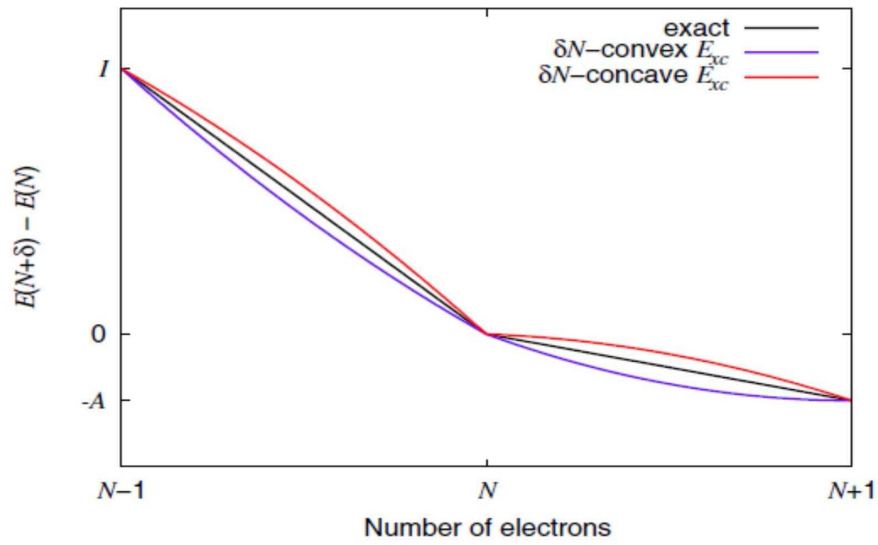
$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial N}\right)_{N+\delta} = -\varepsilon_{N+1}$$

HF 势是非局域势，但要求势是局域的，则有

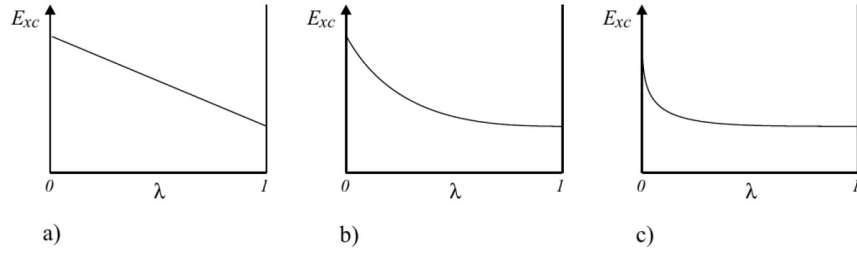
$$E^{OEP-HF} = \min_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}; v(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_i \mathbf{r}} E^{HF}$$

5.5.14 杂化泛函

很多时候，HF 和 LDA (GGA) 往往给出相反的误差趋势，例如绝缘体带隙，LDA (GGA) 低估，而 HF 高估。



理论分析表明，在绝对零度时，一相互作用体系的基态能量作为 M 的函数应该有分段线性形式，但 HF 总有正偏离，LDA 有负偏离。这可以从绝热连接中得到解释：



5.5.15 分段杂化泛函

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc} \omega r_{12}}{r_{12}} + \frac{\text{erf} \omega r_{12}}{r_{12}}$$

短程用 erfc 函数，长程用 erf 函数，由此更好地优化泛函形式。

也可以引入更多的系数，对应一种特定的体系优化。

5.5.16 DFT 弱相互作用问题

LDA GGA 很难描述这样的相互作用。

例如：Kr 之间的相互作用，及苯的 pi 相互作用，都不能用 DFT 描述。

不过梯子上 4+ 的基本都能描述 vdW 相互作用。

5.5.17 DFT 带隙问题

总能量作为电子数的分段线性函数

$$E_{gap} = [\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)] + [\varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N)]$$

交换关联势泛函的导数不连续性，而 LDA-GGA 没有给出后一项。

LDA-GGA 的很多问题都与渐进行为不准确有关。

- 一个任意的修正
- 杂化泛函

5.5.18 DFT 强关联问题

CeO_{2-x} 等，局域的 d、f 电子导致强烈的自相互作用误差（离域误差）

开壳（多组态）也导致强的关联。

5.6 密度泛函理论的实现

5.6.1 Kohn-Sham 方程的数值化

Kohn-Sham 方程是自洽方程，需要迭代求解。

1. 处理内层电子
2. 用基组表示 K-S 轨道

这两个问题既有独立性，又紧密关联。

1. 全电子方法：对所有电子作显式处理，并随着化学环境变化而变化。
2. 赝势方法：内层电子冻结在原由原子中的状态，与价电子的作用通过有效势的方法表现出来。

5.6.2 Kohn-Sham 方程的自洽求解

将 K-S 方程化为数值方程之后，对应于一个高度复杂的非线性最优化问题，其流程图为：

graph TD

```

c(初始猜测) --> v[v_s]
v --> p[psi]
p --> r[ho]

```



```

r --> E[E_tot]
E --> s{判断收敛}
s -->|Yes| w[物理性质]
s -->|No| v

```

一般而言，用图中方法收敛很慢，主要是 E 的高度非线性导致的，例如电荷晃动。

5.6.3 线性混合方法

$$\rho_{in}^{(i)} = \beta \rho_{out}^{(i-1)} + (1 - \beta) \rho_{in}^{(i-1)}$$

它们分别表示第 i 次迭代的输入和输出电子密度。

更高效的方法要考虑更多步迭代过程中的某种混合。

5.6.4 smearing 方法

对于具有小的 HOMO-LUMO gap（特别地，金属性的）体系，收敛比较困难，引入有限电子温度：计算电子密度和动能时，对轨道的占据数按 Fermi 分布，即

$$\rho = \sum_i f(\varepsilon_i) |\psi_i(\vec{r})|^2$$

其中

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

引入有限温度后，真正最小化的不是基态能量，而是自由能 F 。由于 σ 是较小的量，一般可以利用 F 的渐进行为估算能量。

$$E_{\sigma=0} \approx \frac{1}{2}(E(\sigma) + F(\sigma))$$

采用有限温度时，力的计算有可能带有较大的误差。

习题

致谢

.....