

原子和分子轨道积分

索兵兵

西北大学现代物理研究所

学习目标



1. 了解矩阵-矩阵乘法，编写矩阵乘法程序，并与MKL和Netlib的dgemm对照；
2. 了解高斯基函数，学习单、双电子积分的计算方法，编写单电子重叠，动能的计算程序；
3. 了解原子轨道的单、双电子积分如何存储；
4. 利用自己编写的单电子积分程序计算积分，和给定的双电子积分，采用Hcore猜测，编写一个Hartree-Fock程序；
5. 了解RI算法，读取RI积分，编写Hartree-Fock程序
6. 了解当使用分子点群时，积分如何存储，读取积分编写Hartree-Fock程序；
7. 了解原子轨道(对称匹配轨道)到分子轨道的积分变换，编写原子到分子轨道积分变换程序；
8. 利用分子轨道积分，编写MP2程序。



目录

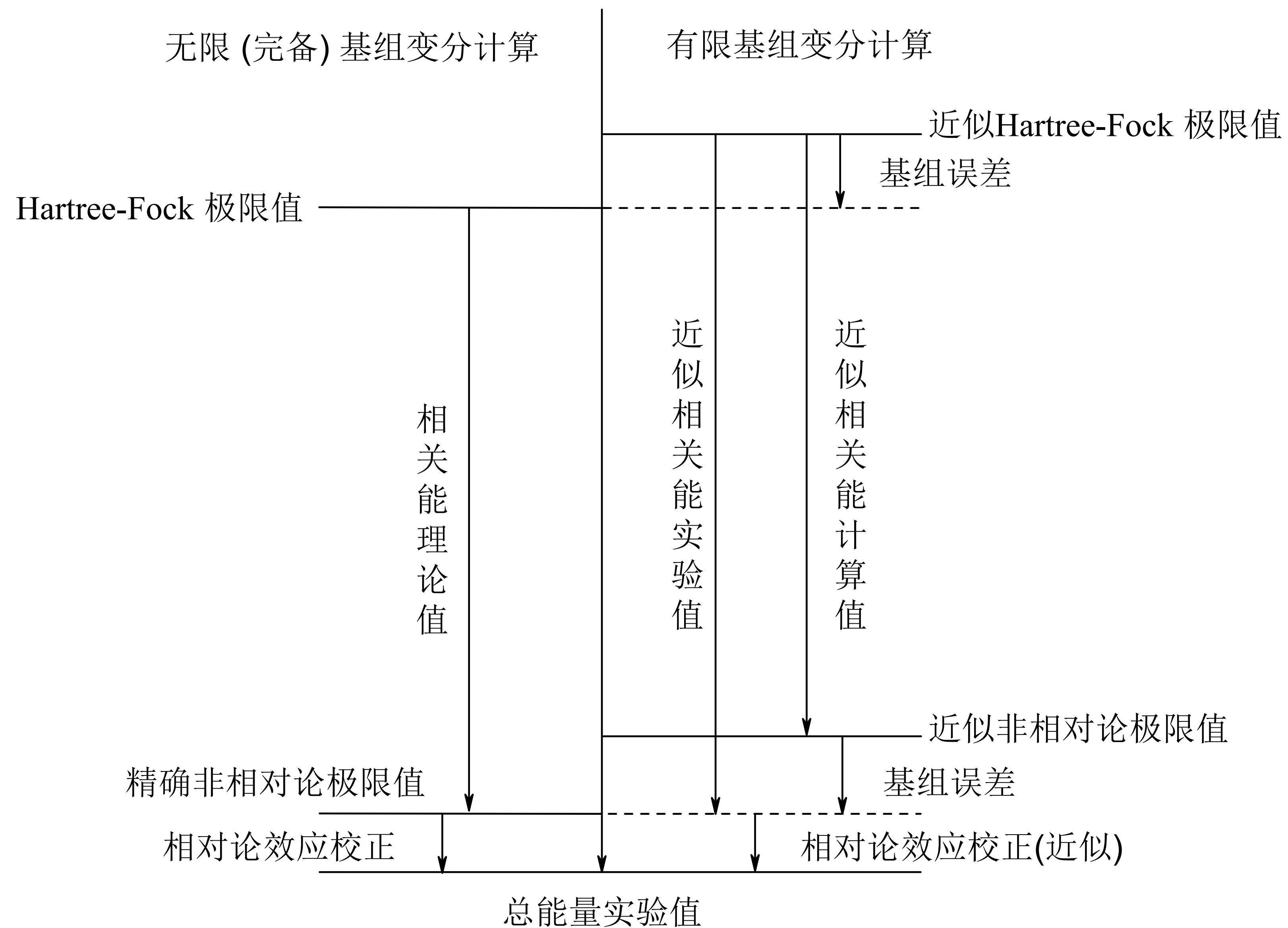
1. 电子相关
2. 原子轨道到分子轨道积分变换
3. MP2方法和程序
4. CC方法

物理图像

Hartree-Fock方法，假设一个电子在原子核与其它电子形成的平均势场中独立运动——单电子近似模型。

单电子近似模型忽略了电子瞬时相关，单电子近似允许电子在瞬间出现在空间的同一位置。由于Pauli不相容原理的限制，自旋平行的两个电子不可能在空间同一点出现，基本上反映出每一个电子周围有一个Fermi孔。但没有考虑到独立运动的两个自旋反平行的电子有可能在某一瞬间在空间同一点出现。而由于电子间的排斥作用，这是不可能的。

1. 电子相关



Lowdin电子相关能

$$\Delta E_{EC} = E_H - E_{HF}$$

两个基本概念： 轨道空间， 组态空间

轨道空间—m个单电子基函数（分子轨道） 的集合

$$\{\varphi_i, i = 1, 2, \cdots, m\}$$

分子轨道写为原子轨道的线性组合

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}$$

分子轨道通过Hartree-Fock（或MCSCF） 计算得到

组态空间 — 多电子基函数

$$\{\Phi_I, I = 1, 2, \cdots, N\}$$

1. Slater行列式—非自旋匹配，计算简单
2. 组态函数(Configuration State Function) — 自旋匹配，计算复杂
体系波函数表示为多电子基函数的线性组合

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I$$

组合系数C通过求解广义本征值方程 得到

$$HC = ESC$$

- 组态相互作用 (CI — configuration interaction)
Full CI, SR-CISD, MR-CISD, icMRCISD
- 耦合簇理论(CC — the coupled cluster theory)
CCSD, CCSD(T)
- 微扰理论(PT — perturbation theory)
MPn, CASPT2, NEVPT2, SDS-PT2

2. 从原子轨道到分子轨道积分变换

单电子积分具有对称性

$$T_{\mu\nu} = T_{\nu\mu}, \quad V_{\mu\nu} = V_{\nu\mu}, \quad S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}$$

对于实对称矩阵，只需保存矩阵的下(上)三角

实对称矩阵，只保存下三角，即

$$A_{ij}; \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \quad i \geq j \quad ij = \frac{i(i-1)}{2} + j$$

Fortran代码示例：

```
ij=0
```

```
Do i =1,n
```

```
  Do j=1,i
```

```
    ij = ij + 1
```

```
  Enddo
```

```
Enddo
```

正则序列，共 $n(n+1)/2$

2. 从原子轨道到分子轨道积分变换



! Read 1e integral into buffer int1e

ip1 = 1; ip2 = 1

Do irep=1,nreps

 n = nsbas(ireps)

 if(n == 0) cycle

! expand triangle matrix to square

call square(buff,int1e(ip),n,n*(n+1)/2)

! $C^T A C = M$

call dgemm("t","n",n,n,n,1.0,mocoef(ip2),n,buff1,n,0.,buff2,n)

call dgemm("n","n",n,n,n,1.0,buff2,n,mocoef(ip2),n,0.,buff1,n)

! square matrix to low triangle

call sqtolt(buff1,moint(ip1),n,n*(n+1)/2)

 ip1 = ip1 + n*(n+1)/2

 ip2 = ip2 + n*n

Enddo

2. 从原子轨道到分子轨道积分变换

双电子排斥积分

$$(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma) = \int \frac{\chi_\mu(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) \chi_\lambda(\vec{r}_2) \chi_\sigma(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

双电子排斥积分的排列对称性

$$\begin{aligned} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma) &= (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\lambda) = (\chi_\nu \chi_\mu | \chi_\lambda \chi_\sigma) = (\chi_\nu \chi_\mu | \chi_\sigma \chi_\lambda) \\ &= (\chi_\lambda \chi_\sigma | \chi_\mu \chi_\nu) = (\chi_\lambda \chi_\sigma | \chi_\nu \chi_\mu) = (\chi_\sigma \chi_\lambda | \chi_\mu \chi_\nu) = (\chi_\sigma \chi_\lambda | \chi_\nu \chi_\mu) \end{aligned}$$

考虑排列对称性，独立的积分共

$$\frac{n(n+1)}{2} \left(\frac{n(n+1)}{2} + 1 \right) * \frac{1}{2}$$

双电子排斥积分的存储,利用正则序列

$$\begin{aligned} \mu\nu &= \frac{\max(\mu, \nu)(\max(\mu, \nu) - 1)}{2} + \min(\mu, \nu) & \lambda\sigma &= \frac{\max(\lambda, \sigma)(\max(\lambda, \sigma) - 1)}{2} + \min(\lambda, \sigma) \\ \mu\nu\lambda\sigma &= \frac{\max(\mu\nu, \lambda\sigma)(\max(\mu\nu, \lambda\sigma) - 1)}{2} + \min(\mu\nu, \lambda\sigma) \end{aligned}$$

2. 从原子轨道到分子轨道积分变换

$$(pq|rs) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) C_{\mu p} C_{\nu q} C_{\lambda r} C_{\sigma s}$$

如果应用了分子点群对称性，双电子积分需满足

$$\Gamma(\mu) \otimes \Gamma(\nu) \otimes \Gamma(\lambda) \otimes \Gamma(\sigma)$$

考虑对称性，积分可分为4类

$(AA AA)$	$\Gamma(\mu) = \Gamma(\nu) = \Gamma(\lambda) = \Gamma(\sigma)$	$\frac{Na(Na+1)}{2} \frac{Na(Na+1)}{2} + 1$
$(AA BB)$	$\Gamma(\mu) = \Gamma(\nu), \Gamma(\lambda) = \Gamma(\sigma), \Gamma(\mu) \neq \Gamma(\sigma)$	$\frac{Na(Na+1)}{2} \frac{Nb(Nb+1)}{2}$
$(AB AB)$	$\Gamma(\mu) = \Gamma(\lambda), \Gamma(\nu) = \Gamma(\sigma), \Gamma(\mu) \neq \Gamma(\nu)$	$\frac{Na \cdot Nb(Na \cdot Nb + 1)}{2}$
$(AB CD)$	$\Gamma(\mu) \neq \Gamma(\lambda) \neq \Gamma(\nu) \neq \Gamma(\sigma)$	$Na \cdot Nb \cdot \frac{2}{Nc} \cdot Nd$

3. MP2方法和程序

MP2

$$H = H_0 + V$$

$$H_0 = F = H^{core} + J + K$$

$$V = H - H_0 = g - J - K$$

$$H_0|HF\rangle = \sum_i^{occ} \varepsilon_i |HF\rangle$$

$$E_0 = \sum_i^{occ} \varepsilon_i$$

$$E_1 = \langle HF|V|HF\rangle$$

$$E_2 = - \sum \frac{(AI|BJ) * (2 * (AI|BJ) - (AJ|BI))}{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_I - \varepsilon_J}$$

双电子积分



轨道能

谢谢！

讲师：索兵兵

学校：西北大学