

Hartree-Fock方法

步允霆

2024 年 2 月 20 日

1 自旋轨道的积分表示

分子轨道使用自旋轨道(spin orbital)表示, 其中包含空间函数(spatial function)与自旋函数(spin function), 以 α 自旋为例:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \quad (1)$$

我们约定以下符号来表示电子积分, 之后我们将反复用到。

对于自旋轨道:

$$[i|h|j] = \langle i|h|j \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (2)$$

$$\langle ij|kl \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) \quad (3)$$

$$[ij|kl] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_l(\mathbf{x}_2) \quad (4)$$

$$\langle ij||kl \rangle = \langle ij|kl \rangle - \langle ij|lk \rangle \quad (5)$$

对于空间轨道:

$$(i|h|j) = h_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (6)$$

$$(ij|kl) = (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) \quad (7)$$

$$J_{ij} = (ii|jj) \quad \text{Coulomb integrals} \quad (8)$$

$$K_{ij} = (ij|ji) \quad \text{Exchange integrals} \quad (9)$$

2 Slater-Condon规则

上面的积分表示中, 出现了 $h(\mathbf{r}_1)$ 与 r_{12}^{-1} 两种算符, 分别为单电子算符与双电子算符。对于含有 N 个电子的体系, 用Slater行列式表示分子波函数, 可以写为 $|K\rangle = |\cdots \chi_m \chi_n \cdots\rangle$ 或 $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ 。如果用 \mathcal{H} 哈密顿算符, 则基态能量的期望值为 $E_0 = \langle K | \mathcal{H} | K \rangle$, Slater-Condon规则利用行列式展开, 将矩阵元进行了简化, 规则如下(该规则还有很多种其他情况, 我们这里不考虑):

$$\langle K | h | K \rangle = \sum_m^N [m | h | m] = \sum_m^N \langle m | h | m \rangle \quad (10)$$

$$\langle K | r_{12}^{-1} | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [mm | nn] - [mn | nm] = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn || mn \rangle \quad (11)$$

因此, 基态能量可以写为:

$$E_0 = \sum_m^N [m | h | m] + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [mm | nn] - [mn | nm] \quad (12)$$

3 Hartree-Fock方程的推导

3.1 单行列式的能量最小化

给定一个单行列式 $|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$, 能量为 $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$, 为推导Hartree-Fock方程, 我们需要最小化 $E_0[\{\chi_a\}]$ (这是一种泛函的表示)。自旋轨道的约束条件是要符合正交归一化:

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [a | b] = \delta_{ab} \quad (13)$$

可以改写为:

$$[a | b] - \delta_{ab} = 0 \quad (14)$$

我们用Lagrange乘数法, 构造泛函:

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} ([a | b] - \delta_{ab}) \quad (15)$$

其中，如上节所述， E_0 的表达式为：

$$E_0 [\{\chi_a\}] = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] \quad (16)$$

ε_{ba} 是Lagrange乘子。因为 \mathcal{L} 是实的而且 $[a|b] = [b|a]^*$ ，因此Lagrange乘子一定是Hermitian矩阵的元素，即 $\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*$ ，证明如下：

$$\mathcal{L} [\{\chi_a\}] = E_0 [\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} ([a|b] - \delta_{ab}) \quad (17)$$

取共轭，我们有

$$\mathcal{L} [\{\chi_a\}]^* = E_0 [\{\chi_a\}]^* - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba}^* ([a|b]^* - \delta_{ab}^*) \quad (18)$$

化简

$$\mathcal{L} [\{\chi_a\}] = E_0 [\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba}^* ([b|a] - \delta_{ab}) \quad (19)$$

因此

$$\sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} ([a|b] - \delta_{ab}) = \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba}^* ([b|a] - \delta_{ab}) = \sum_b^N \sum_a^N \varepsilon_{ab}^* ([a|b] - \delta_{ab}) \quad (20)$$

故得

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (21)$$

对 \mathcal{L} 进行变分并等于0，则：

$$\delta \mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} \delta [a|b] \quad (22)$$

因为

$$\delta [a|b] = [\delta \chi_a | \chi_b] + [\chi_a | \delta \chi_b] \quad (23)$$

展开 δE_0 得

$$\begin{aligned}
\delta E_0 &= \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + [\chi_a | h | \delta\chi_a] \\
&+ \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \delta\chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \chi_b \delta\chi_b] \\
&- \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a]
\end{aligned} \tag{24}$$

简化

$$\delta E_0 = \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_a^N \sum_b^N [\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + \text{complex conjugate} \tag{25}$$

证明思路如下

$$\begin{aligned}
[\chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b] &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \delta\chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) \\
&= \left[\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \delta\chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) \right]^* \\
&= [\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b]
\end{aligned} \tag{26}$$

同样的

$$\begin{aligned}
\sum_{ab} \varepsilon_{ba} ([\delta\chi_a | \chi_b] + [\chi_a | \delta\chi_b]) &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + \sum_{ab} \varepsilon_{ab} [\chi_b | \delta\chi_a] \\
&= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + \sum_{ab} \varepsilon_{ba}^* [\chi_a | \delta\chi_b]^* \\
&= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + \text{complex conjugate} \tag{27}
\end{aligned}$$

因此，式(18)表示为

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_a^N [\delta\chi_a | h | \chi_a] + \sum_a^N \sum_b^N [\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] \\ & - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} [\delta\chi_a | \chi_b] + \text{complex conjugate} = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

再接下来的简化之前，我们先介绍两种算符——Coulomb算符与交换算符。

定义Coulomb算符：

$$\mathcal{J}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \quad (29)$$

定义交换算符：

$$\mathcal{K}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (30)$$

与Coulomb算符比较：

$$\mathcal{J}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (31)$$

可以看出来， $\mathcal{K}_b(1)$ 作用在 $\chi_a(1)$ 时会涉及到坐标交换：与式(27)相比，式(26)中 r_{12}^{-1} 右边的电子 1 和 2 的坐标交换了顺序。

对于 χ_a 的Coulomb势与交换势的期望值，就是所谓的Coulomb积分与交换积分：

$$\langle \chi_a(1) | \mathcal{J}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(1) \chi_b(1) = [aa|bb] \quad (32)$$

$$\langle \chi_a(1) | \mathcal{K}_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(1) \chi_a(1) = [ab|ba] \quad (33)$$

我们继续回到HF的推导中。将式(24)中的 $\delta\chi_a^*(1)$ 提出，并用Coulomb算

符与交换算符改写，得

$$\delta\mathcal{L} = \sum_a^N \int d\mathbf{x}_1 \delta\chi_a^*(1) \left[h(1)\chi_a(1) + \sum_b^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \chi_a(1) - \sum_b^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right] + \text{complex conjugate} = 0 \quad (34)$$

因为 $\delta\chi_a^*(1)$ 是任意的，那么上面方括号中的量对所有指标 a 都为零。也就是

$$\left[h(1) + \sum_b^N \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_b^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (35)$$

定义Fock算符：

$$f(1) = h(1) + \sum_b^N \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \quad (36)$$

因此式(31)可写为：

$$f|\chi_a\rangle = \sum_b^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle \quad (37)$$

这个结果第一眼看来可能有些奇怪，因为它不是标准的本征值形式。原因就是任意一个由自旋轨道 $\{\chi_a\}$ 构成的单行列式波函数 $|\Psi_0\rangle$ 在自旋轨道本身上仍然留有一定的任意性：可以混合这些自旋轨道而不改变期望值 $E_0 = \langle K|\mathcal{H}|K\rangle$ 。在导出 Hartree-Fock方程的正则形式前，我们需要考虑自旋轨道之间的酉变换。

3.2 正则Hartree-Fock方程

上节所述，我们推导的HF方程并非标准的本征方程，这节的目的就是为了解决这个问题。

现在考虑一组新的自旋轨道 $\{\chi'_a\}$ ，它是通过如下的酉变换从旧的自旋轨道 $\{\chi_a\}$ 所得：

$$\chi'_a = \sum_b^N \chi_b U_{ba} \quad (38)$$

所谓酉变换(unitary transformation)，就是满足如下关系的变换：

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \quad (39)$$

它能保持被变换基的正交归一性。也就是说，若从一组正交归一的自旋轨道 $\{\chi_a\}$ 出发，经该变换得到一组新的自旋轨道 $\{\chi'_a\}$ ，则后者也是正交归一的。下面定义一个方阵 \mathbf{A} ：

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_a(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_a(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_a(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \quad (40)$$

以使波函数 $|\Psi_0\rangle$ 就是该矩阵的归一化行列式：

$$|\Psi_0\rangle = (N!)^{-1/2} \det(\mathbf{A}) \quad (41)$$

由 \mathbf{A} 经变换所得的包含变换后的自旋轨道的 \mathbf{A}' 如下

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} &= \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_a(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_a(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_a(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(1) & \cdots & \chi'_a(1) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_a(2) & \cdots & \chi'_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \chi'_1(N) & \chi'_2(N) & \cdots & \chi'_a(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (42)$$

因为

$$\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B}) \quad (43)$$

变换后的自旋轨道构成的行列式与旧轨道的行列式有如下关系：

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{U})\det(\mathbf{A}) \quad (44)$$

或者等价于

$$|\Psi'_0\rangle = \det(\mathbf{U})|\Psi_0\rangle \quad (45)$$

又因为

$$\det(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}) = 1 \quad (46)$$

我们有

$$\det(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}) = \det(\mathbf{U}^\dagger) \det(\mathbf{U}) = (\det(\mathbf{U}))^* \det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{U})|^2 = \det(\mathbf{1}) = 1 \quad (47)$$

因此

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\phi} \quad (48)$$

所以变换后的行列式 $|\Psi'_0\rangle$ 与原来的行列式只差一个相因子. 若 \mathbf{U} 是实矩阵, 则这个相因子的值只能取 ± 1 . 由于所有的可观测性质仅依赖于 $|\Psi|^2$, 所以在任何地方, 由 $\{\chi_a\}$ 组成的原式波函数和由 $\{\chi'_a\}$ 组成的变换后的波函数都是等同的. 在单行列式波函数下, 所有期望值在自旋轨道的任意酉变换下都不变.

我们利用单行列式在自旋轨道酉变换下不变的性质, 可以简化式(33), 将其改写为关于一组特定轨道的本征值方程. 但首先需确定以上酉变换对Fock算符和Lagrange乘子的作用效果. Fock算符中依赖于自旋轨道的部分是Coulomb和交换算符. 经过变换后的库伦算符之和为:

$$\begin{aligned} \sum_a \mathcal{J}'_a(1) &= \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \chi'_a{}^*(2) r_{12}^{-1} \chi'_a(2) \\ &= \sum_{bc} \left[\sum_a U_{ba}^* U_{ca} \right] \sum_b \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \end{aligned} \quad (49)$$

但是

$$\sum_a U_{ba}^* U_{ca} = (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U})_{cb} = \delta_{cb} \quad (50)$$

所以

$$\sum_a \mathcal{J}'_a(1) = \sum_b \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) = \sum_b \mathcal{J}'_b(1) \quad (51)$$

因此库伦算符在自旋轨道的酉变换下不变。

以相同的方式易证交换算符之和在自旋轨道的任意酉变换下不变, 因而Fock算符也不变:

$$f'(1) = f(1) \quad (52)$$

现在来确定酉变换对Lagrange乘子的作用. 将 (31) 左乘 $\langle \chi_c |$ 就可证明

Lagrange乘子是Fock算符的矩阵元:

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_b^N \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_a \rangle = \varepsilon_{ca} \quad (53)$$

因此

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ab} &= \int d\mathbf{x}_1 \chi_a'^*(1) f(1) \chi_b'(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \int d\mathbf{x}_1 \chi_c^*(1) f(1) \chi_d(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* \varepsilon_{cd} U_{db} \end{aligned} \quad (54)$$

或者写成矩阵形式:

$$\varepsilon' = \mathbf{U}^\dagger \varepsilon \mathbf{U} \quad (55)$$

由式(17)可知 ε 是一厄米矩阵. 因此总能找到一个合适的酉矩阵 \mathbf{U} 使得变换式(51)将 ε 对角化. 此处我们不关心如何找到这个矩阵, 只需要知道它存在且唯一. 那么一定由一组自旋轨道 $\{\chi_a'\}$ 使得Lagrange乘子矩阵为对角化的:

$$f|\chi_a'\rangle = \varepsilon'_a |\chi_a'\rangle \quad (56)$$

可以通过解上面这个本征值方程得到这组唯一的自旋轨道 $\{\chi_a'\}$, 这组解叫作正则自旋轨道. 到此, 我们移去撇号, 直接将 Hartree-Fock 方程写为

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (57)$$

4 限制性闭壳层Hartree-Fock: Roothaan方程

现在是考虑 Hartree-Fock 波函数的真正计算的时候了. 我们需将自旋轨道具体写出来. 上一章我们简要讨论了两类自旋轨道, 限制性自旋轨道: α (自旋朝上)和 β (自旋朝下) 自旋函数所对应的空间轨道必须相同, 非限制性自旋轨道: α 和 β 自旋所对的空间轨道可以不同. 因此分子必须有偶数的 N 个电子, 所有电子都配对, 那么就有 $n = N/2$ 个空间轨道分别被两个电子占据.

4.1 限制性自旋轨道

限制性自旋轨道形式如下

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (58)$$

闭壳层限制性基态就是(上面加横线代表 β 自旋)

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\cdots\psi_a\bar{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (59)$$

现在需要把自旋轨道的HF方程转变为空间轨道的HF方程，也就是消掉自旋部分。设自旋轨道的自旋为 α

$$f(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (60)$$

左乘 $\alpha^*(\omega_1)$ 并对自旋积分

$$\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (61)$$

在继续推导之前，我们又要介绍一种写法，他可以使Fock算符变得更简洁。观察式(26)(27)，引入算符 \mathcal{P}_{12} ，他向右作用，交换电子 1 和 2 所在轨道。这样，Fock算符可写为

$$f(1) = h(1) + \sum_b^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_b(2) \quad (62)$$

下一步需算出(56)左侧的式子。将自旋轨道的 Fock 算符写为

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_c^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(2) \quad (63)$$

所以式(57)变为

$$\begin{aligned}
\left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) &= \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&+ \left[\sum_c \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&= \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{64}$$

如果让 $f(\mathbf{x}_1)$ 为闭壳层Fock算符

$$f(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \tag{65}$$

于是

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_c \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&- \sum_c \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \\
&= \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{66}$$

在闭壳层,对占据自旋轨道的求和中, 对 α 自旋轨道的求和与对 β 自旋轨道的求和是等量的:

$$\sum_c^N \rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_{\bar{c}}^{N/2} \tag{67}$$

因此

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \\
&- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_1) \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \\
&= \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{68}$$

式(64)中最后一项根据自旋正交性为零。这反映自旋平行电子之间没有交换作用的事实。两个库伦项是相等的, 那么可得

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \left[2 \sum_c^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\
&- \left[\sum_c^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_j(\mathbf{r}_2) \right] \psi_c(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{69}$$

因此闭壳层 Fock 算符的形式为

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) (2 - \mathcal{P}_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(\mathbf{r}_2) \tag{70}$$

或者等价于

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2 \mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1) \tag{71}$$

其中闭壳层的Coulomb和交换算符定义如下

$$\mathcal{J}_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \tag{72}$$

$$\mathcal{K}_a(1)\psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_a(1) \quad (73)$$

于是，闭壳层空间 Hartree-Fock 方程就是

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j \psi_j(1) \quad (74)$$

之后我们推导闭壳层的能量。自旋轨道表示的能量为

$$E_0 = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] \quad (75)$$

因为波函数包括 $N/2$ 个 α 自旋轨道与 $N/2$ 的 β 自旋轨道，我们将自旋轨道求和分成两部分

$$\sum_a^N \chi_a = \sum_a^{N/2} \psi_a + \sum_a^{N/2} \bar{\psi}_a \quad (76)$$

代表对自旋轨道的求和等于上自旋轨道之和加下自旋轨道之和。对于双重求和, 可以写下

$$\begin{aligned} \sum_a^N \sum_b^N \chi_a \chi_b &= \sum_a^N \chi_a \sum_b^N \chi_b \\ &= \sum_a^{N/2} (\psi_a + \bar{\psi}_a) \sum_b^{N/2} (\psi_b + \bar{\psi}_b) \\ &= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} \psi_a \psi_b + \psi_a \bar{\psi}_b + \bar{\psi}_a \psi_b + \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b \end{aligned} \quad (77)$$

用的是如下的求和标记

$$\sum_a^N \sum_b^N = \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} + \sum_a^{N/2} \sum_{\bar{b}}^{N/2} + \sum_{\bar{a}}^{N/2} \sum_b^{N/2} + \sum_{\bar{a}}^{N/2} \sum_{\bar{b}}^{N/2} \quad (78)$$

现在可利用以上符号将(71)约化为仅含空间轨道的方程。先处理单电子积分:

$$\sum_a^N [a|h|a] = \sum_a^{N/2} [a|h|a] + \sum_a^{N/2} [\bar{a}|h|\bar{a}] = 2 \sum_a^{N/2} (\psi_a|h|\psi_a) \quad (79)$$

上面利用了自旋函数的归一性。双电子积分项为

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} [aa|bb] - [ab|ba] + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} [aa|\bar{b}\bar{b}] - [a\bar{b}|\bar{b}a] \right. \\
&\quad \left. + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} [\bar{a}\bar{a}|bb] - [\bar{a}b|b\bar{a}] + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} [\bar{a}\bar{a}|\bar{b}\bar{b}] - [\bar{a}\bar{b}|\bar{b}\bar{a}] \right\} \\
&= \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2(\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b) - (\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a) \quad (80)
\end{aligned}$$

因此闭壳层基态的 Hartree-Fock 能量

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (\psi_a | h | \psi_a) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2(\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b) - (\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a) \quad (81)$$

求和的上限 (代表空间轨道的数目) 实际上可以不写, 使用式(6)(7)所规定的符号改写为

$$E_0 = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_{ab} 2(aa|bb) - (ab|ba) \quad (82)$$

或者可以写作

$$E_0 = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_{ab} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (83)$$

使用相同的方法可以把轨道能量表达式转换为闭壳层空间轨道形式

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i &= \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b^N \langle \chi_i \chi_b | | \chi_i \chi_b \rangle \\
&= (\psi_i | h | \psi_i) + \sum_b^{N/2} 2(ii|bb) - (ib|bi) \\
&= h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib} \quad (84)
\end{aligned}$$

4.2 引入基函数：Roothaan 方程

我们已经消掉了自旋, 那么分子轨道计算就等价于求解如下的积分微分方程

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (85)$$

Roothaan证明了通过引入一组已知的空间基函数, 该微分方程可以转化为一组代数方程并可用标准的矩阵技术来求解。

我们引入一组 K 个已知的基函数 $\{\phi_\mu(\mathbf{r}_1)|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ 并将未知的分子轨道线性展开:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (86)$$

我们只需预设 $\{\phi_\mu\}$ 是一组已知的函数就行。当基组越来越完备时, 展开式(86)就可以越来越准确地表示“精确”的分子轨道, 也就是近似的分子轨道收敛到了式(86)中的精确分子轨道——Fock算符的真实本征函数。对任意的有限基组, 我们所得的分子轨道都是截断的展开(86), 它仅仅精确到由 $\{\phi_\mu\}$ 所张的空间 (即在仅这个子空间内是精确的)。

由(86)可知, 计算 Hartree-Fock 分子轨道的问题约化为计算一组展开系数 $\{C_{\mu i}\}$ 的问题。我们可将线性展开(86)带入 Hartree-Fock 方程(85)得到一个矩阵方程。若使用指标 ν , 则方程为

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (87)$$

乘 $\phi_{\mu}^*(1)$ 并积分, 就将这个积分微分方程转化为矩阵方程

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (88)$$

现在定义两个矩阵:

1. 重叠矩阵(overlap matrix) \mathbf{S}

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (89)$$

该矩阵为 $K \times K$ 厄米矩阵 (虽然通常是实对称阵)。虽然假设基函数 $\{\phi_{\mu}\}$ 为归一化且相互线性独立, 但它们一般不相互正交, 因此就互有重叠, 重叠大

小为 $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$, 即 \mathbf{S} 的对角元为 1 非对角元的绝对值都小于 1。非对角元的符号取决于两个基函数的相对符号、相对取向及在空间上的分离程度。若两个非对角元趋近于 1(按绝对值), 即趋近于完全重叠, 那么两个基函数就趋近线性相关。由于重叠矩阵为厄米的, 它可被一个酉矩阵对角化, 之后我们会来做这件事。重叠矩阵的本征值可以证明一定是正数, 因此重叠矩阵是正定矩阵。基组中的线性相关与重叠矩阵中趋于零的本征值相联系。

2. Fock 矩阵(Fock matrix) \mathbf{F}

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad (90)$$

它也是 $K \times K$ 的厄米矩阵 (虽然常为实对称阵)。Fock 算符 $f(1)$ 是单电子算符, 任意一组单电子函数即定义该算符的一种矩阵表示。Fock 矩阵 \mathbf{F} 就是 Fock 算符在一组基函数 $\{\phi_\mu\}$ 下的矩阵表示。

于是我们可以把式(88)改写为

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (91)$$

这组方程就是 Roothaan 方程, 可以写成更紧凑的单个矩阵方程

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (92)$$

式中 \mathbf{C} 是展开系数 $C_{\mu i}$ 构成的 $K \times K$ 方阵:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (93)$$

ε 是轨道能量 ε_i 构成的对角阵:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & \mathbf{0} \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (94)$$

需注意(86)到(93)中, 由 \mathbf{C} 的列来描述分子轨道, 也即描述 ψ_1 的系数是 \mathbf{C} 的第一列, 描述 ψ_2 的系数是 \mathbf{C} 的第二列。

到此确定 Hartree-Fock 分子轨道 $\{\psi_i\}$ 和轨道能量 ε_i 的问题就与求解矩阵方程 $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$ 关联在一起。要想更进一步, 需将 Fock 矩阵的显式表达式写出来。但我们必须先来介绍密度矩阵的概念。

4.3 电荷密度

若某电子由空间波函数 $\psi_a(\mathbf{r})$ 描述, 那么在点 \mathbf{r} 附近以小体积元 $d\mathbf{r}$ 内找到该电子的概率就是 $|\psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ 。这个概率分布函数 (电荷密度) 就是 $|\psi_a(\mathbf{r})|^2$ 。若由一个闭壳层分子, 由一单行列式所描述, 每个被占分子轨道上都有两个电子, 那么总的电荷密度就是

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (95)$$

因此 $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ 就是找到一个电子在 \mathbf{r} 出的 $d\mathbf{r}$ 内的概率。对电荷密度积分就得总电子数:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (96)$$

对于单行列式, 这些方程就说明总电荷密度就是各个电子的电荷密度之和。

现在把分子轨道展开式(86)插入(95)得到电荷密度:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_\nu C_{\nu a}^* \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (97)$$

其中我们定义了密度矩阵(density matrix)

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (98)$$

由(97)知, 给定一组已知的基函数 $\{\phi_\mu\}$, 矩阵 \mathbf{P} 就完全确定了电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 。它通过(98)和展开系数 \mathbf{C} 直接联系起来, 那么我们就能用 $C_{\mu i}$ 或 $P_{\mu\nu}$ 来表示闭壳层 Hartree-Fock 的计算结果。

4.4 Fock算符的矩阵表达

Fock 矩阵是 Fock 算符

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2 \mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1) \quad (99)$$

在基 $\{\phi_\mu\}$ 下的矩阵表示

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2 \mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1)] \phi_\nu(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned} \quad (100)$$

式中定义了核 Hamiltonian 矩阵

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (101)$$

核 Hamiltonian 矩阵中的元素是含单电子算符 $h(1)$ 的积分, 由它描述一个电子的动能及核吸引势能:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \quad (102)$$

计算核 Hamiltonian 矩阵元涉及到求动能积分：

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (103)$$

以及核吸引积分：

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_\nu(1) \quad (104)$$

于是

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (105)$$

在具体的基组 $\{\phi_\mu\}$ 下, $\mathbf{H}, \mathbf{V}^{nucl}$ 中的积分会具体地计算出来, 构成核 Hamiltonian 矩阵。核 Hamiltonian 矩阵与 Fock 矩阵不同, 在迭代计算的过程中只需被计算一次, 然后保持不变。

回到(100)的 Fock 矩阵表达式, 现要将分子轨道展开(86)插入到双电子项中, 得到

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (106)$$

式中 $G_{\mu\nu}$ 是 Fock 矩阵的双电子部分。这就是 Fock 矩阵的最终表达式。它包含单电子部分 \mathbf{H}^{core} , 这部分在给定基组下保持不变, 还包括双电子部分 \mathbf{G} , 它依赖密度矩阵 \mathbf{P} 及一组双电子积分：

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) \quad (107)$$

由于 Fock 矩阵依赖密度矩阵

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{P}) \quad (108)$$

或者等价地, 依赖于展开系数

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C}) \quad (109)$$

因此 Roothaan 方程是非线性的, 即

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon \quad (110)$$

所以需要迭代求解。考虑如何进行迭代之前, 现讨论如下矩阵方程的在每步迭代中的解

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon \quad (111)$$

若 \mathbf{S} 是单位阵 (即若基组是正交归一的) 那么就有

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{C}\varepsilon \quad (112)$$

Roothaan 方程就成为通常本征值方程的形式, 然后将 \mathbf{F} 对角化即可求出本征矢 \mathbf{C} 和本征值 ε 。由于当下的基组不正交, 需对本征值问题 $\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon$ 进行重构。

4.5 基的正交归一化

分子的计算中所使用的基组是非正交归一基。基函数确实是归一的, 单它们之间不正交。这就产生了 Roothaan 方程中的重叠矩阵。为将 Roothaan 写为通常的矩阵本征值问题, 需要正交化基函数。

若有一组函数 $\{\phi_\mu\}$ 非正交, 也即

$$\int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) = S_{\mu\nu} \quad (113)$$

则总能够找到一个变换矩阵 (非酉矩阵) 使得变换后的函数集合 $\{\phi'_\mu\}$

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (114)$$

构成一个正交归一集:

$$\int d\mathbf{r} \phi_\mu'^*(\mathbf{r}) \phi_\nu'(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu} \quad (115)$$

为得到 \mathbf{X} 的具体性质, 我们将变换(114)带入(115)得到

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r} \phi_\mu'^*(\mathbf{r}) \phi_\nu'(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r} \left[\sum_\lambda X_{\lambda\mu}^* \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \right] \left[\sum_\sigma X_{\sigma\nu} \phi_\sigma(\mathbf{r}) \right] \\
&= \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* \int d\mathbf{r} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \phi_\sigma(\mathbf{r}) X_{\sigma\nu} \\
&= \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma}^* X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu}
\end{aligned} \tag{116}$$

最后的等式可写为矩阵方程

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \tag{117}$$

如果变换后的轨道构成正交归一集, 上式就是 \mathbf{X} 必须满足的关系。我们之后会知道, \mathbf{X} 必须是非奇异的, 也即它必须有逆矩阵 \mathbf{X}^{-1} 。当前我们先来看如何得到两个不同的变换矩阵 \mathbf{X} 。由于 \mathbf{S} 是厄米的, 所以可用酉矩阵 \mathbf{U} 将其对角化:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \tag{118}$$

其中 \mathbf{s} 是 \mathbf{S} 本征值构成的对角阵。

一般用到的基组 $\{\phi_\mu\}$ 正交化方案有两种。一种是对称正交化, \mathbf{X} 就是 \mathbf{S} 的负平方根:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1} \mathbf{U}^\dagger \tag{119}$$

若 \mathbf{S} 厄米, 则 $\mathbf{S}^{-1/2}$ 也厄米。将(119)带入(117)

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}^0 = \mathbf{1} \tag{120}$$

第二种正交化基组的方案叫作正则正交化。它使用的变换矩阵如下

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \tag{121}$$

这就是说, 酉矩阵 \mathbf{U} 中的行要除以对应本征值的平方根:

$$X_{ij} = U_{ij} / s_j^{1/2} \tag{122}$$

将 \mathbf{X} 的定义(117)带入, 可得

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = (\mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2})^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{s} \mathbf{s}^{-1/2} = \mathbf{1} \quad (123)$$

处理非正交基组的手段之一是将函数 $\{\phi_\mu\}$ 正交化, 得到变换后的基函数 $\{\phi'_\mu\}$ 并在之后一直使用变换后的函数。这种办法消掉了 Roothaan 方程中的重叠矩阵 \mathbf{S} 。后面求解时只需对角化 Fock 矩阵。但这意味着必须用新轨道计算所有的双电子积分, 或者将旧双电子积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 变换为新的 $(\mu'\nu'|\lambda'\sigma')$ 。实际是哪个这非常耗时。我们可用更高效的办法处理该问题。考虑新的系数矩阵 \mathbf{C}' , 它与旧系数矩阵的关系为

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \quad \mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (124)$$

将 $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ 带入 Roothaan 方程得到

$$\mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \varepsilon \quad (125)$$

左乘 \mathbf{X}^\dagger 得

$$(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}) \mathbf{C}' = (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X}) \mathbf{C}' \varepsilon \quad (126)$$

若定义新矩阵 \mathbf{F}' 为

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (127)$$

并用式(117), 那么

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \varepsilon \quad (128)$$

这就是变换后的 Roothaan 方程, 可将 \mathbf{F}' 对角化以解得 \mathbf{C}' 。有了 \mathbf{C}' , \mathbf{C} 就能从 (124)得到。因此给定 \mathbf{F} , 可用 (127)(128)(124) 求解 Roothaan 方程 $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \varepsilon$ 。中间的带撇矩阵就是正交基下的 Fock 矩阵和展开系数:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C'_{\mu i} \phi'_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (129)$$

$$F'_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi'^*_\mu(1) f(1) \phi'_\nu(1) \quad (130)$$

4.6 SCF程序

有了前面几节的背景知识, 现在是时候介绍如何得到分子限制性波函数, 即 $|\Psi_0\rangle$ 的实际计算手续了。

为什么要进行自洽场(self-consistent-field)手续呢? 其实很容易理解, Fock矩阵中含有密度矩阵, 而密度矩阵依赖于轨道, Hartree-Fock的目的是求解出轨道波函数, 因此需要迭代。

自洽场的手续简单可以这样说: 我们先猜一个密度矩阵 \mathbf{P} , 也即猜一个描述电子位置的电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 。然后使用猜测的电荷密度得到有效单电子 Hamiltonian(Fock 算符), 然后就可求解单电子的类 Schrödinger 方程以确定有效势中的单电子态 $\{\psi_i\}$ 。由(95)可用新的单电子态 (即分子轨道 $\{\psi_i\}$) 确定对密度的更优近似。有了新的电荷密度就能计算新的Hartree-Fock 势(HF方法假设的是指定一个电子, 其他电子对该电子产生的作用力所处的场中, 也就是所谓的平均场近似)然后重复以上手续直到 Hartree-Fock 势不再改变 (有效静电场也随之不再改变), 也即, 直到通过求解类 Schrödinger 方程产生电荷密度的场与前一次的场(及 Hartree-Fock 本征值方程) 相洽 (相同)。这就是Hartree-Fock方程常叫作自洽场方程的缘故。这也是看待求解 Roothaan 方程所涉及物理的一种视角。

SCF 具体手续如下:

1. 确定一个分子 (一组核坐标 $\{\mathbf{R}_A\}$, 原子序数 Z_A , 电子数 N) 和基组 $\{\phi_\mu\}$ 。
2. 计算所需的分子积分, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 。
3. 对角化重叠矩阵 \mathbf{S} , 用 (119) 或 (121) 得到变换矩阵 \mathbf{X} 。
4. 猜测一个密度矩阵 \mathbf{P} 。
5. 用密度矩阵 \mathbf{P} 计算(106)中的矩阵 \mathbf{G} 和双电子积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 。
6. \mathbf{G} 加核 Hamiltonian 矩阵得到 Fock 矩阵 $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{core} + \mathbf{G}$ 。
7. 计算变换后的 Fock 矩阵 $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$ 。
8. 对角化 \mathbf{F}' 得到 \mathbf{C}' , ϵ 。
9. 根据 (98) 用 \mathbf{C} 构建新密度矩阵 \mathbf{P} 。
10. 确定该过程是否收敛, 即确定 (10) 中密度矩阵是否与前一个密度矩阵在某种判据下相同。若未收敛, 回到 (5) 用新密度矩阵计算。
11. 若收敛, 则用得到的解表示出 $\mathbf{C}, \mathbf{P}, \mathbf{F}$ 等, 即计算期望值和其他想求的量。

当然, 我们需要一个是否收敛的判据, 比较常用的办法就是简单地观察

每一步的总电子能量,要求两个相邻步骤的值只差一个小量 δ 。 $\delta = 10^{-6}$ Hartrees在多数目的下就够用了。另外一种判据是, 要求密度矩阵的矩阵元前后的标准偏差, 即下式

$$\left[K^{-2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} [P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)}]^2 \right]^{1/2} \quad (131)$$

小于 δ 。将密度矩阵的误差设为 $\delta = 10^{-4}$ 一般会使能量误差小于 10^{-6} Hartrees。

4.7 一个SCF例子

这里利用一个例子简单说明SCF手续。我们使用STO-3G基组计算 H_4 分子(图一)。

图 1: H_4 分子

首先计算出各种积分(双电子积分较多, 这里不展示出来)

Integral			
Overlap matrix:			
1.00000000	0.75140306	0.16910505	0.07991581
0.75140306	1.00000000	0.28127801	0.16910505
0.16910505	0.28127801	1.00000000	0.75140306
0.07991581	0.16910505	0.75140306	1.00000000
Kinetic matrix:			
0.76003188	0.32934706	-0.00558772	-0.01146806
0.32934706	0.76003188	0.01573896	-0.00558772
-0.00558772	0.01573896	0.76003188	0.32934706
-0.01146806	-0.00558772	0.32934706	0.76003188
Electron nucleus matrix:			
-2.51437303	-1.90779541	-0.37295045	-0.17571422
-1.90779541	-2.64433574	-0.63967795	-0.37295045
-0.37295045	-0.63967795	-2.64433574	-1.90779541
-0.17571422	-0.37295045	-1.90779541	-2.51437303

图 2: 各种积分

之后为自洽场迭代过程

SCF process			
E(HF)=	2.963540433688	a.u.	delta= 2.963540433688 Cycle= 1
E(HF)=	-2.135274125906	a.u.	delta= 5.098814559594 Cycle= 2
E(HF)=	-2.175438510773	a.u.	delta= 0.040164384867 Cycle= 3
E(HF)=	-2.175921582959	a.u.	delta= 0.000483072186 Cycle= 4
E(HF)=	-2.175927383294	a.u.	delta= 0.000005800335 Cycle= 5
E(HF)=	-2.175927454129	a.u.	delta= 0.000000070835 Cycle= 6
E(HF)=	-2.175927455039	a.u.	delta= 0.000000000910 Cycle= 7

图 3: SCF过程

之后输出电子能量、核排斥能、总能量与轨道能量

⇒ Converged Energies ⇐

Electronic energy = -5.139467888728 a.u.
Nuclear repulsive energy = 2.963540433688 a.u.
Total energy = -2.175927455039 a.u.

occ. eigenvalues:

-0.713799

-0.569714

virt. eigenvalues:

0.812275

0.916907

图 4: 各种能量

最后输出系数矩阵与密度矩阵

Molecular Orbital Coefficients:

0.326898	0.440546	-1.042885	-0.959795
0.361237	0.401112	0.936087	1.125550
0.361237	-0.401112	0.936087	-1.125550
0.326898	-0.440546	-1.042885	0.959795

Density matrix:

0.601886	0.589592	-0.117241	-0.174437
0.589592	0.582766	-0.060798	-0.117241
-0.117241	-0.060798	0.582766	0.589592
-0.174437	-0.117241	0.589592	0.601886

图 5: 系数矩阵与密度矩阵

以上便是简单的自洽场流程。现在有很多成熟的从头算软件(如Gaussian、orca)可以运用各种帮助收敛的方法(DIIS、damp等)进行SCF过程。

Hartree-Fock方法是量子化学最为基础的方法。由于其采用单电子近

似，忽略了电子相关作用，导致其计算能量时有所误差，后面发展的各种post-HF，如组态相互作用(CI)、微扰论(MP)与耦合簇(CC)都是在HF基础上进行了电子相关的修正，其SCF的思想在DFT中也有所体现(KS方程的求解)。因此，熟悉HF的流程，知道HF的推导，是学习量子化学的必经之路。同样的，多数量子化学软件会将自洽场迭代过程展示出来，比如Gaussian，明白了HF方法，便理解了SCF流程，对于监控软件的运行十分有帮助，明白黑箱软件的背后算法，能够更好的使用软件，熟悉Hartree-Fock方法，对理论与计算化学的研究有着非常大的帮助。