

§ 34 Hartree-Fock 方法

§ 34-1 概述

Hartree-Fock方法是一种求解**全同Fermi**子定态特别是基态的方法。

Hartree近似：1928年，未考虑交换反对称性。

Hartree-Fock方法：1930年，满足交换反对称性。

HF方法是现代量子化学计算方法中的最基本的方法，以它为起点可以进一步精确计算（如**MP2**，**CC**，**CI**）。

设系统的总粒子数为 n ，定态Schrödinger方程为

$$H | \psi \rangle = E_0 | \psi \rangle$$

E_0 是基态能量，则基态矢量通常可表为：

$$| n; b_1 b_2 \cdots b_n \rangle = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P P | b_1 \rangle_1 | b_2 \rangle_2 \cdots | b_n \rangle_n$$

表示为占有数表象的基矢为：

$$| n_1 n_2 \cdots \rangle = \sqrt{n!} | n; b_1 b_2 \cdots b_n \rangle = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P P | b_1 \rangle_1 | b_2 \rangle_2 \cdots | b_n \rangle_n$$

求解Schrödinger方程通常的做法是：先选定一组单粒子算符完备组 B ，写出全部本征矢量 $\{|b_l\rangle\}$ ，于是(34.3)式将是 n 粒子空间中的一套反对称的基矢。 H 的本征矢量将可表为这一套基矢的适当的叠加。

例如假设有6个粒子，全部本征矢量 $\{|b_l\rangle\}$ 有9个，则基矢表示为 $|111111000\rangle, |111110100\rangle, |11100110\rangle, \dots$ 。

HF方法特点：不事先确定算符组 B 的形式，希望把系统的基态写成单一基矢的形式而不是基矢的叠加：

$$|\psi\rangle = |\underbrace{111\cdots 1}_{n\uparrow}\rangle$$

HF方法是在（34.4）的条件下设法求出一组单粒子基矢 $\{|b_l\rangle\}$ 或其位置表象

$$\{\varphi_l(\vec{r}) = \langle \vec{r} | b_l \rangle\}$$

所用方法是变分原理。

§ 34-2 Hamiltonian的期望值

一、Hamiltonian的期望值

设系统由 n 个电子组成，其Hamiltonian为

$$H = H_0 + H_1 = \sum_i U_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V_{ij} = \sum_i \left(\frac{1}{2m} P_i^2 + V_i \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e_1^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

式中 $e_1 = e / \sqrt{4\pi\epsilon_0}$ V_i 是外场

设待定的单粒子算符为 B ，系统的基矢为：

$$|\psi\rangle = |n_1 n_2 \cdots\rangle = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^P P |b_1\rangle_1 |b_2\rangle_2 \cdots |b_n\rangle_n = \sqrt{n!} A |\psi_0\rangle$$

$A = (1/n!) \sum_P (-1)^P P$ 为反对称化算符

$|\psi_0\rangle = |b_1\rangle_1 |b_2\rangle_2 \cdots |b_n\rangle_n$ 是一个未加对称化的 n 粒子矢量。

二、计算期望值

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi | H_1 | \psi \rangle$$

将式 (34.6) 代入, 利用 $AA = A$ 及 $P^+ = P, [P, H_0] = 0$

第一项
$$P \leftrightarrow A$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= n! \langle \psi_0 | AH_0 A | \psi_0 \rangle = n! \langle \psi_0 | H_0 A | \psi_0 \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_P (-1)^P \langle \psi_0 | U_i P | \psi_0 \rangle = \sum_i \langle \psi_0 | U_i | \psi_0 \rangle = \sum_i \langle b_i | U_i | b_i \rangle \end{aligned}$$

在 $\langle \psi_0 | U_i P | \psi_0 \rangle$ 中, 只有 P 为单位元的一项不为零, 如

$${}_1\langle b_1 | U_1 | b_1 \rangle {}_2\langle b_2 | b_2 \rangle {}_3\langle b_3 | b_3 \rangle \cdots {}_n\langle b_n | b_n \rangle = {}_1\langle b_1 | U_1 | b_1 \rangle {}_1$$

当 P 不为单位元时，例如 $P=P_{lm}$ 则上式中将出现因子 $\langle b_l | U_i | b_m \rangle$ 和因子 $\langle b_m | b_l \rangle$ ，由于 $\langle b_m |$ 与 $|b_l \rangle$ 正交，使这些项都等于零。如

$${}_1\langle b_1 | U_1 | b_2 \rangle {}_2\langle b_2 | b_1 \rangle {}_3\langle b_3 | b_3 \rangle \cdots {}_n\langle b_n | b_n \rangle = 0$$

第二项

$$\begin{aligned}\langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= n! \langle \psi_0 | H_1 A | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_P (-1)^P \langle \psi_0 | V_{ij} P | \psi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_0 | V_{ij} (1 - P_{ij}) | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[(b_i b_j | V_{ij} | b_i b_j) - (b_i b_j | V_{ij} | b_j b_i) \right]\end{aligned}$$

式中对排列 P 的取和中，只有单位元 $P=1$ 及 i,j 的对调 $P=P_{ij}$ 两项不为零。

§ 34-3 Hartree-Fock方程

Hartree-Fock方程：待定的单粒子基矢 $\{|b_i\rangle\}$ 所应满足的方程。

一、寻找能量最小态

正交归一条件： $\langle b_m | b_l \rangle = \delta_{lm}$

利用变分原理：
$$\delta \left[\langle n_1 n_2 \cdots | H | n_1 n_2 \cdots \rangle - \sum_{lm} \lambda_{lm} \langle b_l | b_m \rangle \right] = 0$$

由于是厄米算符的期望值(实数)，求变分时只取左矢的变分即可。

$$\begin{aligned}
0 &= \delta \left[\sum_l \langle b_l | U | b_l \rangle + \frac{1}{2} \sum_{lm} ({}_1\langle b_l | {}_2\langle b_m | V | b_l \rangle {}_1| b_m \rangle {}_2\right. \\
&\quad \left. - {}_1\langle b_l | {}_2\langle b_m | V | b_m \rangle {}_1| b_l \rangle {}_2) - \sum_{lm} \lambda_{lm} \langle b_l | b_m \rangle \right] \\
&= \sum_l \langle \delta b_l | U | b_l \rangle + \sum_{lm} ({}_1\langle \delta b_l | {}_2\langle b_m | V | b_l \rangle {}_1| b_m \rangle {}_2 \\
&\quad - {}_1\langle \delta b_l | {}_2\langle b_m | V | b_m \rangle {}_1| b_l \rangle {}_2) - \sum_{lm} \lambda_{lm} \langle \delta b_l | b_m \rangle \\
&= \sum_l \langle \delta b_l | W
\end{aligned}$$

上式对于任意的 $\langle \delta b_l |$ 为零， W 必为零，即

$$U | b_l \rangle + \sum_m ({}_2\langle b_m | V | b_l \rangle {}_1| b_m \rangle {}_2 - {}_2\langle b_m | V | b_m \rangle {}_1| b_l \rangle {}_2) - \sum_m \lambda_{lm} | b_m \rangle = 0 \quad (l = 1, 2, 3, \dots)$$

作么正变换：

存在一个么正矩阵 U 能使 λ 成为对角矩阵。令么正变换

$$|b'_j\rangle = \sum_l U_{jl} |b_l\rangle$$

有关系式

$$|b_l\rangle = \sum_j U_{lj}^{-1} |b'_j\rangle$$

$$|b_m\rangle = \sum_k U_{mk}^{-1} |b'_k\rangle$$

$$\langle b_l | = \sum_j \langle b'_j | U_{jl}$$

$$\langle b_m | = \sum_k \langle b'_k | U_{km}$$

则

$$\sum_{lm} \lambda_{lm} \langle b_l | b_m \rangle = \sum_{lm} \langle b_l | \lambda_{lm} | b_m \rangle = \sum_{jk} \sum_{lm} \langle b'_j | U_{jl} \lambda_{lm} U_{mk}^{-1} | b'_k \rangle = \sum_{jk} \langle b'_j | \lambda_j \delta_{jk} | b'_k \rangle$$

得

$$U |b_k\rangle_1 + \sum_j \left\{ {}_2\langle b_j | V | b_k \rangle_1 |b_j\rangle_2 - {}_2\langle b_j | V | b_j \rangle_1 |b_k\rangle_2 \right\} - \lambda_k |b_k\rangle_1 = 0$$

$$|b_k\rangle (k = 1, 2, \dots, n)$$

是使 $|\psi\rangle$ 成为基态的单粒子本征矢量。

上式大体上具有 $|b_k\rangle$ 的本征值方程的形式， λ_k 相当于本征值。

二、本征值的确定

将HF方程乘以左矢 $\langle b_l |$ ，可得 λ_l ，换下标 $l \rightarrow k, j \rightarrow n$ ，

得

$$\lambda_k = \langle b_k | U | b_k \rangle + \sum_n [(b_k b_n | V | b_k b_n) - (b_k b_n | V | b_n b_k)]$$

由(34.8)、(34.9)和(34.10)三式得

$$\langle H \rangle = \sum_l \langle b_l | U | b_l \rangle + \frac{1}{2} \sum_{lm} [(b_l b_m | V | b_l b_m) - (b_l b_m | V | b_m b_l)]$$

比较可以发现 λ_k 是处于 $|b_k\rangle$ 态的电子的能量，因为若在总能量 $\langle H \rangle$ 右边的取和中去掉 $l=k$ 和 $m=k$ 的项，则所去掉的正是 λ_k 。

在(34.16)式等号右边第一项去掉 $l=k$ 的项, 即去掉了 $\langle b_k | U | b_k \rangle$, 而第二项中去掉 $l=k$ 的项, 相当于去掉

$$\frac{1}{2} \sum_m [(b_k b_m | V | b_k b_m) - (b_k b_m | V | b_m b_k)]$$

去掉 $m=k$ 的项, 相当于去掉

$$\frac{1}{2} \sum_l [(b_l b_k | V | b_l b_k) - (b_l b_k | V | b_k b_l)]$$

由于后两式是相等的, 三式加起来正好等于 λ_k 。这说明若在系统中去掉处于 $|b_k\rangle$ 态的粒子, 则总能量减少了 λ_k 。(Koopmans theorem: ionization energy $= -\lambda_k$)

所有 λ_k 之和并不是总能量，因为

$$\sum_k \lambda_k = \langle H_0 \rangle + 2\langle H_1 \rangle \neq \langle H \rangle$$

§ 34-4 位置表象中的Hartree-Fock方程

一、位置表象中的Hartree-Fock方程

选位置和自旋表象， $|b_k\rangle \rightarrow \langle \vec{r} \sigma | b_k \rangle = \varphi_k(\vec{r} \sigma)$

Hartree-Fock方程式在位置表象中的形式为

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \varphi_k(\vec{r} \sigma) + \sum_j \sum_{\sigma'} \int d\vec{r}' \varphi_j^*(\vec{r}' \sigma') \frac{e_1^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k(\vec{r} \sigma) \varphi_j(\vec{r}' \sigma') \\ & - \sum_j \sum_{\sigma'} \int d\vec{r}' \varphi_j^*(\vec{r}' \sigma') \frac{e_1^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r} \sigma) \varphi_k(\vec{r}' \sigma') = \lambda_k \varphi_k(\vec{r} \sigma) \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_j \varphi_j^*(\vec{r} \sigma) \varphi_j(\vec{r} \sigma)$$

$$\rho(\vec{r}' \sigma', \vec{r} \sigma) = \sum_j \varphi_j^*(\vec{r}' \sigma') \varphi_j(\vec{r} \sigma)$$

则位置表象中的Hartree-Fock方程成为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi_k(\vec{r} \sigma) + \left[\int d\vec{r}' \frac{e_1^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \varphi_k(\vec{r} \sigma) \\ - \sum_{\sigma'} \int d\vec{r}' \frac{e_1^2 \rho(\vec{r}' \sigma', \vec{r} \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k(\vec{r}' \sigma') = \lambda_k \varphi_k(\vec{r} \sigma)$$

共有 n 个联立方程，决定 n 个单粒子态函数 $\varphi_k(\vec{r} \sigma)$ 以及 n 个本征值 λ_k ，而方程是一种微分方程。

按照位置表象的（34.12）式构造的反对称态函数

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_n\sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_n\sigma_n) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \cdots & \varphi_2(\vec{r}_n\sigma_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_n(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_n(\vec{r}_2\sigma_2) & \cdots & \varphi_n(\vec{r}_n\sigma_n) \end{vmatrix}$$

就是系统的基态波函数。

Hartree-Fock方法是一种将全同 n 粒子系统的本征值方程转化为联立单粒子本征方程的方法。

二、Hartree-Fock方程的物理意义

HF方程的基本思想：每一个粒子分别处在一个单粒子态 $\varphi(\mathbf{r}\sigma)$ 中，HF方程就是这些单粒子态的Schrödinger方程，其中 λ_k 就是粒子能量本征值。方程的第一项是粒子动能和在外场中的势能；第二项把其余的粒子也都看成是外界（即把其余粒子的电荷分布看成一种外场）的情况下，这个粒子在其余粒子平均库仑场作用下的势能；第三项则是由态函数反对称性要求而来，其来源是(34.10)式中的 P_{ij} 项，这是Pauli不相容原理所要求的附加项，也具有能量量纲，通常称为交换能。

三、Hartree-Fock方程的求解

HF方程是一个联立方程，每个粒子的态函数又是其它粒子的外场，难于直接求解。通常采用逐次近似法求解，首先略去其余粒子的场的作用（即略去第二、第三项）求出零级近似，然后把其余粒子的零级近似作为外场，求出每一粒子态函数的一级近似。这样，新一级的近似逐步与前一级一致，直到外场与态函数逐步达到自恰为止。所以这种方法又称自恰场方法（HFSCF—HF Self-consistent Field），是量子化学从头算（*ab initio*）方法的精髓。

从头计算（*ab initio*）法或**第一原理**（**first principle**）方法是指不采用任何经验参数而只是通过某些硬性规定和推演得出结论。在量子化学中一般是指仅从薛定谔方程出发除了基本的物理常数（如 μ_0 、 e 、 h 、 c 、 k ）之外不采用任何其他经验参数的方法。

量子化学方法是应用量子力学的基本原理和方法来研究分子的结构，性能，及其结构与性能之间关系等化学问题的方法。