

Homework #1

代码

运行方式

本次作业用Julia 1.7.2完成，运行下方代码得到 H_2 在1.4 a.u.下的总能量和结合能。

```
>julia H2.jl -d 1.4
# Orbital 1:  $|\psi_1\rangle = 0.5489340404350302|\phi_1\rangle + 0.5489340404350302|\phi_2\rangle$ , energy =
-0.5782029768532935.
# Orbital 2:  $|\psi_2\rangle = -1.2114640729141275|\phi_1\rangle + 1.2114640729141275|\phi_2\rangle$ , energy =
0.6702677605933027.
# Total Energy at 1.4 a.u. is -1.1167143251757694.
# Bond Energy at 1.4 a.u. is -0.1835506243534839.
```

可选择的参数有：

- -d: 两个原子核距离，默认为1.4;
- --iter, -i: 最大迭代次数，默认为100;
- --eps, -e: 收敛精度，默认 10^{-9} ;
- --criteria, -c: 收敛条件，可选则能量收敛“energy”或密度矩阵收敛“density”;
- --prt, -p: 是否打印迭代过程，无参数，默认为“否”。
- --help, -h: 查看参数说明。

代码说明

全部代码在gaussian.jl, RHFSCF.jl, H2.jl这三个文件中。

gaussian.jl: 定义了计算 STO-3G 基积分的函数，用于计算 $\langle\alpha|\beta\rangle$, $\langle\alpha|-\frac{1}{2}\nabla^2|\beta\rangle$, $\langle\alpha|\frac{1}{r_{12}}|\beta\rangle$, $\langle\alpha|-\sum_I\frac{Z_I}{|r-R_I|}|\beta\rangle$, $\langle\alpha\beta|\gamma\delta\rangle$ 这几个形式的积分。

RHFSCF.jl: 执行自洽场方程迭代的主要程序。定义结构 **Molecule** 存储原子核、基、分子轨道、轨道能量、总能量等信息。函数 **RHFSCF! (::Molecule)** 运行自洽场迭代，更新分子轨道的系数和能量。

H2.jl: 处理 H_2 的程序。给定两原子核的距离 d ，程序调用前两个文件执行 RHF 算法啊，最终打印输出轨道能量，总能量和结合能。

算法流程

1. 初始化系统，将初始的系数矩阵设为零矩阵

$$C_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

2. 计算基的重叠矩阵 S ，单体哈密顿量 h 和电子-电子相互作用张量 g ，并且对 S 特征值分解 $U^\dagger S U = s$ ，令 $X = U s^{-1/2}$ 。

$$S = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \begin{bmatrix} 1.00000 & 0.65932 \\ 0.65932 & 1.00000 \end{bmatrix}$$
$$h = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} | \phi_j \rangle = \begin{bmatrix} -1.12041 & -0.95838 \\ -0.95838 & -1.14041 \end{bmatrix}$$
$$g_{\mu\nu\lambda\sigma} = (\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\sigma \phi_\lambda) - \frac{1}{2} (\phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_\nu)$$

2. 计算密度矩阵 D 和Fock矩阵 F :

$$D_{\lambda\sigma} = 2C_{\lambda 1}^* C_{\sigma 1}$$
$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} g_{\mu\nu\lambda\sigma}$$

3. 求解广义本征值问题 $FC = \varepsilon SC$ ，求出 $X^\dagger F X$ 的本征值 ε 和本征向量 C' ，进而求出广义本征向量 $C = X C'$ 。
5. 如果（能量或密度矩阵）误差 δ 是否小于给定值，程序结束；否则回到第3步。

```
C = zeros(2,2)
Calculate S,h,g.
s,U = eigen(S)
X = U / s^(1/2)
for i=1:iter_max
    D = 2*C[:,1]*C[:,1]'
    @einsum F[mu,v] := h[mu,v] + g[mu,v,sigma,lambda]*D[sigma,lambda]
    epsilon, C' = eigen(X'*F*X)
    C = X*C'
    Calculate error delta.
    if delta < eps
        break
    end
end
```

结果

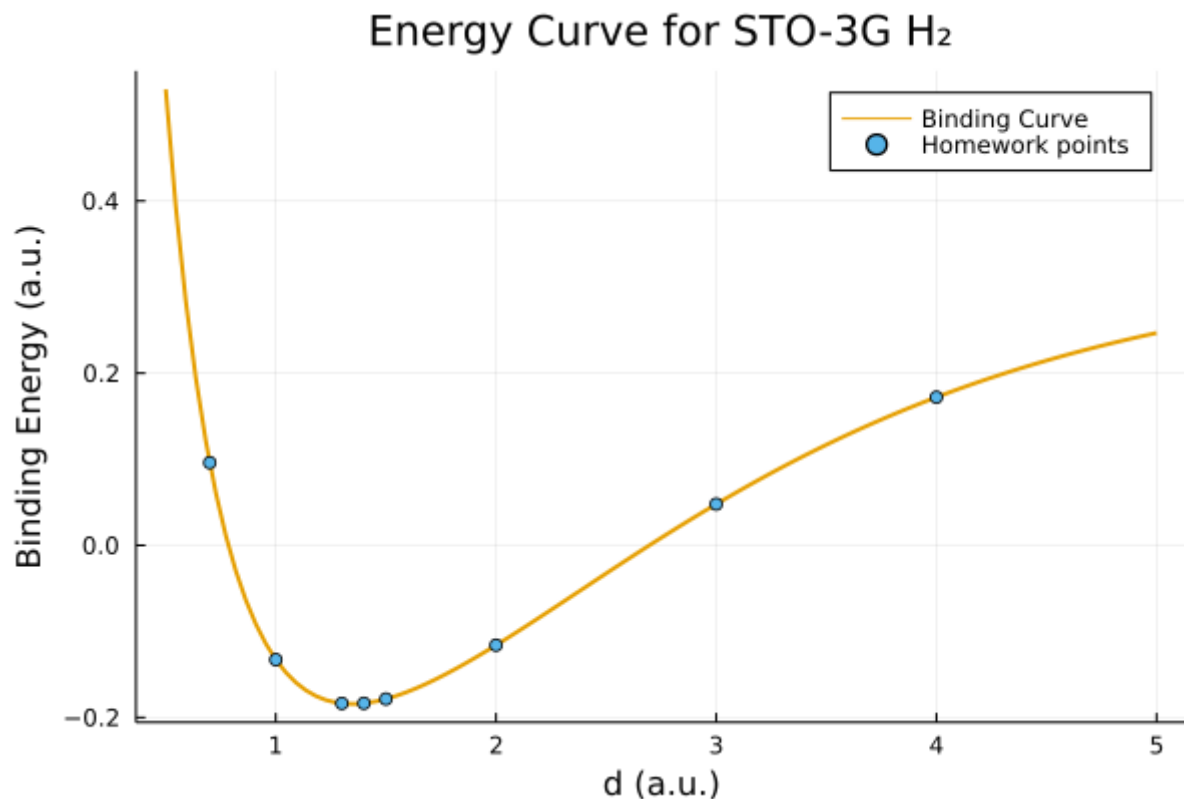
i. Energy at equilibrium bond length (1.4 a.u.)

- Output of each SCF step

```
#Step 1:
Orbital 1:  $|\psi_1\rangle = 0.5489340404350302|\phi_1\rangle + 0.5489340404350302|\phi_2\rangle$ , energy = -1.2527970626081901.
Orbital 2:  $|\psi_2\rangle = -1.2114640729141275|\phi_1\rangle + 1.2114640729141275|\phi_2\rangle$ , energy = -0.47560230553503746.
Total energy is 0.7142857142857143.
#Step 2:
Orbital 1:  $|\psi_1\rangle = 0.5489340404350302|\phi_1\rangle + 0.5489340404350302|\phi_2\rangle$ , energy = -0.5782029768532935.
Orbital 2:  $|\psi_2\rangle = -1.2114640729141275|\phi_1\rangle + 1.2114640729141275|\phi_2\rangle$ , energy = 0.6702677605933027.
Total energy is -1.1167143251757694.
#Step 3:
Orbital 1:  $|\psi_1\rangle = 0.5489340404350302|\phi_1\rangle + 0.5489340404350302|\phi_2\rangle$ , energy = -0.5782029768532935.
Orbital 2:  $|\psi_2\rangle = -1.2114640729141275|\phi_1\rangle + 1.2114640729141275|\phi_2\rangle$ , energy = 0.6702677605933027.
Total energy is -1.1167143251757694.
Converged at step 3!
```

- Converged total energy: -1.116714325 a.u. Converged criterion: $|E_{tot}^{i-1} - E_{tot}^i| \leq 10^{-9}$.
- Orbital energies:
Orbital 1: $|\psi_1\rangle = 0.5489340404350302|\phi_1\rangle + 0.5489340404350302|\phi_2\rangle$, energy = -0.578202977 a.u.
Orbital 2: $|\psi_2\rangle = -1.2114640729141275|\phi_1\rangle + 1.2114640729141275|\phi_2\rangle$, energy = 0.670267761 a.u.

ii. Bonding curve of H_2



d (a.u.)	Total Energy (a.u.)	Binding Energy (a.u.)
0.7	-0.837130	0.096033
1.0	-1.065999	-0.132836
1.3	-1.116871	-0.183707
1.4	-1.116714	-0.183551

d (a.u.)	Total Energy (a.u.)	Binding Energy (a.u.)
1.5	-1.111696	-0.178532
2.0	-1.049171	-0.116007
3.0	-0.885275	0.047889
4.0	-0.761082	0.172081

讨论

1. H_2 轨道系数矩阵的严格解为：

$$C^* = \begin{pmatrix} [2(1+S_{12})]^{-1/2} & [2(1-S_{12})]^{-1/2} \\ [2(1+S_{12})]^{-1/2} & -[2(1-S_{12})]^{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.548934 & 1.211464 \\ 0.548934 & -1.211464 \end{pmatrix}$$

和自洽场迭代得到的结果一致。

- STO-3G本身存在误差，用STO-3G基计算氢原子能量结果为 -0.466582 ，与理论值 -0.5 相差6.7%。如果用精度更高的STO-6G的基计算氢分子得到的总能量和结合能为 -1.125324 和 -0.192161 ，和STO-3G相比相差1%。
- 求解广义本征值方程 $FC = \varepsilon SC$ ，用Julia LinearAlgebra中的eigen函数或Python中scipy.linalg.eigh函数求解广义本征值问题都会遇到收敛到错误结果的情况，这两个函数都建立在LAPACK之上，原因不明。用书中的方法或者解 $S^{-1}FC = \varepsilon C$ 的本征值问题都能得到正确的结果。