

保姆级闭壳层极小基 Hartree-Fock 教程

妙角不脆分角

2025-08-09

引言

我在尝试写 Hartree-Fock 代码的过程中看了很多网络资料和书籍，深感缺乏一个手把手的中文教学。现存的教程/书籍都假设了大家有相当的代码和物理水平。很多关键的推导往往跳过或易得，对代码也缺乏足够多的动机阐释，理论内容包含了大量符号混乱和不同约定，再加上很多接触电子结构的同学并不是都是物理背景。这些客观情况导致了极大的自学障碍，我并非传统电子结构背景出身的人，所以或许该教程可以帮助非传统背景的电子结构爱好者。个人水平有限，不能保证内容完全正确。如果您发现本内容的错误，请邮件告知我(XTB_BJUT@126.com)，我对任何批评指正不胜感激。

前置知识和教材推荐

阅读本教程需要最基本的线性代数和量子力学的相关知识，例如哈密顿量/本征值/本征矢/对角化/变分法必须相当熟悉。如果有不熟悉的部分，常见的对应教材有 Introduction to Quantum Mechanics 2nd by Griffith/Quantum Chemistry 7th by Levine/Quantum Chemistry 2nd by McQuirre. 一般只需要阅读前半本就足以掌握需要的知识，不需要一口气全部读完。Computational Chemistry 2nd by Lewars 是一本在 Hartree-Fock 细节上讨论很多的内容。王凯老师的《原子物理讲义-从对称性到原子能级》我认为是这几年一本不可多得的佳作，可以作为补充阅读，蒋鸿老师的《现代量子化学导论》也值得一读。

一切的开始—多电子体系哈密顿量

首先回顾一下氢原子的哈密顿量：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

一种简单粗暴理解哈密顿量的方法是哈密顿量等于动能+势能，其中第一项是电子的动能，第二项是这里核和电子的库伦势能。这个例子告诉我们一个很重要的事实，就是氢原子里面就是最简单的库伦势能，没有什么其他的神秘东西。这里为什么没有管核的动能呢？因为我们偷偷已经用了BO近似，下节会详细讨论。

如果这时不是只考虑氢原子这种简单的单电子单核体系，而是考虑一个多电子多核的体系，比如氢分子 H_2 ，我们再尝试写出这个体系的哈密顿量，这里我直接借用了一本参考书原图，只是把*i*和*j*换成1和2：

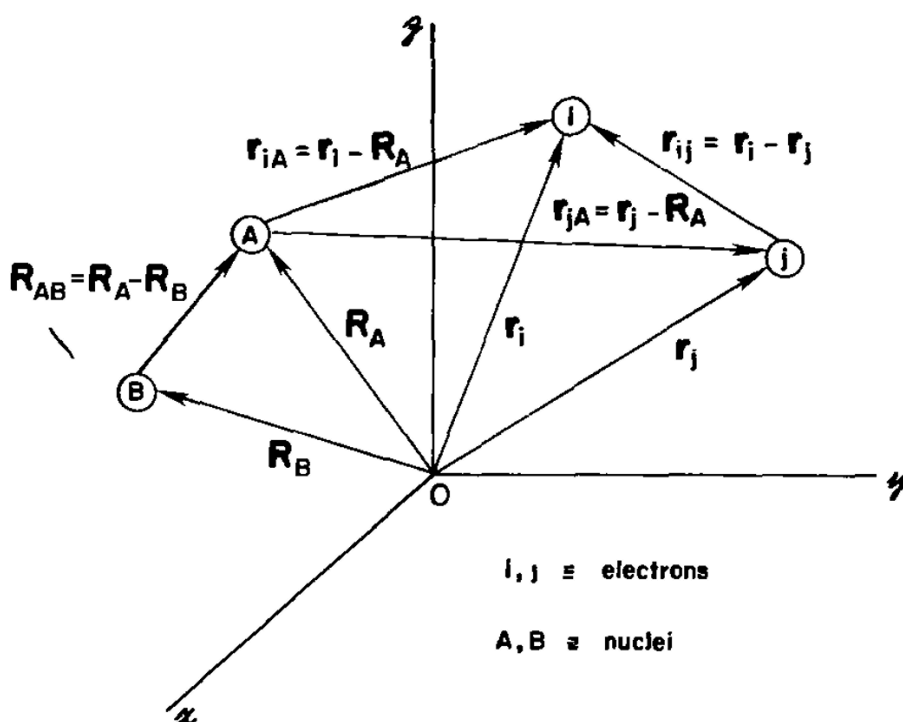


Figure 1: Szabo/Ostlund Modern Quantum Chemistry p41 Figure 2.1

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_B|} \\ & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_B|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \end{aligned} \quad (2)$$

每一项的物理意义解读：

- $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2$ — 电子 1 的动能
- $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_A|}$ — 电子 1 和 A 氢核的库伦势能
- $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_B|}$ — 电子 1 和 B 氢核的库伦势能
- $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2$ — 电子 2 的动能
- $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_2-\vec{r}_A|}$ — 电子 2 和 A 氢核的库伦势能
- $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_2-\vec{r}_B|}$ — 电子 2 和 B 氢核的库伦势能
- $+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$ — 电子 1 和电子 2 的库伦势能
- $+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_A-\vec{r}_B|}$ — 核 A 和核 B 的库伦势能

相比于一个氢原子的哈密顿量，氢分子的哈密顿量瞬间变得复杂了起来，不在仅仅是两个氢分子哈密顿量的叠加，而是多出了电子和电子的库伦势能和核与核之间的库伦势能两项。核与核这一项一般情况下都不难处理，因为这一项和电子没什么关系，但电子-电子相互作用项让事情变得复杂，这一项因为没法用变数分离，导致多电子体系的薛定谔方程没有解析解。现在我们要对公式进行一些形式简化，因为每一项都带着一大堆系数十分冗长，**但请一定注意，我们马上要做的原子单位制不过是单位约定，不代表我们对这个哈密顿量进行了任何形式的近似和任何实质上的简化！**

形式上的简化-原子单位制

在原子单位制中，我们定义 $m_e = e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$, H_2 哈密顿量就变成了：

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_B|} \\ & -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_B|} \\ & + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|}\end{aligned}\quad (3)$$

最值得注意的是长度和能量的单位：

$$[l] = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\text{\AA} \quad (4)$$

$$[E] = 1 \text{ hartree} = 27.2114 \text{ ev} = 627.509474 \text{ kcal} \quad (5)$$

应用我们刚介绍的原子单位制,不失一般性的,我们的哈密顿量可以写成如下形式,该体系中有 N 个电子和 M 个原子核。我们用小写字母 i, j 来标记电子,用大写字母 A, B 来标记核。这种单位制下,为了化学精度 $\sim \text{kcal/mol}$,要多保留几位小数,因为 627.5 太大了,一个百分位就是 6.3kcal 的误差!

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (6)$$

全新物理量的定义:

- Z_A — 第 A 号原子核带的电荷(H 核是 1, He 核是 2)
- $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ — 第 i 号电子和第 j 号电子之间的距离, **一定要注意是标量!**
- $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{r}_A|$ — 第 i 号电子和第 A 号核之间的距离, **一定要注意是标量!**
- $r_{AB} = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ — 第 A 号核和第 B 号核之间的距离, **一定要注意是标量!**

每一项的物理解读:

- $\sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ — 所有电子的动能和
- $-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ — 所有电子和所有核之间的库伦势能
- $\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ — 所有电子之间的库伦势能
- $\sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{1}{r_{AB}}$ — 所有核之间的库伦势能

一些等同的写法:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

本质上这里就是找电子对,电子自己跟自己不能相互作用,作用是相互的不应该重复计算,假如算了 1 号电子和 5 号电子之间的能量记为 $E(1,5)$,那么再加上 $E(5,1)$ 的时候就等于多算了一遍,这就是第三项 1/2 的来源。同样的写法也在核与核之间库伦项也出现。

BO 近似—核运动和电子运动的分离

其实在写上面哈密顿量形式的时候就用到 Born-Oppenheimer 近似了，也称为绝热/渐浸近似(Adiabatic Approximation)。甚至说我们在写氢原子哈密顿量的时候就用到 BO 近似了。大部分时候上课或者老师讲的内容是说相比于电子，原子核很重，所以可以看成原子核是不动的，只考虑电子。这套说法非常自然也符合我们的物理感觉。但能否从数学和物理出发得到 BO 近似并说出来究竟是近似了什么，以及为什么叫绝热/渐浸近似呢？

要回到没有 BO 近似的图像中去，我们要做的只是在 Equation 6 加上一项原子核的动能项就可以了：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &= -\frac{1}{2M} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(r, R) = \hat{T}_N + \hat{H}_e\end{aligned}\quad (8)$$

再写出薛定谔方程：

$$\hat{H}\Psi(r, R) = \mathcal{E}\Psi(r, R) \quad (9)$$

这里的 r 和 R 是更加紧凑的表示， r 代表所有电子的坐标， R 代表所有核的坐标，只不过为了简便，没有写成 r_1, r_2, \dots, r_N 和 R_1, R_2, \dots, R_M 的展开形式。解多变量的波函数最常见的手法是使用完全的变数分离，但如果我们观察 Equation 6 纯电子的哈密顿量我们发现，即便是电子的哈密顿量同时包含 r 和 R ，所以完全变数分离并不实用。另一种想法是利用正交完备基的线性组合构造解，这也就是我们这里要用的所谓 Born-Ansatz：

$$\Psi(r, R) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(R) \phi_{\alpha}(r, R) \quad (10)$$

其中 $\phi(r, R)$ 是 Equation 6 纯电子哈密顿量的本征函数，即有：

$$\hat{H}_e \phi_{\alpha}(r, R) = E_{\alpha} \phi_{\alpha}(r, R) \quad (11)$$

将 Equation 10 带入 Equation 9 可以得到：

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_e - \mathcal{E}) \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(R) \phi_{\alpha}(r, R) = 0 \quad (12)$$

用 Dirac 符号来写 Equation 12 会更加容易:

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_e - \mathcal{E}) \left| \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(R) \phi_{\alpha}(r, R) \right\rangle = 0 \quad (13)$$

这时左边加一个 $\langle \phi_{\beta}(r, R) |$:

$$\langle \phi_{\beta}(r, R) | (\hat{T}_N + \hat{H}_e - \mathcal{E}) \left| \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(R) \phi_{\alpha}(r, R) \right\rangle = 0 \quad (14)$$

利用 Equation 11 和正交性 $\langle \phi_{\beta}(r, R) | \phi_{\alpha}(r, R) \rangle = \delta_{\alpha\beta}$, 同时省略坐标依赖:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\beta} | \hat{T}_N \left| \sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \phi_{\alpha} \right\rangle + \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \mathcal{E}) \delta_{\alpha\beta} \chi_{\alpha} &= 0 \\ \rightarrow \sum_{\alpha} \langle \phi_{\beta} | \hat{T}_N | \chi_{\alpha} \phi_{\alpha} \rangle + (E_{\beta} - \mathcal{E}) \chi_{\beta} &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

这里只能先把 \hat{T}_N 的准确形式写出来再代回, 因为算符理论没办法在不写出准确形式的情况下把 $\hat{T}_N | \chi_{\alpha} \phi_{\alpha} \rangle$ 完美拆开:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \langle \phi_{\beta} | \hat{T}_N | \chi_{\alpha} \phi_{\alpha} \rangle &= \sum_{\alpha} \langle \phi_{\beta} | -\frac{1}{2M} \nabla_R^2 | \chi_{\alpha} \phi_{\alpha} \rangle \\ &= \hat{T}_N \chi_{\beta} + \sum_{\alpha} \left[\langle \phi_{\beta} | -\frac{1}{2M} \nabla_R^2 | \phi_{\alpha} \rangle \chi_{\alpha} + \langle \phi_{\beta} | -\frac{1}{M} \nabla_R | \phi_{\alpha} \rangle \cdot \nabla_R \chi_{\alpha} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

上述的展开难点有且只有一个, 就是使用该式:

$$\nabla^2 [p(R)q(R)] = \nabla^2 p(R)q(R) + p(R)\nabla^2 q(R) + 2\nabla p(R) \cdot \nabla q(R) \quad (17)$$

我们将 Equation 16 后面一项舍掉并带入回 Equation 15:

$$\hat{T}_N \chi_{\beta} + (E_{\beta} - \mathcal{E}) \chi_{\beta} = 0 \rightarrow [\hat{T}_N + \hat{H}_e] \chi_{\beta} = \mathcal{E} \chi_{\beta} \quad (18)$$

这说明 χ_{β} 也满足薛定谔方程, 我们完成了核运动和电子运动的分离。这时我们再回头看看我们舍弃掉的那一项:

$$-\frac{1}{2M} \sum_{\alpha} [\langle \phi_{\beta} | \nabla_R^2 | \phi_{\alpha} \rangle \chi_{\alpha} + 2 \langle \phi_{\beta} | \nabla_R | \phi_{\alpha} \rangle \cdot \nabla_R \chi_{\alpha}] \quad (19)$$

M 在分母上保证了这个量具有不太大的潜力，因为我们取电子质量为 1，最轻的氢原子也是电子质量的 1700 多倍。如果还有 $\nabla_R|\phi_\alpha\rangle = 0; \nabla_R^2|\phi_\alpha\rangle = 0$ 两条近似，就可以真正把这一项舍掉了。这也正是所谓绝热/渐浸近似，即电子波函数对原子核坐标变化不敏感。

费米子天生的反对称性—Slater 行列式

根据量子统计理论，粒子可以分为玻色子和费米子，其中玻色子交换整体波函数不变，费米子交换整体波函数要加一个负号。如何简单的推导这件事呢？如果我们定义一个交换算符 \hat{F} 满足如下性质：

$$\hat{F}\Psi(r_1, r_2) = \alpha\Psi(r_2, r_1) \quad (20)$$

$$\hat{F}^2\Psi(r_1, r_2) = \alpha^2\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1, r_2) \quad (21)$$

交换了两次就等于没交换，但是凭空生成一个 $\alpha^2 = 1$ ，当 $\alpha = 1$ ，就是玻色子，当 $\alpha = -1$ ，就是费米子。电子是经典的费米子。如何用数学语言来构造出费米子的反对称性呢？行列式自然进入了视野，理由很简单，矩阵任意两行或者任意两列交换，其行列式的值就多一个负号。注意，[这里并没有说行列式是唯一构造反对称的方法](#)，而是行列式一种可行的构造反对称波函数的方法。假设我们现在有两个轨道 χ_1, χ_2 ，电子的自由度是 x_1, x_2 ，[这里的自由度同时包含了电子的坐标和自旋状态](#)！该体系的 Slater 行列式是：

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_2(x_1)\chi_1(x_2)] \quad (22)$$

不失一般性的，如果有 N 个电子，N 个轨道被占据

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \dots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (23)$$

但如果公式里面一直带着矩阵未免太麻烦，一种简写的方式是：

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = |\chi_1\chi_2\dots\chi_n\rangle \quad (24)$$

这里电子坐标在简写中被省去并以默认顺序排序。反对称性应被满足：

$$|\chi_1\chi_2\cdots\chi_i\cdots\chi_j\cdots\chi_n\rangle = -|\chi_1\chi_2\cdots\chi_j\cdots\chi_i\cdots\chi_n\rangle \quad (25)$$

这里的交换经常容易弄乱换电子还是换轨道，但如果我们将要交换的地方把电子坐标显写出来，电子坐标交换将变得十分明显：

$$|\chi_1\chi_2\cdots\chi_i(r_i)\cdots\chi_j(r_j)\cdots\chi_n\rangle = -|\chi_1\chi_2\cdots\chi_i(r_j)\cdots\chi_j(r_i)\cdots\chi_n\rangle \quad (26)$$

这种表示应该有归一化(这一点由前面 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 系数保证，是置换群的性质)：

$$\langle\chi_1\chi_2\cdots\chi_n|\chi_1\chi_2\cdots\chi_n\rangle = 1 \quad (27)$$

能量的计算和处理

能量是我们最关心物理量，利用上面介绍的 BO 近似和反对称表示：

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \langle\chi_1\chi_2\cdots\chi_n|\hat{H}|\chi_1\chi_2\cdots\chi_n\rangle \quad (28)$$

这里的哈密顿量就是 Equation 6, 我们首先考虑核与核之间的库伦相互作用项,因为波函数跟核位置不相关,所以可以将这一项拿出来并最后加上,不必一直带着。

$$\langle\chi_1\chi_2\cdots\chi_n|\sum_{A>B}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}|\chi_1\chi_2\cdots\chi_n\rangle = \sum_{A>B}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (29)$$

剩下的三项如果不利用二次量子化语言的话强硬推导是繁琐且易错的。如果我们用一个两核两电子体系(H_2 or HeH^+)的例子来进行说明(这也是我们要计算的内容)，一切都将简单不少，且图像也会变得更加清晰。

$$\hat{H}_{rest} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} - \frac{Z_B}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (30)$$

我们容易注意到，这个哈密顿量如果忽略掉两个电子之间的库伦排斥项，我们将会得到两个单电子项(即两核以一电子体系，例子是 H_2^+ ，完全解析可解)

$$\hat{h}(r_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} \quad (31)$$

$$\hat{h}(r_2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{2B}} \quad (32)$$

引入这种更加简洁的记法后，我们的哈密顿量变成了：

$$\hat{H}_{\text{rest}} = \hat{h}(x_1) + \hat{h}(x_2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (33)$$

单电子积分的处理

让我们从解决简单部分的开始，首先考虑一个单电子项的矩阵元：

$$\begin{aligned} & \langle \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) | \hat{h}(x_1) | \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_2(x_1)\chi_1(x_2)]^* \hat{h}(x_1) [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_2(x_1)\chi_1(x_2)] \end{aligned} \quad (34)$$

将式子全部展开我们应该能获得 4 项：

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1)\chi_2^*(x_2)\hat{h}(x_1)\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \\ B = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_2^*(x_1)\chi_1^*(x_2)\hat{h}(x_1)\chi_2(x_1)\chi_1(x_2) \\ C = -\frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1)\chi_2^*(x_2)\hat{h}(x_1)\chi_2(x_1)\chi_1(x_2) \\ D = -\frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_2^*(x_1)\chi_1^*(x_2)\hat{h}(x_1)\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \end{cases} \quad (35)$$

A 项和 B 项的处理手法极其类似，就是分别做积分再利用本身的归一化：

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1)\chi_2^*(x_2)\hat{h}(x_1)\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \chi_1^*(x_1)\hat{h}(x_1)\chi_1(x_1) \int dx_2 \chi_2^*(x_2)\chi_2(x_2) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \chi_1^*(x_1)\hat{h}(x_1)\chi_1(x_1) = \frac{1}{2} \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_2^*(x_1)\chi_1^*(x_2)\hat{h}(x_1)\chi_2(x_1)\chi_1(x_2) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \chi_2^*(x_1)\hat{h}(x_1)\chi_2(x_1) \int dx_2 \chi_1^*(x_2)\chi_1(x_2) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \chi_2^*(x_1)\hat{h}(x_1)\chi_2(x_1) = \frac{1}{2} \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

C 和 D 的结果应该都是 0，因为轨道直接是互相正交的，值得一提的是，这种正交性来源是自旋空间，并不是坐标空间。我们下一节会详细操作干掉自旋自由度。

$$\begin{aligned}
C &= -\frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) \hat{h}(x_1) \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\
&= -\frac{1}{2} \int dx_1 \chi_1^*(x_1) \hat{h}(x_1) \chi_2(x_1) \int dx_2 \chi_2^*(x_2) \chi_1(x_2)
\end{aligned} \tag{38}$$

综上所述我们对 A,B,C,D 项的计算，可以得到：

$$\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{h}(r_1) | \chi_1 \chi_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + \frac{1}{2} \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \tag{39}$$

同理可得：

$$\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{h}(r_2) | \chi_1 \chi_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + \frac{1}{2} \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \tag{40}$$

再综上两式，我们得到了单电子积分的一个重要结论：

$$\langle \chi_1 \chi_2 | [\hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2)] | \chi_1 \chi_2 \rangle = \langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \tag{41}$$

即如果不考虑互相作用项，那么，总能量就是两个单电子能量的求和。

双电子积分的处理

双电子项是整个 Hartree-Fock 理论的核心难点和计算复杂度的主要贡献项

$$\begin{aligned}
&\langle \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \rangle \\
&= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_2(x_1) \chi_1(x_2)]^* \frac{1}{r_{12}} (x_1) [\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_2(x_1) \chi_1(x_2)]
\end{aligned} \tag{42}$$

继续模仿我们在单电子积分处理，分成四项：

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \\ B = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_2^*(x_1) \chi_1^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\ C = -\frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_2(x_1) \chi_1(x_2) \\ D = -\frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_2^*(x_1) \chi_1^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \end{cases} \tag{43}$$

这里继续合并的关键在于把 r_{12} 的形式完整的写出来， $r_{12} = r_{21}$ 的对称性让我们可以将积分变量 x_1 和 x_2 互相交换而不导致积分结果的改变。

$$\begin{aligned}
A &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \\
&= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 \chi_1^*(x_2) \chi_2^*(x_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_1(x_2) \chi_2(x_1) = B
\end{aligned} \tag{44}$$

同样的手法, 我们可以得到 C, D 两项也相等。如果每次都带着这些积分, 会导致内容太过复杂。一种形似狄拉克符号的双电子积分记法如下所示, 是物理学家偏爱的:

$$\langle ij|kl \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_k(x_1) \chi_l(x_2) \tag{45}$$

同时值得注意的是, 有一类记法是化学家偏爱的(也有用方括号的):

$$(ij|kl) = \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(x_2) \chi_l(x_2) \tag{46}$$

两者之间的对应关系为:

$$\langle ij|kl \rangle = (ik|jl) \tag{47}$$

至此, 我们已经将单电子项和双电子项全部处理利索:

$$E = \langle 1|\hat{h}|1 \rangle + \langle 2|\hat{h}|2 \rangle + \langle 12|12 \rangle - \langle 12|21 \rangle \tag{48}$$

闭壳层能量的推导——干掉自旋自由度!

对于闭壳层简单来说, 整体上没有自旋自由度, 即占据 α 自旋的轨道和占据 β 自旋的轨道数目一致。这为我们在表示上把自旋自由度剥掉, 把所有积分都表示为只与空间坐标有关提供了便利。

将轨道的自旋自由度完全写开, 这里我们用直乘来写:

$$\chi_1(x) = \phi_1(r) \otimes \alpha; \chi_2(x) = \phi_1(r) \otimes \beta \tag{49}$$

写成直乘的意义也很简单, 就是各算各的, 写成狄拉克符号的话就有:

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \tag{50}$$

将 Equation 49 这种表示带入 Equation 48, 可以得到 4 项, 我们依次分析:

$$\langle 1|\hat{h}|1 \rangle = \langle \phi_1|\hat{h}|\phi_1 \rangle \langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \chi_1|\hat{h}|\chi_1 \rangle = h_{11} \tag{51}$$

$$\langle 2|\hat{h}|2\rangle = \langle \phi_1|\hat{h}|\phi_1\rangle\langle\beta|\beta\rangle = \langle\chi_1|\hat{h}|\chi_1\rangle = h_{11} \quad (52)$$

$$\langle 12|12\rangle = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)r_{12}^{-1}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle \quad (53)$$

$$\langle 12|21\rangle = \int dr_1 dr_2 \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)r_{12}^{-1}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)\langle\alpha|\beta\rangle\langle\beta|\alpha\rangle = 0 \quad (54)$$

这里我们引入两个新的更加紧凑的积分记法,值得注意的是这里面都是空间的积分! 不存在任何带自旋自由的内容了!

$$J_{ij} = \int dr_1 dr_2 \phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2)r_{12}^{-1}\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) \quad (55)$$

$$K_{ij} = \int dr_1 dr_2 \phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2)r_{12}^{-1}\phi_j(r_1)\phi_i(r_2) \quad (56)$$

从上述定义出发, 容易得到 $J_{ii} = K_{ii}$, 将四项整合起来并运用新记法可得:

$$E = 2h_{11} + J_{11} \quad (57)$$

对于更复杂体系的推广(无证明)

具体推导可以参考 Szabo 书的第二章和蒋鸿书的第三章,整体思路是用代数方法把行列式拆开,根据对称性找到非零项, 然后把所有情形加起来。

带自旋自由度:

$$E = \sum_{a=1}^N h_{aa} + \sum_{a<b}^N \langle ab||ab\rangle \quad (58)$$

- N 是电子数目/轨道数目
- $h_{aa} = \langle a|\hat{h}|a\rangle$
- $\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle$

闭壳层不带自旋自由度:

$$E = 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a,b}^{N/2} [2J_{ab} - K_{ab}] \quad (59)$$

这里我们可以验证一下这个式子和 Equation 57 是否兼容, 即 N=2 的情况:

$$E = 2h_{11} + 2J_{11} - K_{11} = 2h_{11} + J_{11} \quad (60)$$

闭壳层 Hartree-Fock 方程的推导

我们在前面的内容只说了我们用的轨道应该是正交归一的,但是我们从来没有指定过轨道的具体形式。如果大家对量子力学里面变分法的内容有所回忆的话,这就是一个典型的通过变分使能量最低的计算,这里我们用 Equation 59 能量的表达式。这里 N_o 表示的是无自旋自由度的轨道数目,即电子数目的一半,这里拉格朗日乘子的 2 系数没有任何物理意义,只是为后面可以凑出一个好看的形式,大家随着推导自会明白。

$$\delta L = \delta \left[E - \sum_{i,j} 2\varepsilon_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0 \quad (61)$$

$$\delta E = 2 \sum_{a=1}^{N_o} \delta \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle + \sum_{a,b}^{N_o} [2\delta J_{ab} - \delta K_{ab}] \quad (62)$$

$$\delta \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle = \langle \delta \phi_a | \hat{h} | \phi_a \rangle + C.c \quad (63)$$

C.c 代表 Complex Conjugate, 即复共轭项。

$$\delta J_{ab} = 2 \int dr_1 dr_2 \delta \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) + C.c \quad (64)$$

$$\delta K_{ab} = 2 \int dr_1 dr_2 \delta \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_1) \phi_a(r_2) + C.c \quad (65)$$

$$\delta \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} (\langle \phi_a | \phi_b \rangle - \delta_{ab}) = \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \phi_a | \phi_b \rangle + C.c \quad (66)$$

J 和 K 前面的系数 2 是值得说一嘴的,这个多变量的微分对理解很有帮助,简单来说就是对两个波函数都要变分,但是因为对称性,等于算了两次。

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (67)$$

把上面几个式子结合在一起,引入两个算符:

$$\hat{J}_j(r_1) = \int dr_2 \phi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_j(r_2) \quad (68)$$

$$\hat{K}_j(r_1) = \int dr_2 \phi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_i(r_2) \quad (69)$$

最后可以得到如下式子:

$$\int dr_1 \delta \phi_a^*(r_1) \left\{ \hat{h}(r_1) \phi_a(r_1) + \sum_{b=1}^{N_o} [2\hat{J}_b(r_1) - \hat{K}_b(r_1)] \phi_a(r_1) - \sum_{b=1}^{N_o} \varepsilon_{ba} \phi_b(r_1) \right\} = 0 \quad (70)$$

因为变分要求对于任意的变分都成立，所以要等式成立的唯一条件是花括号里面的内容恒为 0,可以得到:

$$\left[\hat{h}(r_1) + \sum_{b=1}^{N_o} [2\hat{J}_b(r_1) - \hat{K}_b(r_1)] \right] \phi_a(r_1) = \sum_{b=1}^{N_o} \varepsilon_{ba} \phi_b(r_1) \quad (71)$$

此时我们定义中括号中间的算符为 **Fock 算符** 进一步把上式写紧:

$$\hat{F}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_{b=1}^{N_o} [2\hat{J}_b(r_1) - \hat{K}_b(r_1)] \quad (72)$$

$$\hat{F}(r_1) \phi_a(r_1) = \sum_{b=1}^{N_o} \varepsilon_{ba} \phi_b(r_1) \quad (73)$$

因为轨道的正交性，可以两边同乘波函数共轭并积分，写成狄拉克符号：

$$\langle \phi_b(r_1) | \hat{F}(r_1) | \phi_a(r_1) \rangle = \varepsilon_{ba} \quad (74)$$

特别注意! 很多其他教材的推导是并不是基于闭壳层的，同时他们表示中的积分也是带自旋自由度的。这种情况下你会看到如 Equation 75 的 Fock 算符表达式，推导的过程和上面大同小异。不过用来变分的能量 E 用的是 Equation 58 ,而不是我们推导采取的 Equation 59, 阅读的时候请特别甄别!

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N [\hat{J}_i - \hat{K}_i] \quad (75)$$

Equation 73 是很眼熟的，如果大家记得量子力学里面所谓完备性：

$$I = \sum_b |b\rangle \langle b| \rightarrow \hat{F}|a\rangle = \sum_b |b\rangle \langle b|F|a\rangle = \sum_b \langle b|F|a\rangle |b\rangle \quad (76)$$

这其实就是 Equation 73,如果把 ϕ_a 记作 $|a\rangle$, ϕ_b 记作 $|b\rangle$ 的话, 所以占据轨道自动构成一组完备基。值得注意的是 Fock 算符是厄米算符, 所以如果把这个 Equation 73 写成矩阵形式:

$$\hat{F} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \cdots & \varepsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} & \cdots & \varepsilon_{nn} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (77)$$

因为厄密性, 所以中间的矩阵是可以做成对角化的:

$$\hat{F} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} = U^{-1} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_n \end{pmatrix} U \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (78)$$

进一步:

$$U\hat{F} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} = \hat{F}U \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_n \end{pmatrix} U \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad (79)$$

此时把后面的部分组成一组新基, 自然就是本征值和本征函数问题了, 这里的中间顺序交换的一步可能是盲点, 但如果把 U 矩阵里面都当成数的话就明确多了, 下面的线性保证了这种交换的可行性:

$$\hat{F}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = c_1F\phi_1 + c_2\hat{F}\phi_2 \quad (80)$$

把矩阵形式在回手写成等式形式, 就得到了**正则 Hartree-Fock 方程**

$$\hat{F}(U\phi_i) = \varepsilon_i(U\phi_i) \quad (81)$$

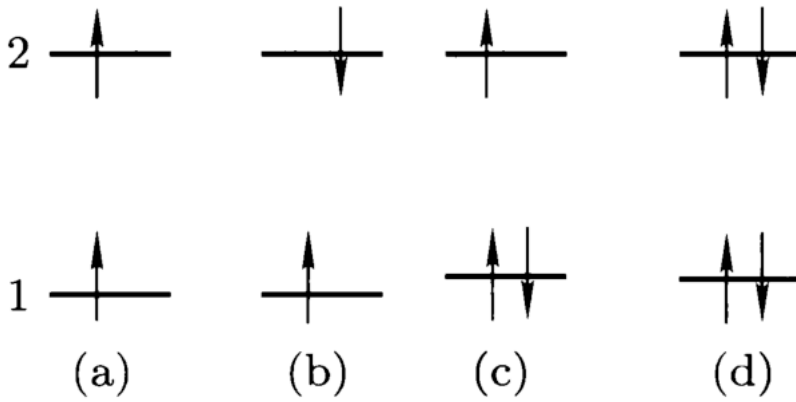
其中 $U\phi_i$ 被称为**正则分子轨道**, 对这组轨道可以做任意的酉变换, 变换后的轨道仍然互相正交归一, 只是不是 Hartree-Fock 方程的本征值了, 但在其他地方很有用。这说明分子轨道不是唯一的! 这里的 ε_i 可以被解读为轨道能量。

重要结论, 轨道的能量乘以占据该轨道的电子数并加和不等于总能量!

$$2 \sum_i \varepsilon_i \neq E \quad (82)$$

闭壳层能量表达式的物理意义讨论:

其实针对 J 和 K 项有非常好的物理意义解释, J 可以看作是电子间的库伦作用, 而 K 则对应于电子间的交换作用。任意两个电子之间都有 J 作用, 但只有两个自旋相同的电子之间才有 K 作用。下面几个例子会很好的说明这一点。让我们在这里忘掉上面做的种种复杂数学推导, 而是用图示更加直观的方式写出能量。图片摘自蒋鸿老师书 p60。



我们的步骤整体来说是相当简单的, 先不考虑相互作用, 直接写出单电子的能量, 然后在考虑 J 和 K。J 是每个电子之间都有, K 只有自旋相同的才有。**特别注意: 标号是根据轨道来的, 不是对电子的标号! 这本质上是粒子数表象, 事实上我们从一开始就在默认使用。**

$$E_a = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} \quad (83)$$

$$E_b = h_{11} + h_{22} + J_{12} \quad (84)$$

$$E_c = 2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12} \quad (85)$$

$$E_d = 2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12} \quad (86)$$

验 可以证, E_d 的能量其实和 Equation 59 给出的能量是相符的, 因为:

$$\begin{cases} J_{11} = 2J_{11} - K_{11} \\ J_{22} = 2J_{22} - K_{22} \end{cases} \quad (87)$$

Hartree-Fock-Roothann 方程

Equation 81 提供了正确的形式, 但是却没法进行直接计算, 因为具体的轨道形式还没有确定。Roothann 提出可以把所谓正则分子轨道拆分成原子轨道的线性叠加(Linar Combination of Atomic Orbitals,LCAO)

$$U\phi_i = \sum_j C_{ji}\xi_j \quad (88)$$

将如此展开反手带回 Equation 81, 左乘 ξ_μ 并积分

$$\hat{F} \sum_\nu C_{\nu i} \xi_\nu = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \xi_\nu \quad (89)$$

$$\langle \xi_\mu | \hat{F} | \xi_\nu \rangle \sum_\nu C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \langle \xi_\mu | \xi_\nu \rangle \quad (90)$$

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

写成矩阵形式, 这就是 **Hartree-Fock-Roothann 方程** :

$$FC = SC\varepsilon \quad (92)$$

完全写开的矩阵形式可以在 Lewars 书第 202 页找到。方程形式很好, 而且看似 F/C/S 矩阵只要通过告知基的引入就完全可以解决了, 但有一点十分可惜, 就是 \hat{F} 里面 \hat{J} , \hat{K} 和 C 矩阵是相关的。换言之 F 并不独立于 C。求解上能做的就是不断在两边迭代使等号左右边尽可能相等, 这也被称为自洽场(**Self-Consistent Field**)方程求解。

密度矩阵的引入

前面提出了 Fock 算符, 但我们还没对 Fock 算符的矩阵元 $\langle \xi_\mu | \hat{F} | \xi_\nu \rangle$ 进行过细致讨论, 将 Equation 72 带入并展开, 这里的角标采取的是 Lewars 的 rstu 角标组合, 不同书籍所用角标组合不同, 请一定注意对应, 非常容易出错。

$$F_{rs} = \langle \xi_r | \hat{F} | \xi_s \rangle = \underbrace{\langle \xi_r | \hat{h} | \xi_s \rangle}_{H_{rs}^{\text{core}}} + \langle \xi_r | \sum_{j=1}^{N_o} [2\hat{J}_j(r_1) - \hat{K}_j(r_1)] | \xi_s \rangle \quad (93)$$

这里 J 和 K 两项积分需要特别注意:

$$\langle \xi_r(r_1) | \hat{J}_j(r_1) | \xi_s(r_1) \rangle = \int dr_1 dr_2 \phi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_j(r_2) \xi_r^*(r_1) \xi_s(r_1) \quad (94)$$

接着将 Equation 88 带入上式子，可以得到：

$$\begin{aligned} \langle \xi_r(r_1) | \hat{J}_j(r_1) | \xi_s(r_1) \rangle &= \sum_{t,u} c_{tj}^* c_{uj} \int dr_1 dr_2 \frac{\xi_r^*(r_1) \xi_s(r_1) \xi_t^*(r_2) \xi_u(r_2)}{r_{12}} \\ &= \sum_{t,u} c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu) \end{aligned} \quad (95)$$

此时我们自然的看到了积分里面不过是在 Equation 46 讨论过的双电子积分的化学家表示,我们到这里也明白了双电子积分引入化学家表示的原因。我们用同样的手法去对付 K 项，可以得到类似的结果：

$$\langle \xi_r(r_1) | \hat{K}_j(r_1) | \xi_s(r_1) \rangle = \sum_{t,u} c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts) \quad (96)$$

把上面几个简写的式子带回 Equation 93 , 可以得到如下的表示:

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{j=1}^{N_o} \sum_{t,u} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (97)$$

此时定义密度矩阵 P 为：

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{N_o} c_{tj}^* c_{uj} \quad (98)$$

带回 Equation 97,可以得到：

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \underbrace{\sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts) \right]}_{G_{rs}} \quad (99)$$

有一些资料是从布居(Population)来引入密度矩阵的，这种引入有非常强的物理意义，但我们这里采取的就是从纯数学的角度来引入，一个重要的原因是讨论清楚密度矩阵的含义需要非常大的篇幅，我认为不如直接从数学推导入手来的暴力紧凑。

Löwdin 对称正交化

Hartree-Fock-Roothan 方程是一个广义的本征值方程，我们想把它变成一个真正的本征值方程，中间的手法其实在前面推导正则 **Hartree-Fock** 方程的时候已经用过，就是进行变换。

$$FC = SC\varepsilon \quad (100)$$

重叠积分 S 是与 C 和 F 无关的独立量，只要给了基和坐标就都能求出来。

如下定义一个量 F' ：

$$F = S^{\frac{1}{2}} F' S^{\frac{1}{2}} \quad (101)$$

反手带入上式：

$$S^{\frac{1}{2}} F' S^{\frac{1}{2}} C = S^{\frac{1}{2}} S^{\frac{1}{2}} C \varepsilon \rightarrow F' \underbrace{S^{\frac{1}{2}} C}_{\tilde{C}} = \varepsilon \underbrace{S^{\frac{1}{2}} C}_{\tilde{C}} \rightarrow F' \tilde{C} = \varepsilon \tilde{C} \quad (102)$$

这样就把一个广义的本征值方程变成了一个具体的本征值方程，这个过程被称为 **Löwdin 对称正交化**，这样做的原因据说是跟数值稳定性有关，但我们又上面有太深刻的见解。纯数学角度来说迭代广义的本征值方程应该也可以得到解。

HeH⁺ 分子的极小基的具体计算：

这是一个非常经典的两核两电子的体系。这里的用的基是所谓 Gaussian 基，Gaussian 本质上只有一个参数 ζ ，前面的系数是归一化的结果。

$$\xi(\zeta, r) = \left(\frac{2\zeta}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\zeta r^2) \quad (103)$$

这里对 H 和 He 分别取 $\zeta = 0.4166$ 和 $\zeta = 0.7739$ ，两个核的距离 $R=1.5117$ 归一化系数可以记成

$$N(\alpha) = \left(\frac{2\zeta}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (104)$$

基在坐标下的显式展开

因为 Gaussian 基是球对称的，这让在坐标的核非常简单，但是如果不在原点，比如在我们体系里面距离为 R ，应该怎么明显的继续在球坐标系下操作呢？我们这里的体系取的是 H 在原点而 He 在距离其 R 的位置。

$$\xi_H(\zeta, r) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\zeta r^2) \quad (105)$$

$$\xi_{\text{He}}(\zeta, r) = \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left[-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_{\text{He}}|^2\right] \quad (106)$$

这里的向量计算给了我们机会：

$$|\vec{r} - \vec{R}_{\text{He}}|^2 = (\vec{r} - \vec{R}_{\text{He}}) \cdot (\vec{r} - \vec{R}_{\text{He}}) = r^2 - 2rR \cos \theta + R^2 \quad (107)$$

我们成功把一个向量式表达成了标量式，可以在继续套用球坐标下的计算手法了。

重叠积分 S 的解析计算：

$$S_{ij} = \langle \xi_i | \xi_j \rangle = 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 dr \xi_i^*(r) \xi_j(r) \quad (108)$$

Gaussian 基不带有相位的成分，所以上面的共轭可以不考虑，为了我们代码后续的扩展性，假如假设两个核距离是 R ，对应的 zeta 分别为 α, β ，我们要做的积分就是如下的积分

$$S_{ij} = 2\pi N(\alpha) N(\beta) \int_{-1}^1 dx \int_0^\infty r^2 dr e^{[-\alpha r^2 - \beta(r^2 - 2rRx + R^2)]} \quad (109)$$

这里用了一下换元的技巧：

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \text{ 然后令 } \cos \theta \rightarrow x \quad (110)$$

带入一下 Mathematica 进行计算可以得到：

$$S_{ij} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\pi \frac{\sqrt{\pi} e^{-\frac{R^2 \alpha \beta}{\alpha + \beta}}}{2(\alpha + \beta)^{\frac{3}{2}}} = N(\alpha) N(\beta) \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{R^2 \alpha \beta}{\alpha + \beta}} \quad (111)$$

因为这个积比和会在后面反反复复出现，我们用一个更紧的符号来表示它

$$\gamma = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \quad (112)$$

用这个简写会获得:

$$S_{ij} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} 2\pi \frac{\sqrt{\pi} e^{-\frac{R^2 \alpha\beta}{\alpha+\beta}}}{2(\alpha + \beta)^{\frac{3}{2}}} = N(\alpha)N(\beta) \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\gamma R^2} \quad (113)$$

动能积分 T 的解析计算

$$T_{ij} = \langle \xi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \xi_j \rangle = -\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 dr \xi_i^*(r) \nabla^2 \xi_j(r) \quad (114)$$

这里球坐标系下的拉普拉斯算符手算起来相当麻烦，还是推荐大家用 Mathematica 这类符号计算来解决：

$$T_{ij} = N(\alpha)N(\beta) \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{3}{2}} \gamma(3 - 2\gamma R^2) e^{-\gamma R^2} \quad (115)$$

势能积分 V 的解析计算

势能积分有解析公式，但是要全部展开说明白是要额外两页篇幅的事。解析的公式推导可以查看 Computational Physics 2nd by Thijssen p74-77. 这里就是给出一个可用的结果:

$$\langle \xi_i | -\frac{Z_c}{r_C} | \xi_j \rangle = -N(\alpha)N(\beta) \frac{2\pi}{\alpha + \beta} Z_c e^{-\gamma R^2} F_0 \left[(\alpha + \beta) |\vec{R}_P - \vec{R}_C|^2 \right] \quad (116)$$

其中 \vec{R}_C 为我们算核和电子势能的核的坐标， \vec{R}_P 是一个加权平平均:

$$\vec{R}_P = \frac{\alpha \vec{R}_A + \beta \vec{R}_B}{\alpha + \beta} \quad (117)$$

这里有一个特殊函数 F_0 值得特别说一下,是按照如下被定义的：

$$F_0(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} \operatorname{erf}\left(x^{\frac{1}{2}}\right) \quad (118)$$

其中 erf 函数是一个经典的特殊函数，是一个积分定义的：

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (119)$$

正常计算 $F_0(0) = 1$ 数学上是完全可行的，但是 python 内置函数没有那么智能，因为分母上有个根号 x ，如果把 x 取 0 会直接报错，所以在后面的代码会看到一个条件判断。

双电子积分的解析计算

双电子积分的解析计算十分麻烦，我这里直接截图 Computational Physics 2nd by Thijssen 的 4.123 式，Thijssen 的符号和我们用的略有不同。后面的代码更清楚地展现了式子的数学形式。

$$\begin{aligned} & \langle 1s, \alpha, A; 1s, \beta, B | g | 1s, \gamma, C; 1s, \delta, D \rangle \\ &= \frac{2\pi^{(5/2)}}{(\alpha + \gamma)(\beta + \delta)(\alpha + \beta + \gamma + \delta)^{1/2}} \\ & \times \exp[-\alpha\gamma/(\alpha + \gamma)|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_C|^2 - \beta\delta/(\beta + \delta)|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_D|^2] \\ & \times F_0 \left[\frac{(\alpha + \gamma)(\beta + \delta)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta)} |\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q|^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.123)$$

一些程序上的 Trick 和思路

Yoshimine 排序

Yoshimine 排序存在的唯一意义就是利用双电子积分的交换对称性防止双电子积分的重复计算，这段内容在下面 Github 的内容中有这详细的讨论，我也没对这个模块的代码进行任何程度的修改。

自洽场迭代

自洽场迭代的思路是通过不断迭代来寻找系统的自洽解。具体步骤如下：

1. **初始化密度矩阵**：我们的初始密度矩阵用的是 0 矩阵。
2. **构造 Fock 算符**：根据当前的电子密度分布构造 Fock 算符。
3. **用 F 求 C**：用上一步的 Fock 算符求 C。
4. **用 C 求 P**：用上一步得到的 C 算新的密度矩阵 P

5. **检查收敛性**: 比较前后密度矩阵 P 的变化是否满足收敛条件。这里我们采取的收敛限是前后密度矩阵的 RMSD(Root Mean Square Deviation)

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_{i,j} (P_{ij}^{\text{new}} - P_{ij}^{\text{old}})^2} \quad (120)$$

Final Alert !

算各种能量风声水起的时候千万别忘了我们还有一项核和核之间的能量, 这个能量跟电子结构没关系。如果忘了这项能量, 那无论如何也算不对了。

Python 代码具体实现

我的代码改编自 <https://adambaskerville.github.io/posts/HartreeFockGuide/>, 原版code的内容所有的积分都是手动计算以表格形式输入的, 我对代码的改编主要就是把所有需要手动输入积分变成自动计算积分。其中 ChatGPT 帮助修改和优化颇多, AI 在改或者解释代码上确实比人要强大很多, 有迷惑的地方大家询问 AI 要求解释代码应该可以得到满意的答案。

```
1  # 导入必要的库
2  import numpy as np
3  from scipy.linalg import fractional_matrix_power
4  import matplotlib.pyplot as plt
5  from itertools import product
6  from scipy.special import erf
7
8  # 归一化常数
9  def gaussian_norm(alpha):
10     """Normalization constant"""
11     return (2 * alpha / np.pi) ** (3/4)
12
13  # 计算重叠积分S
14  def overlap_element(alpha, beta, A, B):
15     """Overlap Integral S"""
16     p = alpha + beta
17     diff2 = np.dot(A - B, A - B)
```

```

18     return (np.pi / p)**(3/2) * np.exp(-alpha * beta / p *
diff2)
19
20     # 计算动能项
21     def kinetic_element(alpha, beta, A, B):
22         """Kinetic Energy T"""
23         p = alpha + beta
24         diff2 = np.dot(A - B, A - B)
25         gamma = alpha * beta / p
26         return gamma * (3 - 2 * gamma * diff2) * (np.pi /
p)**(3/2) * np.exp(-gamma * diff2)
27
28     #定义boys函数
29     def boys_function(x):
30         """F_0(x)"""
31         if x < 1e-10:
32             return 1.0
33         else:
34             return 0.5 * (np.pi / x)**0.5 * erf(x**0.5)
35     #计算电子与核之间的能量
36     def nuclear_attraction_element(alpha, beta, A, B, C, Zc):
37         """Electron-Nuclear V"""
38         p = alpha + beta
39         P = (alpha * A + beta * B) / p
40         diff2_AB = np.dot(A - B, A - B)
41         diff2_PC = np.dot(P - C, P - C)
42         boys0 = boys_function(p * diff2_PC)
43         return -Zc * 2 * np.pi / p * np.exp(-alpha * beta / p *
diff2_AB) * boys0
44
45
46
47     #单电子积分的构造
48     def build_one_electron_integrals(basis, atoms):
49         """

```



```

50     basis: [(alpha, A), ...] # alpha: coefficient, A:
      coordinate
51     atoms: [(Z, C), ...] # Z: atomic number, C: coordinate
52     Return: S, T, V Matrices
53     """
54     nbf = len(basis) # Number of basis functions
55
56     S = np.zeros((nbf, nbf))
57     T = np.zeros((nbf, nbf))
58     V = np.zeros((nbf, nbf))
59
60     for i in range(nbf):
61         alpha_i, A = basis[i]
62         Ni = gaussian_norm(alpha_i)
63         for j in range(i+1):
64             alpha_j, B = basis[j]
65             Nj = gaussian_norm(alpha_j)
66
67             # Normalization constants
68             Sij = Ni * Nj * overlap_element(alpha_i, alpha_j,
        A, B)
69             Tij = Ni * Nj * kinetic_element(alpha_i, alpha_j,
        A, B)
70
71             Vij = 0.0
72             for Zc, C in atoms:
73                 Vij += Ni * Nj *
        nuclear_attraction_element(alpha_i, alpha_j,
        A, B, C, Zc)
74
75             S[i,j] = S[j,i] = Sij
76
77             T[i,j] = T[j,i] = Tij
78
79             V[i,j] = V[j,i] = Vij
80

```

```

81
82     return S, T, V
83
84     #Yoshimine排序
85     def eint(a,b,c,d): # Return compound index given four indices
                        using Yoshimine sort
86         if a > b: ab = a*(a+1)/2 + b
87         else: ab = b*(b+1)/2 + a
88         if c > d: cd = c*(c+1)/2 + d
89         else: cd = d*(d+1)/2 + c
90         if ab > cd: abcd = ab*(ab+1)/2 + cd
91         else: abcd = cd*(cd+1)/2 + ab
92
93     return abcd
94
95     def tei(a, b, c, d): # Return value of two electron integral
96         return twoe.get(eint(a, b, c, d), 0)
97
98     def fprime(X, F): # Put Fock matrix in orthonormal A0 basis
99         return np.dot(np.transpose(X), np.dot(F, X))
100
101     # 构造密度矩阵
102     def makedensity(C, D, dim, Nelec): # Make density matrix and
                                        store old one to test for convergence
103         Dold = np.zeros((dim, dim))
104         for mu in range(0, dim):
105             for nu in range(0, dim):
106                 Dold[mu,nu] = D[mu, nu]
107                 D[mu,nu] = 0
108                 for m in range(0, int(Nelec/2)):
109                     D[mu,nu] = D[mu,nu] + 2*C[mu,m]*C[nu,m]
110
111         return D, Dold
112     # 构造Fock矩阵
113     def makefock(Hcore, P, dim):
114         """Make Fock Matrix using tensor operations."""

```

```

115     F = Hcore.copy()
116     tei_tensor = np.zeros((dim, dim, dim, dim))
117
118     # Build the two-electron integral tensor
119     for i, j, k, l in product(range(dim), repeat=4):
120         tei_tensor[i, j, k, l] = tei(i, j, k, l)
121
122     # Compute the Fock matrix using tensor operations
123     F += np.einsum('kl,ijkl->ij', P, tei_tensor) - 0.5 *
        np.einsum('kl,ilkj->ij', P, tei_tensor)
124
125     return F
126
127     #计算密度矩阵变化
128     def deltap(D, Dold): # Calculate change in density matrix
        using Root Mean Square Deviation (RMSD)
129         DELTA = 0.0
130         for i in range(0, dim):
131             for j in range(0, dim):
132                 DELTA = DELTA + ((D[i,j] - Dold[i,j])**2)
133
134         return (DELTA)**(0.5)
135
136     #记录能量变化
137     def currentenergy(D, Hcore, F, dim): # Calculate energy at
        iteration
138         EN = 0
139         for mu in range(0, dim):
140             for nu in range(0, dim):
141                 EN += 0.5*D[mu,nu]*(Hcore[mu,nu] + F[mu,nu])
142
143         return EN
144
145
146     def nucnucenergy(atoms):
147         """Calculate nuclear-nuclear repulsion energy"""

```

```

148     EN = 0
149     for i in range(len(atoms)):
150         for j in range(i+1, len(atoms)):
151             Z1, A1 = atoms[i]
152             Z2, A2 = atoms[j]
153             r = np.linalg.norm(A1 - A2)
154             EN += Z1 * Z2 / r
155     return EN
156
157
158
159 def electron_repulsion_integral(alpha_i, A, alpha_j, B,
alpha_k, C, alpha_l, D):
160     """Compute the (ij|kl) electron repulsion integral."""
161     Ni = gaussian_norm(alpha_i)
162     Nj = gaussian_norm(alpha_j)
163     Nk = gaussian_norm(alpha_k)
164     Nl = gaussian_norm(alpha_l)
165     p = alpha_i + alpha_j
166     q = alpha_k + alpha_l
167     P = (alpha_i * A + alpha_j * B) / p
168     Q = (alpha_k * C + alpha_l * D) / q
169     RPQ2 = np.dot(P - Q, P - Q)
170     value = (2 * np.pi ** 2.5) / (p * q * np.sqrt(p + q)) \
171         * np.exp(-alpha_i * alpha_j * np.dot(A - B, A -
172         B) / p) \
173         * np.exp(-alpha_k * alpha_l * np.dot(C - D, C -
174         D) / q) \
175         * boys_function(p * q * RPQ2 / (p + q))
176     return Ni * Nj * Nk * Nl * value
177
178
179 def build_twoe_dict(basis):
180     """Build the two-electron integral dictionary."""
181     twoe = {}
182     nbf = len(basis)
183     for i, j, k, l in product(range(nbf), repeat=4):

```

```

181         val = electron_repulsion_integral(basis[i][0],
        basis[i][1], basis[j][0], basis[j][1],
        basis[k][0],
182         basis[k][1],
        basis[l][0],
        basis[l][1])
183         twoe[eint(i,j,k,l)] = val
184     return twoe
185
186 # Calculation Parts
187 dim = 2
188 charge = 1
189 basis = [
190     (0.4166, np.array([0.0, 0.0, 0])), # H: alpha=0.4166,
        origin
191     (0.7739, np.array([0.0, 0.0, 1.5117])) # He:
        alpha=0.7739, R=1.5117
192 ]
193
194 atoms = [
195     (1, np.array([0.0, 0.0, 0])), # charge for H core and
        coordinate
196     (2, np.array([0.0, 0.0, 1.5117])) # He
197 ]
198
199 total_nuclear_charge = sum(atom[0] for atom in atoms)
200 Nelec = total_nuclear_charge - charge
201
202
203 S, T, V = build_one_electron_integrals(basis, atoms)
204
205 Hcore = T + V
206
207 E nuc = nucnucenergy(atoms) # 核间能量
208

```

```

209 S_minhalf= fractional_matrix_power(S,-0.5)
210
211 P      = np.zeros((dim, dim))
212
213 twoe = build_twoe_dict(basis)
214
215
216 DELTA      = 1
217 count      = 0
218 energy_list = []
219
220 while DELTA > 0.000001:
221     count      += 1
222     F          = makefock(Hcore, P, dim)
223     Fprime     = fprime(S_minhalf, F)
224     E, Cprime = np.linalg.eigh(Fprime)
225     C         = np.dot(S_minhalf, Cprime)
226     P, OLDP   = makedensity(C, P, dim, Nelec)
227     DELTA     = deltap(P, OLDP)
228
229     current_E = currentenergy(P, Hcore, F, dim) + E nuc
                # 这次迭代的总能量
230     energy_list.append(current_E)    # 加进能量变化列表
231
232 plt.figure()
233 plt.plot(range(1, len(energy_list)+1), energy_list,
          marker='o')
234 plt.xlabel('SCF Iteration')
235 plt.ylabel('Total Energy (Hartree)')
236 plt.title('SCF Energy Convergence')
237 plt.grid(True)
238 plt.show()
239
240 print("SCF procedure complete, TOTAL E(SCF) = {}
      hartrees".format(currentenergy(P, Hcore, F, dim) + E nuc))

```