

# 基于 Hartree-Fock 方法计算 $\text{H}_2$ 和 $\text{HeH}^+$

王维洲

2024 年 6 月

## 1 Hartree-Fock 方法

Hartree-Fock 方法是一种用于计算多电子体系的方法，它的基本思想是将多电子体系的波函数表示为单电子波函数的乘积，然后通过迭代的方法求解单电子波函数。通常教材中使用的方法是基于行列式波函数和 Slater-Condon 规则计算能量。这里我们使用二次量子化计算。

### 1.1 二次量子化

二次量子化是一种用于处理多粒子体系的方法，它的基本思想是将多粒子体系的波函数表示为产生算符和湮灭算符的乘积作用在真空态  $|0\rangle$  上。由于电子是费米子，我们接下来的讨论只针对费米子。

对于一个多电子体系，我们可以将其行列式波函数  $|\Psi\rangle$  表示为

$$|\Psi\rangle = |\chi_{i_N} \cdots \chi_{i_1}\rangle = \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{i_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{i_N}^\dagger |0\rangle, \quad (1)$$

其中  $\hat{a}_i^\dagger$  是产生算符， $|0\rangle$  是真空态，这里产生算符的作用是在真空态上产生一个电子进入第  $i$  个轨道。

对应的湮灭算符  $\hat{a}_i$  的作用是从第  $i$  个轨道上移除一个电子，产生算符和湮灭算符满足反对易关系：

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0, \quad \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0. \quad (2)$$

## 1.2 利用二次量子化计算 Hartree-Fock 能量

对于多电子体系的哈密顿量  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i<j} \hat{v}_{ij}, \quad (3)$$

其中:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad \hat{v}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4)$$

我们可以将其表示为单体算符  $\hat{O}_1$  和双体算符  $\hat{O}_2$  的和:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{O}_1 + \hat{O}_2, \\ \hat{O}_1 &= \sum_i \hat{h}_i, \\ \hat{O}_2 &= \sum_{i<j} \hat{v}_{ij}. \end{aligned} \quad (5)$$

在二次量子化表象下, 单体算符和双体算符可以表示为:

$$\begin{aligned} \hat{O}_1 &= \sum_{ij} \langle i|\hat{h}|j\rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \\ \hat{O}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|\hat{v}|kl\rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k. \end{aligned} \quad (6)$$

其中  $\langle i|\hat{h}|j\rangle$  是单电子积分,  $\langle ij|\hat{v}|kl\rangle$  是双电子积分, 双电子积分的表达式为:

$$\langle ij|\hat{v}|kl\rangle = \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7)$$

在下文中简单记为  $\langle ij|kl\rangle$ 。

对于归一化的行列式波函数  $\Psi$ , 其能量期望值为:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ij} h_{ij} \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ij} h_{ij} \langle \Psi | \delta_{ij} - a_j a_i^\dagger | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle \\ &= \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl\rangle \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

对于两体项，利用：

$$\begin{aligned}
 a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k &= a_i^\dagger (\delta_{jl} - a_l a_j^\dagger) a_k \\
 &= \delta_{jl} (\delta_{ki} - a_k a_i^\dagger) - (\delta_{il} - a_l a_i^\dagger) (\delta_{jk} - a_k a_j^\dagger) \\
 &= \delta_{jl} \delta_{ki} - \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{jl} a_k a_i^\dagger + \delta_{il} a_k a_j^\dagger + a_l a_i^\dagger \delta_{jk} - a_l a_i^\dagger a_k a_j^\dagger
 \end{aligned} \tag{9}$$

带入上式可得：

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HF}} &= \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle (\delta_{jl} \delta_{ki} - \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{jl} a_k a_i^\dagger + \delta_{il} a_k a_j^\dagger + a_l a_i^\dagger \delta_{jk} - a_l a_i^\dagger a_k a_j^\dagger) \\
 &= \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle (\delta_{jl} \delta_{ki} - \delta_{il} \delta_{jk}) \\
 &= \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle)
 \end{aligned} \tag{10}$$

在此基础上使用拉格朗日乘子法：

$$L = E_{\text{HF}} - \sum_i \epsilon_i (\langle \chi_i | \chi_i \rangle - 1) \tag{11}$$

对  $L$  变分且将求出的矩阵方程对角化可得正则 Hartree-Fock 方程 (这部分参阅教科书：线性变分法)：

$$\begin{aligned}
 \hat{f} \chi_i &= \epsilon_i \chi_i, \\
 \hat{f} &= \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j),
 \end{aligned} \tag{12}$$

上述推导中的电子轨道均为单电子轨道，即每个轨道只有一个电子。

## 2 数值求解 Hartree-Fock 方程

对于 Hartree-Fock 方程的解，一般通过选取适当的基函数，将波函数展开为基函数的线性组合，然后通过迭代的方法求解。

在这里我们只讨论 RHF 方法，即限制性 Hartree-Fock 方法，它将电子的两个自旋方向的空间轨道限制为相同的，即  $\chi_{2i} = \psi_i \alpha(\sigma)$   $\chi_{2i+1} = \psi_i \beta(\sigma)$ 。在这种情况下，Hartree-Fock 方程中的  $\hat{f}$  可以变为：

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j), \tag{13}$$

此后的推导轨道均代表空间轨道  $\psi$ ，每个空间轨道占据两个电子。

选择基函数  $\phi_\mu$ ，将波函数表示为：

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (14)$$

其中  $C_{\mu i}$  是展开系数，通过变分法可以得到展开系数的更新方程：

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (15)$$

其中  $F_{\mu\nu}$  是 Fock 矩阵， $S_{\mu\nu}$  是重叠矩阵，它们的表达式为：

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle], \\ S_{\mu\nu} &= \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $h_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle$  是核哈密顿量矩阵， $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  是双电子积分， $P_{\lambda\sigma}$  是密度矩阵，它的表达式为：

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i C_{\lambda i} C_{\sigma i}. \quad (17)$$

通过迭代的方法，可以得到展开系数  $C_{\mu i}$ ，从而得到波函数  $\psi_i$ ，最终得到 Hartree-Fock 的计算结果。

- 1. 选取基函数  $\phi_i$ ，构造重叠矩阵  $S_{\mu\nu}$  和核哈密顿量矩阵  $H_{\mu\nu}$ ；
- 2. 初始化密度矩阵  $P_{\lambda\sigma}$ ，构造 Fock 矩阵  $F_{\mu\nu}$ ；
- 3. 求解 Fock 方程，得到 Fock 矩阵  $F_{\mu\nu}$ ；
- 4. 更新密度矩阵  $P_{\lambda\sigma}$ ，计算能量  $E_{\text{HF}}$ ；
- 5. 判断能量收敛，如果未收敛，返回第 3 步，否则结束计算。

简而言之就是选取一组合适的基组和初始猜测后不断迭代，然后祈祷能量收敛。

### 3 计算结果

我们使用 STO-3G 基组计算  $\text{H}_2$  和  $\text{HeH}^+$ ，其中双电子积分计算的解析结果参考 [1]，布局分析见 [2]，教材推荐 [3]，代码部分见 Jupyter Notebook。

## 参考文献

- [1] Justin T Fermann and Edward F Valeev. Fundamentals of Molecular Integrals Evaluation.
- [2] Istvan Mayer. Charge, bond order and valence in the ab initio scf theory. *Chemical Physics Letters*, 97(3):270–274, 1983.
- [3] 蒋鸿. 现代量子化学导论. 北京大学出版社, 2022.