

# 原子 Hartree-Fock 与 LSDA 计算报告

谢昀城

22307110070

2025 年 12 月 26 日

## 1 引言

本报告实现了自旋极化的原子 Hartree-Fock (HF) 和局域自旋密度近似 (LSDA) 计算程序。程序支持使用 STO-3G 基组或从文件读取 ABACUS 格式的数值原子轨道基组和赝势。我们计算了 H 原子和 C 原子的低能单粒子能级（所有占据态和第一个未占据态）及其波函数。

## 2 算法原理

### 2.1 Hartree-Fock 方法

#### 2.1.1 基本方程

对于自旋极化的 Hartree-Fock 方法（UHF），我们需要分别求解  $\alpha$  和  $\beta$  自旋的单电子波函数。Fock 算符为：

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \hat{J}[P^\alpha + P^\beta] - \hat{K}[P^\alpha] \quad (1)$$

$$\hat{F}^\beta = \hat{h} + \hat{J}[P^\alpha + P^\beta] - \hat{K}[P^\beta] \quad (2)$$

其中  $\hat{h}$  为单电子哈密顿算符（动能 + 核吸引）， $\hat{J}$  为库伦算符， $\hat{K}$  为交换算符。

#### 2.1.2 原子轨道基组

原子轨道基函数可以表示为：

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3)$$

其中  $R_{nl}(r)$  为径向波函数。在数值计算中，我们存储  $\chi_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ 。 $Y_{lm}(\theta, \phi)$  为实/复球谐函数。

### 2.1.3 矩阵形式的 HF 方程

在基组展开下, Fock 方程可以写为广义本征值问题:

$$\mathbf{F}^\sigma \mathbf{C}^\sigma = \mathbf{S} \mathbf{C}^\sigma \boldsymbol{\epsilon}^\sigma, \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (4)$$

其中各矩阵元为:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \int R_\mu(r) R_\nu(r) r^2 dr \cdot \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (5)$$

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_\nu \rangle = \int \left[ \frac{1}{2} \frac{dR_\mu}{dr} \frac{dR_\nu}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} R_\mu R_\nu \right] r^2 dr \cdot \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (6)$$

$$V_{\mu\nu}^{\text{nuc}} = \langle \phi_\mu | -\frac{Z}{r} | \phi_\nu \rangle = -Z \int R_\mu(r) R_\nu(r) r dr \cdot \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (7)$$

$$F_{\mu\nu}^\sigma = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nuc}} + \sum_{\lambda\tau} (P_{\lambda\tau}^\alpha + P_{\lambda\tau}^\beta) (\mu\nu | \lambda\tau) - \sum_{\lambda\tau} P_{\lambda\tau}^\sigma (\mu\lambda | \nu\tau) \quad (8)$$

### 2.1.4 双电子积分与 Gaunt 系数

其中由双电子排斥积分  $(\mu\nu | \lambda\sigma)$  为双电子排斥积分 (ERI), 可以由下面的展开式计算:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \int \frac{\phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m_k=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} G_{\mu\nu}^{k,m_k} G_{\lambda\sigma}^{k,m_k} R_k(\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (9)$$

其中  $G_{\mu\nu}^{k,m_k}$  为 Gaunt 系数, 对于复球谐函数  $G_{\mu\nu}^{k,m_k} = \int Y_{l_\mu m_\mu}^*(\theta, \phi) Y_{l_\nu m_\nu}(\theta, \phi) Y_{km_k}(\theta, \phi) d\Omega$ , 径向积分通过下式双重数值积分计算:

$$R_k = \int_0^\infty dr_1 \rho_1(r_1) \int_0^\infty dr_2 \rho_2(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} = \int_0^\infty dr_1 \rho_1(r_1) \underbrace{\left[ \frac{1}{r_1^{k+1}} \int_0^{r_1} r_2^k \rho_2(r_2) dr_2 + r_1^k \int_{r_1}^\infty \frac{\rho_2(r_2)}{r_2^{k+1}} dr_2 \right]}_{V_k(r_1)}$$

### 2.1.5 限制性 HF 迭代流程

---

**Algorithm 1** Unrestricted Hartree-Fock SCF (Concise)

---

- 1: **INPUT:**  $S, H^{\text{core}}, \text{ERI}, n_\alpha, n_\beta$
- 2: **OUTPUT:**  $E_{\text{total}}, \boldsymbol{\epsilon}^\sigma, \mathbf{C}^\sigma$
- 3: Guess initial density  $P^\alpha, P^\beta$  from  $H^{\text{core}}$
- 4: **while** not converged **do**
- 5:    $P^{\text{tot}} \leftarrow P^\alpha + P^\beta$
- 6:    $J \leftarrow \text{BuildCoulomb}(P^{\text{tot}}, \text{ERI})$

```

7:    $K^\alpha \leftarrow \text{BuildExchange}(P^\alpha, \text{ERI})$ 
8:    $K^\beta \leftarrow \text{BuildExchange}(P^\beta, \text{ERI})$ 
9:    $F^\alpha \leftarrow H^{\text{core}} + J - K^\alpha$ 
10:   $F^\beta \leftarrow H^{\text{core}} + J - K^\beta$ 
11:  Solve  $F^\alpha C^\alpha = S C^\alpha \varepsilon^\alpha$ 
12:  Solve  $F^\beta C^\beta = S C^\beta \varepsilon^\beta$ 
13:  Update  $P^\alpha, P^\beta$  with linear mixing (damping)
14:  Check convergence ( $\Delta E < \epsilon_E$  and  $\Delta P < \epsilon_\rho$ )
15: end while

```

---

## 2.2 LSDA 方法

### 2.2.1 Kohn-Sham 方程

LSDA 的 Kohn-Sham 算符为:

$$\hat{h}_{\text{KS}}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (10)$$

我们采用 Slater 交换 + VWN5 关联泛函 (SVWN5)。

### 2.2.2 交换关联泛函

交换势采用 Slater 形式:

$$V_x^\sigma = -\frac{4}{3}C_x \rho_\sigma^{1/3} \quad (11)$$

VWN5 关联能密度  $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$  是基于电子气蒙特卡洛数据拟合的复杂函数, 考虑了顺磁和铁磁极限的插值。关联势通过数值微分求得:

$$V_c^\sigma = \varepsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} + (1 - \sigma \zeta) \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial \zeta} \quad (12)$$

### 2.2.3 分数占据与收敛稳定性

在处理具有简并轨道（如 p 轨道）的开壳层原子时，Hartree-Fock (HF) 与 LSDA 表现出截然不同的收敛行为。HF 倾向于破坏空间对称性以获得“锁定”的整数占据解，而 LSDA 往往在整数占据约束下发生振荡（Charge Sloshing）。这一现象归因于能量泛函关于粒子数的凸性差异及自相互作用误差 (SIE)。

**能量泛函的凸性与凹性** 对于精确的哈密顿量，总能量  $E$  对粒子数  $N$  的依赖关系应由直线段连接（Piecewise Linear）。然而，近似方法表现出不同的曲率 [1]:

- **Hartree-Fock (凹性/局域化):** HF 的能量泛函在分数占据点通常呈现凹性（Concave,  $E(n + \delta) > (1 - \delta)E(n) + \delta E(n + 1)$ ）。为了最小化能量，HF 倾向于将电子

完全局域在特定轨道上（如  $p_z$ ），即便这会破坏球对称性。因此，HF 在整数占据下是稳定的。

- **LSDA (凸性/离域化):** 由于残余的自相互作用误差 ( $J[\rho] + E_{xc}[\rho] > 0$ ), LSDA 的能量泛函呈现凸性 (Convex)。电子倾向于在简并轨道间平均分配 (离域化) 以降低 Hartree 排斥能 ( $E_H \propto \int \rho^2$ )。例如，碳原子的基态在 LSDA 中倾向于  $p_x^{2/3} p_y^{2/3} p_z^{2/3}$  的分数占据分布。

如果强制使用 Aufbau 原则 (整数占据)，求解器会试图在本质上不稳定的鞍点 (整数解) 之间跳跃，导致 SCF 无法收敛。

**费米-狄拉克平滑 (Fermi-Dirac Smearing)** 为了解决 LSDA 的收敛问题并顺应其物理特性，我们引入有限温度下的费米-狄拉克分布函数来确定占据数  $f_i$ :

$$f_i = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T}} \quad (13)$$

其中  $\mu$  为化学势 (费米能级)，通过粒子数守恒条件确定：

$$\sum_i f_i(\mu) = N_{\text{electrons}} \quad (14)$$

通过引入电子温度  $T$  (本工作中取  $T \approx 300\text{K}$ )，简并轨道将自动获得相同的分数占据数。这不仅平滑了能量曲面，消除了迭代震荡，还恢复了原子的球对称性描述。

#### 2.2.4 LSDA 自洽迭代流程

---

**Algorithm 2** LSDA Self-Consistent Field (with Fermi Smearing)

---

- 1: **INPUT:** Basis integrals, ERI, Grid,  $N_\alpha, N_\beta, T_{el}$  (Temperature)
- 2: **OUTPUT:**  $E_{\text{total}}, \rho(r)$
- 3: Initialize density matrices  $P^\alpha, P^\beta$
- 4: **while** not converged **do**
- 5: ▷ **Step 1: Build Hamiltonian**
- 6:    $\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r) \leftarrow$  Calculate density on radial grid
- 7:    $V_{xc}^\alpha(r), V_{xc}^\beta(r) \leftarrow$  Evaluate XC functional (e.g., SVWN5)
- 8:    $V_{xc}^{\sigma, \text{mat}} \leftarrow$  Integrate  $V_{xc}^\sigma(r)$  with basis functions
- 9:    $J \leftarrow$  BuildCoulomb( $P^\alpha + P^\beta$ , ERI)
- 10:    $h_{KS}^\sigma \leftarrow H^{\text{core}} + J + V_{xc}^{\sigma, \text{mat}}$
- 11: ▷ **Step 2: Solve Eigenvalue Problem**
- 12:    $\varepsilon^\alpha, C^\alpha \leftarrow$  Solve( $h_{KS}^\alpha, S$ )
- 13:    $\varepsilon^\beta, C^\beta \leftarrow$  Solve( $h_{KS}^\beta, S$ )
- 14: ▷ **Step 3: Determine Fractional Occupations**

```

15:   for  $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$  do
16:       Find  $\mu^\sigma$  such that  $\sum_i (1 + e^{(\varepsilon_i^\sigma - \mu^\sigma)/k_B T_{el}})^{-1} = N_\sigma$ 
17:       Calculate occupation numbers:  $f_i^\sigma \leftarrow (1 + e^{(\varepsilon_i^\sigma - \mu^\sigma)/k_B T_{el}})^{-1}$ 
18:       Construct new density:  $P^{\sigma, \text{new}} \leftarrow C^\sigma \cdot \text{diag}(f^\sigma) \cdot (C^\sigma)^T$ 
19:   end for
20:                                      $\triangleright$  Step 4: Update and Check
21:    $P^\sigma \leftarrow (1 - \lambda)P^\sigma + \lambda P^{\sigma, \text{new}}$   $\triangleright$  Linear Mixing
22:   Calculate Total Energy including  $E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ 
23:   Check convergence ( $\Delta E < \epsilon_E$  and  $\Delta P < \epsilon_\rho$ )
24: end while

```

---

## 2.3 模守恒赝势与 Kleinman-Bylander 形式

在模守恒赝势计算中，电子感受到的有效势被分为局域部分  $V_{\text{loc}}(r)$  和非局域部分  $\hat{V}_{\text{NL}}$ 。其中非局域部分通常采用 Kleinman-Bylander 形式以提高计算效率：

$$\hat{V}_{\text{NL}} = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} |\beta_{li} Y_{lm}\rangle D_{ij}^l \langle \beta_{lj} Y_{lm}| \quad (15)$$

其中， $\beta_{li}(r)$  是角动量通道  $l$  下的第  $i$  个径向投影函数， $D_{ij}^l$  是描述该角动量通道内不同投影器之间耦合强度的  $D$  矩阵。

在数值实现中，为了构建非局域势矩阵  $\mathbf{V}^{\text{NL}}$ ，我们需要考虑原子轨道基组  $\phi_\mu(\mathbf{r})$  与投影函数之间的空间重叠。由于赝势是球对称的，只有当基组轨道的量子数  $(l_\mu, m_\mu)$  与投影算符的量子数  $(l, m)$  完全匹配时，重叠积分才非零。

定义径向投影重叠积分向量  $\mathbf{p}_{li}$ ，其分量为：

$$(\mathbf{p}_{li})_\mu = \langle \phi_\mu | \beta_{li} Y_{lm} \rangle = \delta_{l_\mu l} \delta_{m_\mu m} \int_0^\infty \chi_\mu(r) [r \beta_{li}(r)] dr \quad (16)$$

其中  $\chi_\mu(r) = r R_\mu(r)$  是基组的径向波函数。注意，对于同一个角动量  $l$  内的不同磁量子数  $m$ ，径向积分的值是相同的。

最终，非局域势矩阵通过对所有通道  $(l, m)$  以及径向索引  $(i, j)$  的外积求和得到：

$$\mathbf{V}^{\text{NL}} = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} D_{ij}^l (\mathbf{p}_{li,m} \otimes \mathbf{p}_{lj,m}) \quad (17)$$

在矩阵形式下，这等价于：

$$\mathbf{V}_{\mu\nu}^{\text{NL}} = \sum_{l,m} \sum_{i,j} (\mathbf{p}_{li,m})_\mu D_{ij}^l (\mathbf{p}_{lj,m})_\nu \quad (18)$$

## 3 计算结果

### 3.1 氢原子 (H)

表??和??为 H 原子 STO-3G 基组和 NAO 基组的结果, 对于单电子的氢原子, Hartree-Fock 方法理论上是精确的 (无相关能, 无自相互作用误差)。计算得到的 STO-3G HF 能量为  $-0.46660866 \text{ Ha}$ , 与书 [3] 在 P.143 给出的 STO-3G HF 的标准值  $-0.4666 \text{ Ha}$  一致, 大于  $-0.5$  是由于 STO-3G 基组为高斯基且规模较小, 不能完美组合出  $e^{-\alpha r}$  形式的 H 原子基态; 而 NAO 基组能量为  $-0.49866555 \text{ Ha}$  与标准值  $-0.5 \text{ Ha}$  一致。而 LSDA 结果给出了稍高的能量, 两种基组分别为:  $-0.43569786 \text{ Ha}$  和  $-0.47279741 \text{ Ha}$ , 这是由于 H 原子显著偏离均匀电子气, LSDA 泛函中存在的自相互作用误差。特别需要注意的是, LSDA 给出的绝对 KS 轨道能量并不等于基态能量 (见作业 2-1),  $1s$  轨道能量与 NIST 数据集 [2] 给出的  $-0.2690 \text{ Ha}$  一致。

### 3.2 碳原子 (C)

碳原子基态电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^2$ , 计算中设置自旋多重度为 3。即  $n_\alpha = 4, n_\beta = 2$ 。若采用 SG15 模守恒赝势, 价电子为  $2s^2 2p^2$  (无  $1s$  轨道)。

表1 和表2 分别展示了碳原子在 STO-3G 基组和 NAO+ 赝势下的轨道能量及成分对比。STO-3G 能量为  $-37.30246907 \text{ Ha}$  (HF) 和  $-37.05100776 \text{ Ha}$  (LSDA)。而 NAO+ 赝势能量由于不包含内层电子, 能量更高, 分别为  $-5.32994392 \text{ Ha}$  (HF) 和  $-5.36572488 \text{ Ha}$  (LSDA)。赝势文件给出的参考能量为  $-5.36223169 \text{ Ha}$  (GGA)。

从表中可以看到, Hartree-Fock 能够自动破除简并轨道的对称性, 形成锁定整数占据解,  $3p_x$  轨道占据数为 1。而 LSDA 由于引入了费米-狄拉克平滑, 简并轨道获得了相同的分数占据数 ( $2/3$ ), 保持了空间对称性。

### 3.3 波函数可视化

图 1 分别展示了氢原子和碳原子在两种基组和计算方法下的径向分布。可以看到赝势波函数避免 C 原子  $2p$  轨道在原子核附近的节点。

图2展示了碳原子  $2p$  轨道的电子密度等值面图。可以看到典型的“哑铃”型分布特征。其中, HF 能够破除简并, 给出沿坐标轴方向的锁定解; 而 LSDA 由于引入费米-狄拉克平滑,  $p_x, p_y, p_z$  轨道获得相同的分数占据数, 具有简并能量, 因此其朝向可以任意转动。

## 4 程序结构与使用方法

### 4.1 使用示例

表 1: 碳原子 STO-3G 轨道分析详细对比 (能量单位: Ha)

KS 轨道		Hartree-Fock			LSDA		
序号	自旋	能量	主要成分 (占比)	占据	能量	主要成分 (占比)	占据
1	$\alpha$	-10.9845	1s (1.00)	1.00	-9.5362	1s (1.00)	1.00
	$\beta$	-10.9416	1s (1.00)	1.00	-9.5062	1s (1.00)	1.00
2	$\alpha$	-0.7248	2s (0.93)	1.00	-0.3968	2s (0.93)	1.00
	$\beta$	-0.4632	2s (0.93)	1.00	-0.2937	2s (0.93)	1.00
3	$\alpha$	-0.3199	2py (1.00)	1.00	-0.0607	2py (1.00)	0.67
	$\beta$	0.3167	2px (1.00)	0.00	0.0467	2py (1.00)	0.00
4	$\alpha$	-0.3199	2pz (1.00)	1.00	-0.0607	2pz (1.00)	0.67
	$\beta$	0.3893	2py (1.00)	0.00	0.0467	2pz (1.00)	0.00
5	$\alpha$	0.2441	2px (1.00)	0.00	-0.0607	2px (1.00)	0.67
	$\beta$	0.3893	2pz (1.00)	0.00	0.0467	2px (1.00)	0.00

注: “主要成分” 指该 KS 轨道中系数最大的基函数,  $x, y, z$  分别代表  $p_x, p_y, p_z$  对称性。

表 2: 碳原子 NAO+ 赝势轨道分析详细对比

KS 轨道		Hartree-Fock			LSDA		
序号	自旋	能量	主要成分 (占比)	占据	能量	主要成分 (占比)	占据
1	$\alpha$	-0.8338	1s (1.00)	1.00	-0.5283	1s (1.00)	1.00
	$\beta$	-0.5817	1s (1.00)	1.00	-0.4297	1s (1.00)	1.00
2	$\alpha$	-0.4384	2py (0.97)	1.00	-0.2159	2pz (0.98)	0.67
	$\beta$	0.0804	2pz (0.92)	0.00	-0.1237	2pz (0.97)	0.00
3	$\alpha$	-0.4384	2px (0.96)	1.00	-0.2159	2py (0.82)	0.67
	$\beta$	0.1395	2py (0.92)	0.00	-0.1237	2py (0.74)	0.00
4	$\alpha$	0.0406	2pz (0.93)	0.00	-0.2159	2px (0.81)	0.67
	$\beta$	0.1395	2px (0.90)	0.00	-0.1237	2px (0.73)	0.00
5	$\alpha$	0.6795	3px (0.96)	0.00	0.4491	3pz (0.98)	0.00
	$\beta$	0.7917	2s (1.00)	0.00	0.5324	3pz (0.97)	0.00
6	$\alpha$	0.6795	3py (0.97)	0.00	0.4491	3py (0.79)	0.00
	$\beta$	0.8022	3pz (0.92)	0.00	0.5324	3py (0.95)	0.00

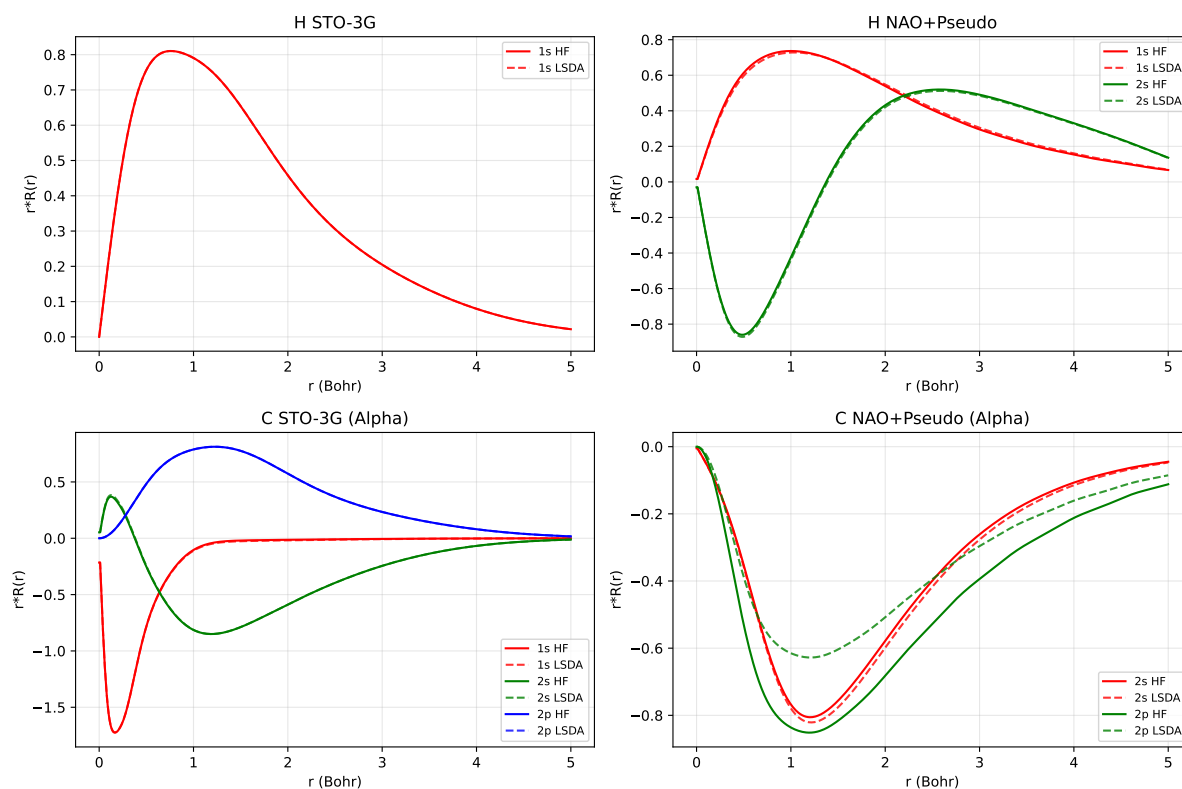


图 1: H 和 C 原子不同方法径向波函数比较

```

1 from core import *
2
3 # === 1. 全电子计算 (STO-3G) ===
4
5 # 示例 A: 氢原子 Hartree-Fock
6 calc_hf = AtomicHartreeFock(AtomicIntegrals(get_sto3g_basis('H'),
7     nuclear_charge=1))
8 res_hf = calc_hf.run_scf()
9
10 # 示例 B: 碳原子 LSDA (自旋多重度=3)
11 # uncontracted=False 表示使用收缩基组
12 calc_ks = AtomicLSDA(
13     AtomicIntegrals(get_sto3g_basis('C', uncontracted=False), nuclear_charge=
14         6),
15     multiplicity=3
16 )
17 res_ks = calc_ks.run_scf()
18
19 # === 2. 赝势计算 (数值原子轨道) ===
20 basis = load_basis_set_from_file("C_gga_7au_100Ry_2s2p1d.orb")
21 pseudo = load_pseudopotential_from_upf("C_ONCV_PBE-1.0.upf")

```



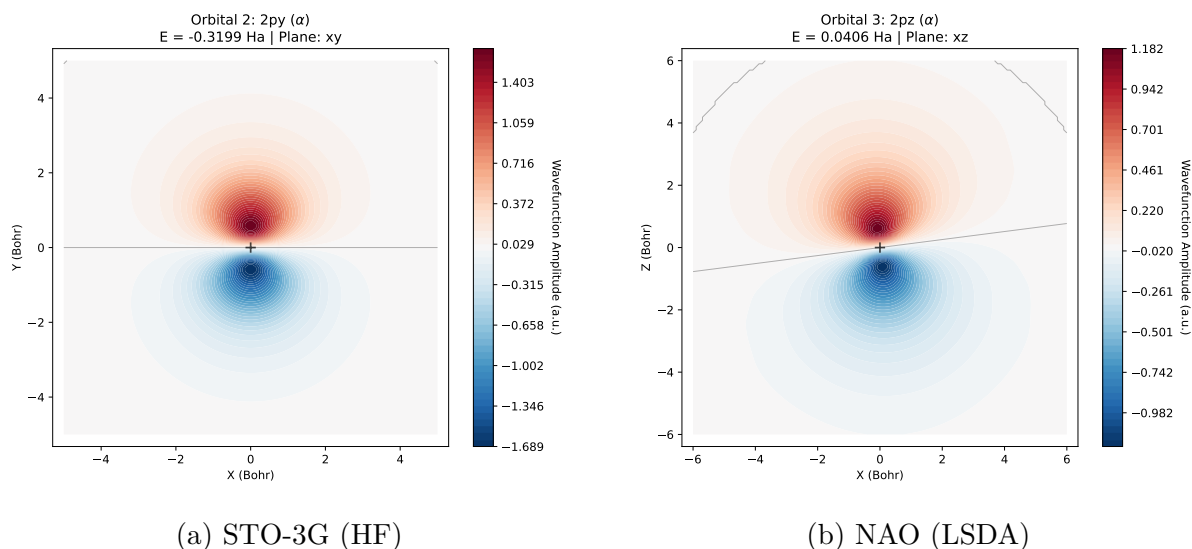


图 2: 碳原子 2p 轨道电子密度等值面图

```

21
22 # 传入 pseudo 参数即开启赝势模式
23 calc_psp = AtomicHartreeFock(AtomicIntegrals(basis, pseudo=pseudo))
24 res_psp = calc_psp.run_scf()

```

## 4.2 数据生成脚本

所有计算数据通过 `gen_DFT_results.py` 脚本统一生成, 该脚本自动执行 H 和 C 原子的 HF/LSDA 计算, 并将结果格式化为 LaTeX 表格所需的文本文件。图3为程序运行截图。相关代码见 github 仓库 <https://github.com/xyc2718/DFTatom>。

## 参考文献

- [1] Aron J Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. Insights into current limitations of density functional theory. *Science*, 321(5890):792–794, 2008.
- [2] National Institute of Standards and Technology. Atomic reference data. <https://www.nist.gov/pml/atomic-reference-data>, 2025. Online; accessed 2025-12-26.
- [3] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, New York, 1st edition, 1996.

```

开始生成所有计算数据...

[1/4] Running H STO-3G...
2025-12-25 00:40:09,644 - INFO - 计算角动量Gaunt系数表...
2025-12-25 00:40:09,644 - INFO - Gaunt系数表构建完成。唯一非零角度组合数: 1/1
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 积分计算器初始化完成 - 基组大小: 3, ERI max multipole: -1
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 初始化UHF计算:
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 基组数量: 3
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 电子数: 1
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 电子配置:  $1\alpha + 0\beta = 1$ 
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 自旋多重度: 2
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 开始计算所有积分 (核电荷 = 1, ERI max multipole = -1)...
2025-12-25 00:40:09,645 - INFO - 计算重叠积分矩阵...
2025-12-25 00:40:09,646 - INFO - 计算动能积分矩阵...
2025-12-25 00:40:09,646 - INFO - 计算核吸引积分矩阵...
2025-12-25 00:40:09,646 - INFO - 计算核吸引积分矩阵...
2025-12-25 00:40:09,653 - INFO - 积分计算完成, 耗时: 0.008s
2025-12-25 00:40:09,653 - INFO - 积分计算完成, 开始SCF迭代...
2025-12-25 00:40:09,653 - INFO - 开始Hartree-Fock SCF迭代...
2025-12-25 00:40:09,653 - INFO - 收敛阈值: 能量 < 1.00e-08, 密度 1.00e-06
2025-12-25 00:40:09,654 - INFO - 构建初始猜测...
2025-12-25 00:40:09,654 - INFO - 迭代 1: E = -0.49580247 Ha,  $\Delta E$  = 4.96e-01,  $\Delta \rho$  = 1.21e-05
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - 迭代 2: E = -0.49580247 Ha,  $\Delta E$  = 8.83e-11,  $\Delta \rho$  = 4.11e-06
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - 迭代 3: E = -0.49580247 Ha,  $\Delta E$  = 3.57e-11,  $\Delta \rho$  = 1.41e-06
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - 迭代 4: E = -0.49580247 Ha,  $\Delta E$  = 1.29e-11,  $\Delta \rho$  = 4.81e-07
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - SCF收敛! 迭代次数: 4
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - 初始化LSDA计算:
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - 基组数量: 3
2025-12-25 00:40:09,655 - INFO - 电子数: 1

```

图 3: 程序运行截图 (部分)