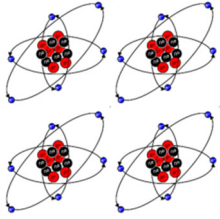


分子建模与模拟导论

王延颢

2012 年 9 月 18 日

2. 电子结构方法



本章讲述电子结构方法计算保留核子（质子或中子）和电子自由度的条件下原子组成的体系的物理性质的基本原理。以下的计算都是固定原子位置的条件下，不考虑相对论相应和体系随时间的演化。在这些条件下，体系的哈密顿量

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}} \quad (2.1)$$

其中 $\hat{T}_{\text{n}}$ 和 $\hat{T}_{\text{e}}$ 分别是所有核子与电子的动能， $\hat{V}_{\text{ne}}$ ， $\hat{V}_{\text{ee}}$ ， $\hat{V}_{\text{nn}}$ 分别是核子与电子间、电子与电子间、核子与核子间的相互作用。体系的不含时非相对论多体薛定谔方程为

$$\hat{H}_{\text{tot}} \left| \Psi_{\text{tot}} \left(\{ \vec{r}_{\text{n}}, \vec{r}_{\text{e}} \} \right) \right\rangle = E_{\text{tot}} \left| \Psi_{\text{tot}} \left(\{ \vec{r}_{\text{n}}, \vec{r}_{\text{e}} \} \right) \right\rangle \quad (2.2)$$

其中 E_{tot} 是体系的总能量， Ψ_{tot} 是包括所有核子和电子自由度的体系总波函数， $\vec{r}_{\text{n}}$ 是核子的坐标， $\vec{r}_{\text{e}}$ 是电子的坐标，花括号表示粒子的集合。因为公式 (2.2) 无法求得解析解，电子结构方法的目标就是通过一系列近似，用数值计算方法近似求解公式 (2.2)。

2.1. Born-Oppenheimer 近似

因为核子的运动比电子慢得多，所以可以进行分离变量，把对公式 (2.2) 的求解分成两个步骤：

- 1) 固定核子的位置，求解电子波函数；
- 2) 固定已经求得的电子波函数，更新核子的位置。

这其中求解电子波函数成为关键步骤。把公式 (2.1) 重新表示为

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{H}_{\text{e}}, \hat{H}_{\text{e}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}} \quad (2.3)$$

假设 $\hat{T}_{\text{n}}$ 只作用于核子自由度，并假设 Ψ_{tot} 可分离变量

$$\Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}_n, \vec{r}_e\}) \approx \Psi_n(\{\vec{r}_n\}) \Psi_e(\{\vec{r}_e\}) \quad (2.4)$$

记 $\Psi_n \equiv \Psi_n(\{\vec{r}_n\})$, $\Psi_e \equiv \Psi_e(\{\vec{r}_e\})$, 则公式 (2.2) 可以近似写成

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e) |\Psi_n\rangle |\Psi_e\rangle = E_{\text{tot}} |\Psi_n\rangle |\Psi_e\rangle \quad (2.5)$$

两边作用 $\langle \Psi_e |$, 得

$$\hat{T}_n |\Psi_n\rangle + \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle |\Psi_n\rangle = E_{\text{tot}} |\Psi_n\rangle \quad (2.6)$$

如果能针对电子自由度得到如下方程的解

$$E = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \quad (2.7)$$

则可以通过如下方程很容易地解出核子的自由度

$$(\hat{T}_n + E) |\Psi_n\rangle = E_{\text{tot}} |\Psi_n\rangle \quad (2.8)$$

所以求解公式 (2.7) 成为第一性原理计算的关键问题。

Born-Oppenheimer 近似对于计算氢原子造成的误差数量级约为 10^{-4} , 对于更重的原子误差更小。所以此近似引起的误差与求解多体薛定谔方程中其它数值近似造成的误差相比可以忽略不计。

势能面 (Potential Energy Surface, PES) 是指体系所有可能的构型对应的势能所组成的集合。

2.2. 自洽场理论 (Self-Consistent Field Theory)

2.2.1. Slater 行列式

把公式 (2.3) 中的每一项势能表达式分别为

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \quad (2.9)$$

$$\hat{V}_{\text{ne}} = -\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \quad (2.10)$$

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.11)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b>a}^{N_a} \frac{Z_a Z_b}{|\bar{R}_a - \bar{R}_b|} \quad (2.12)$$

其中 i 为电子序数, a 为核子序数, N 为电子总数, N_a 为核子总数, $\bar{r}_i$ 为电子坐标, $\bar{R}_a$ 为核子坐标。根据坐标归类, 可以把电子自由度相关的哈密顿量另写为

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} + \hat{V}_{nn} \quad (2.13)$$

其中

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \bar{\nabla}_i^2 - \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\bar{R}_a - \bar{r}_i|}, \quad \hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \quad (2.14)$$

以下对总电子波函数作进一步近似, 从而方便数值求解。如果忽略电子间的关联, 只考虑电子作为费米子的反对称性和不可区分性, 对于两个电子的体系, 电子波函数可以写作

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

其中定义标识 $\phi_i(j) \equiv \phi_i(\bar{r}_j)$ 。这个波函数满足反对称性要求 $\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = -\Psi(\bar{r}_2, \bar{r}_1)$ 。推广到 N 个电子的情况, 得到 Slater 行列式

$$|\Psi_e\{\bar{r}_e\}\rangle \approx |\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

每个单电子波函数满足正交归一化条件

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

引入算符

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\hat{1} - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \cdots \right] \quad (2.18)$$

其中 $\hat{P}_{ij}$ 为二体交换算符, $\hat{P}_{ijk}$ 为三体交换算符, ..., 则

$$\Phi = \hat{A} [\phi_1(1) \phi_2(2) \cdots \phi_N(N)] = \hat{A} \Pi \quad (2.19)$$

其中 $\Pi \equiv \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)$ 。 $\hat{A}$ 算符的性质有

$$\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}, \quad \hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A} \quad (2.20)$$

用 $\hat{A}$ 算符表示公式 (2.7)，得到

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \langle \hat{A}\Pi | \hat{H}_e | \hat{A}\Pi \rangle = \langle \Pi | \hat{A}\hat{H}_e | \hat{A}\Pi \rangle \\ &= \langle \Pi | \hat{H}_e | \hat{A}\hat{A}\Pi \rangle = \sqrt{N!} \langle \Pi | \hat{H}_e | \hat{A}\Pi \rangle = \sum_p (-1)^p \langle \Pi | \hat{H}_e | \hat{P}\Pi \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

考虑到公式 (2.13) 中， $\langle \Phi | \hat{V}_{\text{m}} | \Phi \rangle = V_{\text{m}}$ 是常数，则对于单电子算符 $\hat{h}_i$ ，只有 $p=0$ 项不为零：

$$\begin{aligned} \langle \Pi | \hat{h}_i | \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N) | \hat{h}_i | \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle = h_i \end{aligned} \quad (2.22)$$

其它项皆为零，例如，根据归一化条件 $\langle \phi_2(2) | \phi_1(2) \rangle = 0$ ，有

$$\begin{aligned} \langle \Pi | \hat{h}_1 | \hat{P}_{12}\Pi \rangle &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N) | \hat{h}_1 | \phi_2(1)\phi_1(2)\cdots\phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1) | \hat{h}_1 | \phi_2(1) \rangle \langle \phi_2(2) | \phi_1(2) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

对于双电子算符 $\hat{g}_{ij}$ ， $p=0$ 项和 $\hat{p}_{ij}$ 项不为零，例如

$$\begin{aligned} \langle \Pi | \hat{g}_{12} | \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N) | \hat{g}_{12} | \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \hat{g}_{12} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \hat{g}_{12} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \equiv J_{12} \end{aligned} \quad (2.24)$$

J_{12} 被称为库仑积分 (Coulomb Integral) 项，与经典力学中的库仑相互作用对应。而交换积分 (Exchange Integral) 项为

$$\begin{aligned} \langle \Pi | \hat{g}_{12} | \hat{P}_{12}\Pi \rangle &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N) | \hat{g}_{12} | \phi_2(1)\phi_1(2)\cdots\phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \hat{g}_{12} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle \cdots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \hat{g}_{12} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle \equiv K_{12} \end{aligned} \quad (2.25)$$

交换积分项在经典情形下无对应项。

电子相关的能量表达式可以简化为

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.26)$$

2.2.2. 变分法 (Variational Principle)

变分原理：任意波函数所对应的最低能量值都将大于等于真正的最低能量值，而且等号当且仅当波函数是真正解时成立。

证明：假设已知薛定谔方程的精确解：

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (2.27)$$

其中 E_0 为对应于基态的最小能量值，且波函数满足正交归一化关系 $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ，则任意一个波函数都可以用精确解对应的波函数展开：

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \Psi_i \quad (2.28)$$

对应的能量可以表示成

$$W = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | E_i | \Psi_j \rangle}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} \quad (2.29)$$

根据正交归一化条件 $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ，上式简化为

$$W = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \quad (2.30)$$

因为 $a_i^2 > 0$, $E_i - E_0 \geq 0$ ，所以有

$$W - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \geq 0 \quad (2.31)$$

证毕。

能量表达式 (2.26) 可以改写为

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle \phi_i(i) | \hat{J}_j | \phi_i(i) \rangle - \langle \phi_i(i) | \hat{K}_j | \phi_i(i) \rangle \right) + V_{nn} \quad (2.32)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{J}_j | \phi_i(i) \rangle &= \langle \phi_j(j) | \hat{g}_{ij} | \phi_j(j) \rangle | \phi_i(i) \rangle \\ \hat{K}_j | \phi_i(i) \rangle &= \langle \phi_j(j) | \hat{g}_{ij} | \phi_i(j) \rangle | \phi_j(j) \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

(可以通过设定 $i=2, j=1$ 的情况与公式 (2.24) 和 (2.25) 比较得到)。需要根据变分法找到一组满足正交归一条件的电子波函数使得 E 取极小值。

2.2.3. 拉格朗日未定乘子法 (Lagrange Undetermined Multipliers)

拉格朗日未定乘子法: 为了在给定约束条件 $g(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$ 下求得函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 的最优解, 定义拉格朗日量 $L(x_1, x_2, \dots, x_N; \lambda) = f(x_1, x_2, \dots, x_N) - \lambda g(x_1, x_2, \dots, x_N)$, 则方程组

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0, & i = 1, 2, \dots, N \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0 \end{cases} \quad (2.34)$$

的解即为最优解。

对于能量表达式 (2.32), 其约束条件为公式 (2.17) 表示的正交归一化条件, 所以对应于能量 E 的求极值问题的拉格朗日量为

$$L = E - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \lambda_{ij} \left(\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \quad (2.35)$$

极值解必须满足变分方程

$$\delta L = \delta E - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \lambda_{ij} \left(\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle \right) = 0 \quad (2.36)$$

根据公式 (2.32) 对能量表达式求变分

$$\begin{aligned}
\delta E &= \delta \left(\sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle \phi_j | \hat{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{K}_i | \phi_j \rangle \right) + V_{nn} \right) \\
&= \sum_{i=1}^N \left(\langle \delta \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h}_i | \delta \phi_i \rangle \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle \delta \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \delta \phi_i \rangle \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle \delta \phi_j | \hat{J}_i - \hat{K}_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | \hat{J}_i - \hat{K}_i | \delta \phi_j \rangle \right) \\
&= \sum_{i=1}^N \left(\langle \delta \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h}_i | \delta \phi_i \rangle \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle \delta \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \delta \phi_i \rangle \right) \\
&= \sum_{i=1}^N \left(\langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{F}_i | \delta \phi_i \rangle \right)
\end{aligned} \tag{2.37}$$

上式中最后一行的 Fock 算符定义为

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \tag{2.38}$$

因为 Fock 算符中由公式 (2.33) 定义的 $\hat{J}_j$ 和 $\hat{K}_j$ 中包含有待解的波函数，所以 Fock 算符只是一个有效的单电子能量算符，包括电子的动能、电子与核的吸引势、电子与其它所有电子的排斥力。

由公式 (2.37)，拉格朗日量可以写为

$$\begin{aligned}
\delta L &= \sum_{i=1}^N \left(\langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{F}_i | \delta \phi_i \rangle \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \left(\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle \right) \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle \\
&\quad + \sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_i^* | \hat{F}_i | \phi_i^* \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_j^* | \phi_i^* \rangle = 0
\end{aligned} \tag{2.39}$$

因为 $|\phi_i\rangle$ 和 $|\phi_i^*\rangle$ 为不同的函数，求偏导后应该两部分各自为零：

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \\ \sum_{i=1}^N \langle \delta \phi_i^* | \hat{F}_i | \phi_i^* \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_j^* | \phi_i^* \rangle = 0 \end{cases} \tag{2.40}$$

对第二行取共轭，交换下标，得

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \\ \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ji}^* \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \end{cases} \quad (2.41)$$

由上式得到准本征方程

$$\hat{F}_i | \phi_i \rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} | \phi_j \rangle \quad (2.42)$$

由公式 (2.41) 上下两行相减得到

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.43)$$

从而得到厄密关系

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^* \quad (2.44)$$

即由 λ_{ij} 组成的矩阵为厄密矩阵。

因为 λ_{ij} 满足厄密关系，所以对波函数矩阵 $\{\phi_{ij}\}$ 进行转置，总是能找到一组解 $\{\phi'_i\}$ ，满足 $\lambda_{ii} = \varepsilon_i$, $\lambda_{ij} = 0 (i \neq j)$ ，从而准本征方程 (2.42) 化简为

$$\hat{F}_i | \phi'_i \rangle = \varepsilon_i | \phi'_i \rangle \quad (2.45)$$

拉格朗日乘子 λ_{ij} 则对应于轨道能量

$$\varepsilon_i = \langle \phi'_i | \hat{F}_i | \phi'_i \rangle \quad (2.46)$$

因为根据公式 (2.33) 和 (2.38)，Fock 算符的值取决于所有电子波函数的解，所以必须用迭代法求解公式 (2.45)。对应于公式 (2.45) 的解称为自洽场(Self-Consistent Field, SCF)轨道。

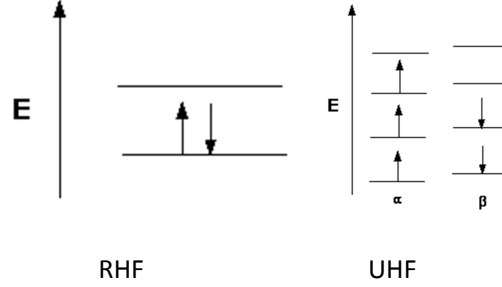
系统总能量可以写为

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.47)$$

其中

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle = h_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.48)$$

以上的电子结构近似求解方法称为 Hartree-Fock (HF) 方法。无附件约束的 HF 方法也成为 Unrestricted Hartree-Fock (UHF), 规定每个轨道必须有两个自旋相反的电子的计算称为 Restricted Hartree-Fock (RHF), 而规定只有一个孤立电子, 其它电子必须配对的计算成为 Restricted Open-Shell Hartree-Fock (ROHF)。



2.2.4. SCF 技术

实现 Hartree-Fock 方法的数值计算技术称为 SCF 技术。对于待求解准本征方程 (2.45), 给定一组基函数 (Basis Function) 或称为基组 (Basis Set) 对波函数进行展开

$$|\phi_i'\rangle = \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle \quad (2.49)$$

则公式 (2.45) 成为

$$\hat{F}_i \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle = \epsilon_i \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle \quad (2.50)$$

两边作用 $\langle \chi_{\beta} |$, 得

$$\sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha i} \langle \chi_{\beta} | \hat{F}_i | \chi_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha=1}^M c_{\alpha i} \epsilon_i \langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle \quad (2.51)$$

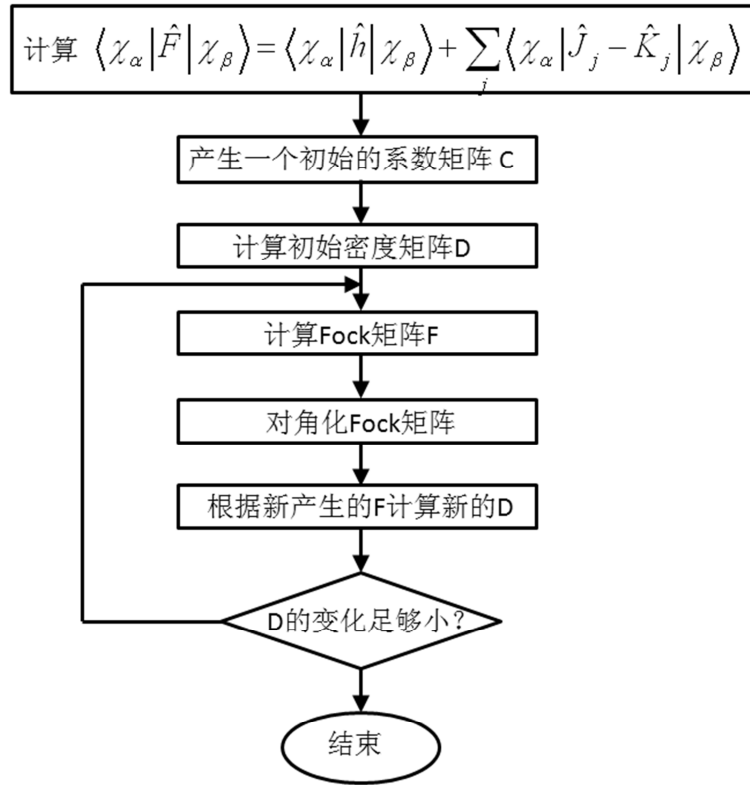
整理后得到 Roothaan-Hall 公式

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.52)$$

其中矩阵元素 $F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \hat{F} | \chi_{\beta} \rangle$, $S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$ 。对于正交归一基函数 $\mathbf{S} = \mathbf{I}$, 从而

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\epsilon \quad (2.53)$$

类似于本征方程, 但是 $\mathbf{F}$ 和 $\mathbf{C}$ 是相关的, 所以要迭代求解。具体求解过程中由于二体算符 $\hat{J}_j - \hat{K}_j$ 的作用会导致出现密度矩阵 $D_{\gamma\delta} = \sum_j C_{\gamma j} C_{\delta j}$ 。SCF 求解的流程为



2.2.5. Koopman 定理

Koopman 定理: 假设电子波函数不变, 电子的电离能就等于轨道能量。

对有 N 个电子的体系

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.54)$$

去掉第 k 个电子, 假设电子波函数不变, 有

$$E_{N-1}^k = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.55)$$

所以

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N (J_{ik} - K_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N (J_{kj} - K_{kj}) = h_k + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N (J_{ki} - K_{ki}) = \varepsilon_k \quad (2.56)$$

对应于 Koopman 定理, 经常提到的两个术语:

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital