

量子力学基础

北京市计算中心 云平台 姜骏

2016.08.08-12

Outline I

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

1 量子力学基本假设

2 Hartree-Fock 方法

Outline

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

1 量子力学基本假设

2 Hartree-Fock 方法

量子力学基本假设

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

■ 波函数假定

微观体系的运动状态可由波函数 Ψ 完全描述，波函数可以得到体系的所有性质

波函数 Ψ 一般要求满足连续、有限和单值三个条件

■ 力学量算符假定

力学量用线性 Hermite 算符表示

在经典力学中的力学量，在量子力学中用力学量的算符表示：
如动量算符

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

位置算符

$$\hat{r} = r$$

力学量算符有组成完全系的本征函数

量子力学基本假设

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

■ 态叠加原理

如果 Ψ_1 是体系的一个本征态，对应的本征值为 A_1 ， Ψ_2 也是体系的一个本征态，对应的本征值为 A_2 ，则

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

也是体系一个可能的存在状态

- 微观体系的运动状态波函数随时间变化的规律：
遵从 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle$$

■ 全同性原理

全同粒子组成的体系中，两个全同粒子相互调换不改变体系的状态

全同粒子是指内禀性质完全相同的一类微观粒子：
例如所有的电子是全同粒子

Outline

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

1 量子力学基本假设

2 Hartree-Fock 方法

Born-Oppenheimer 近似

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

- 由于原子核的质量要比电子大很多 (一般要大 3-4 个数量级), 在同样的相互作用下, 原子核的运动比电子也慢得多
- 电子在每一时刻仿佛运动在静止原子核构成的势场中, 而原子核运动时则感受不到电子的具体位置, 感受到的是运动电子的平均作用力
- 可近似将原子核坐标与电子坐标变量分离, 使得求解整个体系的波函数的复杂过程分解为求解电子波函数和求解原子核波函数两个相对简单的过程
电子运动方程

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}) = E_e(\vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}})$$

原子核运动方程

$$[\hat{\mathbf{T}}_{\text{nuc}} + E_e(\vec{\mathbf{R}})]\chi(\vec{\mathbf{R}}) = E\chi(\vec{\mathbf{R}})$$

独立粒子近似

量子力学基础

北京市计算中心 云平台 姜骏

量子力学基本假设

Hartree-Fock 方法

n -粒子体系中的每个粒子的运动，完全忽略粒子间的瞬时相互作用，认为第 i 个粒子在其余 $n - 1$ 个粒子组成的平均势场中运动

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3)\cdots\psi_n(\vec{r}_n)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i) + \sum_{i,j(j\neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

粒子 i 的 Hartree 算符

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r_i) + \sum_{j(j\neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

因此每个粒子的运动方程为：

$$\hat{h}_i\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r_i) + \sum_{j(j\neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon\psi_i(\vec{r})$$

Slater 行列式

量子力学基础

北京市计算中心 云平台 姜骏

量子力学基本假设

Hartree-Fock 方法

简单乘积的独立粒子波函数不满足全同粒子置换对称性要求，不能正确表示电子不可辨认的物理属性

Slater 建议用行列式形式表示具有反对称性的波函数

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_1(\vec{r}_3) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_3) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_n) \\ \psi_3(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_2) & \psi_3(\vec{r}_3) & \cdots & \psi_3(\vec{r}_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \psi_n(\vec{r}_2) & \psi_n(\vec{r}_3) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

粒子 i 的 Fock 算符

$$\hat{\mathbf{F}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r_i) + \hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i$$

$$\hat{\mathbf{J}}_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}_j)|e^2|\psi_j(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$$

$$\hat{\mathbf{K}}_i(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i) = \psi_j(\vec{r}_i) \int \frac{\psi_j(\vec{r}_j)|e^2|\psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$$

Hartree-Fock-Roothan 方法

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

实际求解非相对论的 Schrödinger 方程时，

$$\hat{\mathbf{F}}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

将波函数 $\psi_i(\vec{r}_i)$ 用一套选定的基函数 $\phi_j(\vec{r})$ 展开

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N c_{ij} \phi_j(\vec{r})$$

通过变分原理

$$\bar{E} = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

改变展开系数 c_{ij} 直到体系的能量最小，确定展开系数
重复上述流程直至 Fock 算符 $\hat{\mathbf{F}}$ 、波函数 $\psi(\vec{r})$ 和能量 ε 自洽，这
就是 Hartree-Fock-Roothan 方法

RHF 与 UHF

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏

量子力学基本
假设

Hartree-Fock
方法

- RHF:
针对闭壳层 (closed shell) 体系, 占据轨道的电子成对出现, 自旋相反, 可用一个 Slater 行列式表示
对于闭壳层体系, Hartree-Fock 方法求解的能量本征值符合 Koopmans 定理

$$E_{ion}^1 = -\epsilon_{\text{HOMO}}$$

- UHF:
针对开壳层 (open shell) 体系, 占据轨道有未成对电子, 需要用 Slater 行列式的线性组合表示
最低能态用一个 Slater 行列式, 但不同自旋的轨道分别处理

$$E_{\text{UHF}} \leq E_{\text{RHF}}$$

由于 UHF 包含更多的变分函数, 可以处理一些近解离极限的分子体系

交换与相关

量子力学基础

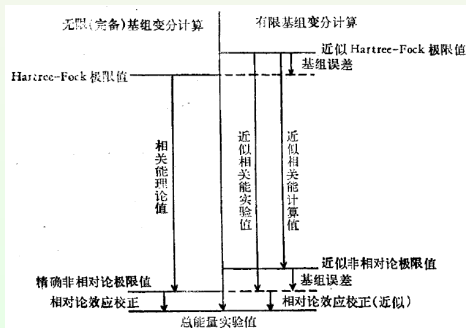
北京市计算中心 云平台 姜骏

量子力学基本假设

Hartree-Fock 方法

- Fock 算符中的交换算符 $\hat{K}_i(\vec{r}_i)$ 是由 Slater 行列式引入的, 属于量子效应

电子间瞬时相互作用 (关联) $\left\{ \begin{array}{l} \text{电子交换: 同自旋电子的关联作用} \\ \text{电子相关} \end{array} \right.$



Hartree-Fock 方法精确定义了交换作用，完全没考虑电子相关作用

- CI (Configuration Interaction)

$$\Psi = \sum_{I=0} C_I \Phi_I = C_0 \Phi_0 + C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + \dots$$

- CC (Couple Cluste)

$$\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}} \Phi_0 = e^{(\hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3 + \dots)} \Phi_0$$

- MP 微扰方法

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \hat{\mathbf{V}}$$

$$\hat{\mathbf{H}}^{(0)} = \sum_i \hat{\mathbf{F}}_i \quad \Phi^{(0)} = \Psi_{\text{HF}}$$

$$\hat{\mathbf{V}} = \sum_{j>i}^{occ} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{ij}^{occ} (\hat{\mathbf{J}}_{ij} - \frac{1}{2} \hat{\mathbf{K}}_{ij})$$

主要参考文献

量子力学基础

北京市计算中心
云平台 姜骏



徐光宪、黎乐民、王德民, 量子化学——基本原理和从头计算方法 (上、中) 科学出版社, 北京, 1980



Richard. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)

谢谢大家！