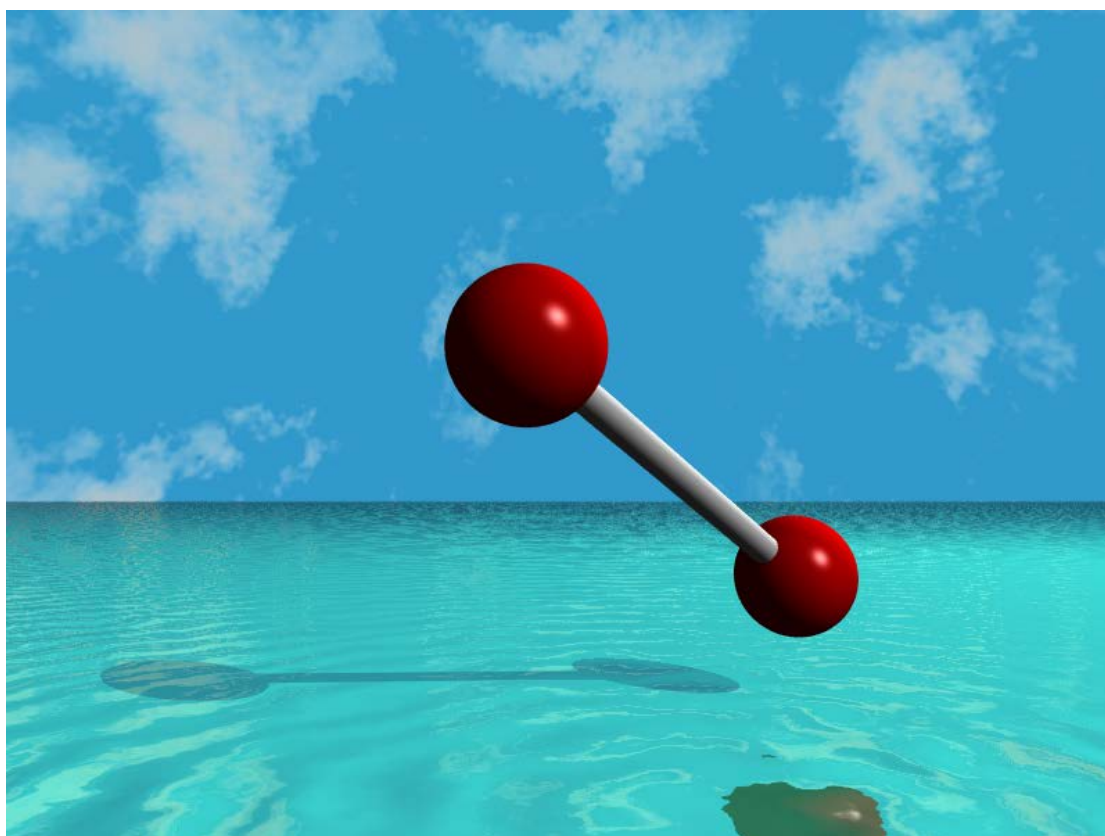


# 目 录

目 录 .....	1
第三版前言 .....	3
第二版前言 .....	4
第一版前言 .....	5
鸣谢 .....	6
版权 .....	6
§1 体系构建 .....	7
§2 分子积分计算 .....	8
§3 单组态RHF计算 .....	11
§3.1 实际RHF计算 .....	11
§3.2 Gaussian验证 .....	13
§3.3 电子态 .....	14
§3.4 分子轨道 .....	15
§3.5 单双电子密度 .....	16
§3.6 波函数的成分分析 .....	17
§3.7 RHF波函数的解离极限 .....	18
§3.8 RHF的稳定性 .....	19
§4 组态相互作用计算：简单方法 .....	22
§4.1 实际计算 .....	22
§4.2 Gaussian验证 .....	24
§4.3 解离极限 .....	24
§4.4 成分分析 .....	26
§4.5 相关效应 .....	26
§4.6 H <sub>2</sub> 的布居分析 .....	27
§5 绝热态曲线与不相交原理 .....	28
§6 组态相互作用计算：GUGA方法 .....	30
§6.1 Shavitt图的建立 .....	30
§6.2 Davidson对角化 .....	31
§7 微扰方法：MP2 .....	32
§7.1 精确能量的微扰展开 .....	32
§7.2 收敛性 .....	34
§8 耦合簇方法 .....	34
§8.1 实际计算 .....	34
§8.2 FCI与CC的联系 .....	35
§9 势能面的优化和频率分析 .....	35
§9.1 RHF优化和频率分析 .....	36
§9.2 一般方法优化和频率分析 .....	36
§10 基态DFT计算 .....	38
§10.1 能量计算 .....	38
§10.2 交换相关泛函的自能和分数占据数误差 .....	40

§10.3 交换相关泛函的远程误差及Hirao校正.....	43
§11 含时密度泛函计算激发态.....	45
§11.1 激发态的TDHF计算.....	45
§11.2 Gaussian验证.....	47
§11.3 虚激发能与波函数稳定性.....	48
§ 12 程序.....	50



## 第三版前言

本文是我曾经在 <http://emuch.net/bbs/viewthread.php?tid=2897910>上发表的一个小文档的第三版。利用寒假在家的时间，又做了一些补充。本来还可以增加的更多，但因为在家期间无法上网，缺少一些资料，所以一些设想的东西没有能力实现(如PCM方法)。

这次增加的内容有：

1 关于 DFT 理论，增加了“9.2 交换相关泛函的自能和分数占据数误差”，特别是分数占据数 DFT 计算。

2 给出了长程排斥积分  $g_{abcd}^{LC} = \int \chi_a(1)\chi_b(1)\frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}\chi_c(2)\chi_d(2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$  的计算公式，

以及Hirao range separation对 $X_\alpha$ 校正的计算。


3 在 11.3 节给出了“3.8 RHF 稳定性”与 TDHF 的关系，这一节很有趣的。

程序改动：

1 编译了一个 Lapack 库，在 Windows 和 Linux 下可以直接使用。

2 增加了 TDHF 的模块。

3 增加了LC- $X_\alpha$ 的模块。

4 给 Windows 下的程序加了一个图标。

南开大学，张鋆，2012-2-14

mailto: [zhangjunqcc@gmail.com](mailto:zhangjunqcc@gmail.com)

## 第二版前言

本文是我曾经在 <http://emuch.net/bbs/viewthread.php?tid=2897910>上发表的一个小文档的第二版。当时只是寒假时候的游戏之作。没想到后来有不少人发了站内信，提出了很多宝贵的建议。在此对大家表示感谢。

有人希望我能在文中把各个原理好好讲一下，我还是觉得没有必要，因为已经有无数大师写过无数教材讲过这些问题了，我完全没有必要再狗尾续貂。这个文档的主要目的是帮助大家了解这些公式是如何应用于 practical programming 的（当然也是简化的），这样对深入理解量子化学是很有帮助的。

这次利用空余时间重新整理一下文档。主要改变如下：

- 1 改正了一些打字错误。
- 2 将目录变得更加有条理，便于阅读。
- 3 每一节后面附上了参考文献。这些都是大量引用过的经典文献，都是作者阅读过的，如果大家对本节的原理有兴趣，可以阅读这些文献。

从内容上，主要增加的内容有：

- 1 增加了耦合簇（CC）理论计算的细节；并阐明耦合簇与组态相互作用的联系；
- 2 组态相互作用计算增加了 GUGA CI 方法，这在 GAMESS, Molcas 等软件中都有应用。
- 3 HF 稳定性稍微详细了一点。

程序增加了耦合簇和 GUGA CI 的模块，此外基本没有变化。

有人提出 Word 的公式太难看了。我用 Latex 重写了一下这个文档，不过是英文版的（事实上这个文档就是在写英文的时候第二次校对的）。如果有“完美主义者”的话，可以看英文版的，Latex 的公式就是漂亮。英文版和中文版的不同，在于英文版没有前言，没有给出 Gaussian 的输入文件，而是给出了 GAMESS 的输入文件的一个模板。

其实这个文档还可以写的更多，但由于本人水平和精力有限，不能再多写了。如果将来有机会，还可以继续扩充。如果能够给予初学者一些帮助，这个文档的目的也就达到了。

南开大学，张鋆，2011-8-5

mailto: [zhangjunqcc@gmail.com](mailto:zhangjunqcc@gmail.com)

## 第一版前言

本文以最小基组的氢气分子为例，以简单的理论分析和编程计算的方法，手动计算了 $H_2$ 分子的HF, FCI, MP2, DFT和优化, 频率分析, TDDFT等, 以帮助大家深入的理解量子化学的基本概念, 特别是通过对Hartree-Fock波函数的远程行为与稳定性做了定量分析, 详细的阐述了 $H_2$ 解离行为的物理意义。对TDDFT/TDHF也做了手动的计算, 可以使大家对Gaussian中的TDDFT有更进一步的认识。本人编了一个小程序, 可以复现本文中的全部手动计算结果, 这个程序的源码我也提供了, 你可以根据你的需要修改代码, 以便让它输出你所需要的东西。同时, 我在文章中也提供了Gaussian的输入文件, 如果你跟着我的文章计算的话, 会发现你算出的结果和Gaussian中是一样的。

这个工作是我春节在家期间写的。从写pdf到调试程序大概花了五六天的时间。我自认为理论分析写的还是不错的, 不过程序代码写的很一般, 是专门针对 $H_2$ 的体系写的, 并且TDDFT的代码我没有写进去。

如果大家觉得我写的东西还算有点价值的话, 我就非常开心了, 不白费我打了那么多的字。如果哪位能指出其中的错误, 那我就更开心了。如果大家觉得有用的话, 我将来还可以继续写下去, 把本文中没有写的内容, 如耦合簇计算, BSSE校正原理, 经典轨迹动力学, 相对论计算的加进去, 或者某些大家觉得不太好的地方将来重写。

南开大学, 张鋆, 2011-2-20

## 鸣谢

1 本文的 DFT 计算的格点积分的技术参考了 sobereva 的文章：

<http://hi.baidu.com/sobereva/blog/item/ed30c5de4f16fd56ccbf1ab8.html>

感谢 sobereva 对知识无私分享的精神。

2 DFT 计算的某些技术使用了 CCL 上的源代码：

<http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/Lebedev-Laikov-Grids/>

对作者表示感谢。

## 版权

1 网络上的东西大家可以自由传播，不过做人要厚道，看在我打了那么多字的份上。大家在注明原作者（也就是我：张鋈）的条件下可以自由传播本 pdf。

2 本文附带的程序代码中，除 LBWT.f 以外，全部代码可以自由传播与修改。不过说真的，这些代码写的确实很一般！

3 本文附带的程序代码中，LBWT.f 的版权归原作者所有，具体版权可以参考：

<http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/Lebedev-Laikov-Grids/>

## §1 体系构建

首先给出我们要研究的模型：“最小基组”的氢气分子 $\text{H}_2$ 。“最小基组”的含义是指我们对每一个原子仅提供能描述其电子结构所需的最少数量的基组。每一个氢原子只有一个电子，因此，我们选定氢原子的基组为其  $1s$  轨道。两个氢原子，需要两个  $1s$  轨道，我们将两个基组的中心即两个氢原子的坐标分别标记为 $\text{H}_A$ 和 $\text{H}_B$ ，并且我们分别用小写英文字母 $a$ ， $b$ 来作为基组的指标。为了计算方便，采用STO-1G基组，即：

$$\chi_a \equiv 1s_A = \exp(-\alpha r_A^2)$$

$$\chi_b \equiv 1s_B = \exp(-\alpha r_b^2)$$

注意这是没有归一化(也不打算去归一化)的基函数。现在，我们来给出参数的值。设 Gauss 函数指数

$$\alpha = 0.4800000000,$$

氢气键长

$$R_{AB} = 0.74013 \text{ \AA} = 1.39864 \text{ au}.$$

其中，au 为原子单位，所谓原子单位就是在令原电荷，电子质量等自然物理常数为 1 时候的单位。

事实上， $R_{AB}$ 就是这个基组下RHF计算的氢气的平衡键长。Gauss指数正是通过与氢气的实验值相拟合得到的。

氢气分子的 Born-Oppenheimer 近似的非相对论 Hamiltonian 为：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{C=A}^B -\frac{Z_H}{r_{iC}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$$

现在，可以开始我们的计算了。

关于这个体系我写了一个非常 naïve 的小程序供大家使用，可以复现本文中的全部结果。同时，我还用 Gaussian 的结果与我的计算进行了比较。

### **Further Reading:**

量子化学的最初步的入门知识可以参考 Atkins 的经典著作：

*Molecular Quantum Mechanics (Fourth Edition)*. Peter Atkins, Ronald Friedman;

Oxford University Press (2005).

关于原子单位参见:

*Methods of Molecular Quantum Mechanics (Second Edition)*. R. McWeeny;  
Academic Press (1992).

## §2 分子积分计算

分子积分的计算是量子化学程序设计中最棘手的模块之一。幸好我们使用的只是角动量为 0 的非缩合 GTO 基组，而且计算的体系还是同核双原子，所以我们可以给出非常清晰的解析表达式，并且在编程上 0 角动量的基组在存取上没有指标转换的问题，因此很容易编程实现。

首先列一下积分的定义:

**重叠积分**。它是两个基函数的内积。为了简明我们使用了非正交归一的基组。如果  $S_{ab}$  形成的矩阵  $\mathbf{S}$  近奇异，则表明基组中有线性相关，需要把冗余的基组扔掉。我们的基组数为 2，通过  $\mathbf{S}$  的计算可以证明我们的基组不存在这种冗余。

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$$

**动能积分**。它是两个基函数与动能算符的内积。事实上，这个其貌不扬的动能算符是量子力学中最关键的算符，因为它是动量算符的平方乘以一个常数，而动量是与坐标“共轭”，或者说“独立”的算符。这个二次偏微分的存在使得 Schrödinger 方程难以精确求解，也使得我们找不到密度泛函理论中的动能泛函的精确形式，只能简单的把它归并到所谓 XC 泛函中了.....

$$T_{ab} = \langle \chi_a | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_b \rangle$$

**Boys 函数**。它是一个计算含有  $\frac{1}{r}$  项积分的辅助函数。在本工作中，用最简单的矩形公式来计算它。

**核库仑积分**。它是两个基函数与核吸引势能算符的内积。

$$V_{ab}^C = \langle \chi_a | -\frac{Z_H}{r_{iC}} | \chi_b \rangle$$

单电子积分。有了上述积分，可以直接计算单电子积分。



$$H_{ab} = T_{ab} + V_{ab}^A + V_{ab}^B$$

双电子排斥积分。终于到它了。这里给出了它的显式形式。这个积分是量子化学家的“噩梦”。它在量子化学中无处不在，只要有基组的地方就必然有双电子积分。它的计算几乎是任何量化过程中最耗时的，而且编程也是非常棘手的。好在我们只有 s 角动量的基组，我们就可以暂时不碰那些更复杂的东西了。

$$g_{abcd} = \int \chi_a(1)\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_c(2)\chi_d(2)dr_1dr_2$$

长程排斥积分。这是双电子排斥积分的长程部分，定义如下：

$$g_{abcd}^{\text{LC}} = \int \chi_a(1)\chi_b(1)\frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}\chi_c(2)\chi_d(2)dr_1dr_2$$

计算公式列于下：

重叠积分：

$$S_{aa} = S_{bb} = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$S_{ab} = S_{ba} = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha R_{AB}^2\right)$$

动能积分：

$$T_{aa} = T_{bb} = \left(\frac{3}{2}\alpha\right)\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$T_{ab} = T_{ba} = \left(\frac{3}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha^2 R_{AB}^2\right)\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha R_{AB}^2\right)$$

Boys 函数：

$$F(x) = \int_0^1 \exp(-xt^2) dt$$

核库仑积分：

$$V_{aa}^A = V_{bb}^B = -\frac{\pi}{\alpha}$$

$$V_{aa}^B = V_{bb}^A = -\frac{\pi}{\alpha} F(2\alpha R_{AB}^2)$$

$$V_{ab}^A = V_{ab}^B = V_{ba}^A = V_{ba}^B = -\frac{\pi}{\alpha} F\left(\frac{1}{2}\alpha R_{AB}^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha R_{AB}^2\right)$$

双电子排斥积分：

$$g_{aaaa} = g_{bbbb} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}}$$

$$g_{aaab} = g_{aaba} = g_{abaa} = g_{baaa} =$$

$$g_{bbba} = g_{bbab} = g_{abbb} = g_{babb} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} F \left( \frac{1}{4} \alpha R_{AB}^2 \right) \exp \left( -\frac{1}{2} \alpha R_{AB}^2 \right)$$

$$g_{aabb} = g_{bbaa} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} F \left( \alpha R_{AB}^2 \right)$$

$$g_{abab} = g_{abba} = g_{baab} = g_{baba} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} \exp \left( -\alpha R_{AB}^2 \right)$$

长程排斥积分。注意：这些公式作者没有见到正式文献，是自己推的。

$$g_{aaaa}^{\text{LC}} = g_{bbbb}^{\text{LC}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{\mu}{\sqrt{\alpha + \mu^2}}$$

$$g_{aaab}^{\text{LC}} = g_{aaba}^{\text{LC}} = g_{abaa}^{\text{LC}} = g_{baaa}^{\text{LC}} =$$

$$g_{bbba}^{\text{LC}} = g_{bbab}^{\text{LC}} = g_{abbb}^{\text{LC}} = g_{babb}^{\text{LC}} =$$

$$\frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{\mu}{\sqrt{\alpha + \mu^2}} F \left( \frac{1}{4} \frac{\alpha \mu^2}{\alpha + \mu^2} R_{AB}^2 \right) \exp \left( -\frac{1}{2} \alpha R_{AB}^2 \right)$$

$$g_{aabb}^{\text{LC}} = g_{bbaa}^{\text{LC}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{\mu}{\sqrt{\alpha + \mu^2}} F \left( \frac{\alpha \mu^2}{\alpha + \mu^2} R_{AB}^2 \right)$$

$$g_{abab}^{\text{LC}} = g_{abba}^{\text{LC}} = g_{baab}^{\text{LC}} = g_{baba}^{\text{LC}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{\mu}{\sqrt{\alpha + \mu^2}} \exp \left( -\alpha R_{AB}^2 \right)$$

### Further Reading:

关于基组的知识及分子积分的计算，可以参见 Helgaker 等人非常系统和全面的论述：

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 6, 7, 8, 9. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

## §3 单组态 RHF 计算

### §3.1 实际 RHF 计算

有了上述准备，现在就可以做单组态 **Hartree–Fock** 计算了。不过，由于我们的体系具有极佳的对称性，我们根本不需要做迭代，可以看出，两个基组线性组合的线性无关的轨道只可能有两个，即对称和反对称的两个组合，把下面的轨道作为初始猜测：

$$\psi_1 \equiv \sigma_g = N_g (1s_A + 1s_B); N_g = \frac{1}{\sqrt{2(S_{aa} + S_{ab})}}$$
$$\psi_2 \equiv \sigma_u = N_u (1s_A - 1s_B); N_u = \frac{1}{\sqrt{2(S_{aa} - S_{ab})}}$$

这里，“ $\sigma_g$ ”和“ $\sigma_u$ ”是 $H_2$ 分子所属点群 $D_{\infty h}$ 的不可约表示。现在要计算Fock矩阵，就必须知道电子的填充情况。我们考虑氢气的基态，即 $^1\Sigma_g^+$ 态。显然 $\sigma_g$ 轨道的能量应该更低，因为它没有节点而 $\sigma_u$ 在键轴上有一个节点。

有了上述表达式，只要把我们给出的参数带入积分公式，求出数值，即可得到初始猜测的分子轨道系数矩阵：

$$(\psi_1 \ \psi_2) = (1s_A \ 1s_B) \begin{pmatrix} 0.227958 & 0.474785 \\ 0.227958 & -0.474785 \end{pmatrix} \equiv (1s_A \ 1s_B) \mathbf{C}$$

计算密度矩阵：

$$D_{ab}^{AO} = 2C_{a1}C_{b1}$$

这里，由于只有一个填充轨道，所以由构造原理只取第一个分子轨道即 $\sigma_g$ 的系数。

现在可以计算 **Fock** 矩阵：

$$f_{ab} = H_{ab} + \sum_{cd} D_{cd}^{AO} \left( g_{abcd} - \frac{1}{2} g_{adcb} \right)$$

利用前面给出的公式和参数，可得：

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} -1.614992 & -2.994620 \\ -2.994620 & -1.614992 \end{pmatrix}$$

利用重叠积分的公式可以得到重叠矩阵：

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 5.919948 & 3.701882 \\ 3.701882 & 5.919948 \end{pmatrix}$$

有了这些矩阵，我们可以解 **Roothaan** 方程：

$$\mathbf{fC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

注意这里的 **C** 已经是未知的，需要求解的。解这个广义本征值方程，可以在 Fortran 中用 Lapack 库，或者用 Mathematica 命令：

F = {{-1.614992, -2.994620}, {-2.994620, -1.614992}};

S = {{5.919948, 3.701882}, {3.701882, 5.919948}};

Eigensystem[{F, S}]

得到的系数用分子轨道归一化，可得：

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.227958 & 0.474785 \\ 0.227958 & -0.474785 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -0.479081 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.621995 \end{pmatrix}$$

可见，分子轨道没有变，我们的初始猜测就是最终收敛的结果！

现在计算总能量。首先计算电子能：

$$E_{electron} = \frac{1}{2} \sum_{ab} D_{ba}^{AO} (H_{ab} + f_{ab}) = -1.677174$$

然后核排斥能：

$$E_n = \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}} = 0.714979$$

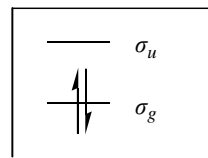
这样，最终的 RHF 能量为：

$$E_{RHF} = E_{electron} + E_n = -0.962195$$

以上能量单位为au。至此H<sub>2</sub>的基态的RHF计算完成。我们来总结一下结果：

$$\psi_1 \equiv \sigma_g = 0.227958(1s_A + 1s_B), \quad \varepsilon_1 = -0.479081$$

$$\psi_2 \equiv \sigma_u = 0.474785(1s_A - 1s_B), \quad \varepsilon_2 = 0.621995$$



$$|{}^1\Sigma_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(2)\alpha(2) \\ \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix}; E_{RHF}^1(R_{AB}) = -0.962195$$

**Further Reading:**

一个清晰的关于 Hartree-Fock 理论的介绍可以参见:

*Quantum Chemistry*, Chapter 3. Attila Szabo, Neil S. Ostlund; Dover Publications, INC (1989).

Helgaker 的书中关于 Hartree-Fock 理论则介绍的更深:

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 10. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

## §3.2 Gaussian 验证

如果你不相信我的结果(或者说你手算出来的结果), 我们可以通过 Gaussian 程序来证明一下。

根据我们的体系, 构造 Gaussian 的输入文件:

```
%chk=./h2.chk
#rhf/gen scf=tight pop=full

H2 minimal basis set

0 1
H
H 1 R

R 0.74013005

H 0
S 1 1.00
0.4800000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

用 Gaussian 计算后, 我们来看看输出结果。分子轨道能:

```
*****
Population analysis using the SCF density.
*****

Orbital symmetries:
  Occupied (SGG)
  Virtual (SGU)
The electronic state is 1-SGG.
Alpha occ. eigenvalues -- -0.47908
Alpha virt. eigenvalues -- 0.62199
```

能量:

```
nuclear repulsion energy          0.7149786829 Hartrees.

<<omit ...>>

SCF Done:  E(RHF) = -0.962195397091      A.U. after   1 cycles
```

注意，这个 SCF 仅仅一个 cycle 就收敛了，与我们计算是一样的。

Molecular Orbital Coefficients				
		1	2	
		(SGG)--O	(SGU)--V	
EIGENVALUES --		-0.47908	0.62199	
1 1	H 1S	0.55465	1.15520	
2 2	H 1S	0.55465	-1.15520	

有人可能认为分子轨道系数与我们计算的结果不同，这是因为 Gaussian 使用的基组是经过归一化的，也就是说，基组被乘以了一个因子  $\frac{1}{\sqrt{S_{aa}}} = 0.410999$ ，

于是我们的分子轨道系数需要除以  $\frac{1}{\sqrt{S_{aa}}} = 0.410999$  才能与 Gaussian 相符，来试

试：0.227958/0.410999 = 0.554644 基本相符。

看来我们的计算是正确的。

现在我们要对 Hartree-Fock 波函数进行物理解释。

### §3.3 电子态

由于我们只有 s 基组，所以只可能计算  $\Sigma$  态。我们把电子填充到  $\sigma_g$  轨道，就得到了  $^1\Sigma_g^+$  态。如果都填充到  $\sigma_u$  轨道，则是一个激发的  $^1\Sigma_g^+$  态。当然，体系还可以有别的态。我们把全部的态列于下：

$$\Phi_1 \equiv |X^1 \Sigma_g^+\rangle = |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta\rangle$$

$$\Phi_2 \equiv |A^1 \Sigma_g^+\rangle = |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle$$

$$|^1 \Sigma_u^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma_u \beta \sigma_g \alpha\rangle - |\sigma_u \alpha \sigma_g \beta\rangle)$$

$$|^3 \Sigma_u^+\rangle = |\sigma_g \alpha \sigma_u \alpha\rangle \text{ 及另外两个分量 } (S_z = 0, -1)$$

我们现在研究基态，那么能与基态发生相互作用的只有  $\Phi_2$ 。因为从群论可以知道，另外两个态与基态及体系的 Hamiltonian 算符的直积是没有全对称表示的，因此矩阵元为零。具体说：

$$\Gamma(\Phi_1) \otimes \Gamma(\hat{H}) \otimes \Gamma(|^3\Sigma_u^+\rangle) = \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_u^+ = \Sigma_u^+$$

我们将在组态相互作用中使用它。

### §3.4 分子轨道

$H_2$ 分子是一维的，我们可以沿着它的键轴对分子轨道的数值和其模平方作图，从而了解其电子分布。可以用Mathematica作图。命令：

```
alpha = 0.48;
RAB = 1.39864;
rA = -RAB/2; rB = RAB/2;
Ng = 0.227958; Nu = 0.474785;
Plot[{Ng*(Exp[-alpha*(r-rA)^2]+Exp[-alpha*(r-rB)^2]),Nu*(Exp[-alpha*(r-rA)^2]+Exp[-alpha*(r-rB)^2])}, {r,-2*RAB,2*RAB}, PlotStyle->{Thickness[0.005], Thickness[0.01]};
Plot[ { Ng*(Exp[-alpha*(r-rA)^2]+Exp[-alpha*(r-rB)^2])^2,Nu*(Exp[-alpha*(r-rA)^2]+Exp[-alpha*(r-rB)^2])^2},{r,-2*RAB,2*RAB},PlotStyle -> {Thickness[0.005], Thickness[0.01]}];
```

上述命令可以做出如图 1 效果的图。在图 1B, D 中，我们做了相同意义的图，但是基组使用的是 STO 基组，而非 GTO 基组。

可以发现： $\sigma_g$ 轨道中，电子有相当的概率分布在两个氢原子之间， $\sigma_u$ 轨道中，电子分布在两个氢原子之间的概率大大降低，电子更倾向于分布在氢原子上。这个结果表明 $\sigma_g$ 轨道是**成键的**，而 $\sigma_u$ 轨道是**反键的**。这与初等量子化学课程中得到的结论是一致的。

但是 STO 与 GTO 计算的结果在某些细节上又有质的不同。最明显的是在原子核的位置上，STO 基组的轨道出现了**歧点(cusp)**，而 GTO 基组(即我们计算的基组)的轨道在核位置平滑的经过，在成键轨道中，GTO 基组过高的估计了电子在键轴中部出现的概率，人为的降低了电子与核的吸引能，使得 GTO 基组的变分能量比 STO 基组变分能量要高。同时，由于缺乏**不可导性**，在 GTO 基组中，歧点不存在，因此要使 GTO 基组达到完备，事实上是不可能的，只能是以大量的 GTO 来模拟歧点。

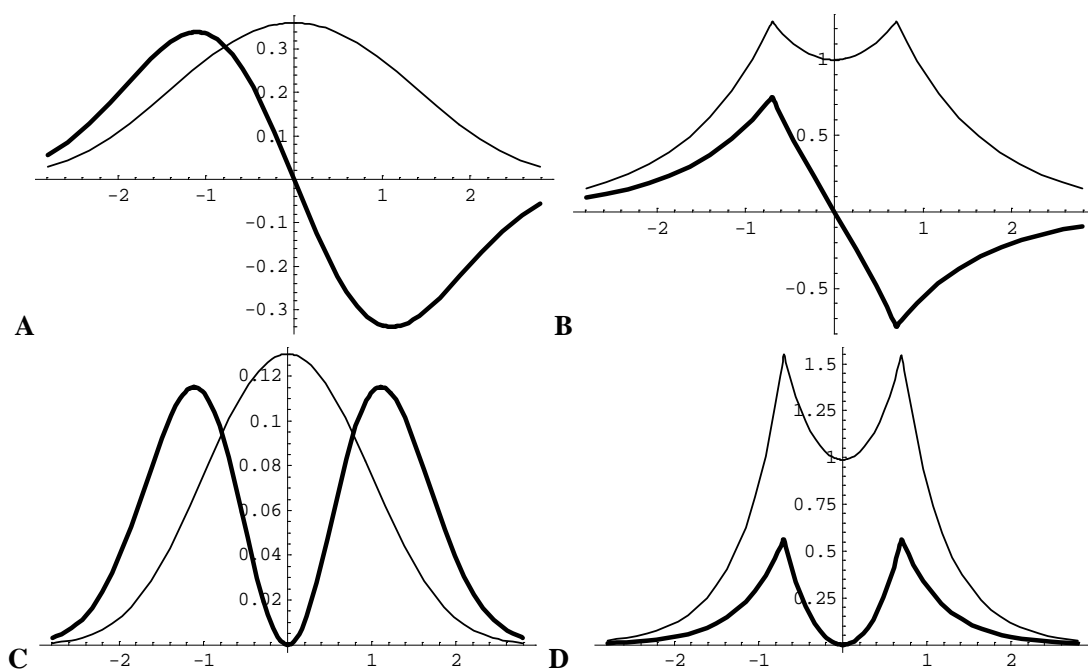


图 1 A, C 为GTO基组轨道的值和模的平方在键轴上的分布图; B, D 为STO基组轨道的值和模的平方在键轴上的分布图。细线为 $\sigma_g$ 轨道, 粗线为 $\sigma_u$ 轨道。

### §3.5 单双电子密度

对于  $N$  电子波函数  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , 定义单、双电子密度

$$\rho_1(\mathbf{r}) = N \int \Psi(\mathbf{r} s_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{r} s_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 dx_2 \dots dx_N$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{x}_N) ds_1 ds_2 dx_3 \dots dx_N$$

单电子密度的物理意义是在 $\mathbf{r}$ 处找到电子的密度; 双电子密度的物理意义是指同时在 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 处找到电子的密度。将基态波函数带入上式, 可得:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = 2\sigma_g(\mathbf{r})^2$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sigma_g(\mathbf{r}_1)^2 \sigma_g(\mathbf{r}_2)^2 = \frac{1}{4} \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2)$$

我们注意到:  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  是  $\rho_1(\mathbf{r})$  的简单乘积的形式。在概率论中, 令事件A发生的概率为 $p$ , 事件B发生的概率为 $q$ , 若事件A、B同时发生的概率为 $pq$ , 则表明两件事情“不相关(uncorrelated)”, 若事件A、B同时发生的概率不能写成简单乘积的形式, 则说明两件事情是“相关(correlated)”的。这里, 双电子密度的形式说明 $\text{H}_2$ 分子中两个电子运动是不相关的, 这显然是不符合真实的物理图像。



Hamiltonian 中的  $\frac{1}{r_{12}}$  已经把电子紧紧的联系到了一起。这就是通常讨论

Hartree-Fock方法时说的单电子方法缺少“电子相关”的含义。

### **Further Reading:**

下面这部经典著作的第五章对电子密度等方面做了非常好的论述:

*Methods of Molecular Quantum Mechanics (Second Edition)*, Chapter 5. R. McWeeny; Academic Press (1992).

Parr 和 Yang 的书则更加的偏理论, 但是对理解密度泛函理论很有帮助:

*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Chapter 2. Robert G. Parr, Weitao Yang; Oxford University Press (1989).

## **§3.6 波函数的成分分析**

将基态波函数的行列式展开:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(2)\alpha(2) \\ \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

这个波函数可以分成空间和自旋两部分, 显然

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

是自旋为零的本征函数。

现在我们把基组的显式形式带入空间波函数:

$$\sigma_g(1)\sigma_g(2) = N_g^2 (1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) + 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2))$$

前两项中, 两个电子都定域在单独的一个氢原子上, 而后两项中两个电子分别定域在一个氢原子上。因此, 前两项为**离子态(ionic state)**, 后两项为**共价态(covalent state)**。在RHF波函数中, 离子态和共价态的比重是相等的, 这与通常的化学常识是一致的, 即**任何化学键都有离子和共价两种成分**。对于 $H_2$ , 在接近平衡几何构型时, 这是合理的。

### §3.7 RHF 波函数的解离极限

我们把能量表达式变为分子轨道基下的形式：

$$E_{RHF}^1(R_{AB}) = 2h_{11} + g_{1111} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$$

这是  $\Phi_1$  的能量。同理有  $\Phi_2$  的能量：

$$E_{RHF}^2(R_{AB}) = 2h_{22} + g_{2222} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$$

以及三重态能量：

$$E_{RHF}^3(R_{AB}) = h_{11} + h_{22} + g_{2211} - g_{2112} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$$

这个形式更加适合理论分析。我们来讨论  $R_{AB} \rightarrow \infty$  的极限，显然，核排斥能趋于 0，而单电子部分，由上述公式可以看出：

$$h_{11} \rightarrow h_{AA}$$

$$g_{1111} \rightarrow \frac{1}{2} g_{AAAA}$$

注意到  $h_{AA} = h_{BB}$  等，可以把以上几个积分变成更对称的形式：

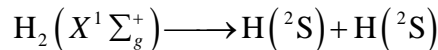
$$h_{11} = \frac{1}{2}(h_{AA} + h_{BB})$$

$$g_{1111} = \frac{1}{4}(g_{AAAA} + g_{BBBB})$$

当  $R_{AB} \rightarrow \infty$  时候，我们将上面的表达式带入：

$$\begin{aligned} E_{RHF}^1(R_{AB} \rightarrow \infty) &= 2h_{11} + g_{1111} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}} \rightarrow (h_{AA} + h_{BB}) + \frac{1}{4}(g_{AAAA} + g_{BBBB}) \\ &= h_{AA} + \frac{1}{2}(2h_{BB} + g_{BBBB}) \equiv E(\text{H}) + \frac{1}{2}E(\text{H}^-) \end{aligned}$$

按照实际的情况，基态  $\text{H}_2$  的解离应该是两个基态  $\text{H}$  原子，即



也就是说  $E_{RHF}^1(R_{AB} \rightarrow \infty) = 2E(\text{H})$ ，但是我们的 RHF 波函数解离的结果却包含了  $\text{H}^-$  的成分。

究其原因，我们的波函数在任意的  $R_{AB}$  处，离子态成分和共价键成分都是相

同的。这个描述在 0.74 Å 附近是成立的。但是在解离极限，波函数的离子态成分显然已经接近于 0 (对称性不破缺)，所以我们的RHF波函数在解离极限时的物理图像是错误的！

我们来做一下这个 E 的势能曲线。如果你已经把上面的算法写成了程序，那么调用一个简单的循环就可以完成这个曲线。曲线见图 2。

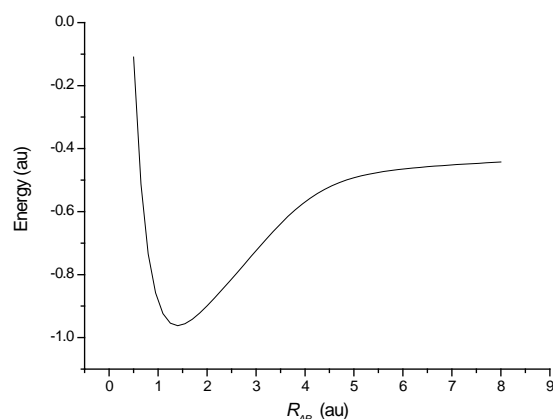


图 2 基态H<sub>2</sub>的RHF的势能曲线

### Further Reading:

关于H<sub>2</sub>的解离是很多早期量子化学研究的热点，如：

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 5. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

*A Chemist's Guide to Density Functional Theory (Second Edition)*, Chapter 1, 2. Wolfram Koch, Max C. Holthausen; Wiley-VCH (2001).

## §3.8 RHF 的稳定性

大家熟知，UHF方法可以正确的描述H<sub>2</sub>的解离。我们来看看这是什么原因。

所谓 UHF 就是指不同自旋的轨道有着不同的空间形式。这时候，我们对轨道的参数化就要人为的引入不对称性：

$$\psi_1^\alpha = N(1s_A + \lambda 1s_B)\alpha; \quad \psi_2^\beta = N(\lambda 1s_A + 1s_B)\beta; \quad N = \frac{1}{\sqrt{(1+\lambda^2)S_{aa} + 2\lambda S_{ab}}}$$

我们注意到UHF的分子轨道没有H<sub>2</sub>的点群对称性。构造Slater行列式：

$$\Psi^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(1) & \psi_1^\alpha(2) \\ \psi_2^\beta(1) & \psi_2^\beta(2) \end{vmatrix} = c_1^2 |X^1 \Sigma_g^+\rangle - c_2^2 |A^1 \Sigma_g^+\rangle - c_1 c_2 \sqrt{2} |^3 \Sigma_u^+\rangle$$

其中  $c_1 = \frac{N(1+\lambda)}{2N_g}$ ,  $c_2 = \frac{N(1-\lambda)}{2N_u}$ 。我们注意到, UHF 波函数不仅没有空间

对称性, 也没有自旋对称性, 因为波函数中包含了  $|\Sigma_u^+\rangle$  的成分, 导致波函数有自旋污染。现在我们来优化这个波函数:

$$E = \langle \Psi^{UHF} | \hat{H} | \Psi^{UHF} \rangle = c_1^4 E_{RHF}^1(R_{AB}) + c_2^4 E_{RHF}^2(R_{AB}) + 2c_1^2 c_2^2 (E_{RHF}^3(R_{AB}) - g_{2121})$$

若对  $\lambda$  求偏导, 将会得到极端复杂的表达式, 可是注意到:  $c_1^2 + c_2^2 = 1$ , 我们令  $c_1 = \cos(\theta)$ ,  $c_2 = \sin(\theta)$ , 代入对  $\theta$  求导可以简化计算。求出  $\theta$  后, 我们可

以求二阶偏导  $\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2}$  来判断这个波函数的稳定性。

这个稳定性是什么意思? 我们知道, 若  $\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} > 0$ , 则意味着在这个  $\theta$  下的能量确实是极小值, 反之, 这个能量尽管偏导为零, 但它仅仅是极大值, 还有比它能量更低的波函数。

我们知道, 当  $\theta=0$  时, 上述 UHF 波函数就回到了 RHF 的波函数。因此如果  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} > 0$ , 则表明 RHF 波函数是稳定的, 确实是这个轨道旋转下的最小值; 若  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} < 0$ , 则表明我们人为引入的变分约束  $\theta=0$  (也就是: 一对不同自旋的轨道的空间部分相同, 或者说“时间反演对称性”) 约束了波函数, 它本来可以变分到更低的能量! 这时, 我们必须弛豫这个约束, 来得到更低的能量。

当然, 要知道稳定性就必须有  $\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2}$  的表达式, 可得:

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} = 4(E_{RHF}^3(R_{AB}) - E_{RHF}^1(R_{AB}) - g_{2121})$$

若  $(E_{RHF}^3(R_{AB}) - E_{RHF}^1(R_{AB})) > g_{2121}$ , 则  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} > 0$ , RHF 波函数稳定

若  $(E_{RHF}^3(R_{AB}) - E_{RHF}^1(R_{AB})) < g_{2121}$ , 则  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} < 0$ , RHF 波函数不稳定

可见，若三重态与单重态的能量接近，它就会与单重态相互作用，降低能量。当然，这给我们带来了自旋污染。

重新整理 UHF 的能量表达式：

$$E = \langle \Psi^{UHF} | \hat{H} | \Psi^{UHF} \rangle = \cos^4(\theta) E_{RHF}^1(R_{AB}) + \sin^4(\theta) E_{RHF}^2(R_{AB}) + 2 \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) (E_{RHF}^3(R_{AB}) - g_{2121})$$

再给出三重态能量的表达式： $E_{RHF}^3(R_{AB}) = h_{11} + h_{22} + g_{2211} - g_{2112} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$ 。有

了这个式子和单重态能量的表达式，相信你可以自己做出下面的图 3：

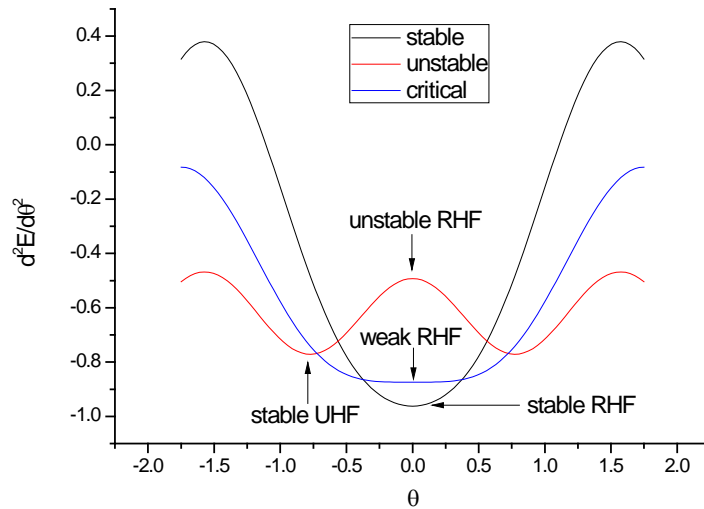


图 3 H<sub>2</sub>的RHF波函数稳定性

很明显，在平衡态， $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} > 0$ ，RHF波函数是稳定的，而在 $R_{AB}=5.000$

au=2.645 Å时候，RHF为极大值点，这时候必须切换为UHF才能得到更低的能量。这表明我们的RHF轨道的灵活性已经不足以描述这个物理图像了。事实上，FCI表明这里的 $\sigma_u$ 的自然占据数为0.9579，已经接近1，可见RHF肯定是不稳定的！这就是**Pople RHF/UHF稳定性检测**。如果你用Gaussian对 $R_{AB} = 0.7401$ 和2.645 Å做一下stable计算，可以发现得到的稳定性和我们这里的结论完全一样。

这种情况叫做**三重态不稳定**，是轨道旋转算符对称性破缺的表现。对于某些罕见情形，连UHF都不稳定，必须进一步使用GUHF。不过GUHF极其少见，在现代量子化学中都使用MCSCF来计算，消除这种对称型破缺。

我们来进一步确定三重态不稳定的位置。用  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0}$  对  $R_{AB}$  作，有

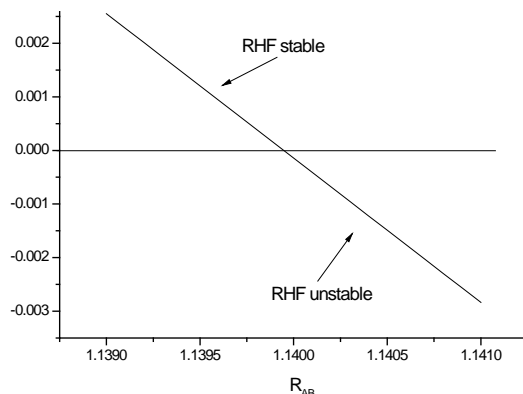


图 4 轨道旋转算符 Hessian

可见，大约在  $1.14\text{\AA}$  之后，RHF 开始不稳定。精确地计算表明， $R_{AB}=1.1399469\text{\AA}$  为稳定与不稳定的临界点，曲线就是图 3 中紫色曲线，可见 RHF 已经成为了一个弱最小点(weak minimum)。这点又称 **Coulson–Fischer 点**。

可以证明，RHF 的稳定性还与 TDHF 有关，这请参见 §11.3。

#### **Further Reading:**

Hartree-Fock 波函数的稳定性的一个很好的介绍可以参见：

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 10, Section 10.10. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

一个更加透彻的用群论方法讨论波函数稳定性的文献。但是要求水平很高：

J.-L. Calais, Gap Equations and Instabilities for Extended Systems, *Adv. Quantum Chem.* 17, 225 (1985)

## §4 组态相互作用计算：简单方法

### §4.1 实际计算

有了 RHF 的基础，我们可以进一步计算相关能。这里我们就使用 CISD 方法。对于咱们这个体系，实际上， $\text{CISD} = \text{FCI} = \text{CASSCF}$ ！

前面已经讨论过了，只有一个行列式  $\Phi_2$  可以与参考态相互作用。我们来把它们线性组合：

$$\Phi = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2$$

注意！我们只有两个行列式，所以由归一化约束： $C_1^2 + C_2^2 = 1$ ，我们只有一个非冗余的变量，于是我们把上面的式子重新写为：

$$\Phi = \cos(\omega)\Phi_1 + \sin(\omega)\Phi_2$$

现在求系数。能量：

$$E_{CI}(\omega) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \cos^2(\omega) E_{RHF}^1(R_{AB}) + \sin^2(\omega) E_{RHF}^2(R_{AB}) + \sin(2\omega) g_{2121}$$

对  $\omega$  求导：

$$\frac{\partial E_{CI}}{\partial \omega} = -\sin(2\omega) E_{RHF}^1(R_{AB}) + \sin(2\omega) E_{RHF}^2(R_{AB}) + 2\cos(2\omega) g_{2121}$$

令  $\frac{\partial E_{CI}}{\partial \omega} = 0$ ，有  $\tan(2\omega) = \frac{2g_{2121}}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})}$ 。这样我们得到了CI系数的

表达式。对于  $R_{AB} = 0.74013 \text{ \AA} = 1.39864 \text{ au}$  的情形，用前面的公式带入，有：

$$\tan(2\omega) = -0.230934$$

$$\omega_1 = -0.113478; \quad \omega_2 = \omega_1 + \frac{\pi}{2} = 1.45732$$

其中  $\omega_1$  对应基态，而  $\omega_2$  对应一个激发态。将  $\omega_1$  的数值带入上述公式，就可以得到FCI的基态波函数和能量。事实上，在我们这个案例中，这已经是一个FCI计算了！

$$\Phi_{FCI} = 0.993568 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(2)\alpha(2) \\ \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} - 0.113234 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_u(1)\alpha(1) & \sigma_u(2)\alpha(2) \\ \sigma_u(1)\beta(1) & \sigma_u(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$E_{FCI}(R_{AB}) = -0.979855$$

### **Further Reading:**

关于组态相互作用和多组态计算的原理：

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 11, 12. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

这是由直接 CI, CASSCF, CASPT2 方法的创始人 Roos 写的一篇非常经典的关于 CASSCF 的文章，强烈推荐！！

B. O. Roos, The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations, *Adv. Chem. Phys.* 69, 399 (1987)

## §4.2 Gaussian 验证

如果你对上述结果有所怀疑的话，可以再次用 Gaussian 验证一下：

```
%chk=./h2.chk
#rcid/gen scf=tight pop=full

H2 minimal basis set

0 1
H
H 1 R

R 0.74013005

H 0
S 1 1.00
0.4800000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

此时输出文件中：

```
Iteration Nr. 6
*****
DE(CI)= -0.17660634D-01      E(CI)= -0.97985603081D+00
NORM(A)= 0.10064732D+01
*****
Dominant configurations:
*****
Spin Case      I   J   A   B      Value
ABAB           1   1   2   2      -0.113966D+00
Largest amplitude= 1.14D-01
```

它算出来的能量为-0.979856 au，我们的结果为-0.979855 au，看来还是比较准确。它的第二个组态的系数为-0.113966，我们的为-0.113234。为什么我们的组态系数和 Gaussian 的差那么多？因为 Gaussian 的组态系数是在“immediate normalization”的条件下计算出来的，也就是认为 Hartree-Fock 态的系数是 1。事实上，把我们的系数相除： $0.113234/0.993568=0.113234!$ 好了，我想你有理由相信，Gaussian 内部的 CID 的计算就是在做我们刚才干的那些事。

下面又到了对 FCI 波函数进行物理解释的时候了。

## §4.3 解离极限

我们发现，在平衡几何构型处，我们的 RHF 波函数的系数为 0.993568，也



就是说，单独的一个 Slater 行列式可以作为零级波函数的一个相当好的近似。

那么，解离极限时呢？

首先，当  $R_{AB} \rightarrow \infty$  时， $S_{ab} \rightarrow 0$ ，则：

$$\psi_1 \equiv \sigma_g = N(1s_A + 1s_B); \quad \psi_2 \equiv \sigma_u = N(1s_A - 1s_B); \quad N = \frac{1}{\sqrt{2S_{aa}}}$$

而  $E_{RHF}^1(\infty) \approx E_{RHF}^2(\infty)$ ，故  $\tan(2\omega) = \infty$ ， $\omega \approx -\frac{\pi}{4}$  (另外的  $\frac{\pi}{4}$  对应激发态，舍去)，因此：

$$\Phi_{FCI}^{R_{AB} \rightarrow \infty} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(2)\alpha(2) \\ \sigma_g(1)\beta(1) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_u(1)\alpha(1) & \sigma_u(2)\alpha(2) \\ \sigma_u(1)\beta(1) & \sigma_u(2)\beta(2) \end{vmatrix} \right)$$

把前面的式子带入：

$$\Phi_{FCI}^{R_{AB} \rightarrow \infty} = \sqrt{2}N^2(1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

在解离极限时，波函数中只有共价项！FCI 波函数在解离极限的物理行为是正确的，我们相信它能给出正确的解离结果！

画一下它的势能曲线吧。只要你把上面的公式编成程序，做个循环，就可以得到图 5。

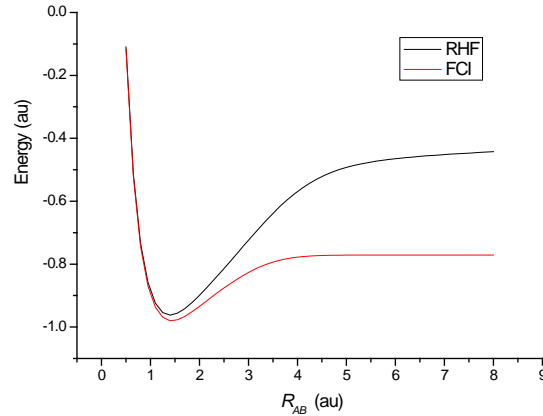
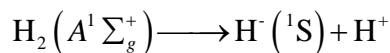


图 5 基态  $H_2$  的 RHF 和 FCI 的势能曲线

注意：如果对激发态做个解离极限分析，可以得到：

$$\Phi_{FCI}^{R_{AB} \rightarrow \infty} = \sqrt{2}N^2(1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

可见，激发态  $|A^1 \Sigma_g^+\rangle$  解离极限是：



## §4.4 成分分析

前面已经看到，在解离极限时， $\Phi_1$ 和 $\Phi_2$ 的比重已经相等( $\frac{1}{\sqrt{2}}$ )! 可见，有

必要看看组态系数随几何结构的变化情况。作 $C_1^2$ 与 $C_2^2$ 随 $R_{AB}$ 变化的图。见图6:

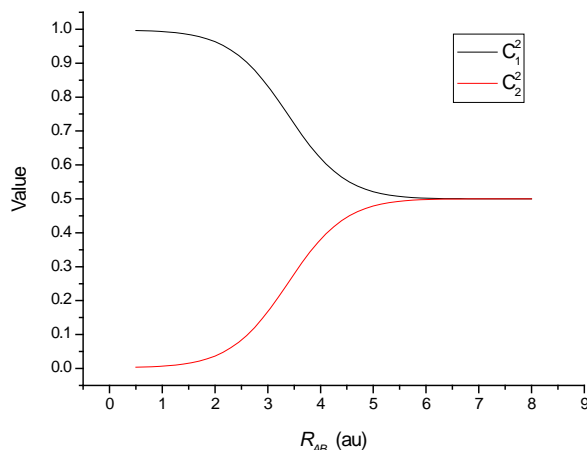


图6 基态 $\text{H}_2$ 的FCI的组态系数

可见，在键长较短时， $\Phi_1$ 的成分在99%以上， $\Phi_2$ 几乎没有贡献。但是，当键长伸长的时候， $\Phi_2$ 的重要性迅速增加，直到 $\Phi_1$ 与 $\Phi_2$ 贡献相同。可见，在远离平衡键长时，单独的 $\Phi_1$ 已经不足以描述这幅物理图像，必须引进更多的组态。

## §4.5 相关效应

我们来看看为什么说FCI波函数包含了相关效应。考虑单双电子密度:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = 2C_1^2\sigma_g(\mathbf{r})^2 + 2C_2^2\sigma_u(\mathbf{r})^2$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_1^2\sigma_g(\mathbf{r}_1)^2\sigma_g(\mathbf{r}_2)^2 + C_2^2\sigma_u(\mathbf{r}_1)^2\sigma_u(\mathbf{r}_2)^2 + 2C_1C_2\sigma_g(\mathbf{r}_1)\sigma_g(\mathbf{r}_2)\sigma_u(\mathbf{r}_1)\sigma_u(\mathbf{r}_2)$$

可见，双电子密度不是单电子密度的乘积形式，两个电子的运动的**相关效应**得到了体现! 注意到双电子密度中的最后一项是负数(因为 $C_2 < 0$ )，所以最后一项降低了电子接近的概率，使得电子对**解耦合(decoupling)**。在HF波函数中，自旋

相反的电子可以任意接近(不相关uncorrelated), 从而无法解释分子中的**Coulomb** 孔。而FCI波函数由于使用更大的轨道空间来做“相关”, 使得电子不能任意接近, 从而比较真实的描述了分子中的物理现象, 这就是相关波函数比HF波函数更接近真实情形的物理根源!

## §4.6 H<sub>2</sub> 的布居分析

我们再次看看单电子密度:

$$\text{RHF: } \rho_1(\mathbf{r}) = 2\sigma_g(\mathbf{r})^2$$

$$\text{FCI: } \rho_1(\mathbf{r}) = 2C_1^2\sigma_g(\mathbf{r})^2 + 2C_2^2\sigma_u(\mathbf{r})^2$$

两个密度在轨道表象下都是对角形式的, 因此, 轨道前的系数就是该轨道的自然轨道占据数, 于是在基态下, 电子在轨道的占据数为:

方法	$\sigma_g$	$\sigma_u$
RHF	2	0
FCI	$2C_1^2$	$2C_2^2$

在  $R_{AB}=1.39864$  au, 我们有  $C_1=0.993568$ , 因此  $\sigma_g$  的自然占据数为  $2*(0.993568)^2 = 1.974$ ,  $\sigma_u$  的占据数为  $2*(-0.113234)^2=0.026$ 。在RHF情形,  $\sigma_g$ 和 $\sigma_u$ 的自然占据数分别为 2.0 和 0.0。也就是说, 在更加真实的描述下, **成键轨道和反键轨道都有一定的占据数**, 反键轨道的占据起到了降低分子能量的作用。当然, 在平衡键长下, 成键轨道的占据数 1.974 非常接近 2.0, 因此用RHF计算H<sub>2</sub> 的结果是比较合理的。但是, 在键长伸长时, 由图 6 可知, 成键和反键轨道的占据数逐渐接近, 在解离极限时,  $\sigma_g$ 和 $\sigma_u$ 的自然占据数都变为  $1(=2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2)$ ! 此时, 在计算时, 如果不考虑 $\sigma_u$ 的作用, 我们对H<sub>2</sub>的处理是**不平衡的**, 计算的结果也是没有意义的。事实上, 在解离极限时,  $\sigma_g$ 和 $\sigma_u$ 的能量趋于相等。

我们还可以看一下H<sub>2</sub>的键级。在FCI波函数下, 若是平衡状态:

$$\text{Bond\_Order} = \frac{(1.974 - 0.026)}{2} = 0.974$$

那么 H-H 键接近于一个**单键**; 解离极限时:

$$\text{Bond\_Order} = \frac{(1.000 - 1.000)}{2} = 0.000$$

这时候两个 H 原子之间已经**没有共价键**了，符合物理事实！

多说一句：我们上一个计算实际上也是一个 CASSCF(2,2)计算。在计算化学中一个熟知的常识就是如果计算结果中有多个虚轨道的自然占据数明显超过 **0**，如 **0.5** 以上，就必须把它们引入活化空间而作多组态计算。我们的手动计算结果也说明了这一点！

注：Gaussian 中也可以计算自然轨道占据数，你可以亲自计算和我的结果验证。

### **Further Reading:**

Roos 的这篇文章也包含本节的内容：

B. O. Roos, The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations, *Adv. Chem. Phys.* 69, 399 (1987)

## **§5 绝热态曲线与不相交原理**

我们在前面用 FCI 作计算时候，得到了两个态，我们把它总结一下：

$$|X^1 \Sigma_g^+\rangle = \cos(\omega)\Phi_1 + \sin(\omega)\Phi_2;$$

$$|A^1 \Sigma_g^+\rangle = -\sin(\omega)\Phi_1 + \cos(\omega)\Phi_2;$$

$$E_X = \cos^2(\omega)E_{RHF}^1(R_{AB}) + \sin^2(\omega)E_{RHF}^2(R_{AB}) + \sin(2\omega)g_{2121}$$

$$E_A = \sin^2(\omega)E_{RHF}^1(R_{AB}) + \cos^2(\omega)E_{RHF}^2(R_{AB}) - \sin(2\omega)g_{2121}$$

$$\tan(2\omega) = \frac{2g_{2121}}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})}$$

我们来计算一下这两个**绝热态**(adiabatic state)的势能曲线，见图 7：

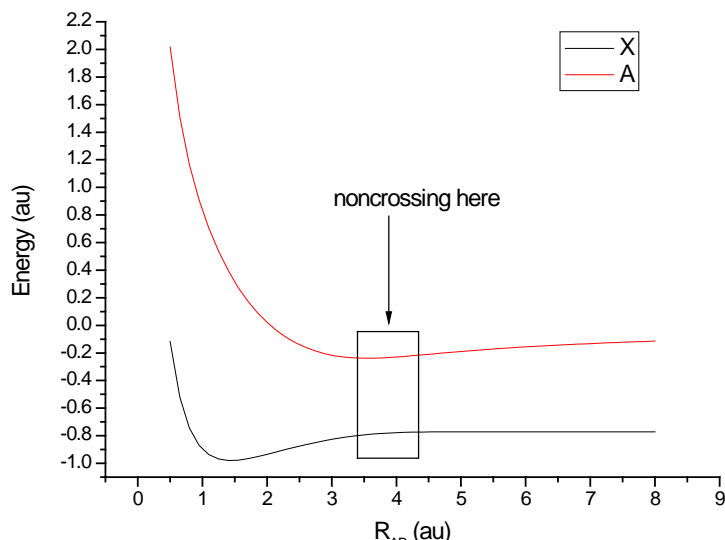


图 7  $\text{H}_2$  的两个  $1\Sigma_g^+$  态的 FCI 的绝热势能曲线

现在考虑一个问题：两个势能曲线能否相交？我们来看一看：令

$$E_X = E_A \Rightarrow \cos(2\omega) E_{RHF}^1(R_{AB}) - \cos(2\omega) E_{RHF}^2(R_{AB}) + 2 \sin(2\omega) g_{2121} = 0$$

$$\Rightarrow \tan(2\omega) \frac{2g_{2121}}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})} = -1 \Rightarrow \tan^2(2\omega) = -1$$

此时  $\omega = \infty i$ ，不能得到可以接受的波函数，也就是说，两个  $1\Sigma_g^+$  态不能相交。

在量子化学中，有一条“不相交原理” (noncrossing rule)：双原子体系的两个对称性相同的势能曲线一般不能相交。我们对  $\text{H}_2$  这个特例证明了这个原理。

顺便算一下  $R_{AB} = 0.74013 \text{ \AA} = 1.39864 \text{ au}$  的激发能，它是

$$0.3975471 - (-0.9798483) = 1.3774 \text{ au}$$

### Further Reading:

这篇文献中包含了关于势能面相交的一些简单的知识：

*Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, Chapter 4. B. Martin Klessinger, Josef Michl; VCH Publishers, INC (1995).

关于绝热态，透热态的初步介绍可以参见：

*Ideas of Quantum Chemistry*, Chapter 6. Lucjan Piela; Elsevier (2007).

## §6 组态相互作用计算：GUGA 方法

§4 讲到的组态相互作用的方法只适用于我们这个简单体系，真正的 CI 计算会采用一系列技术。这里，我们简单的以 **GUGA** 方法为例，讲讲 CI 方法的实际计算。这个方法涉及的细节太多了，不可能全部在此讲解，读者可以参考我给出的文献。

### §6.1 Shavitt 图的建立

首先，我们对§3 中计算的分子轨道重新编号：

MO	$\sigma_g$	$\sigma_u$
index	2	1

由于我们要考虑  $^1\Sigma_g^+$  的相关计算，参考态为  $\Phi_1 \equiv |X^1\Sigma_g^+\rangle = |\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle$ ，这个参考态(这里， $a$ ， $b$ ， $c$  分别表示双占，单占，空占轨道数，我们用了 Paldus 符号)：

基组数：  $a+b+c=2$

电子数：  $2a+b=2$

自旋：  $2b=0$

解得：  $a=1, b=0, c=1$ 。由于我们的体系是  $^1\Sigma_g^+$  态，因此只选取这个对称性的态。建立 **Shavitt** 图(图 8)：

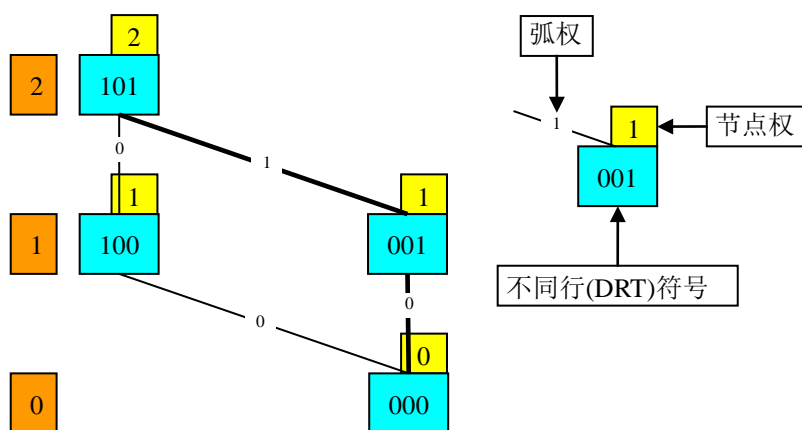


图 8  $H_2$   $^1\Sigma_g^+$  态的 FCI 空间的 Shavitt 图，粗线所标为参考态

由此可见，我们的 FCI 空间有两个态，并且两个态的步矢(step vector)为：

$|03\rangle \equiv \Phi_1$ ；反字典序为：0+1+1 = 2

$|30\rangle \equiv \Phi_2$ ；反字典序为：0+0+1 = 1

由此，在 GUGA 方法中，第一个态为  $\Phi_2$ ，第二个态为  $\Phi_1$ 。当然，对于这个简单体系，这种指标的变化很容易。

### **Further Reading:**

对称群，酉群和 GUGA 等技术在文振翼老师的书中有详细而全面的介绍：酉群方法的理论和应用。文振翼，王育彬；上海科技出版社 (1994)

另一位这个领域的专家 Pauncz 也有一本不错的书：

*The Symmetric Group in Quantum Chemistry*. Ruben Pauncz; CRC Press (1995)

## **§6.2 Davidson 对角化**

有了 Shavitt 图，我们可以用 **loop** 驱动的方法计算 Hamiltonian 矩阵元。当然，实际运算中 Hamiltonian 矩阵元从来不会显式生成，但是在我们这个例子中，不妨就这样做吧，因为我们的目的是展示 Davidson 对角化的方法：

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0.37992451 & 0.15496168 \\ 0.15496168 & -0.96219458 \end{pmatrix}$$

Davidson 方法需要一个近似的 Hamiltonian 矩阵，这里就使用单位矩阵：

$$\mathbf{H}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

初始组态系数猜测，不妨令两个组态权重相等：

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0.70710678 \\ 0.70710678 \end{pmatrix}$$

现在开始迭代。**Davidson** 对角化的刷新公式为：

$$\mathbf{c} = (\mathbf{H}_0 - E_{FCI}\mathbf{I})^{-1}(\mathbf{H} - E_{FCI}\mathbf{I})\mathbf{C}$$

其中  $E_{FCI}$  用每一步迭代所得的  $\mathbf{C}$  计算， $\mathbf{C}$  的刷新公式：

$$\mathbf{C}^{(n+1)} = \mathbf{c} + \mathbf{C}^{(n)}$$

用这些方法迭代，最终结果为：

$i$	$E$	$dE$
0	-0.1361963	-0.1361963
1	-0.8039924	-0.6677961
2	-0.9614370	-0.1574447
3	-0.9781288	-0.0166918
4	-0.9796952	-0.0015664
5	-0.9798404	-0.0001452
6	-0.9798539	-0.0000134
7	-0.9798551	-0.0000012
8	-0.9798552	-0.0000001
9	-0.9798553	-0.0000000

最终收敛的能量-0.979855 au 和§4 的结果-0.979855 au 一致。

### Further Reading:

Helgaker 的书中关于组态相互作用的 Davidson 迭代的推导非常有趣：

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 11. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

## §7 微扰方法：MP2

### §7.1 精确能量的微扰展开

我们上面的 FCI 计算，实际上是在我们这个基组下 Schrödinger 方程的精确解。我们把基态 FCI 能量表达式进一步化简，把  $\tan(2\omega) = \frac{2g_{2121}}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})}$

代入：

$$E_x = \cos^2(\omega) E_{RHF}^1(R_{AB}) + \sin^2(\omega) E_{RHF}^2(R_{AB}) + \sin(2\omega) g_{2121}$$

可以得到：

$$E_x(R_{AB}) = \frac{E_{RHF}^1(R_{AB}) + E_{RHF}^2(R_{AB})}{2} + \frac{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})}{2} \sqrt{1 + \left( \frac{2g_{2121}}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})} \right)^2}$$

利用  $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x + O(x^2)$  代入，有：



$$E_X(R_{AB}) = E_{RHF}^1(R_{AB}) + \frac{g_{2121}^2}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})} + O\left(\left(E_{RHF}^2(R_{AB}) - E_{RHF}^1(R_{AB})\right)^{-3}\right)$$

可以证明： $E_{RHF}^1(R_{AB}) = 2\varepsilon_1 + g_{1111} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$ ， $E_{RHF}^2(R_{AB}) = 2\varepsilon_2 + g_{2222} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}}$ ，

带入上式：

$$E_X(R_{AB}) = E_{RHF}^1(R_{AB}) + \left(-\frac{g_{2121}^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}\right) + O\left(\left(E_{RHF}^2(R_{AB}) - E_{RHF}^1(R_{AB})\right)^{-2}\right)$$

注意这里的  $O$  已经是-2 次幂，而不是-3 次幂。可见，我们上述的能量表达式精确到了能量差的-2 次幂。也就是说， $-\frac{g_{2121}^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$  相对于  $E_{RHF}^1(R_{AB})$  说是一个

微扰校正。如果你熟悉量子化学的公式的话，这个

$$-\frac{g_{2121}^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

就是 **MP2 相关能量校正**。把分子轨道能和分子积分带入，有：

$$E_{MP2\_correction} = -0.0109047。$$

当然，如果你不相信我的话，可以用 Gaussian 算一个 MP2 计算，里面有：

E2 = -0.1090464220D-01 EUMP2 = -0.97310003929212D+00
--

它算的 E2 为-0.0109046，我们算的是-0.0109047。

那么  $\frac{g_{2121}^2}{E_{RHF}^1(R_{AB}) - E_{RHF}^2(R_{AB})}$  又是什么呢？事实上，它的分母相对于  $-\frac{g_{2121}^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$  的

分母有个位移(shift)，这个位移正是源于下列 **Goldstone 图**(diagram)的无穷和：

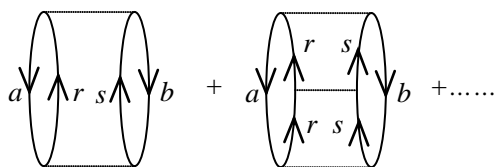


图 9 H<sub>2</sub>分子的Goldstone图

### Further Reading:

这部经典著作对微扰理论介绍的非常清晰，而且还有图形理论：

*Quantum Chemistry*, Chapter 6. Attila Szabo, Neil S. Ostlund; Dover Publications, INC (1989).

## §7.2 收敛性

提到微扰展开就不能不提到收敛性。我们的  $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x + O(x^2)$  是在  $x < 1$  的前提下成立的，这有这样它才能收敛，即

$$\frac{2g_{2121}}{E_{RHF}^2(R_{AB}) - E_{RHF}^1(R_{AB})} < 1 \Rightarrow \Delta E_{RHF}(R_{AB}) > 2g_{2121}$$

也就是说，只有当两个激发态的能量差足够大，远远超过两个态的相互作用  $2g_{2121}$  时，微扰校正才有意义。其实，我们知道当  $H_2$  接近解离极限时候， $\sigma_g$  和  $\sigma_u$  的能量趋于相等，则有  $-\frac{g_{2121}^2}{2(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \rightarrow \infty$ ，此时 MP2 校正的结果反而更糟！这是

因为对 RHF 而言，激发态与基态的能量趋于简并 (FCI 中，我们刚刚证明两个能量永不简并！)，所以这个展开就不收敛了。这时，RHF 的这个激发态成为入侵态 (intruder state)，这是在 MPn 系列计算中必须注意的问题。

### *Further Reading:*

Helgaker 的书对微扰理论收敛性做了理论性很强的讨论：

*Molecular Electronic-Structure Theory*, Chapter 14. Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen; John Wiley & Sons Ltd (2000).

## §8 耦合簇方法

### §8.1 实际计算

耦合簇方法是一种精确但计算量非常大的方法。这里也以  $H_2$  分子为例来计算一下它。构造 CCSD 簇算符：

$$\hat{T} = \frac{1}{2} t_{11}^{22} E_{21} E_{21}; E_{21} = a_{2\alpha}^2 a_{1\alpha} + a_{2\beta} a_{1\beta}$$

这里， $t_{11}^{22}$  为将电子从  $\sigma_g$  激发到  $\sigma_u$  轨道的双激发振幅。于是，我们可以得到耦合簇方程。我们再次说明，耦合簇方法是一种计算量非常大的方法，即使是对我们这个体系也是如此。好吧，我们列出耦合簇振幅和能量方程：

$$g_{2121} + t_{11}^{22} (g_{1111} + g_{2222} - 4g_{1122} + 2g_{2121} + 2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)) + (t_{11}^{22})^2 g_{2121} = 0$$

$$E_{CC} = E_{RHF} + t_{11}^{22} g_{2121}$$

看到方程的复杂性了吧？对于更大的体系，这个振幅方程更加难解。好在上面的方程是一元二次方程，可以直接求解：

$$t_{11}^{22} = -0.113966$$

$$E_{CC} = -0.979855 \text{ au}$$

用 Gaussian 来验证一下吧，没有问题的！当然，一元二次方程有两个解，我们已经取了基态。

## §8.2 FCI 与 CC 的联系

CC 和 FCI 的结果相同？当然了，因为在我们的情形中 CCSD = CCSDTQ5678..... = FCI！如果我们将指数参数化的表达式展开，即可得到：

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{1}{2}t_{11}^{22}E_{21}E_{21}\right)|\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle &= \left(1 + \frac{1}{2}t_{11}^{22}E_{21}E_{21}\right)|\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle \\ &= |\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle + \frac{1}{2}t_{11}^{22}2|\sigma_u\alpha\sigma_u\beta\rangle = |\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle + t_{11}^{22}|\sigma_u\alpha\sigma_u\beta\rangle \\ &= |\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle - 0.113966|\sigma_u\alpha\sigma_u\beta\rangle \\ &\xrightarrow{\text{归一化}} 0.993568|\sigma_g\alpha\sigma_g\beta\rangle - 0.113233|\sigma_u\alpha\sigma_u\beta\rangle \end{aligned}$$

### Further Reading:

这部由这个领域内两位顶级专家写的一个大部头著作专门讲述电子相关方法：

*Many-Body Methods in Quantum Chemistry*. Isaiah Shavitt, Rodney J. Ballett; Cambridge University Press (2009).

## §9 势能面的优化和频率分析

我们前面说过， $R_{AB} = 0.74013 \text{ \AA} = 1.39864 \text{ au}$ 正是RHF与我们这个基组下的优化的构型。我们来手动做个优化和频率分析证明一下。当然，若用标准的解析

微分和优化算法来做的话，即使对于我们这个小的不能再小的体系而言还是太复杂了(涉及 6 维矩阵作坐标转换)。这里，我们用内坐标  $R$ ，使用最简单的数值梯度和数值 Hessian 来做。

## §9.1 RHF 优化和频率分析

首先证明我们的几何构型是个极值点，采用中心差分，令  $\Delta R = 10^{-5}$ ：

$$\frac{\partial E_{RHF}^1(R_{AB})}{\partial R_{AB}} = \frac{E_{RHF}^1(R_{AB} + \Delta R) - E_{RHF}^1(R_{AB} - \Delta R)}{2\Delta R} = 2.98 \times 10^{-6}$$

可见梯度几乎为 0，我们的几何构型是极值点。我们再做个频率分析：

$$\frac{\partial^2 E_{RHF}^1(R_{AB})}{\partial R_{AB}^2} = \frac{E_{RHF}^1(R_{AB} + \Delta R) - 2E_{RHF}^1(R_{AB}) + E_{RHF}^1(R_{AB} - \Delta R)}{\Delta R^2} = 0.6149$$

根据公式：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 E_{RHF}^1(R_{AB})}{\partial R_{AB}^2}} / \mu = 7243.4241 \sqrt{\frac{\partial^2 E_{RHF}^1(R_{AB})}{\partial R_{AB}^2}}$$

$c$  为光速， $\mu$  为  $H_2$  的约化质量。带入有： $\tilde{\nu} = 5679 \text{cm}^{-1}$ 。可见我们的  $H_2$  是极小点。

如果用 Gaussian 做个频率分析，可以得到  $\tilde{\nu} = 5679 \text{cm}^{-1}$ 。不过，大家不要被这个相符所迷惑，因为我们用的数值 Hessian 精度太低了，而 Gaussian 使用的是解析 Hessian，它的精度肯定比我们高。这个相符仅仅是个误差抵消的巧合罢了。

## §9.2 一般方法优化和频率分析

下面我们来做一般的优化。这个方法对 FCI, MP2, CC 等所有方法都可用。

对于  $E(R_{AB})$ ，可以对某个“初始”构型展开：

$$E(R_{AB}) = E(R_{AB}^0) + \left. \frac{\partial E}{\partial R_{AB}} \right|_{R_{AB}^0} (R_{AB} - R_{AB}^0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial R_{AB}^2} \right|_{R_{AB}^0} (R_{AB} - R_{AB}^0)^2 + O\left((R_{AB} - R_{AB}^0)^3\right)$$

只截断到二级，并求导，就得到了 **Newton-Raphson** 优化法：

$$R_{AB} = R_{AB}^0 - \frac{\partial E}{\partial R_{AB}} \bigg|_{R_{AB}^0} / \frac{\partial^2 E}{\partial R_{AB}^2} \bigg|_{R_{AB}^0}$$

只要用这个公式不断的刷新 $R_{AB}$ ，就可以达到收敛。这个方法的收敛速度非常快，但是直接使用这个方法会有问题。因为当 $\frac{\partial^2 E}{\partial R_{AB}^2} \bigg|_{R_{AB}^0} < 0$ 时，我们的优化会崩溃甚至出现“负距离”。

解决这个问题，对于真正的量子化学程序可以使用信任域方法。不过对于 $H_2$ 这个小体系未免兴师动众。我的代码里面处理方法是：对Hessian负定的情形，直接乘以-1；步长超过允许范围的，直接设 $R_{AB}=0.01\text{au}$ 。虽然这个方法比较粗糙，但是编程起来快。

注：在真正的分子优化中，几乎没有直接使用 Newton-Raphson 方法的，因为精确 Hessian 的计算极其昂贵。通常都是以半经验 Hessian 来代替，用一些方法如 BFGS 等刷新每一步的 Hessian。

有了这些公式，可以来优化一下 $H_2$ 。经过计算，键长优化和Gaussian很接近，但频率分析相差较大。我的初始优化构型为 $R_{AB}=0.5\text{\AA}$ 。我们仅仅列一下频率：

方法	我们的程序	Gaussian
RHF	5680.26	5679.16
FCI	5238.22	5235.57
CC	5239.37	5235.04
MP2	5471.60	5473.50
$X_\alpha$	5227.61	5230.75

误差大概在 1~4 波数左右，比较大。原因可能是我们使用的数值 Hessian 精度较低。

顺便谈谈零点能 ZPE 是怎么算的。有了简正振动的波数，则：

$$ZPE = \frac{1}{2} \hbar c \omega = \omega / 4.3894926134 * 10^5 (\text{au})$$

例如，RHF的波数为  $5680.26\text{cm}^{-1}$ ，则 $ZPE = 0.0129406\text{au}$ 。

### Further Reading:

分子构型优化的技术，可以参考这篇文献：

V. Bakken, T. Helgaker, The Efficient Optimization of Molecular Geometries Using Redundant Internal Coordinates, *J Chem. Phys.* 117, 9160 (2002).

数值优化的知识可以参见：

*Practical Methods of Optimization (Second Edition)*. R. Fletcher; John Wiley & Sons Ltd (1991).

频率分析等内容可以参见这本书。尽管它的年代比较早，但是丝毫不影响它的价值。这本书有科学出版社出的中文版：

*Molecular Vibrations*. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross; Dover (1980).

## §10 基态 DFT 计算

### §10.1 能量计算

按照Kohn-Sham理论， $H_2$ 基态体系的能量可以写成下面的形式：

$$E_{DFT}^1(R_{AB}) = 2h_{11} + 2g_{1111} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}} + E_X[\rho_1] + E_C[\rho_1]$$

其中： $\rho_1(\mathbf{r}) = 2\sigma_g(\mathbf{r})^2$ ， $E_X$ 和 $E_C$ 分别为交换和相关泛函。当 $E_C=0$ ， $E_X = -g_{1111}$ 时候，就复现了Hartree-Fock能量表达式（注意是表达式，不是理论。HF与DFT的理论基础是完全不同的）。这里，我们做一个简单的DFT计算。我们使用一个古老的泛函，即所谓 $X_\alpha$ 泛函，我们令：

$$E_X[\rho_1] + E_C[\rho_1] = \int (-0.7386 * 1.05) * (\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}$$

$X_\alpha$ 泛函的 $(\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}}$ 前面的系数在与其它泛函结合时应为

$$\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{3}{2} \times 1 \right) = -0.7386,$$

而单独使用时则做一个小小的缩放：

$$\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{3}{2} \times 0.7 \right) = -0.7386 \times 1.05$$

以补偿忽略相关泛函的误差。这个方法曾经非常流行于物理学家，但是似乎搞化学的人都对它不感兴趣。其实我也不感兴趣，但是这个泛函的形式简单，便于演示计算使用。

有了上述 $X_\alpha$ 泛函，我们有：

$$\rho_1 = 2(\sigma_g)^2 = 2N_g^2(1s_A + 1s_B)^2$$

只要能够积分  $(-0.7386 * 1.05) \int (\rho_1(\mathbf{r}))^4 d\mathbf{r}$  即可，有了这个积分，全部过程就和 Hartree-Fock 理论的操作是一样的。积分这个式子必须使用数值积分。DFT 中的三维数值积分的方法目前都是基于 Becke 的方法。首先将全空间分解为以每个原子为中心的子空间的直和，在每个子空间中以球坐标积分，再将各个子空间的值加和即可。每个球坐标积分的方法都是基于 **Gaussian Quadrature** 原理，即将积分转换为被积分函数在一系列空间点（称为 **abscissae**）与该点权重乘积的和，即：

$$\int V_{XC}[\rho_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{r}_i \in \text{abscissae}} V_{XC}[\rho_1(\mathbf{r}_i)] * \text{Weight}(\mathbf{r}_i)$$

关于 abscissae 和 weight 的生成原理，以及空间划分等涉及到大量细节，这里就不讲了，细节请参考 *Further Reading* 中 Becke 的文献或 sobereva 的文章。我在计算中，出于简便的目的，写了非常 naïve 的代码，最后算得：

$$E_{DFT}^1(R_{AB} = 1.39864 \text{au}) = -0.892237$$

在 Gaussian 中，利用下面的输入文件：

```
%chk=./h2.chk
#xalpha/gen scf=tight pop=full

H2 minimal basis set

0 1
H
H 1 R

R 0.74013005

H 0
S 1 1.00
0.4800000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

可以算得能量为 -0.892237 au。我们的结果还算不错。

### **Further Reading:**

密度泛函理论的两部必读著作，第一部中有很多概念密度泛函的东西，第二部则是更面向计算化学的：

*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Robert G. Parr, Weitao Yang; Oxford University Press (1989).

*A Chemist's Guide to Density Functional Theory (Second Edition)*. Wolfram

Koch, Max C. Holthausen; Wiley-VCH (2001).

数值积分的背景知识，即 Gaussian Quadure 可以参见：

*Numerical Recipes (Third Edition)*, Chapter 4. William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery; Cambridge University Press (2007).

Becke 的经典文献，讲述  $(-0.7386*1.05) \int (\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}$  计算方法的：

A. D. Becke, A Multicenter Numerical Integration Scheme for Polyatomic Molecules, *J. Chem. Phys.* 88, 2547 (1987).

参考 sobereva 的文章：

<http://hi.baidu.com/sobereva/blog/item/ed30c5de4f16fd56ccbf1ab8.html>

## §10.2 交换相关泛函的自能和分数占据数误差

密度泛函理论发展到现在，已经能够相当好的解决很多实际的问题。特别是“B3LYP”由于其在有机化学中的巨大成功几乎已经成为DFT的代名词。DFT的核心就是“交换相关泛函”。如果这个东西的精确形式被确定，那么，也许从此以后量子化学家就会失业了。当然，短时间内这种可能性似乎不存在。这里通过H<sub>2</sub>讨论一些交换相关泛函存在的问题，从而能够理解当今流行的DFT交换相关泛函的一些系统误差。

### 1 自能误差

上节指出按照Kohn-Sham理论，双电子H<sub>2</sub>基态体系的能量可以写成下面的形式：

$$E_{DFT}(N=2) = 2h_{11} + 2g_{1111} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}} + E_x[\rho_1] + E_c[\rho_1]$$

而对于单电子H<sub>2</sub><sup>+</sup>基态体系，能量可以写成：

$$E_{DFT}(N=1) = h_{11} + \frac{1}{2}g_{1111} + \frac{Z_H Z_H}{R_{AB}} + E_x[\rho_1] + E_c[\rho_1]$$

可是我们知道，对于单电子体系，这个分子只有一个电子，它不可能存在双电子项  $\frac{1}{2}g_{1111}$ ，而这个项源于 **Coulomb** 作用泛函： $J[\rho_1] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ ，



对于单电子分子， $\rho_1 = (\sigma_g)^2$ ，代入即得  $\frac{1}{2}g_{1111}$ 。可见，这是一个电子自己与自己发生排斥相互作用的项，称为自能。很明显，电子是不能与自己发生作用的，这是 DFT 的系统误差，称为自能误差（self-interaction error, SIE）。这个东西在很多涉及静电计算的分子模拟中都存在（如 Poission-Boltzmann 方程）。

对于单电子体系， $E_x[\rho_1] + E_c[\rho_1]$  的精确形式我们是知道的：

$$E_c[\rho_1] = 0; \quad E_x[\rho_1] = -\frac{1}{2}g_{1111}$$

此时的  $E_x[\rho_1]$  恰好将自能抵消掉。但是，对于  $N=2$  的  $H_2$ ，我们不知道交换相关泛函的精确形式，自能的误差不能被抵消。不过，受上面的启发，我们可以使用类似于 Hartree-Fock 理论中的交换作用来抵消一部分自能。例如，M06-HF 就是这么干的。但是这么做的代价，是使泛函显依赖于轨道，超出了 Kohn-Sham 理论的框架。

## 2 分数占据数误差

DFT 对单电子的自能误差有没有更深刻的原因？我们知道，基于波函数的从头算方法是在  $3N$  维 Hilbert 空间中进行的，而 DFT 则是在 3 维的 Euclid 空间（真实空间）中进行的，在真实空间中，我们可以考察密度的变化对能量的影响。对于真实的  $N$  电子体系，我们能够确定其能量。那么，如果是“分数”电子呢？比如， $H_2^+$  在两个 H 无穷远的时候，每个核实际上是带  $\frac{1}{2}$  电子的，那么这时的能量如何计算呢？

利用量子统计的方法，Perdew 等人证明，对于电子数  $N + \delta$  ( $0 < \delta < 1$ )，其能量是两个整数电子能量的线性插值：

$$E(N + \delta) = (1 - \delta)E(N) + \delta E(N + 1)$$

因此，对于精确的密度泛函理论，或者说，精确的交换相关泛函，能量  $E$  对电子数  $N$  的曲线应为下图的红色线。很明显，在整数电子处，能量对电子数的一阶微分的不连续的（左，右导数不相等）！这是一个很奇异的性质。也就是说，下面这个关系成立：

$$E_{gap}^{deriv, exact DFT} = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N-\delta} \neq 0$$

并且，由于线性插值性：

$$E_{gap}^{deriv, exact DFT} = [E(N-1) - E(N)] - [E(N) - E(N+1)] \equiv I - A \equiv E_{gap}$$

其中  $I$  和  $A$  分别为电离能和电子亲和能。而且，我们发现， $E$  对  $N$  是凸的，用化学语言就是说，第一电离能小于第二电离能，第二电离能小于第三电离能，等等。这个结论到目前为止无法从数学上证明，但是在实验和数值计算上没有发现例外。

那么近似的泛函满足这个条件吗？在我们的体系中，假设电子数为  $N$ （不一定是整数），则相应的密度为：

$$\rho_1 = N(\sigma_g)^2$$

用这个密度重新 10.1 节的计算，可以得到下图蓝色的曲线：

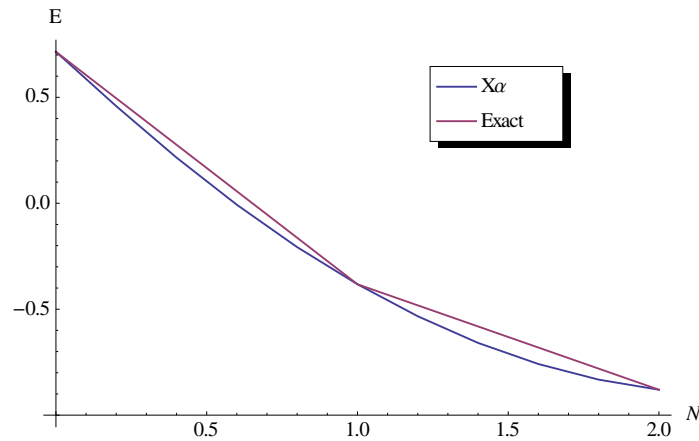


图 10 分数占据数误差

很明显， $X_\alpha$  泛函失败了，在  $N=1$  处，它的一阶微分是连续的，不存在斜率的跳跃。可以证明，对于包括 B3LYP 在内的所有现在的泛函，没有一个泛函能满足不连续微分条件！这意味着，对于  $H_2^+$ ，有

$$E_{gap}^{deriv, inexact DFT} = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{1+\delta} - \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{1-\delta} = 0$$

这个结果是不符合实际的，这是现代所有交换相关泛函的系统误差之一：它们缺乏在整数电子数处的不可微性。这就是分数占据数（fractional occupation）误差。这使得 DFT 容易高估离域分子的稳定性。TDDFT 常常在计算大共轭体系时出现严重的偏差，原因可能也在于此。

### 3 远程误差

见下节。

### Further Reading:

本节中的内容可以进一步参考：

Aron J. Cohen, Paula Mori-Sánchez, Weitao Yang, Challenges for Density Functional Theory, *Chem. Rev.* 112, 289 (2012).

## §10.3 交换相关泛函的远程误差及 Hirao 校正

比较精确和 $X_\alpha$ 交换泛函的形式：

$$E_X^{\text{HF}}[\psi] = -\int \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \equiv E_X^{\text{HF}}[\rho_1] = -\int \rho_1(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$E_X^{\alpha}[\rho_1] = \int (-0.7386 * 1.05) * (\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}$$

这两者的关系最早由 J.C. Slater 从数值上发现。我们对势能求变分，以求出其对应的势场：

$$v_X^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_X^{\text{HF}}[\rho_1]}{\delta \rho_1} = -2 \int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

$$v_X^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_X^{\alpha}[\rho_1]}{\delta \rho_1} = \left(-0.7386 * 1.05 * \frac{4}{3}\right) (\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{2}{3}}$$

从图 11 可以很明显的看出它们的远程行为是不同的，这是DFT理论重要的误差之一。 $X_\alpha$ 泛函是从无相互作用电子气推导出来的，因此不可能具有 $1/r$ 的远程行为，即远程误差(asymptotic error)。但是，如果在实际计算中，直接使用Hartree-Fock泛函，得到的结果并不好，因为它不具有抵消相关泛函误差的功能。

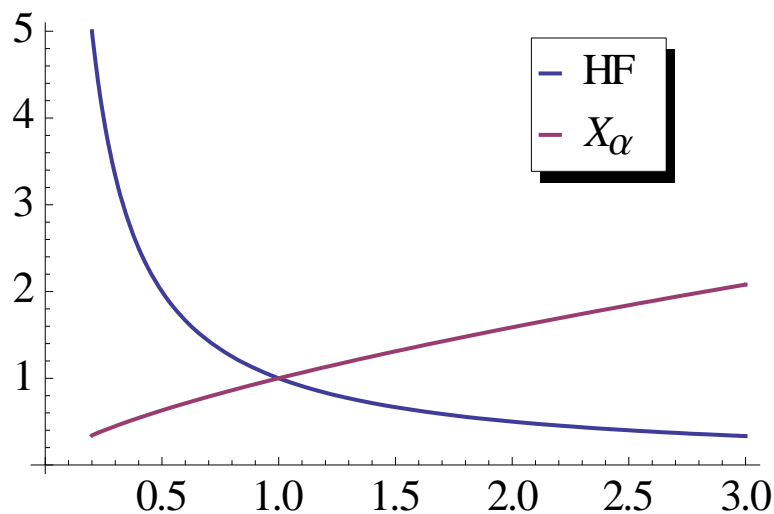


图 11 两种泛函的远程行为

Hirao 等人提出了一种 range separate 的校正方法，注意到：

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\mu x)}{r} + \frac{1 - \text{erf}(\mu x)}{r}$$

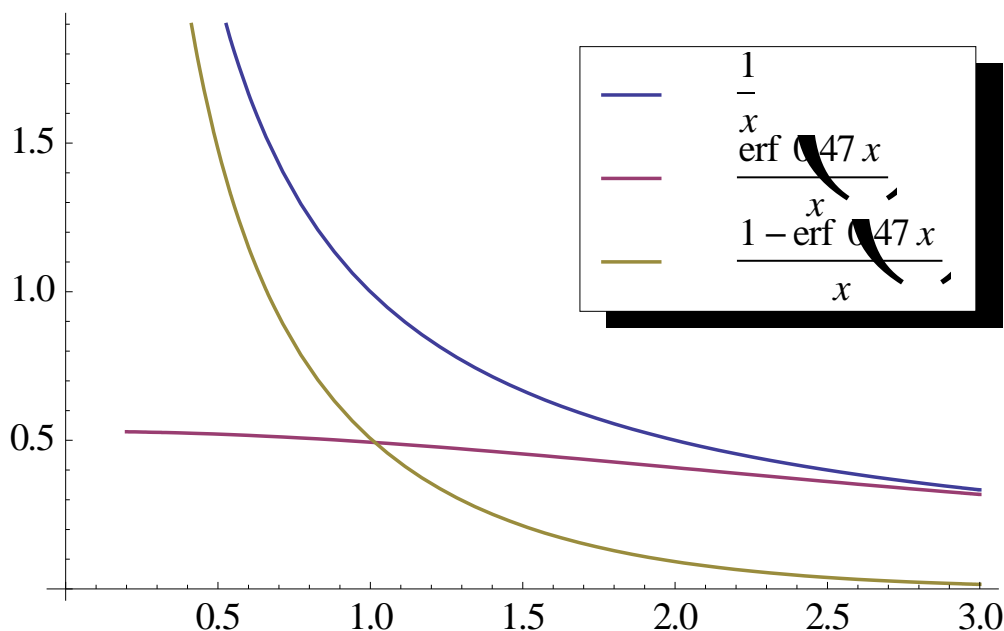


图 12  $1/r$  的远程行为。

这三个函数图像见图 12。可见， $\frac{\text{erf}(\mu x)}{r}$  和  $\frac{1}{r}$  在长程非常接近，而  $\frac{1 - \text{erf}(\mu x)}{r}$

在长程已经衰减为零，它实际上是一个短程项。那么，我们把长程的部分用 Hartree 交换泛函来表示，而短程部分用标准的纯泛函表示，并且利用 Bessel 函数的展开式来表示，可以得到：

$$E_X = E_{\text{sr}} + E_{\text{lr}}$$

$$E_{\text{lr}} = -\int \psi_1(1)\psi_1(1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_1(2)\psi_1(2) dr_1 dr_2$$

$$E_{\text{sr}} = \int (-0.7386 * 1.05) * (\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}}$$

$$\left( 1 - \frac{8}{3} a \left( \sqrt{\pi} \text{erf}\left(\frac{1}{2a}\right) \right) + (2a - 4a^3) \exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) - 3a + 4a^3 \right) d\mathbf{r}$$

$$a = \frac{\mu}{2(3\pi^2 \rho_1)^{\frac{1}{3}}}$$

这两个积分的计算都不难， $E_{\text{sr}}$  可以直接修改  $X_a$  泛函的程序得到。 $E_{\text{lr}}$  涉及的

双电子积分可以参考§2(这些公式作者没有见到正式文献,是自己推的)。这里,我们取Gaussian中的参数,令 $\mu=0.47$ 。

经过计算可以得到:

$$E_{LCDFT}^1(R_{AB}=1.39864\text{au}) = -0.9404349$$

关于这个结果的合理性

利用Gaussian09, 我算得  $E_{LCDFT}^1(R_{AB}=1.39864\text{au}) = -0.9347806$ , 相差较大。

我将 $X_\alpha$ 泛函改为了Slater泛函, 即:

$$E_X^{\text{Slater}}[\rho_1] = \int (-0.7386 * 1.00) * (\rho_1(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}$$

并加上 LC 校正, 并利用 Gamess 和 Gaussian09 计算, 得:

我们的程序	Gaussian09	Gamess
-0.9275349	-0.927535693501	-0.9275356927

可见, 我们的程序是没有原则性问题的。因此, 我怀疑Gaussian09的LC- $X_\alpha$ 有些问题, 或者某些定义与我这里不一样。

**Further Reading:**

本节中的内容可以进一步参考:

Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao, A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.* 115, 3540(2001).

## §11 含时密度泛函计算激发态

### §11.1 激发态的 TDHF 计算

TDDFT理论是近年来发展起来的解决激发态的新理论。精确的TDDFT理论, 即直接积分含时Kohn-Sham方程, 目前还处于“专家”阶段。在Gaussian中所使用的TDDFT实质上是长波光学电磁场下的线性响应理论。如果依旧使用 $X_\alpha$ 泛函会使表达式非常繁杂。这里我们用TDHF代替TDDFT来计算。这里, 除了分子积分的公式不同外, TDHF和TDDFT的公式完全一样, 不会有区别。

线性响应 TDDFT 的公式为

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

其中：

$$A_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\tau}) + g_{i\sigma a\sigma b\tau j\tau} - \delta_{\sigma\tau} c_{\text{HF}} g_{i\sigma j\sigma a\tau b\tau} + (1 - c_{\text{HF}}) \langle i\sigma a\sigma | f_{\sigma\tau} | j\tau b\tau \rangle$$

$$B_{ia\sigma, jb\tau} = g_{i\sigma a\sigma b\tau j\tau} - \delta_{\sigma\tau} c_{\text{HF}} g_{i\sigma b\sigma a\tau j\tau} + (1 - c_{\text{HF}}) \langle i\sigma a\sigma | f_{\sigma\tau} | b\tau j\tau \rangle$$

其中就是 $\omega$ 为激发能和去激发能。 $f_{\sigma\tau}$ 称为交换相关泛函积分核。上式中 $ij$ 遍历占据轨道， $ab$ 遍历虚轨道。当 $c_{\text{HF}}=1$ 时，上面的公式就是TDHF，如果用更“物理”一些的术语来说，这个理论就是随机相近似（RPA， random phase approximation）；当 $c_{\text{HF}}=0$ 时，就是纯泛函的TDDFT；当 $0 < c_{\text{HF}} < 1$ 时，就是一般的TDDFT理论。这个 $c_{\text{HF}}$ 值在Gaussian中可以用某些IOP设置。

我们来手动计算一下 TDHF：

$$A_{12\alpha, 12\alpha} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + g_{1212} - g_{1122}; \quad A_{12\alpha, 12\beta} = g_{1212}$$

$$A_{12\beta, 12\alpha} = g_{1212}; \quad A_{12\beta, 12\beta} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + g_{1212} - g_{1122}$$

$$B_{12\alpha, 12\alpha} = 0; \quad B_{12\alpha, 12\beta} = g_{1212}; \quad B_{12\beta, 12\alpha} = g_{1212}; \quad B_{12\beta, 12\beta} = 0$$

上式中的所有积分在前面都已经算出来了。由于大多数人对 TDDFT 的细节

还有些不清楚，这里我把计算的细节列一下。我们把 $\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix}$ 的显式写出：

$$\begin{pmatrix} 0.62924 & 0.154965 & 0. & 0.154965 \\ 0.154965 & 0.62924 & 0.154965 & 0. \\ 0. & 0.154965 & 0.62924 & 0.154965 \\ 0.154965 & 0. & 0.154965 & 0.62924 \end{pmatrix}$$

有了这个式子，可以解出 $\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$ 这个广义本征值问题：

$$\omega = \begin{pmatrix} -0.768742 \\ 0.768742 \\ -0.448244 \\ 0.448244 \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.070212 & 0.703612 & -0.117139 & -0.697337 \\ 0.070212 & 0.703612 & 0.117139 & 0.697337 \\ -0.703612 & -0.070212 & -0.697337 & -0.117139 \\ -0.703612 & -0.070212 & 0.697337 & 0.117139 \end{pmatrix}; \text{row\_index: } \begin{pmatrix} 1\alpha \rightarrow 2\alpha \\ 1\beta \rightarrow 2\beta \\ 2\alpha \rightarrow 1\alpha \\ 2\beta \rightarrow 1\beta \end{pmatrix}$$

这里  $\omega$  的单位为 au, 若要换算为 eV 需乘以 27.27739, 得  $\omega = \begin{pmatrix} -20.9185 \\ 20.9185 \\ -12.1973 \\ 12.1973 \end{pmatrix} \text{eV}$ 。

这两个负激发能属于去激发态, 可以不管。正激发能为 12.1973eV 和 20.9185eV, 我们来看一下它们的归属。20.9185eV 对应的激发矢量 ( $\mathbf{X}$ ) 为(0.703612, 0.703612), 12.1973eV 对应的为(-0.697337, 0.697337), 因此两者分别对应  $|^1\Sigma_u^+\rangle$  和  $|^3\Sigma_u^+\rangle$ 。

有人问为什么没有  $|A^1\Sigma_g^+\rangle$ , 很简单, 因为 TDDFT 只能描述单激发, 而  $g$  对称性的体系只能是双激发的。

### **Further Reading:**

TDDFT 的一个适合教学的论述可以参见:

Peter Elliott, Filipp Furche, and Kieron Burke. Excited States from Time-Dependent Density Functional Theory. *Reviews in Computational Chemistry (Volume 26)* (2009).

线性响应理论, 特别是用它可以推导出 TDHF 理论的内容可以参见:

*Methods of Molecular Quantum Mechanics (Second Edition)*, Chapter 12. R. McWeeny; Academic Press (1992).

“随机相近似” 参见下面这本书。这本书对读者的数学和物理水平要求相当高。

*Propagators in Quantum Chemistry (Second Edition)*. Jan Lindenberg, Yngve Ohrn; John Wiley & Sons (2004).

## **§11.2 Gaussian 验证**

对 Gaussian 使用下面的输入文件来验证我们的计算:

```

%chk=./h2.chk
#td(nstates=4,root=3,50-50)/rhf/gen scf=tight pop=full

H2 minimal basis set

0 1
H
H 1 R

R 0.74013005

H 0
S 1 1.00
0.4800000000D+00 0.1000000000D+01
****

```

输出文件:

```

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Triplet-SGU 12.1974 eV 101.65 nm f=0.0000
1 -> 2 0.83779

Excited State 2: Singlet-SGU 20.9185 eV 59.27 nm f=0.6738
1 -> 2 0.63974

```

激发能和我们算的完全一样，跃迁系数需要变换，这里略去。

### §11.3 虚激发能与波函数稳定性

注意到TDHF涉及到了一个可能会非正定的矩阵，因此，可能会出现复数激发能的情况，我们来对H<sub>2</sub>做一个扫描，对我的程序，利用下面的输入文件：

```

0.4800000000
0.7401300500
td
scan
1.1399359
0.000001
20

```

可以得到：

RAB	1-SGU: real	imaginary	3-SGU: real	imaginary
...				
1.1399449	14.3936686	0.0000000	0.0193771	0.0000000
1.1399459	14.3936562	0.0000000	0.0137458	0.0000000
1.1399469	14.3936437	0.0000000	0.0015567	0.0000000
1.1399479	14.3936312	0.0000000	0.0000000	0.0135683
1.1399489	14.3936187	0.0000000	-0.0000000	0.0192515
1.1399499	14.3936063	0.0000000	0.0000000	0.0236039
...				

可见，在 1.1399479Å 之前，激发能都是实数，在 1.1399479Å 之后，三重态



的激发能变为了纯虚数。注意到， $1.1399479\text{\AA}$  正是 Hartree-Fock 波函数发生三重态不稳定的临界点。

这是个巧合吗？我们仔细分析一下。首先，注意到

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} = 4(E_{\text{RHF}}^3(R_{AB}) - E_{\text{RHF}}^1(R_{AB}) - g_{2121}) = 4(h_{22} - h_{11} + g_{1122} - g_{1111} - 2g_{1212})$$

其次，我们把  $\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$  稍微变形一下，可以得到：

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{X} - \mathbf{Y}) = \omega^2 (\mathbf{X} - \mathbf{Y})$$

把§11.1 中  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  的表达式代进来，可以得到：

$$\begin{pmatrix} K^2 & 2Kg_{1212} \\ 2Kg_{1212} & K^2 \end{pmatrix} (\mathbf{X} - \mathbf{Y}) = \omega^2 (\mathbf{X} - \mathbf{Y})$$

其中  $K = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + g_{1212} - g_{1122}$ ，这成为了一个标准本征值问题，可以利用一元二次方程的方法求解，列出久期方程：

$$(K^2 - \omega^2)^2 = 4(Kg_{1212})^2$$

可以很容易的求出这个方程的解，我们取  $\omega$  前为正号，得：

$$\omega = \sqrt{K(K \pm 2g_{1212})} = \sqrt{K(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + g_{1212} - g_{1122} \pm 2g_{1212})}$$

再把 Fock 能量的表达式(自己推一下试试)代入：

$$\varepsilon_1 = h_{11} + g_{1111}$$

$$\varepsilon_2 = h_{22} + 2g_{1122} - g_{1212}$$

(注意到 1 是占据轨道，而 2 是虚轨道，所以两者表达式不对称。) 于是

$$\omega_+ = \sqrt{K(h_{22} - h_{11} + g_{1122} - g_{1111} + 2g_{1212})}$$

$$\omega_- = \sqrt{K(h_{22} - h_{11} + g_{1122} - g_{1111} - 2g_{1212})}$$

易证  $K$  是正的，我们发现：当  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0} = 4(h_{22} - h_{11} + g_{1122} - g_{1111} - 2g_{1212})$  由正变负

时，正是  $\omega_- = \sqrt{K(h_{22} - h_{11} + g_{1122} - g_{1111} - 2g_{1212})}$  由实数变为虚数的时候。或者用

化学的语言讲，当 RHF/UHF 不稳定时，其三重态激发能将变为虚数！

这个公式的相等也不是巧合。很多人已经论证了 TDDFT 与 DFT 稳定性的

关系。

## § 12 程序

本文前面的计算，所有的计算结果都可以用本人提供的程序 H2MODEL 来实现。本人提供了源代码和 Windows 下可执行文件 H2MODEL\_win32.exe。在 Linux 下，可以手动编译此程序。我提供了一个 Makefile 文件，你可以直接 make。通过修改 Makefile 中的 FC 和 FCFLAG 变量，你可以选择编译器及其选项。建议使用 intel 编译器，这样程序运行的速度更快。

本软件的输入非常简单。准备一个输入文件，比如叫 h2.inp，输入格式为：

1 如果计算单点能，只要下面的形式：第一行是 Gauss 函数指数  $\alpha$ ；第二行是 H<sub>2</sub> 的键长（单位 Å），第三行为下面所示的八个关键词，分别计算 restricted Hartree-Fock，稳定性，full configuration interaction，DFT，MP2，CC，LC-DFT，TDHF 计算。第四行是 sp，表示单点能。

```
0.5100000000
0.7401
rhf stability fci xalpha mp2 cc lcxalpha td
sp
```

2 如果优化，只要下面的形式：第一行是 Gauss 函数指数  $\alpha$ ；第二行是 H<sub>2</sub> 的键长(单位 Å)，第三行为下面所示的六个关键词，分别计算 restricted Hartree-Fock，full configuration interaction，DFT，MP2，CC，LC-DFT 计算。第四行是 opt，表示优化。第五行表示最大的步数。

```
0.5100000000
0.7401
rhf fci xalpha mp2 cc lcxalpha
opt
20
```

3 如果要扫描，下面的形式：第一行是 Gauss 函数指数  $\alpha$ ；第二行是 H<sub>2</sub> 的键长（单位 Å），第三行为下面所示的五个关键词，分别计算 restricted Hartree-Fock，稳定性，full configuration interaction，DFT，MP2，CC，LC-DFT，TDHF 计算。第四行是 scan，表示扫描。第五、六、七行分别表示初始键长、步长和步数。

```

0.510000000
0.7401
rhf stability fci xalpha mp2 cc lcxalpha td
scan
0.13994690000
0.1
20

```

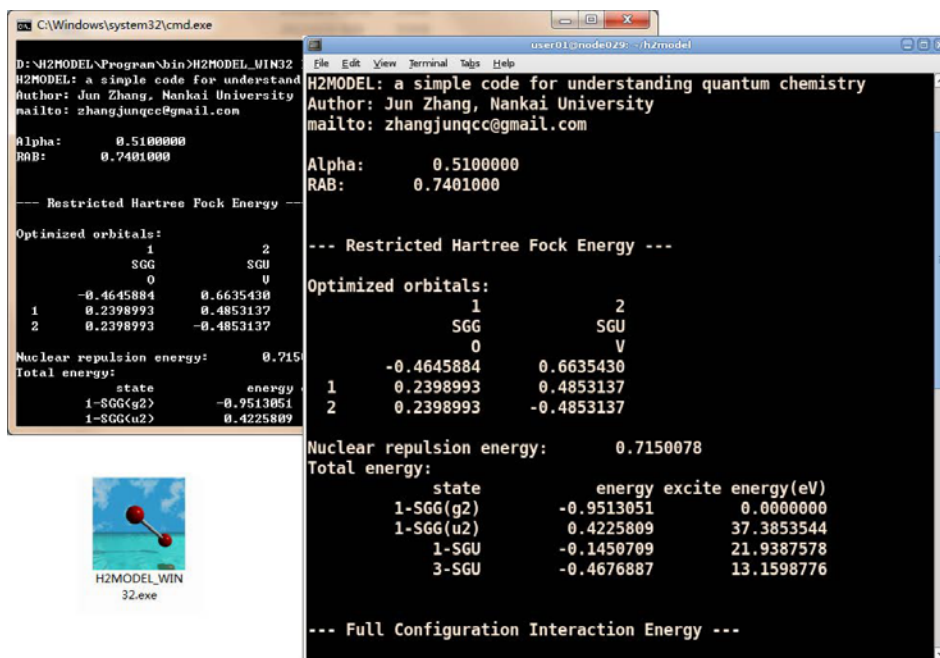
例：在 Windows 下，如果复现§6.2 中的 FCI 的值，则需要下面的输入文件：

```

0.480000000
0.740130000
fci
sp

```

在命令行下，键入：H2MODEL\_WIN32 h2.inp 或 H2MODEL\_LINUX h2.inp，则可以输出：



当然可以通过“>”重定向输出。如 H2MODEL.exe h2.inp > h2.out

如果你对我的输出文件或功能不满意，可以手动修改我的源码来满足你的要求：

- 1 如果你要计算别的泛函，可以修改代码 Xalpha.f90 中的函数 Vxc，比如改成 B3LYP 的泛函，完全可以。
- 2 PARSE.f90 是用来解释输入文件的。
- 3 如果需要分子积分，可以参见 global.inc 中的各种数组，里面有原子轨道基和分子轨道基的分子积分，是 common 块中的，可以在代码中修改输出。
- 4 lapack 文件夹下有作者编译好的现成的 Win32 或 Linux 下的 Lapack 库，

可以直接链接到本程序以及读者自己的程序。如果 Linux 下兼容性不好，请读者自行提供 Lapack 库。