

哈特里-福克自洽场方法

吴嘉瑞,吴一鸣,梁泽西

School of Physics, Peking University

May 26, 2013

摘要:在自然界中我们广泛碰到的都是有相互作用的多粒子体系,例如研究分子、原子、原子核的粒子结构,固体中电子运动以及电子与晶格的相互作用等.与经典力学相似,有相互作用的多粒子体系是很难求解的,只能近似处理.这里包含了两个方面的含义: 1.采取适当模型把物理问题简化 2.对已经简化的模型再用近似方法进行求解这些近似方法中最广泛使用的是微扰论和变分法.而我们在这篇文章中关注的Hartree-Fock自洽场方法就是基于变分原理下的一种近似方法.

I. HARTREE-FOCK方程的建立

能量平均值表示为

I.1 历史回顾

1927年物理学家海特勒和伦敦完成了氢气分子的量子力学计算之后,开启了量子化学的时代,在那之后,人们便开始尝试使用量子力学理论来解释化学物质结构和化学现象.为了解决多电子体系薛定谔方程近似求解的问题量子化学家哈特里(D.R.Hartree)在1928年提出了哈特里假设.他将每个电子看做是在其他所有电子构成的平均势场中运动的粒子,并且首先提出了迭代法的思路,哈特里根据他的假设,将体系电子哈密顿算子分解为若干个单电子哈密顿算子的简单代数和,每个单电子哈密顿算子中只包含一个电子的坐标,因而体系多电子波函数可以表示为单电子波函数的简单乘积,这就是Hartree方程.但是由于哈特里没有考虑电子波函数的反对称要求,他的哈特里方程实际上是非常不成功的.1930年,哈特里的学生福克(B. A. Fock)和斯莱特(J. C. Slater)分别提出了考虑泡利原理的自洽场迭代方程和单行列式型多电子体系波函数,这就是今天的哈特里-福克方程.

I.2 变分原理与薛定谔方程

设量子体系的Hamilton量为 H ,则体系的束缚态能量本征值的Schrodinger方程为

$$H\psi = E\psi \quad (I.1)$$

并要求归一化

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (I.2)$$

$$\bar{H} = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (I.3)$$

则体系的能量本征值和本征函数可让 \bar{H} 取极值得到,即

$$\delta\bar{H} - \lambda\delta \int \psi^* \psi d\tau = 0 \quad (I.4)$$

可以证明这里的Langrange乘子 λ 就是体系的能量本征值变分原理的应用精神在于: 根据具体问题的特点,先对波函数做一定的限制.如取在数学形式上比较简单,在物理上也合理的试探波函数.然后根据变分原理定出在这样的试探波函数下的最好函数作为近似解.

I.3 Hartree 自洽场与独立粒子模型

Hartree方法是用变分原理处理实际问题的一种方法. Hartree自洽场方法的物理图像: 在原子中,电子受到原子核及其他电子的作用,可以近似的用一个平均场来代替(单电子近似,独立粒子模型),假设原子的基态波函数表示为各单电子波函数之积

$$\phi_{k_1}(r_1) \cdots \phi_{k_z}(r_z) \quad (I.5)$$

在此状态下,Hamilton量在原子单位下可表示为

$$H = \sum_{i=1}^Z H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^Z \sum_{i \neq j}^Z \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.6)$$

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (I.7)$$

这时Hamilton量的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_i \int \phi_{k_i}(r_i) H_i \phi_{k_i}(r_i) d^3x_i + \\ &\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \iint |\phi_{k_i}(r_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\phi_{k_j}(r_j)|^2 d^3x_i d^3x_j \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

在归一化条件

$$\int |\phi_{k_i}(r_i)|^2 d^3x_i = 1, \quad i = 1, 2, \dots, Z \quad (\text{I.9})$$

下,求 \bar{H} 的极值,即

$$\delta \bar{H} - \sum_i \varepsilon_i \delta \int |\phi_{k_i}(r_i)|^2 d^3x_i = 0 \quad (\text{I.10})$$

其中 $\varepsilon_i (i = 1, 2, \dots, Z)$ 是Lagrange 乘子注意到 $\delta \phi_{k_i}^*$ 和 $\delta \phi_{k_i}$ 都是任意的,因此得到

$$\left[H_i + \sum_{j(\neq i)} \int |\phi_{k_j}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d^3x_j \right] \phi_{k_i} = \varepsilon_i \phi_{k_i} \quad i = 1, 2, \dots, Z \quad (\text{I.11})$$

及其复共轭方程.此即Hartree方程.Hartree方程是单电子波函数所满足的方程.可以看出,方程左边方括号内的第二项代表其余电子 $j(\neq i)$ 对于第 i 个电子的Coulomb排斥力作用.Hartree方程虽然比原来的多电子Schrodinger方程简单一些,但它是一个非线性积分微分方程组,严格求解困难.因此Hartree提出采用逐步近似的方法,最后达到自洽的方案来求解它.也就是先假设一个适当的中心场 $V^{(0)}(r_i)$ 代替方程(I.11)中的

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j(\neq i)} \int |\phi_{k_j}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d^3x_j \quad (\text{I.12})$$

求解出单电子波函数 $\phi_{k_i}^{(0)} (i = 1, 2, \dots, Z)$,然后用所得到的波函数代入式(I.12),计算出它的值.比较它与原来假设的 $V^{(0)}(r_i)$ 的差别.根据这差别,重新调整中心力场,取为 $V^{(1)}(r_i)$,重复上述步骤,直到在要求的精度范围内,假设的中心力场和计算得到的中心力场一致为止,达到前后自洽.可以看出Hartree波函数没有考虑电子的交换反对称要求.Fock改进了Hartree的方法,在写出电子体系的波函数时严格考虑了交换对称性.

I.4 坐标表象Fock的自洽场方法

假设粒子之间的相互作用用某种平均场代替,假设相互作用与粒子自旋无关.考虑由 N 个全同Fermi子组成的多体系.设粒子之间有二体相互作用,Hamilton量表示为

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j) \quad (\text{I.13})$$

设多体系的试探波函数表示成独立粒子波函数 ψ_i 的乘积的形式,并根据交换反对称性,表示成Slater行列式的形式

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.14})$$

其中 ψ_i 表示正交归一化的单量子态,待求.在这种多体波函数的形式下,能量的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{H} &= (\Psi, H\Psi) = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int d\tau \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \iint d\tau d\tau' \psi_i^*(r) \psi_j^*(r') V(r, r') \psi_i(r) \psi_j(r') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \iint d\tau d\tau' \psi_i^*(r) \psi_j^*(r') V(r, r') \psi_i(r') \psi_j(r) \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

由归一化条件

$$(\psi_i, \psi_i) = 1 \quad i = 1, 2, \dots \quad (\text{I.16})$$

之下,得

$$\delta \bar{H} - \sum_i \varepsilon_i \delta (\psi_i, \psi_i) = 0 \quad (\text{I.17})$$

ε_i 为Lagrange乘子.对上式计算,可得下列方程及其复共轭方程

$$\begin{aligned} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int d\tau' \psi_j^*(r') V \psi_i(r) \psi_j(r') \\ - \sum_{j \neq i} \int d\tau' \psi_j^*(r') V \psi_i(r') \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

此即Fock自洽场方程,与Hartree方程相比,不同之处在于式中出现了势能作用的交换项,它是由于波函数交换反对称所致.

I.5 粒子数表象下的Fock自洽场方法

粒子数表象也称二次量子化表象.上述坐标表象下的Hamilton仍然是个粗糙的近似,它忽略了粒子之间的关联效应(即剩余相互作用).在进一步的处理中有必要把粒子之间的剩余相互作用考虑进去.在粒子数表象下,我们可以把二体相互作用中的单体算符挑选出来,并把略去的二体算符部分表示出来.

1.全同Fermi子体系的量子态描述

$$|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma^+ \cdots |0\rangle \quad (\text{I.19})$$

$a_\alpha^+, a_\beta^+, a_\gamma^+, \cdots$ 分别代表在单粒子态 $\varphi_\alpha, \varphi_\beta, \varphi_\gamma, \cdots$ 上的粒子产生算符由Fermi子的交换反对称性,可得它的湮灭产生算符满足如下反对易关系

$$[a_\alpha, a_\beta^+]_+ = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{I.20})$$

$$[a_\alpha, a_\beta]_+ = [a_\alpha^+, a_\beta^+]_+ = 0 \quad (\text{I.21})$$

以上两公式概括了Fermi子湮灭产生算符的全部代数性质.

2.单体算符和二体算符 设 $\hat{F} = \sum_{a=1}^N \hat{f}(a)$ 表示N个单粒子算符 $\hat{f}(a)$ ($a = 1, 2, \cdots, N$) 之和.例如粒子系的总动量、总角动量、总动能、总粒子数、磁矩、电四极矩等都是这类算符. 设 $G = \sum_{a<b}^N \hat{g}(a, b)$ 是各二体算符 $\hat{g}(a, b) = \hat{g}(b, a)$ 之和.例如粒子的二体相互作用就属于此类. 可以证明,单体和二体算符在粒子数表象下可分别表示成

$$\hat{F} = \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} a_{\alpha}^+ a_{\beta} \quad (\text{I.22})$$

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} g_{\alpha'\beta',\beta\alpha} a_{\alpha'}^+ a_{\beta'}^+ a_{\beta} a_{\alpha} \quad (\text{I.23})$$

3.Hamilton量的二次量子化按照二次量子化的形式要求,多粒子系的Hamilton量表示为

$$H = \sum_{\nu\nu'} T_{\nu\nu'} a_{\nu}^+ a_{\nu'} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} a_{\mu}^+ a_{\nu}^+ a_{\nu'} a_{\mu'} \quad (\text{I.24})$$

选择Fock真空态,按Wick定理,并利用 $V_{\mu\nu,\mu'\nu'}$ 的反对称性质,Hamilton量可以写成

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu,\mu'\nu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle |a_{\mu}^+ a_{\mu'}| \rangle \langle |a_{\nu}^+ a_{\nu'}| \rangle + \sum_{\nu\nu'} \left[T_{\nu\nu'} + \sum_{\mu\mu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle |a_{\mu}^+ a_{\mu'}| \rangle \right] a_{\nu}^+ a_{\nu'} + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} a_{\mu}^+ a_{\nu}^+ a_{\nu'} a_{\mu'} \quad (\text{I.25})$$

式中 $| \rangle$ 表示Fock真空态(表示Fermi面之下的所有单粒子态都被粒子填补的状态), $\langle | | \rangle$ 表示在真空态下求平均,其中常数项对能谱无贡献.到此,以上诸式中单粒子态的选择还是任意的,我们可以适当选择使得H中的单体算符项已经对角化,即

$$T_{\nu\nu'} + \sum_{\mu\mu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} \langle |a_{\mu}^+ a_{\mu'}| \rangle = \varepsilon_{\nu} \delta_{\nu\nu'} \quad (\text{I.26})$$

上式即Fock方程
引入密度矩阵

$$\rho_{\mu'\mu} = \langle |a_{\mu}^+ a_{\mu'}| \rangle$$

和

$$U_{\nu\nu'} = \sum_{\mu\mu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} \rho_{\mu'\mu}$$

Fock方程可以表示为

$$U_{\nu\nu'} = \sum_{\mu\mu'} V_{\mu\nu,\mu'\nu'} \rho_{\mu'\mu} \quad (\text{I.27})$$

Fock基下粒子之间的剩余相互作用在真空态下的平均为零,但在激发态下平均值并不为零.作为近似,在Fock自洽场理论中这一项被略去. 到目前为止Fock方程已经很好的被矩阵化了,但要求解这个方程,只能用迭代的方式去逐步逼近,最后达到自洽. 矩阵化是Fock自洽场方法在粒子数表象下非常成功的地方.在哈特里的学生福克(B. A. Fock)和斯莱特(J. C. Slater)分别提出了考虑泡利原理的自洽场迭代方程和单行列式型多电子体系波函数之后.由于计算上的困难,HF方程整整沉寂了二十年.1950年以后,伴随着电脑技术的迅猛发展,HF方程与量子

化学一道获得长足发展,在HF方程的基础上,人们发展出了高级量子化学计算方法,使得计算精度进一步提高,通过对HF方程电子积分的简化和参数化,人们大大缩减了量子化学的计算量,使得对超过1000个原子的中等大小分子的计算成为可能。

II. 自洽场计算

II.1 关于H-F方程的几点讨论

H-F方程有一些性质.首先,它是等效的单电子Schrödinger方程,Fock算符相当于单电子的Hamilton算符,但是它本身依赖于H-F方程的解,因此H-F方程是一组非常复杂的非线性积分-微分方程,只能用迭代的方法求解.其次这个方程的解不是唯一的,由于方程的得到用得到了能量取最小值的必要条件,因此它的解可能只是能量曲面上局部极小值或者是鞍点而不是绝对的极小值.还可以证明,H-F方程的解构成了正交归一的完备函数集合,形成的解空间有两个正交的子空间,分别由有电子占据轨道的 ψ_i 和电子未占据轨道的 ψ_a 构成.另外还有关于这个方程的解的两个定理,即Koopmans¹定理以及Brillouin²定理.

在前面得到的方程中,不同的波函数例如 ψ_i 、 ψ_j 仅以下标 i 和 j 加以区分,实际上具体的波函数的不同体现在表征波函数的一系列量子数 $nlm_l m_s$ 上,但是又并不是在所有的情况下波函数都包含了这些量子数,因此可以依据波函数具体依赖哪几种量子数来将其进行分类.实际上,对于不同类型的波函数来说,本文讨论的近似方法也不一样,因此这种分类是必要的.在原子问题中,引入中心场近似,假定势场是球对称的,从而解具有 $R(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ 的形式,即将原来的方程化为径向的方程,在这种情况下来讨论径向的波函数.

第一种是径向波函数只和 nl 有关,这种特殊的情况下总波函数的形式是单个的Slater行列式(而一般的情况则是多个Slater行列式的线性叠加),例如原子的闭壳层组态就是这样的情况,处理这种情况的近似就是我们一般说的哈特里-福克方法(Hartree-Fock

method, HF).第二种是径向波函数与 nlm_s 有关,例如在开壳层组态中,自旋向上的电子数与自旋向下的电子数不等导致了波函数依赖自旋量子数,处理这种情况的方法叫做自旋极化的哈特里-福克方法(spin-polarized Hartree-Fock method, SPHF)或者叫做自旋非限制的哈特里-福克方法(spin-unrestricted Hartree-Fock method, SUHF);这种方法作近似计算时,仍然取波函数为单个的行列式,因此必然导致它得到的波函数没有实际的对称性质,也不是 \hat{S}^2 的本征函数.第三种情况是径向波函数和 $nlm_l m_s$ 都有关系,处理这种情况的方法叫做非限制的哈特里-福克方法(unrestricted Hartree-Fock method),和自旋非限制的方法类似.以上第二种情况和第三种情况,如果考虑体系的对称性,又发展出了自旋推广的哈特里-福克方法(SEHF)以及限制的哈特里-福克方法(RHF)等,前者的思想是先用自旋投影算符从 ψ 作出 \hat{S}^2 的本征函数 ψ_s ,再用 ψ_s 作为变分函数;后者的主要思想是要求 n 个简并的空间轨道在对称操作下按一定的不可约表示变换,即加上了对称性等价限制.最后指出,精确波函数一定满足对称性的要求,但满足对称性要求的近似波函数的能量值不一定最接近真实值.

II.2 原子结构的自洽场计算

II.2.1 径向Hartree-Fock方程

前面提到,原子问题中由于体系的球对称性可以引入中心场近似得到径向H-F方程³.取原子轨道的形式为 $R_{n_i l_i}(r)Y_{l_i m_{l_i}}(\theta, \varphi)\eta_i(\sigma)$,将能量表达为 $P_{n_i l_i}(r) = rR_{n_i l_i}(r)$ 的泛函的形式,再对径向函数变分可得:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} + \frac{2}{r}(Z - Y_{n_i l_i}(r)) - \lambda_i \right] P_{n_i l_i}(r) \quad (\text{II.1})$$

$$= \frac{2}{r} X_{n_i l_i}(r) + \sum_{j \neq i, l_j \neq l_i}^N \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r) \quad (\text{II.2})$$

¹特亚林·科普曼斯(Tjalling Koopmans)荷兰科学家,这个定理是1934年佳林·库普曼斯提出的.库普曼斯于1975年获得了诺贝尔奖,但在物理或化学领域,而是在经济学领域.

²布里渊,法国物理学家,其重要的科学贡献包括提出了布里渊区的概念等

³本文只讨论闭壳层组态的情况,因为这时电荷分布是球对称的,势场也就是球对称的,从而引入中心场并不是额外的简化,相反对于其他情况,引入中心场的方法是进一步简化.Hartree处理开壳层的方法计算量很大,而且求得的同意组态不同谱项的单粒子态波函数稍有不同,不便于应用.因此,Shortley提出另一种处理方法,对组态平均能量变分求极值,导出单粒子态满足的微分方程,这种方法有时叫做超Hartree-Fock方法

其中:

$$Y_{n_i l_i}(r) = \sum_j^N N_j Y_0(n_j l_j, n_j l_j / r) - Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) - (N_i - 1) \sum_{k \neq 0}^{\infty} f_k(l_i, l_i) Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r)$$

$$X_{n_i l_i}(r) = - \sum_{j \neq i}^N N_j \sum_{k=0}^{\infty} g_k(l_i, l_i) Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r) P_{n_j l_j}(r)$$

$$\lambda_i = -2\epsilon_i, \quad \lambda_{ij} = -2N_j \epsilon_{ij} \delta_{l_i l_j}$$

而

$$Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r) = \frac{1}{r^k} \int_0^r P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^k dr' + r^{k+1} \int_0^{\infty} P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^{-k-1} dr'$$

以及

$$f_k(l_i, l_i) = -\frac{2}{4l_i + 1} c^k(l_i 0, l_i 0)$$

$$g_k(l_i, l_i) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l_i + 1)(2l_i + 1)}} c^k(l_i 0, l_i 0)$$

而且方程的解 $\{P_{n_i l_i}(r)\}$ 满足边界条件和正交归一条件

$$P(0) = 0, \quad P(\infty) \rightarrow 0$$

$$\int_0^{\infty} P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr = \delta_{n_i n_j}$$

II.2.2 径向Hartree-Fock方程的数值解法

方程 (II.1) 的解可以用函数值表给出,即以表格的形式给出当 r 取某些值时相应的 $P_{n_i l_i}(r)$ 的数值,因此对这种函数的微分、积分等运算并不像一般的函数那样,而是需要用数值方法进行。

如果方程的右边为零,则退化为齐次方程。

令

$$q_{n_i l_i}(r) = \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \frac{2}{r} [Z - Y_{n_i l_i}(r)]$$

则齐次的径向H-F方程可写成

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{n_i l_i}(r) - q_{n_i l_i}(r) P_{n_i l_i}(r) = \lambda_i P_{n_i l_i}(r) \quad (\text{II.3})$$

⁴当 r 趋于 0 时,从 $Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r)$ 的表达式可以看出,它趋向于 r^{k+1} ,由此知道齐次的径向H-F方程的解的渐进形式,即 $P_{n_i l_i}(r) \sim r^{(l_i+1)}$,因为这个时候的势函数与核电荷为 Z 的类氢离子的势函数相同

设 $P_{n_i l_i}(r)$ 不为零的区间是 $[0, R]$,把它分为 M 等分,步 $h = \frac{R}{M}$,第 k 等分的终点用 r_k 表示,称为结点或网格点.记 $P_{n_i l_i}(r_k) = P_k, q_{n_i l_i}(r_k) = q_k, \lambda_i = \lambda$. 则方程(II.3)可用下面的近似差分方程逼近:

$$\frac{1}{h} (P_{k+1} - 2P_k + P_{k-1}) - q_k P_k = \lambda P_k \quad (\text{II.4})$$

或

$$P_{k+1} = -P_{k-1} + (2 + q_k h^2 + \lambda h^2) P_k \quad (\text{II.5})$$

相应的边界条件变为

$$P_0 = 0, \quad P_M \approx 0$$

我们知道解当 $r \rightarrow 0$ 的渐进形式⁴,因此可用级数展开的办法求得 P_1, P_2 等开头几点的值.只要步长 h 足够小,这几点的数值可以足够精确.从而由式 (II.5) 可知,给定一个 λ 值,知道了 P_0, P_1 , 就可以求出 P_2 ,接着可以求 P_3 的值,直到 P_M .但是对于任意的 λ, P_M 的取值将会是发散的,但只要选择适当的 λ ,就可以获得 $P_M \sim 0$ 的解.这个时候的 λ 就是方程 (II.4) 的近似本征值,而数组 (P_0, P_1, \dots, P_M) 给出了相应的本征函数,乘上适当的常数可以使它满足归一条件。

以上是数值方法求解齐次的径向H-F方程的主要思想,但实际上为了提高求解的效率和精度,需要考虑一些具体问题.例如,径向函数在 r 很小的地方变化很剧烈,在 r 大的地方变化比较缓慢,为了得到足够精确的解,在 r 小的地方步长必须很小,但径向函数不等于零的区间延伸得相当宽广,如果步长取得太小,结点太多,计算量就太大,这个时候的取点就不是平均的了.再者,我们得到 (II.4) 式的时候实际上只取了径向函数数值微分的第一项,因此在要求更精确的计算中应当取到数值微分的第二项,这个就是Numerov的差分方法.此外,如果考虑在原子核的邻近波函数变化很剧烈,用数值方法较难处理,由于我们知道这时势函数和解的渐进形式,可用级数展开的方法求得在零附近几点的波函数的值以提高计算的精确度。

满足相同边界条件和归一条件的非齐次方程的解与相应的齐次方程的解有类似的地方.对于给定的 $n_i l_i$ 值,解的节点数相同,在原子核附近和远离原子核处的渐进行为相似.但是非齐次方程解的情况比相应的齐次方程的要复杂些.首先

由于方程对于 $P_{n_i, l_i}(r)$ 不是齐次的,解不能乘以任意常数,所以不能用先求出满足边界条件和正交归一条件的解再归一化的办法,必须在求解过程中同时使边界条件和正交归一条件得到满足.其次,本征值的初值会更难以寻找.将方程(II.1)改写为:

$$\frac{d^2 P_{n_i, l_i}(r)}{dr^2} = F_i(r)P_{n_i, l_i}(r) + G_i$$

其中

$$F_i(r) = \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \frac{2}{r} [Z - Y_{n_i, l_i}(r)] + \lambda_i$$

$$G_i = \frac{2}{r} X_{n_i, l_i}(r) + \sum_{j \neq i, l_j \neq l_i}^N \lambda_{ij} P_{n_j, l_j}(r)$$

按Numerov方法差分化,可以得到下面的差分方程:

$$t_{j-\alpha}(h_i)P_{j-\alpha} + s_j(h_i)P_j + t_{j+1}(h_i)P_{j+1} = c_j(h_i) \\ j = 1, 2, \dots, M$$

其中

$$t_j(h_i) = 1 - \frac{1}{12} h_j^2 F_j \\ s_j(h_i) = -(2 + \frac{5}{6} h_j^2 F_j) \\ c_j(h_i) = \frac{1}{12} h_j^2 (G_{j-\alpha} + 10G_j + G_{j+1}) \\ P_j = P_{n_i, l_i}(r_j) \\ F_j = F_j(r_j) \\ G_j = G_j(r_j) \\ h_i = r_{j+1} - r_j$$

对于这个方程,一般有两种解法,即打靶法和直接解代数方程组的方法.

前面我们所讨论的都是一轮计算中的问题,即假定势函数为已知,求各单粒子态的径向函数.在一轮计算中,可以求出足够数目的本征值和相应的原子轨道,以容纳体系的全部电子.利用这一轮计算得出的轨道,可以重新计算 $Y_{n_i, l_i}(r)$, $X_{n_i, l_i}(r)$ 等函数,再进行下一轮的计算.重复进行下去,直到相继两次的计算结果的偏差小达到要求的精度为止.所需的迭代次数和初始选择的波函数是紧密相关的,所以要尽可能选择接近实际的输出势函数.

II.2.3 径向Hartree-Fock方程的分析解法

径向H-F方程也可以用分析方法来近似求解.选取一组基函数,把原子轨道表达成他们的线性组合,将总能量用这些原子轨道的组合系数表示出来,然后在保持原子轨道正交的条件下,对组合系数进行变分,使总能量取极小值,由此得到关于组合系数的代数方程组,成为Roothaan方程.用自洽迭代方法解Roothaan方程,即可求得轨道能量和组合系数,从而求得再这组基函数中体系总能量的最小值.然后调整基函数的指数,进行新一轮计算,直到总能量不再降低为止,就得到最佳指数基函数组合出来的原子轨道的近似分析解了.与数值解相比,数值解原则上能得到更精确的解,而且计算方法统一,但是数值解只是以数值表的形式给出,分析解通过基函数的指数和系数来表达,便于应用.

II.3 分子的自洽场计算

II.3.1 分子轨道的自洽场方程

分子作为一个多粒子体系,从量子力学的观点来看与原子体系并无区别,因此关于原子问题的许多论述,例如交换对称性和Pauli原理、单粒子近似、自洽场近似方法和H-F方程等,对于分子也是同样成立的.但具体来说也有不同之处.首先,分子体系的运动形式更为复杂,在考虑体系运动时,必须同时考虑电子和原子核的运动,更精细一点还需考虑电子自旋轨道耦合、电子自旋-核自旋耦合、不同核之间的自旋耦合等.引入波恩-奥本海默绝热近似之后,我们把分子整体的平动、转动和振动与电子的运动分开处理,而把电子运动与原子核运动之间的相互作用作为微扰.此外,分子体系中电子所处的势场不具有球对称性,而只具有点群对称性,因此分子体系的电子状态不能用角动量理论或者旋转群来描述,而只能用点群来描述,为了标注分子的电子状态,就不能用量子数和磁量子数,而要用分子所属点群的不可约表示记号.

确定最优分子轨道方法和求最优原子轨道的方法类似,就是把体系总能量表达为分子轨道的泛函,在保持分子轨道正交归一的条件下变分求极值,导出分子体系的单电子Schrödinger方程,解之即可得到分子轨道函数和轨道的能量.Hartree-Fock方法的论述同样适用于分子体系,但是由于分子体系没有球对称性,其H-F方程不能简化为径向方程之后用数值方法求解.和上文提到的分析解法类似,为了解决计算分子

轨道的困难,可以把分子轨道按照某一个选定的完备基组展开.这样一来对分子轨道的变分就转化为对展开系数的变分,Hartree-Fock方程就从一组非线性的积分-微分方程转化为一组数目有限的代数方程——Hartree-Fock-Roothaan方程.这组方程仍然是非线性的,只能用迭代的方法求解,得到的解只是近似的,因为要精确逼近任意函数,必须用无限多项,但实际中只能取有限的项.通常把严格满足H-F方程的解称为H-F轨道,而把在选定的有限基组下满足HFR方程的解称为自洽场分子轨道.

基组的选择是任意的,总的原则是要提高计算效率,即要求基函数的数目尽可能小,而逼近的精度有尽可能高.最早想到的是将基组选为组成分子的原子轨道集合.将分子轨道表达为原子轨道线性组合的方法称为LCAO-MO方法.这种方法能够只用很小的基组就把分子轨道的特征表达出来,还能分子的性质和原子的性质联系起来,对于寻找化学现象的规律很有帮助.下面推导闭壳层组态的HFR方程,设分子有N个原子核和n个电子.定义单电子算符为

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{s=1}^N \frac{Z_s}{r_{is}}$$

双电子算符为:

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

其中 Z_s 为第s个原子核的电荷, r_{is} 是电子i到核s之间的距离, r_{is} 是电子i到电子j之间的距离.记空间轨道为 $\{\Phi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, \frac{n}{2}$),可以得到与原子体系类似的能量表达式

$$E = 2 \sum_i^{n/2} f_i + \sum_i^{n/2} \sum_i^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

式中

$$f_i = \langle \Phi_i | \hat{h}_i | \Phi_i \rangle$$

$$J_{ij} = J_{ji} = \langle \Phi_i | \hat{J}_{ij} | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i \Phi_j | \hat{g}_{ij} | \Phi_i \Phi_j \rangle$$

$$K_{ij} = K_{ji} = \langle \Phi_i | \hat{K}_{ij} | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i \Phi_j | \hat{g}_{ij} | \Phi_j \Phi_i \rangle$$

设分子轨道用基函数展开为

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

并且定义

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)g_{12}\chi_{\lambda}(2)\chi_{\sigma}(2)d\tau_1d\tau_2$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)d\tau_1$$

在这组基下通过类似前面的变分处理可以得到HFR方程

$$\sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu})c_{\nu i} = 0 \quad (\text{II.6})$$

其中

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)]P_{\sigma\lambda}$$

$$P_{\sigma\lambda} = \sum_{j=1}^m c_{\sigma j} c_{\lambda j}^*$$

用矩阵的形式表达(II.6)式为

$$Fc = Sc\epsilon, \quad F = h + G \quad (\text{II.7})$$

通常把 F, h, G 分别叫做Fock矩阵、Hamilton矩阵和电子排斥矩阵.矩阵 P 称为密度矩阵, S 称为重叠矩阵.(II.7)式形式上是一个广义的本征方程,解它相当于要寻找一个变换矩阵 c ,它同时将 S 矩阵变为单位矩阵,将 F 变为对角矩阵 ϵ , ϵ 的对角元就是需求的本征值——分子轨道能级.为了便于寻找矩阵 c ,我们将(6)式变为标准本征方程,这相当于将基组正交化 $\chi^{\tau} = \chi S^{-\frac{1}{2}}, S^{-\frac{1}{2}}$ 是 S^{-1} 的平方根矩阵.在这样的基下,(II.7)式变为:

$$F^{\tau} c^{\tau} = c^{\tau} \epsilon \quad (\text{II.8})$$

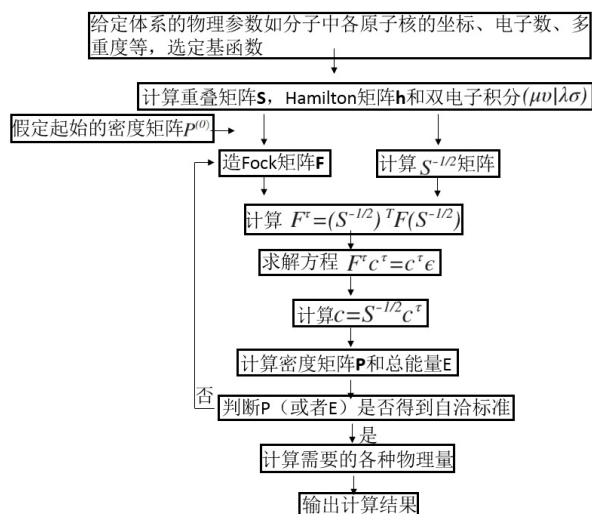
解方程(II.8)相当于对基组 χ^{τ} 作酉变换,使得 F^{τ} 对角化.

对于开壳层组态的情况,有相应的限制的HFR方程和非限制的HFR方程,本文不再赘述.

II.3.2 自洽场计算过程

HFR方程是非线性代数方程组,可以用迭代的方法求解.大体步骤是,首先把单电子积分和双电子积分计算出来.然后假定一个起始密度矩阵,以便造出起始的Fock矩阵.由起始的Fock矩阵可以求得第一轮计算的本征值和本征矢,由本征矢又可以计算密度矩阵,接下来重复前述过程开始下一轮计算.如此循环下去,知道相继两轮计算的密度矩阵或总能量的差别达到指定的自洽标准为止,这时就是HFR方程的解了.由求

得的分子轨道造出体系的总状态波函数,可以计算各种需要的物理量.计算过程可用框图表示如下:



III. 氦原子基态能量计算

类氦原子体系是由两个运动电子强相互关联的最基本的库仑三体系统,可用于检验各种研究多体问题的方法的正确性和可靠性.类氦原子体系的薛定谔方程不能精确地解析求解,只能借助于各种近似方法来处理,下面利用Hartree-Fock-Roothaan 方法进行处理.

III.1 HFR方程

对于原子,常采用Slater型轨道的线性组合,归一化的Slater型轨道有如下形式:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = [(2\zeta_i)^{2n_i+1} / (2n_i!)]^{1/2} r^{n_i-1} \exp(-\zeta_i r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{III.1})$$

其中 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, n_i, ζ_i 是可变参数,在实际的计算中, n_i 通常取作整数,因此Slater型轨道与氢原子的波函数有相同的形式.此时,若单电子波函数利用Slater基展开,即

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.2})$$

对于一组给定的 n_i, ζ_i 的值,HF方程可化为一组关于展开系数 c_i 的非线性代数方程组,称为HFR方程.其矩阵形式如下:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{III.3})$$

其中, \mathbf{F} 为Fock矩阵

$$F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle \quad (\text{III.4})$$

\hat{F} 为Fock算符,其形式见(123123123), \mathbf{S} 是交叠矩阵

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{III.5})$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ 是本征值矩阵,为一对角矩阵. \mathbf{C} 是系数矩阵,与第 i 个本征值 ε_i 相对应的是第 i 列.由于算符 \hat{F} 包涵单电子波函数,因此HFR方程仍需利用自洽场法求解.

对于氦原子基态,波函数可写为

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \chi(s_1, s_2) \quad (\text{III.6})$$

式中 $\chi(s_1, s_2)$ 是反对称的自旋波函数,将基函数中的 n_i 取作1,将单电子波函数取作两个Slater型轨道的叠加.即

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_i) = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (\text{III.7})$$

其中,

$$\phi_i = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2\zeta_i^{3/2} \exp(-\zeta_i r_i) = (\zeta_i^3 / \pi)^{1/2} \exp(-\zeta_i r_i) \quad (\text{III.8})$$

对于基态氦原子,Fock算符可以简单写成

$$F = h + J = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] + \int \frac{\psi_{1s}^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \quad (\text{III.9})$$

其中, h 为单电子算符, J 为库伦算符.

III.2 数值方法

利用Slater基函数的形式(III.1)和归一性计算交叠矩阵,可得:

$$S_{ii} = 1; S_{ij} = S_{ji} = 8(\zeta_i \zeta_j)^{3/2} / (\zeta_i + \zeta_j)^3 \quad (i, j = 1, 2) \quad (\text{III.10})$$

Fock矩阵可以分成两部分:

$$F_{ij} = h_{ij} + J_{ij} \quad (\text{III.11})$$

单电子算符 h 的对角矩阵易得:

$$h_{ii} = \left\langle \phi_i \left| \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{\zeta_j}{r} \right] + \frac{\zeta_j - Z}{r} \right| \phi_i \right\rangle = \zeta_i^2 / 2 - Z \zeta_i \quad (\text{III.12})$$

h 算符的非对角矩阵

$$h_{ij} = \left\langle \phi_i \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{\zeta_j}{r} \right) + \frac{\zeta_j - Z}{r} \right| \phi_j \right\rangle = -4\zeta_j^2 (\zeta_i \zeta_j)^3 / 2 / (\zeta_i + \zeta_j)^3 + 4(\zeta_i - Z)(\zeta_i \zeta_j)^3 / 2 / (\zeta_i + \zeta_j)^2 \quad (\text{III.13})$$

J 算符代表电子之间的库伦势能,可通过求解泊松方程

$$\nabla^2 J(r) = -4\pi\psi_{1s}^2(r) \quad (\text{III.14})$$

得到,由对称性可简化得:

$$\frac{d^2 J}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dJ}{dr} = -4\pi\psi_{1s}^2(r) \quad (\text{III.15})$$

方程的数值解有如下递推关系:

$$J(r+h) = 2J(r) - J(r-h) - 2h/r[J(r) + J(r-h)] - 4\pi\psi_{1s}^2(r)h^2 \quad (\text{III.16})$$

式中 h 为积分步长,若想利用递推公式,还需计算 $J(0)$ 和 $J(h)$

$$J(0) = \int \frac{\psi_{1s}^2(r')}{r'} d\tau' \quad (\text{III.17})$$

将(??)乘以 r 并令 $r=0$ 可得:

$$\left(\frac{dJ}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{III.18})$$

因此有: $J(0) = J(h)$ 利用两项展开的HFR函数(III.7),方程(III.3)是 2×2 的矩阵方程.由

$$\text{Det}(\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}) = 0 \quad (\text{III.19})$$

的根给出本征值:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{III.20})$$

其中,

$$a = 1 - S_{12}^2, b = 2F_{12}S_{12} - F_{11} - F_{23}, c = F_{11}F_{22} - F_{12}^2 \quad (\text{III.21})$$

相应的本征矢为

$$\frac{c_{21}}{c_{11}} = -\frac{f_{11} - \varepsilon_1}{F_{12} - \varepsilon_1 S_{12}}, \frac{c_{22}}{c_{12}} = -\frac{f_{11} - \varepsilon_2}{F_{12} - \varepsilon_2 S_{12}} \quad (\text{III.22})$$

得到波函数后可写出氦原子的基态能量为:

$$E = 2\varepsilon_1 - \int \psi_{1s}(r) J(r) \psi_{1s}(r) dr \quad (\text{III.23})$$

具体计算时,使轨道指数 ζ_1, ζ_2 在矩形格子上变化来搜索最小的能量,对于给定的 ζ_1, ζ_2 ,先计算交叠矩阵(III.10)和单电子算符的矩阵(III.12,III.13),计算库伦算符的矩阵时,用(III.17)式和递推公式(III.16)计算库伦算符,再用梯形公式求积库伦算符的矩阵 J_{ij} , r 的范围取为 $0 \sim 100$,分为10000个等间距的格子.初次迭代时,由于波函数 $\psi_{1s}^2(r')$ 中的展开系数未知,因此可用 ϕ_1^2 代替,这时有

$$J(r) = \frac{1}{r} [1 - (1 + \zeta_1 r) e^{-2\zeta_1 r}] \quad (\text{III.24})$$

利用求得的交叠矩阵和Fock矩阵,代入(III.20,III.22)可得本征值和本征矢,最后计算能量值.利用求得的本征矢再次计算库伦算符及其矩阵,又可得到本征值和本征矢,如此反复迭代直至自治.下面取自洽调节为 $\Delta E_{i-1,i} < 10^{-5}$, i 是迭代的次数.除了能量标准之外,由于HFR波函数是变分函数,因此也必须满足位力定理,即:

$$\text{vir} = V/E = 2$$

另外,HFR波函数的渐进行为也有限制,对于 $r \rightarrow \infty$,通过STO里的 $n_i \geq l+1$ 即可,对于 $r \rightarrow 0$ 的行为,要求径向波函数满足歧点条件(cusp condition),即

$$\text{cusp} = (l+1) \left[\frac{1}{f_{nl}(r)} \frac{df_{nl}(r)}{dr} \right]_{r=0} + Z = 0 \quad (\text{III.25})$$

这里, $f_{nl}(r) = R_{nl}(r)/r^l$.

III.3 结果与讨论

经过初步的搜索可以确定 ζ 范围,在 $\zeta_1 = 1.25 \sim 1.60, \zeta_2 = 2.44 \sim 3.30$ 区间分别以步长0.01和0.02计算,结果如图1所示.计算表明,HFR方程迭代收敛很快,通常10~20次迭代即可.

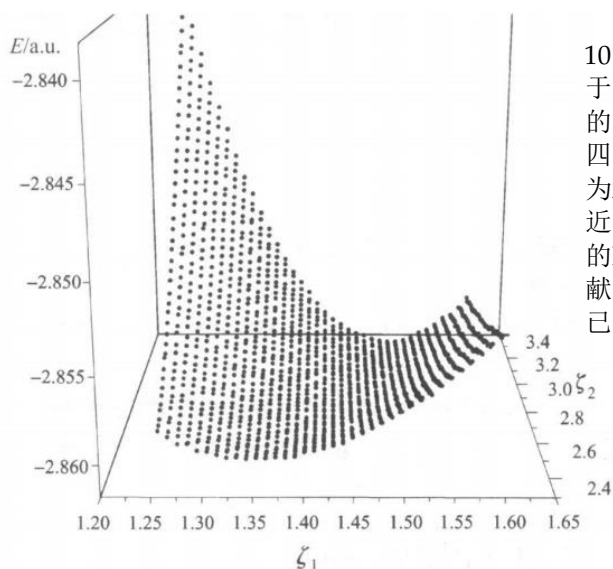


Figure 1: 矩形(ζ_1, ζ_2)格子上的氦原子基态能量

下表中列出了满足要求 $\Delta E_{i-1,i} < 10^{-5}$, $|\text{vir} - 2| < 0.001$, $|\text{cusp}| < 0.01$ 的结果. 由于在计算原子其他性质时, 波函数在 $r \rightarrow 0$ 附近的行为通常对结果影响较大, 因此选择表中第四行作为方程的解. 表中所得 ϵ_1 值经单位换算为 24.99eV 与氦原子电离能的实验值 24.58eV 接近. 原则上, 当基函数展开中有无穷多项时, 解析的 HF 结果可以逼近数值 HF 的结果, 但实际上文献^[9]的计算表明, 利用 12 项 STO 展开的计算结果已经与数值 HF 结果几乎一致.

表 1 基态氦原子 RHF 方程的数值解

ζ_1	ζ_2	$E/a.u.$	cusp	vir	$\epsilon_1/a.u.$	c_{11}	c_{21}
1.45	2.86	-2.862622	0.009758	2.000007	-0.918459	0.835672	0.188661
1.45	2.88	-2.862626	0.004088	1.999544	-0.918800	0.838351	0.186184
1.46	2.90	-2.862490	0.007130	2.000924	-0.917862	0.845199	0.178532
1.46	2.92	-2.862568	0.001667	2.000406	-0.918266	0.847706	0.176210
1.46	2.96	-2.862679	-0.009413	1.999371	-0.919035	0.852508	0.171760
1.47	2.98	-2.862565	-0.005599	2.000946	-0.918032	0.858824	0.164611

III.4 补充说明

- 关于 Slater 基函数基函数的选择对于 SCF 的计算结果至关重要. Slater 函数基组是现在比较常用的, 其形式为:

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = N_s R_n(\zeta, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{III.26})$$

其中, N_s 是归一化常数, $N_s = \frac{(2\zeta)^{(2n+1)/2}}{\sqrt{(2n!)}}$, Y_{lm} 是球谐函数, 而 $R_n(\zeta, r) = r^{n-1} \exp(-\zeta r)$, 其中 ζ 为与 (n, l) 有关的参数. n, l, m 取整数, 变化范围与原子轨道中三个量子数的相

同, 即:

$$l \geq 0, n \geq l + 1, -l \leq m \leq l$$

STO 中的指数 ζ 最初是按一定经验规则各处的, 而后有人用 STO 基组进行原子的 SCF 计算, 根据使总能量最低的原则选取 ζ , 从而求出了所有元素的电子占据轨道的 ζ_{nl} . 原则上, 当 STO 用于分子计算时, ζ 应该重新优选, 但是这样做计算量太大且收效不显著. 对于组成原子的价电子层以下的每个原子轨道用一个 STO 代表的基组称为最小基组. 例如, 碳原子的最小基组是 $1s(5.6727)$, $2s(1.6083)$, $2p_z(1.2107)$, $2p_x(1.2107)$, $2p_y(1.2107)$ (括号内的数字

为 ζ 值).Clementi发现,若对每个原子轨道用两个 ζ 不同的STO代表,则对原子的SCF计算结果大为改善,对分子也同样.这种基组称为双 ζ 基组.例如,碳原子的双 ζ 基组是 $1s(7.4831), 1s'(5.1117)$

$,2s(1.8366), 2s'(1.1635)$
 $,2p_z(2.7238), 2p_x(2.7238)$
 $,2p_y(2.7238), 2p'_z(1.2549)$
 $,2p'_x(1.2549), 2p'_y(1.2549)$

当 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时,STO基具有正确波函数的渐进行为.精确的原子轨道 ψ_{lm} 在点满足歧点条件(cusp condition)(III.25)而STO基组满足歧点条件也是其重要优点.

2. 其他原子的计算实例

对于从He到Xe的所有中性原子或离子,已经有相关文献给出了HFR方法计算的结果,具体结果见文献^{[10][11]}

3. J.A. Pople的贡献

上面已介绍了哈特里-福克方法,虽然引入了基函数和高斯型基函数,离实用仍有很大距离,瓶颈在于如式(I.15)那样的至少是六维的多中心积分,这种积分在计算中可达 $10^6 \sim 10^9$ 个.波普尔发明了一种方法,可使计算工作量减少一到两个数量级.他构造了一系列质量逐步改进的基函数,并进行了大量的计算加以检验,这是一个决定性的成就,由于这种改进才使哈特里-福克方法可以应用于实际的化学问题.为了进一步得到分子的结构,人们不仅要计算一定构型的能量,为了求得平衡的构型,还要知道能量的一阶乃至二阶导数,波普尔在早期Pulay P工作的基础上,开发了有效计算这些导数的方法.波普尔在1970年将这些进展开成为一个应用软件GUASSIAN,并不断做出改进,1990年代又将密度泛函方法引入.这一软件已为化学界广泛采用.虽然上述方法只计及电子交换,而忽略了电子间的相关,但对能量计算来说,误差已不足1%.

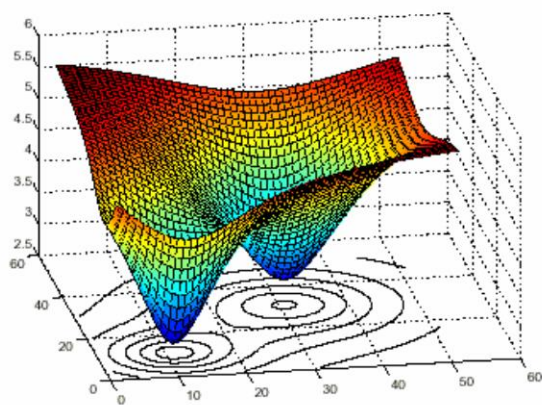


Figure 2: 量子化学计算所得的一个化学反应的位能面

REFERENCES

- [1] 曾谨言. 量子力学(卷I)[J]. 2000.
- [2] 曾谨言. 量子力学(卷II)[J]. 2000.
- [3] 程檀生. 现代量子力学教程[M]. 北京大学出版社, 2006.
- [4] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学基本原理和从头计算法(中册)[J]. 1985.
- [5] Levin F S. An introduction to quantum theory[M]. Cambridge University Press, 2001.
- [6] 阎守胜. 固体物理基础[M]. 北京大学出版社, 2000.
- [7] Fischer C F. Hartree-Fock method for atoms. A numerical approach[J]. 1977.
- [8] 陈冠军. 氦原子基态能量的Roothaan-Hartree-Fock 计算[J]. 大学物理, 2010, 29(012): 7-9.
- [9] Roothaan C C J, Sachs L M, Weiss A W. Analytical Self-Consistent Field Functions for the Atomic Configurations $1s^2, 1s^22s$, and $1s^22s^2$ [J]. Reviews of Modern Physics, 1960, 32(2): 186.
- [10] Koga T, Watanabe S, Kanayama K, et al. Improved Roothaan - Hartree - Fock wave functions for atoms and ions with $N \leq 54$ [J]. The Journal of chemical physics, 1995, 103: 3000.
- [11] Clementi E, Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions: Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$ [J]. Atomic data and nuclear data tables, 1974, 14: 177.