

Hartree-Fock-Roothaan方程

- 当每个分子轨道按某个基组集合展开,用有限展开项,按一定精度逼近分子轨道。这样,对分子轨道的变分就转变为对展开系数的变分。H-F方程($F\phi = \epsilon\phi$)就**从一组非线性的微积分方程转化为一组数目有限的代数方程**,只需迭代求解分子轨道组合系数,即为**Hartree-Fock-Roothaan方程**。
- Hartree-Fock-Roothaan方程就是Hartree-Fock方程在某种函数空间的矩阵表示。所以,只要把Hartree-Fock方程中的算符和分子轨道用**矩阵表示出来**,就得到Hartree-Fock-Roothaan方程。

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{m1} & S_{m2} & \cdots & S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix}$$

将上面线性方程可写成矩阵形式

$$\hat{F}C = SC\varepsilon$$

该方程为广义本征方程。其中 ε 相当于算符 F 的本征值， C 相当于算符 F 属于本征值 ε 的本征向量。

Roothaan 方程（指线性方程）非零解的条件是下列久期行列式值为零：

$$\det \left| \hat{F}_{rs} - \varepsilon_i S_{rs} \right| = 0$$

由于矩阵元 F_{rs} 中包含分子轨道 ϕ_j 即含未知的展开系数 C_{nj}

所以只能用自洽场迭代的方法解 **Roothaan** 方程

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle$$

$$= \langle \chi_r(1) | \hat{h}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle]$$

$$h_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{h}(1) | \chi_s(1) \rangle$$

单电子积分

单电子哈密顿算符

$$\hat{J}_j(1) \chi_s(1) = \chi_s(1) \int \frac{\phi_j^*(2) \phi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 = \chi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj}^* \int \frac{\chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj}^* \int \int \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj}^* \underline{(rs | tu)}$$

双电子排斥积分

同理: $\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj}^* \underline{(ru | ts)}$ ↗ 双电子交换积分

n为电子数，n/2为占据轨道数

$$\therefore F_{rs} = h_{rs} + \sum_{tu} \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs | tu) - (ru | ts)]$$

定义密度矩阵元 $P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}$ (注: \mathbf{P} 为Hermite矩阵)

$$\therefore F_{rs} = h_{rs} + \sum_{tu} P_{tu} \left[(rs | tu) - \frac{1}{2} (ru | ts) \right]$$

F_{rs} 又可表达为:

$$F_{rs} = h_{rs} + G_{rs}$$
$$G_{rs} = \sum_{tu} P_{tu} \left[(rs | tu) - \frac{1}{2} (ru | ts) \right]$$

h_{rs} 为Hamilton矩阵, G_{rs} 为电子排斥矩阵

对于基组是正交归一的，则

$$\begin{aligned}FC &= SC\varepsilon \\ \Rightarrow FC &= C\varepsilon\end{aligned}$$

注：F (Fock 矩阵)、S (重叠矩阵) 均为 Hermite 矩阵。

如果基组不是正交归一的 总能获得酉阵A，使得 $I=A^+SA$

对于 Hermite 矩阵，总能找到酉矩阵作酉变换，使其对角化

令 $C = AC'$ 代入 $FC = SC\varepsilon$

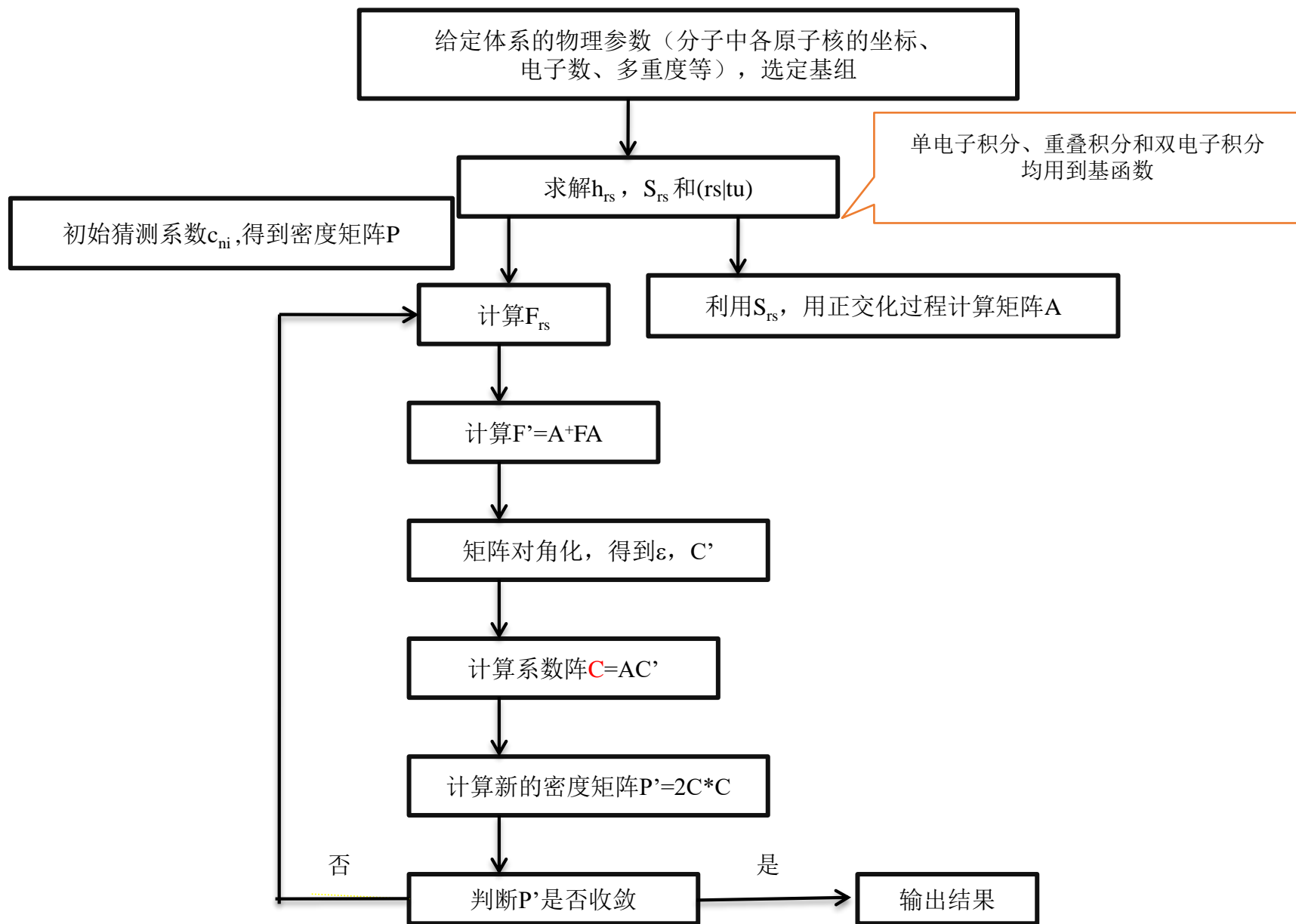
得 $FAC' = SAC'\varepsilon$

左乘 A^+ $A^+FAC' = A^+SAC'\varepsilon$

得到 $F'C' = C'\varepsilon$

解HFR方程：

1. 选择基组；
2. 分别求解单电子、重叠和双电子积分： h_{rs} ， S_{rs} 和 $(rs|tu)$ ；
3. 利用重叠积分 S_{rs} ，用正交化过程计算矩阵 A ；
4. 初始猜测系数 c_{ni} $\varphi_i = \sum_n c_{ni} \chi_s$ ，并得到密度矩阵 P ；
5. 计算Fock矩阵元， F_{rs} ；
6. 计算 $F' = A^+ F A$ ；
7. 矩阵对角化，得到 ϵ ， C' ；
8. 计算系数阵 $C = AC'$ ；
9. 计算新的密度矩阵 $P = 2C^* C$ ；
10. 检查是否收敛：是，结束计算；否，返回步骤5。



一个具体的例子——氨的目

在每次迭代后输出核哈密顿矩阵、MO系数、本征值、密度矩阵、Fock矩阵等一大堆矩阵

输入文件

```
%chk=NH3
#p HF/sto-3g fopt=z-matrix iop(5/13=1, 5/33=3, 6/7=3) optcyc=90 freq ginput
***
0 1
N
H          1          B1
H          1          B1   2          A1
H          1          B1   3          A1   2          -120.

B1          1.00000000
A1          109.47120255
```

输出所有的分子轨道信息

输出文件

先求单电子积分、双电子积分
以及重叠积分

*** Overlap ***

	1	2	3	4	5
1	0.100000D+01				
2	0.235038D+00	0.100000D+01			
3	0.000000D+00	0.000000D+00	0.100000D+01		
4	0.000000D+00	0.000000D+00	0.000000D+00	0.100000D+01	
5	0.000000D+00	0.000000D+00	0.000000D+00	0.000000D+00	0.100000D+01
6	0.566017D-01	0.486622D+00	-0.201763D+00	-0.141794D+00	0.358448D+00
7	0.566017D-01	0.486622D+00	0.403525D+00	-0.162683D+00	0.000000D+00
8	0.566017D-01	0.486622D+00	-0.201763D+00	-0.141794D+00	-0.358448D+00
	6	7	8		
6	0.100000D+01				
7	0.203602D+00	0.100000D+01			
8	0.194358D+00	0.203602D+00	0.100000D+01		

Core hamiltonian (alpha):

	1	2	3	4	5
1	-0.257435D+02				
2	-0.592527D+01	-0.777437D+01			
3	0.000000D+00	0.000000D+00	-0.646326D+01		
4	0.158280D-01	0.182744D+00	0.565766D-02	-0.634408D+01	
5	0.000000D+00	0.000000D+00	0.000000D+00	0.000000D+00	-0.647180D+01
6	-0.143799D+01	-0.326052D+01	0.114393D+01	0.857406D+00	-0.203469D+01
7	-0.143805D+01	-0.326312D+01	-0.229089D+01	0.977068D+00	0.000000D+00
8	-0.143799D+01	-0.326052D+01	0.114393D+01	0.857406D+00	0.203469D+01
	6	7	8		
6	-0.460988D+01				
7	-0.120530D+01	-0.461562D+01			
8	-0.115825D+01	-0.120530D+01	-0.460988D+01		

初猜一组系数，求得密度矩阵

Final density matrix:

```
      1      2      3      4      5
1  0.104209D+01
2 -0.165633D+00  0.720522D+00
3 -0.142446D-02  0.799712D-02  0.350312D+00
4 -0.520662D-01  0.284348D+00  0.175574D-01  0.838633D+00
5  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.344944D+00
6 -0.327654D-01  0.725607D-01 -0.150202D+00 -0.121762D+00  0.251235D+00
7 -0.318455D-01  0.685898D-01  0.290666D+00 -0.133152D+00  0.000000D+00
8 -0.327654D-01  0.725607D-01 -0.150202D+00 -0.121762D+00 -0.251235D+00
      6      7      8
6  0.284219D+00
7 -0.837201D-01  0.287506D+00
8 -0.817465D-01 -0.837201D-01  0.284219D+00
```

由密度矩阵，可求得Fock矩阵

Fock matrix (alpha):

```
      1      2      3      4      5
1 -0.152909D+02
2 -0.389176D+01 -0.191807D+01
3  0.537776D-03  0.514339D-03 -0.302076D+00
4  0.229111D-01  0.104725D+00  0.278513D-03 -0.332102D+00
5  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00 -0.309639D+00
6 -0.951604D+00 -0.861882D+00  0.218235D+00  0.191602D+00 -0.384767D+00
7 -0.951698D+00 -0.862178D+00 -0.433583D+00  0.213704D+00  0.000000D+00
8 -0.951604D+00 -0.861882D+00  0.218235D+00  0.191602D+00  0.384767D+00
      6      7      8
6 -0.517354D+00
7 -0.313865D+00 -0.517940D+00
8 -0.303768D+00 -0.313865D+00 -0.517354D+00
```

Molecular Orbital Coefficients:

				1	2	3	4	5
				0	0	0	0	0
Eigenvalues --				-15.29879	-1.07539	0.57164	-0.56351	-0.34333
1	1	N	1S	0.99341	-0.22012	0.00000	0.00191	-0.08230
2			2S	0.03163	0.74044	0.00000	-0.00845	0.41376
3			2PX	-0.00003	-0.00090	0.00000	0.59095	0.03301
4			2PY	-0.00446	-0.12297	0.00000	0.02115	0.90722
5			2PZ	0.00000	0.00000	0.58732	0.00000	0.00000
6	2	H	1S	-0.00652	0.16146	0.42777	-0.24733	-0.11813
7	3	H	1S	-0.00653	0.16188	0.00000	0.49800	-0.11324
8	4	H	1S	-0.00652	0.16146	-0.42777	-0.24733	0.11813

分子轨道系数

				6	7	8
				V	V	V
Eigenvalues --				0.61625	0.72130	0.73318
1	1	N	1S	-0.18602	-0.00797	0.00000
2			2S	1.24979	0.05504	0.00000
3			2PX	-0.05238	1.04500	0.00000
4			2PY	-0.51651	-0.05740	0.00000
5			2PZ	0.00000	0.00000	1.05991
6	2	H	1S	-0.73147	0.45887	-0.85341
7	3	H	1S	-0.66348	-1.01509	0.00000
8	4	H	1S	-0.73147	0.45887	0.85341

Orbital energies and kinetic energies (alpha):

		1	2
1	O	-15.298785	21.694519
2	O	-1.075391	1.625340
3	O	-0.571640	1.161545
4	O	-0.563509	1.171020
5	O	-0.343330	1.882956
6	V	0.616245	2.586776
7	V	0.721304	2.398802
8	V	0.733178	2.425200

获得能量信息

在HFR方程中的迭代是对分子轨道系数的迭代，只要基函数选定了，所有的单电子、双电子积分便是固定的，只要算一次就行工作量就小多了。

由此可知HFR方程本质上是一种代数迭代，计算起来容易得多。